

Prova scritta finale

July 20, 2016

Teoria dei gruppi

1. La tabella sottostante riporta l'effetto degli operatori di simmetria R del gruppo puntuale D_4 su quattro funzioni di base, f_1 , f_2 , f_3 , e f_4 .

| R | E | C_4 | C_4^3 | C_2 | C'_{2a} | C'_{2b} | C''_{2a} | C''_{2b} |
|-------|-------|-------|---------|-------|-----------|-----------|------------|------------|
| f_1 | f_1 | f_2 | f_4 | f_3 | $-f_4$ | $-f_2$ | $-f_1$ | $-f_3$ |
| f_2 | f_2 | f_3 | f_1 | f_4 | $-f_3$ | $-f_1$ | $-f_4$ | $-f_2$ |
| f_3 | f_3 | f_4 | f_2 | f_1 | $-f_2$ | $-f_4$ | $-f_3$ | $-f_1$ |
| f_4 | f_4 | f_1 | f_3 | f_2 | $-f_1$ | $-f_3$ | $-f_2$ | $-f_4$ |

- a) Costruisci la rappresentazione, D , del gruppo D_4 generata dalle quattro funzioni di base.
- b) Dimostra che la rappresentazione generata e' riducibile.
- c) Determina la decomposizione irriducibile.
- d) Usando gli operatori di proiezione, determina una base ortonormale che riduce la rappresentazione D . Assumi che $(f_i, f_j) = \delta_{ij}$.
2. Date le seguenti rappresentazioni prodotto del gruppo C_{4v} , determina la loro decomposizione irriducibile:
- a) $D^{(A_1)} \times D^{(A_1)}$
- b) $D^{(A_1)} \times D^{(A_2)}$
- c) $D^{(A_2)} \times D^{(E)}$
- d) $D^{(E)} \times D^{(E)}$

Applicazioni

Alle molecole di formula generale AB_4 con geometria planare quadrata (gruppo puntuale D_{4h}) appartiene la molecola $PtCl_4^{2-}$. Nei seguenti esercizi analizzeremo dal punto di vista della simmetria, il legame σ , e il suo spettro vibrazionale.

1 Legame σ

- a) Determina il carattere della rappresentazione Γ^σ generata dai quattro orbitali leganti σ dei legami Pt–Cl, e completa la Tabella 1:

Table 1: Carattere della rappresentazione Γ^σ .

| D_{4h} | E | $2C_4$ | C_2 | $2C'_2$ | $2C''_2$ | i | $2S_4$ | σ_h | $2\sigma_v$ | $2\sigma_d$ |
|-----------------|-----|--------|-------|---------|----------|-----|--------|------------|-------------|-------------|
| Γ^σ | | | | | | | | | | |

- b) Determina la sua decomposizione irriducibile.
 c) Determina adatte combinazioni lineari di orbitali atomici (AOs) sia sull'atomo centrale (Au) che sui leganti (Cl).

2 Vibrazioni molecolari

- a) Determina il carattere della rappresentazione Γ^{3N} generata dai vettori di spostamento cartesiani, il carattere della rappresentazione generata dalle rotazioni, e dalle traslazioni, e completa la Tabella 2.

Table 2: Carattere della rappresentazione Γ^{3N} generata dai vettori di spostamento cartesiani.

| D_{4h} | E | $2C_4$ | C_2 | $2C'_2$ | $2C''_2$ | i | $2S_4$ | σ_h | $2\sigma_v$ | $2\sigma_d$ |
|-----------------------|-----|--------|-------|---------|----------|-----|--------|------------|-------------|-------------|
| N_R | | | | | | | | | | |
| $\chi^{(1)}(R)$ | | | | | | | | | | |
| χ_R | | | | | | | | | | |
| χ_{trans} | | | | | | | | | | |
| χ_{rot} | | | | | | | | | | |

- b) Determina la decomposizione irriducibile delle rappresentazioni riportate in Tabella, e classifica per simmetria i modi normali di vibrazione propri.
 c) Determina quali modi normali sono attivi in IR e quali in Raman.
 d) Classifica per simmetria le vibrazioni di stretching dei legami Au–Cl.