QFL-5608 e QFL-1515: Resumindo....
Introdução à Química Quântica Computacional

Antonio Carlos Borin

Universidade de São Paulo – Instituto de Química
Av. Prof. Lineu Prestes, 748. 05508-900, São Paulo, SP, Brasil
ancborin@iq.usp.br

São Paulo, 21/03/2018

Tópicos

1. Tabelas de caracteres
   1. Introdução
   2. Relações envolvendo representações redutíveis
   3. Análise das tabelas de caracteres
   4. Grupos com caracteres conjugados complexos
   5. Tabelas de caracteres de grupos com centro de inversão
   6. Grupos com representações irredutíveis degeneradas
   7. Algumas aplicações
   8. Relação com a química quântica

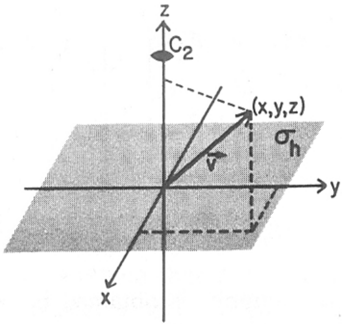
Resumindo

- Identificar os elementos de simetria: grupo.
- Obter representação matricial: representação redutível.
- Transformações de similaridade: obter representação irredutível.
- Obter o traço (caracter) das representações irredutíveis.
- Traço é independente do sistema de coordenadas utilizado.

- Representação matricial para o grupo C_{2v} :

$$
\begin{array}{ccc}
C_{2v} & E & C_2 \\
\Gamma_m & \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \\
 & \sigma_v & \sigma_v' \\
\Gamma_m & \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}
\end{array}
$$

- Observe que as matrizes estão na forma bloco–diagonal.
- Observe que cada elemento da diagonal $(\Gamma(R)_{ii})$ indica como uma das coordenadas $x(\ (\Gamma(R)_{11})$,y $(\Gamma(R)_{22})$ ou z $(\Gamma(R)_{33}))$ se transforma em cada uma das operações.
- Certifique–se usando o seguinte sistema de coordenadas:



$$E: \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$C_2: \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\sigma_v': \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\sigma_v: \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

- Essas são **representações redutíveis!**

Representações redutíveis!

$$E:\begin{pmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & 1 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}$$

$$C_2:\begin{pmatrix}-1 & 0 & 0\\ 0 & -1 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}$$

$$\sigma_v':\begin{pmatrix}-1 & 0 & 0\\ 0 & 1 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}$$

$$\sigma_v:\begin{pmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & -1 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}$$

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ_v'
Γ_v	3	-1	1	1

Representação irredutível

$E:(1)\,,(1),(1)$
$C_2:(-1)\,,(-1),(1)$
$\sigma_v':(-1)\,,(1),(1)$
$\sigma_v:(1)\,,(-1),(1)$

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ_v'	
A_1	1	1	1	1	z
B_1	1	-1	1	-1	x
B_2	1	-1	-1	1	y
Γ_v	3	-1	1	1	

- Dimensão: caracter de E.
- Observe as dimensões!

- Obtivemos três **representações irredutíveis:** A_1, B_1, B_2

- A representação matricial forma um grupo.
- As representações irredutíveis formam um grupo?

Representação irredutível

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ_v'	
A_1	1	1	1	1	z
B_1	1	-1	1	-1	x
B_2	1	-1	-1	1	y
Γ_v	3	-1	1	1	

Tabela de multiplicação: C_{2v}

	E	C_2	σ_v	σ_v'
E	E	C_2	σ_v	σ_v'
C_2	C_2	E	σ_v'	σ_v
σ_v	σ_v	σ_v'	E	C_2
σ_v'	σ_v'	σ_v	C_2	E

- Conclusão: as representações irredutíveis A_1, B_1, B_2 não formam um grupo!

- *Great Orthogonality Theorem*

$$\sum_R \left[\Gamma_i(R)_{mn}\right]\left[\Gamma_j(R)_{m'n'}\right]^* = \frac{h}{\sqrt{d_i d_j}}\delta_{ij}\delta_{mm'}\delta_{nn'}$$

- R : operações do grupo
- Exemplo: representação matricial C_{3v} : (i) $\Gamma_i = \Gamma_j = \Gamma_1$

C_{3v}	E	C_3	C_3^2
Γ_1	1	1	1
Γ_2	1	1	1
Γ_3	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\frac{1}{2}\begin{bmatrix} -1 & -\sqrt{3} \\ \sqrt{3} & -1 \end{bmatrix}$	$\frac{1}{2}\begin{bmatrix} -1 & \sqrt{3} \\ -\sqrt{3} & -1 \end{bmatrix}$

	σ_v'	σ_v'	σ_v'''
Γ_1	1	1	1
Γ_2	-1	-1	-1
Γ_3	$\frac{1}{2}\begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\frac{1}{2}\begin{bmatrix} 1 & -\sqrt{3} \\ -\sqrt{3} & -1 \end{bmatrix}$	$\frac{1}{2}\begin{bmatrix} 1 & \sqrt{3} \\ \sqrt{3} & -1 \end{bmatrix}$

$$\frac{h}{\sqrt{d_i d_j}}\delta_{ij}\delta_{mm'}\delta_{nn'} = \frac{6}{\sqrt{1\cdot 1}}1\cdot 1\cdot 1 = 6$$

$$\sum_R \left[\Gamma_i(R)_{mn}\right]\left[\Gamma_j(R)_{m'n'}\right]^* = \underbrace{1\cdot 1}_{E} + \underbrace{1\cdot 1}_{C_3} + \underbrace{1\cdot 1}_{C_3^2} + 3\cdot\underbrace{(1\cdot(1))}_{\sigma_v'} = 6$$

$$\sum_R \left[\Gamma_i(R)_{mn}\right]\left[\Gamma_j(R)_{m'n'}\right]^* = \frac{h}{\sqrt{d_i d_j}}\delta_{ij}\delta_{mm'}\delta_{nn'}$$

- (ii) $\Gamma_i = \Gamma_j = \Gamma_3$; $l = 2$. Supor $m = m' = 1, n = n' = 2$

$$\frac{h}{\sqrt{d_i d_j}}\delta_{ij}\delta_{mm'}\delta_{nn'} = \frac{6}{\sqrt{2 \cdot 2}} 1 \cdot 1 \cdot 1 = 3$$

$$\begin{aligned}
\sum_R \left[\Gamma_i(R)_{12}\right]\left[\Gamma_j(R)_{12}\right]^* =& 0 + \frac{1}{2}\left[\left(-\sqrt{3}\right)\left(-\sqrt{3}\right) + \left(\sqrt{3}\right)\left(\sqrt{3}\right)\right] \\
&+ 0 + \frac{1}{2}\left[\left(-\sqrt{3}\right)\left(-\sqrt{3}\right) + \left(\sqrt{3}\right)\left(\sqrt{3}\right)\right] \\
&= 3
\end{aligned}$$

$$\sum_R \left[\Gamma_i(R)_{mn}\right]\left[\Gamma_j(R)_{m'n'}\right]^* = \frac{h}{\sqrt{d_i d_j}}\delta_{ij}\delta_{mm'}\delta_{nn'}$$

- A soma dos quadrados das dimensões das representações irredutíveis é igual a ordem do grupo:

$$\sum_i d_i^2 = h$$

- O caracter da operação E de uma representação irredutível, $\chi_i(E)$, é igual a ordem da representação irredutível. Portanto, a soma dos quadrados dos caracteres de todas as representações irredutíveis de um grupo é igual a ordem do grupo:

$$\sum_i [\chi_i(E)]^2 = h.$$

Exemplo:

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	$h = 24$
A_1	1	1	1	1	1	$d_{A_1} = 1$
A_2	1	1	1	-1	-1	$d_{A_2} = 1$
E	2	-1	2	0	0	$d_E = 2$
T_1	3	0	-1	1	-1	$d_{T_1} = 3$
T_2	3	0	-1	-1	1	$d_{T_2} = 3$
$\sum_i d_i^2 = 1^2 + 1^2 + 2^2 + 3^2 + 3^2 = 24$						$\sum_i [\chi_i(E)]^2 = 24$

- O número de representações irredutíveis de um grupo é igual ao número de classes do grupo.

- Em uma representação (redutível ou irredutível) os caracteres para todas as operações de uma mesma classe são os mesmos.
- A soma dos quadrados dos caracteres em uma representação irredutível é igual a ordem do grupo.

$$\sum_R [\chi_i(R)]^2 = h$$

$$\sum_{R_c} g_c [\chi_i(R_c)]^2 = h$$

onde R indica a representação irredutível e R_c a classe de ordem g_c.

- Em uma determinada representação (redutível ou irredutível) os caracteres de todas as matrizes que representam operações de uma mesma classe são idênticos.

- Forma geral das tabelas de caracteres:

(1)	(2)		
(3)	(4)	(5)	(6)

(1) Símbolo (notação de Schönflies) que identifica o grupo de simetria, por exemplo, C_{2v}, D_{2h}, T_d, etc.

(2) Operações de simetria, agrupadas por classes, do grupo. Ex., no caso do grupo C_{2v}: $E, C_2, \sigma(xz), \sigma(yz)$.

(3) Símbolos convencionais para as representações irredutíveis do grupo, na notação de Mulliken (química e espectroscopia). Ex.: A_1, B_2, etc.

(4) Caracteres correspondentes à representação irredutível indicada.

(5) Funções base para as representações irredutíveis. Estas funções (x, y, z, etc.) têm as mesmas propriedades de simetria que os orbitais atômicos. Também aparecem as operações de rotação (R_x, R_y, R_z; R_i indica rotação em torno do eixo i), associadas às representações irredutíveis correspondentes. Para dizer que uma determinada função pertence a uma determinada representação irredutível, dizemos que a função é uma base para aquela representação irredutível, ou que se transforma de acordo com a transformação irredutível associada.

(6) Funções binárias ($xy, x^2 - y^2$, etc.) correspondentes a uma determinada representação irredutível; isto é, as funções binárias que formam uma base para a representação irredutível correspondente. Em algumas tabelas, também encontramos uma coluna adicional contendo as funções cúbicas.

- Exemplo: tabela de caracteres completa para o grupo C_{2v} :

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ_v'			
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2	$z^3, z\left(x^2-y^2\right)$
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy	xyz
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz	$xz^2, x(x^2-3y^2)$
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x	yz	$yz^2, x(3x^2-y^2)$

- Todas representações irredutíveis unidimensionais (lembre que a dimensão corresponde ao caracter da operação identidade) são representadas pela letra A ou B, todas representações irredutíveis bidimensionais pela letra E, tridimensionais pela letra T (algumas vezes pela letra F), quadrimensionais pela letra H, e assim sucessivamente.
- Para grupos pontuais lineares, utilizamos um sistema alternativo. Todas as representações irredutíveis unidimensionais são representadas pela letra Σ, bidimensionais pela letra Π e tridimensionais pela letra Δ.

- Representações unidimensionais são representadas pela letra A se forem simétricas em relação ao eixo de rotação de maior ordem (C_n). Ou seja, aquelas cujas funções base são simétricas em relação à rotação em torno do eixo principal C_n. Lembre que "simétrica" significa que o caracter para a operação é $+1$ ($\chi(C_n) = +1$). A letra B será empregada para representações irredutíveis antissimétricas ($\chi(C_n) = -1$).
- As letras A e B são acompanhadas de índices $_1$ ou $_2$ (A_1 ou A_2 e B_1 ou B_2), para indicar a simetria em relação à rotação em torno do eixo C_2 perpendicular ao eixo C_n ou, na ausência do eixo C_n, à reflexão em um plano vertical σ_v. Se a representação irredutível for simétrica, ela receberá o índice $_1$ e se for antissimétrica, o índice $_2$.
  - Para grupos lineares, representações simétricas em relação ao plano vertical σ_v são indicadas anexando o sinal $^+$ (p. ex. Σ^+), e $^-$ se for antissimétrica (p. ex. Σ^-).
- Simetria em relação à operação de inversão: representações irredutíveis simétricas recebem o índice $_g$ (par), por exemplo A_g, B_{1g}, e as antissimétricas, $_u$ (ímpar), por exemplo A_u, A_{2u}.
- Simetria relativa ao plano de simetria horizontal (σ_h): representações irredutíveis simétricas índices $'$; $''$ para antissimétricas. Ex: A', A'', E_1'.

- As representações tridimensionais dos grupos pontuais T_d, O e O_h são divididas em T_1 e T_2 dependendo do resultado das operações de simetria S_4 e σ_d para o grupo T_d e C_2' e C_4 para O, respectivamente.

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
...					
T_1	3	0	-1	1	-1
T_2	3	1	-1	-1	-1

- Os grupos D_2 e D_{2h} possuem três eixos perpendiculares C_2, que são representados por B_1, B_2 e B_3. B_1, B_2 e B_3 são simétricas em relação à operação de rotação em torno do eixo principal; B_1 é antissimétrica em relação à operação de rotação $C_2(x)$ e $C_2(y)$. B_2 é antissimétrica em relação à operação de rotação $C_2(x)$ e $C_2(z)$, B_3 é antissimétrica em relação à operação de rotação $C_2(y)$ e $C_2(z)$.

D_{2h}	E	C_2^z	C_2^y	C_2^x	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1
B_{1g}	1	1	−1	−1	1	1	−1	−1
B_{2g}	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1
B_{3g}	1	−1	−1	1	1	−1	−1	1
A_u	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1
B_{1u}	1	1	−1	−1	−1	−1	1	1
B_{2u}	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1
B_{3u}	1	−1	−1	1	−1	1	1	−1

- As tabelas de caracteres dos grupos de rotação $C_n (n > 2)$, dos grupos S_n (rotação-reflexão), os grupos $C_{nh} (n > 2)$, do grupo T e alguns dos grupos contínuos (com $_\infty$) contêm números complexos.

C_3	E	C_3	C_3^2	
A	1	1	1	z, R_z
ε	1	ω	ω^*	$x + iy; R_x + iR_y$
ε^*	1	ω^*	ω	$x - iy; R_x - iR_y$
$\varepsilon, \varepsilon^*; E$	2	-1	-1	$x, y; R_x, R_y$

- O grupo C_3 é um grupo abeliano e todas as representações irredutíveis são unidimensionais.
- A é totalmente simétrica, sendo z e R_z bases para essa representação irredutível.
- ε e ε^* são duas representações irredutíveis unidimensionais, sendo que * indica o conjugado complexo e ω é o número complexo

$$\omega = e^{2\pi i/3} = \cos\frac{2}{3}\pi + i\sin\frac{2}{3}\pi.$$

- Produto direto de um grupo pontual G com o grupo de inversão $C_i(E, i) : G \times C_i$
- Dobro de classes do grupo original G e o dobro de representações irredutíveis.
- $G : E, X$ e Y; C_i:E, i.
- $G \times C_i : E \times E, E \times i, X \times E, X \times i, Y \times E, Y \times i$.
- Exemplo: $D_{3d} : D_3 \times C_i$

D_3	E	$2C_3$	$3C_2'$	
A_1	1	1	1	$x^2+y^2; z^2$
A_2	1	1	-1	$z; R_z$
E	2	-1	0	$(x,y); R_x; R_y$ (x^2-y^2, xy) (xz, yz)

C_i	E	i	
A_g	1	1	$R_x, R_y; R_z$ $x^2; y^2; z^2$ $xy; xz; yz$
A_u	1	-1	x, y, z

- $D_3 \times C_i : D_{3d}$

D_{3d}	E	$2C_3$	$3C_2'$	i	$2S_6$	$3\sigma_d$	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	$x^2+y^2; z^2$
A_{2g}	1	1	-1	1	1	-1	R_z
E_g	2	-1	0	2	-1	0	$(R_x, R_y); x^2-y^2, xy; (xz, yz)$
A_{1u}	1	1	1	-1	-1	-1	
A_{2u}	1	1	-1	-1	-1	1	z
E_u	2	-1	0	-2	1	0	(x, y)

- χ: Caracter da tabela do grupo $D_3(G)$

D_{3d}	E	$2C_3$	$3C_2'$	i	$2S_6$	$3\sigma_d$
A_{1g}						
A_{2g}		χ			χ	
E_g						
A_{1u}						
A_{2u}		χ			$-\chi$	
E_u						

- Observe a tabela do grupo C_{4v} :

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	$3\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1		z	x^2+y^2
A_2	1	1	1	-1	-1		R_z	
B_1	1	-1	1	1	-1			x^2-y^2
B_2	1	-1	1	-1	1			xy
E_u	2	0	-2	0	0		(x,y) , (R_x,R_y)	(xz,yz)

- E_u é uma representação bidimensional, **degenerada**.
- Como se obtem? Qual o signifcado?
- Analisar a representação matricial
- Observe C_4, σ_d, σ_d'

- Coordenadas x e y são *misturadas* na operação C_4, σ_d, σ'_d. Não é possível obter três representações irredutiveis unidimensionais.

$$\overset{E}{\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}} \quad \overset{C_4}{\begin{pmatrix} 0 & \mathbf{1} & 0 \\ \mathbf{-1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}} \quad \overset{C_2}{\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}} \quad \overset{\sigma(xz)}{\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}}$$

$$\overset{\sigma(yz)}{\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}} \quad \overset{\sigma_d}{\begin{pmatrix} 0 & \mathbf{1} & 0 \\ \mathbf{1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}} \quad \overset{\sigma'_d}{\begin{pmatrix} 0 & \mathbf{-1} & 0 \\ \mathbf{-1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}}$$

- A representação irredutível possível é:

$$
\begin{array}{ccccc}
C_{4v} & E & C_4 & C_2 & \sigma(xz) \\
\Gamma_{x,y} & \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \\
\Gamma_z & [1] & [1] & [1] & [1]
\end{array}
$$

$$
\begin{array}{cccc}
 & \sigma(yz) & \sigma_d & \sigma'_d \\
\Gamma_{x,y} & \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \\
\Gamma_z & [1] & [1] & [1]
\end{array}
$$

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
$\Gamma_{x,y}$	2	0	-2	0	0

- Obtemos, assim, a representação irredutível bidimensional (degenerada).
- **As coordenadas x e y são equivalentes!**

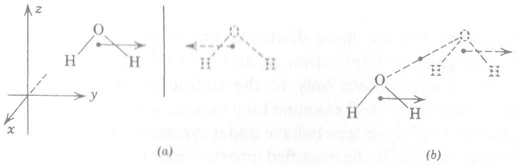
- Fato relevante: grupos com um eixo próprio de ordem 3, ou superior, com propriedades de natureza direcional (dependem de uma determinada direção) são convertidas umas nas outras; ou seja, **se misturam**. Se for energia, p. ex. energias dos orbitais p_x e p_y, as energias devem ser iguais.
- As propriedades de simetria indicam que duas propriedades direcionais que se misturam por simetria devem ser degeneradas.
- Qual a necessidade de termos uma representação irredutível duplamente degenerada?
- Para o grupo C_{3v} :

$$\begin{array}{cccc}
C_{3v} & E & C_3 & \sigma_v \\ \hline
\Gamma_m &
\begin{matrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{matrix} &
\begin{matrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{matrix} &
\begin{matrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{matrix}
\end{array}$$

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	
$\Gamma_{x,y}$	2	-1	0	(x, y) (R_x, R_y)
Γ_z	1	1	1	z

- $\Gamma_{x,y}$: representação irredutível duplamente degenerada. Considerando os vetores $\overrightarrow{x}$ e $\overrightarrow{y}$ como vetores unitários, concluímos que na operação C_3 eles se transformam como um par degenerado.
- Grupo C_{3v} não há diferença entre as direções x e y (p. ex. orbitais atômicos p_x e p_y).
- Γ_z representação irredutível totalmente simétrica; o vetor unitário $\overrightarrow{z}$ se transforma como a representação totalmente simétrica (p. ex. orbitais atômicos p_z).
- Nos átomos, **espécie totalmente simétrica**, os orbitais atômicos **p_x, p_y e p_z são equivalentes (degenerados)**. Numa molécula do grupo pontual C_{3v}, os orbitais atômicos do átomo no sítio de simetria não apresentarão tal equivalência, desdobrando em dois: (p_x e p_y) formando um grupo de orbitais atômicos equivalentes e o orbital atômico p_z formando outro grupo distinto. Ou seja, ocorre uma **quebra de simetria**.

- Válidos para C_1, C_2, C_i, C_2, C_{2v}, C_{2h}, D_2 e D_{2h}: grupos não degenerados.
- Considerar a H_2O:



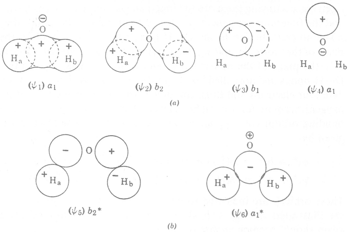
- Classificação dentro dos grupos: C_{2v}.
- **Movimento translacional**: ex. no eixo y : se permancer na mesma direção $+1$; se mudar de direção -1.

C_{2v}	E	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$
Γ_y	$+1$	-1	-1	$+1$
B_2	$+1$	-1	-1	$+1$

- Portanto: componente y do movimento translacional pertence à representação irredutível B_2.
- Faça o mesmo para os componentes z e x.
- Usando apenas a tabela de caracteres do grupo C_{2v}, é possível prever as representações irredutíveis dos componentes do movimento translacional?
- **Movimento rotacional**: rotação em torno de z (R_z):

C_{2v}	E	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$
Γ_z	$+1$	$+1$	-1	$+1$
A_2	$+1$	$+1$	-1	-1

- Portanto: R_z pertence à representação irredutível A_2.
- R_x e R_y?
- **Orbitais moleculares**: 4 ligantes $\psi_1 - \psi_4$, dois antiligantes ψ_5 e ψ_6



$$\psi_1 = 1s(H_a) + 1s(H_b) + \\ + \lambda_1 2s(O) + \lambda_2 2p_z(O)$$

$$\psi_2 = 1s(H_a) - 1s(H_b) + \lambda' 2p_y(O)$$

$$\psi_3 = 2p_z(O)$$

$$\psi_4 = 2s(O) + \lambda' 2p_z(O)$$

- Identifique as representações irredutíveis de cada OM: ψ_1:A_1; ψ_2:B_2; ψ_3:B_1; ψ_4:A_1; ψ_5:B_2; ψ_6:A_1.
- ψ_3 e ψ_4: contribuições de funções atômicas apenas do oxigênio. Par isolado: OM não ligante.

- **Momento de dipolo (μ)**: direções x, y e z (translação).
- Grandeza estacionária: não é afetado por operações de simetria. O μ será o mesmo para qq operação de simetria.
- Portanto, o μ deve estar presente em cada um dos elementos de simetria.
- C_{2v} : μ (vetor) alinhado ao eixo de rotação C_2, pertence ao eixo e aos dois σ.
- Argumentos de simetria determinam a direção do μ.
  - Moléculas de grupos pontuais com centro de inversão não têm μ.
  - Moléculas com mais que um eixo de rotação (não coincidentes) não têm μ.
  - Apenas moléculas pertencentes a alguns grupos específicos (p. ex. C_1, C_s, C_n, C_{nv}) podem ter μ.
- Simetria fornece boas informações qualitativas sobre o μ e vice-versa.

- Simetria molecular é definida pela posição dos núcleos.
- Propriedade relevante é simetria do $\mathbf{H}: O(R)\mathbf{H} = \mathbf{H}O(R)$
- Troca da posição das partículas não altera a energia do sistema: $\mathbf{H}$ é invariante em relação às operações de simetria.
- $O(R)$ e $\mathbf{H}$: comutam.
- Hamiltoniano atômico:

$$\mathbf{H} = -\nabla_i^2 - \frac{e^2}{r_i},$$

- Rotação de um ângulo θ no eixo z no sentido horário. (x, y) início e (x_1, y_1) final:

$$\begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\theta & -\sin\theta \\ \sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \end{pmatrix}$$
$$\begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta \\ -\sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}$$

- O que acontece com a atração elétron-núcleo?

$$\begin{aligned} r^2 &= x^2 + y^2 + z^2 \\ r^2 &= (x_1 \cos\theta - y_1 \sin\theta)^2 + (x_1 \sin\theta - y_1 \cos\theta)^2 + z_2 \\ r^2 &= x_1^2 + y_1^2 + z_1^2 \end{aligned}$$

- O termo e^2/r_i não se altera!
- E a energia cinética?

$$\frac{\partial f}{\partial x_1} = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)\left(\frac{\partial x}{\partial x_1}\right) + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)\left(\frac{\partial y}{\partial y_1}\right)$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x_1}\right)^2 = \frac{\partial^2 f}{\partial x^2}\left(\frac{\partial x}{\partial x_1}\right)^2 + \frac{\partial^2 f}{\partial y^2}\left(\frac{\partial y}{\partial y_1}\right)^2,$$

$$\begin{aligned}\left(\nabla_i^2\right)_1 &= \left[\left(\frac{\partial x}{\partial x_1}\right)^2 + \left(\frac{\partial x}{\partial y_1}\right)^2\right]\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + \left[\left(\frac{\partial y}{\partial x_1}\right)^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial y_1}\right)^2\right]\frac{\partial^2 f}{\partial y^2} \\ &= \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} \\ \left(\nabla_i^2\right)_1 &= \left(\nabla_i^2\right)\end{aligned}$$

- A energia cinética também não se altera.
- **O operador Hamiltoniano é invariante!**
- Aproximação de Born-Oppenheimer: $\psi = \psi_{el}(X_{el}, X_{nuc})\psi_{nuc}(X_{nuc})$.

- Objetivo: $\mathbf{H}_{ele}\psi_{el}(X_{el}, X_{nuc}) = E_{el}\psi_{el}(X_{el}, X_{nuc})$
- Métodos, p. ex.: SCF, MCSCF, CI, MP2, DFT, etc.
- *Se o hamiltoniano é invariante perante um determinado grupo de simetria, então as autofunções que correspondem a um determinado nível energético formam uma base para uma representação irredutível deste grupo.*