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, 04/04/2018

Tópicos

1. Redução de representações redutíveis e relações entre grupos
    1. Redução de representações redutíveis
    2. Átomos fixos
    3. Estiramentos de ligações (bond–stretching)
    4. Orbitais atômicos
    5. Orbitais moleculares
    6. Relações entre grupos e sub–grupos
    7. Produto direto

Redução de representações redutíveis

- Identificar os elementos de simetria: grupo.
- Selecionar a tabela de caracteres correspondente.
- Obter uma representação apropriada.
- Se a representação for redutível, decompor em seus componentes irredutíveis.

- Quantas vezes (a_{Γ_i}) a representação irredutivel (IRREP) Γ_i aparece na representação redutível Γ_{red} (REP)?
- Grupos de ordem finita:

$$a_{\Gamma_i} = \frac{1}{h} \sum_R \chi_{\text{red}}(R) \chi_{\Gamma_i}(R) g_R$$

- a_i: vezes que a IRREP Γ_i aparece na rep. REP Γ_{red};
- h : ordem do grupo pontual;
- R : operação do grupo;
- $\chi_{\text{red}}(R)$: caracter de R na REP Γ_{red};
- $\chi_i(R)$: caracter de R na IRREP Γ_i;
- g_R : número de membros da classe da operação R.
- Em alguns casos: decomposição visual.

Exemplo 1 REP Γ_{red} associada ao grupo C_{2v}:

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v^{(xy)}$	$\sigma_v^{(yz)}$
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1
Γ_{red}	3	1	3	1

- Por observação:

$$\Gamma_{\text{red}} = 2A_1 + B_1$$

$$\begin{array}{rcrrrr} 2A_1 & = & 2 & 2 & 2 & 2 \\ B_1 & = & 1 & \text{-1} & 1 & \text{-1} \\ \Gamma_{\text{red}} & = & 3 & 1 & 3 & 1 \end{array}$$

- Empregando a equação

$$a_{\Gamma_i} = \frac{1}{h}\sum_R \chi_{\text{red}}(R)\chi_{\Gamma_i}(R)g_R = \frac{1}{4}\sum_R \chi_{\text{red}}(R)\chi_{\Gamma_i}(R)\cdot 1$$

$$\begin{aligned}
a_{A_1} &= \frac{1}{4}\sum_R \chi_{\text{red}}(R)\chi_{\Gamma_i}(R) \\
&= \frac{1}{4}\left[\begin{array}{c} \chi_{\text{red}}(E)\chi_{\Gamma_{A1}}(E) + \chi_{\text{red}}(C_2)\chi_{\Gamma_{A_1}}(C_2) + \chi_{\text{red}}(\sigma_v^{(xy)})\chi_{\Gamma_{A_1}}(\sigma_v^{(xy)}) \\ +\chi_{\text{red}}(\sigma_v^{(yz)})\chi_{\Gamma_{A_1}}(\sigma_v^{(yz)}) \end{array}\right] \\
&= \frac{1}{4}\left[(3)\times(1)+(1)\times(1)+(3)\times(1)+(1)\times(1)\right] \\
&= \frac{1}{4}[8] = 2
\end{aligned}$$

- A IRREP A_1 aparece duas vezes em Γ_{red}.
- Repetir o procedimento para as outras REP: B_1, B_2, A_2

$$
\begin{aligned}
a_{B_2} &= \frac{1}{4}\sum_R \chi_{\text{red}}(R)\chi_{\Gamma_i}(R) \\
&= \frac{1}{4}\left[\begin{array}{c} \chi_{\text{red}}(E)\chi_{\Gamma_{B_2}}(E) + \chi_{\text{red}}(C_2)\chi_{\Gamma_{B_2}}(C_2) + \chi_{\text{red}}(\sigma_v^{(xy)})\chi_{\Gamma_{B_2}}(\sigma_v^{(xy)}) \\ +\chi_{\text{red}}(\sigma_v^{(yz)})\chi_{\Gamma_{B_2}}(\sigma_v^{(yz)}) \end{array}\right] \\
&= \frac{1}{4}[(3)\times(1)+(1)\times(-1)+(3)\times(-1)+(1)\times(1)] \\
a_{B_2} &= 0
\end{aligned}
$$

- Continuando, obteríamos: $\Gamma_{\text{red}} = 2A_1 + B_1$

Exemplo 2 Construindo uma *Tabela de Trabalho*

- Representação redutível

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
Γ_{red}	8	-1	4	-2	0

$$a_{\Gamma_i} = \frac{1}{h}\sum_R \chi_{\text{red}}(R)\chi_{\Gamma_i}(R)g_R$$

Tabela de Trabalho

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	$\sum_R \cdots$	$a_i = \frac{1}{h}\sum_R \cdots$
A_1	1	1	1	1	1	0	0
A_2	1	1	1	-1	-1	24	1
E	2	-1	2	0	0	48	2
T_1	3	0	-1	1	-1	0	0
T_2	3	0	-1	-1	1	24	1

- Portanto: $\Gamma_{RED} = A_2 + 2E + T_2$

- Átomos que permanecem fixos em cada operação do grupo;
- Multiplicar pelo fator correspondente:

R	E	i	σ	C_2	C_3^1, C_3^2
$\chi(R)$	$+3$	-3	$+1$	-1	0

R	C_4^1, C_4^3	C_6^1, C_6^5	S_3^1, S_3^5	C_4^1, C_4^3	S_6^1, S_6^5
$\chi(R)$	$+1$	$+2$	-2	-1	0

Exemplo SO_2: C_{2v}, plano yz. Operações: E, C_2,$\sigma(xz)$ e $\sigma(yz)$.

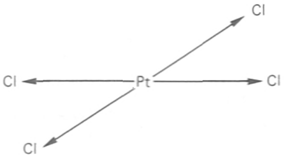
C_{2v}	E	C_2	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
átomos fixos	3	1	1	3
Tabela	$+3$	-1	$+1$	$+1$
Γ_{3N}	9	-1	1	3

Exemplo $POCl_3$: C_{3v}

C_{3v}	E	C_3	σ
átomos fixos	5	2	3
Tabela	$+3$	0	$+1$
Γ_{3N}	15	0	3

Exemplo $PtCl_4^-$: D_{4h}

- Vetores que representam os estiramentos das ligações químicas coincidem com as ligações: D_{4h}.



- Operações de simetria. Vetores não deslocados: $\chi(R) = +1$; os que se movem para uma nova posição: $\chi(R) = 0$.

D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	C_2'	C_2''	i	S_4	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
Γ_{red}	4	0	0	2	0	0	0	4	2	0

- Portanto: $\Gamma_{red} = A_{1g} + B_{1g} + E_u$.
- Movimentos vibracionais: $1A_{1g}$, $1B_{1g}$ e $1E_u$.

Exemplo Orbitais atômicos s e p.

- Utilizar somente a parte angular.
- Orbitais atômicos do tipo s: totalmente simétrico.
- Orbitais atômicos do tipo p: p_x, p_y e p_z. Comportam-se como vetores nas direções, x, y e z, $\mathbf{T}_x, \mathbf{T}_y$ e $\mathbf{T}_z$, respectivamente.
- Empregando as tabelas anteriores:

$$\chi(E) = +3; \chi(i) = -3; \chi(\sigma) = +1$$
$$\chi(C_n^1) = +1 + 2\cos\left(\frac{360}{n}\right)^{\circ}; \chi(S_n^1) = -1 + 2\cos\left(\frac{360}{n}\right)^{\circ}$$

- Orbitais p centrados no átomo de oxigênio da H_2O:

C_{2v}	E	C_2	σ_v^{xy}	σ_d^{yz}
Γ_{red}	3	-1	1	1

$$\Gamma_{red} = A_1 + B_1 + B_2$$

Exemplo Orbitais atômicos p no átomo de carbono do CH_4: tetrahédrica (T_d).

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
Γ_{red}	3	0	-1	-1	1

- T_d: algumas operações de simetria interconvertem os componentes do orbitais atômicos p (p.ex., p_x se transformando em p_y). Por isso, o caracter da operção será nulo. Após redução, obtemos:

$$\Gamma_{red} = T_2(p_x, p_y \text{ e } p_z),$$

Exemplo Orbitais d: metal de um complexo inorgânico.

- As cinco funções d :

$$d_1 = x^2 - y^2; d_2 = xy; d_3 = zx; d_4 = yz; d_5 = 2z^2 - x^2 - y^2$$

$$\chi(E) = +5; \chi(i) = +5; \chi(\sigma) = +1$$

$$\chi(C_n^1) = 4\cos^2\left(\frac{360}{n}\right)^\circ + 2\cos\left(\frac{360}{n}\right)^\circ - 1$$

$$\chi(S_n^1) = 4\cos^2\left(\frac{360}{n}\right)^\circ - 2\cos\left(\frac{360}{n}\right)^\circ - 1$$

- Simetria O_h: os orbitais d geram a representação redutível

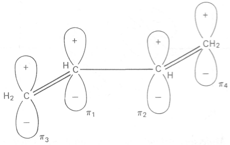
O_h	E	$8C_3$	$3C_2$	$6C_4$	$6C_2'$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$
Γ_{red}	5	-1	1	-1	1	5	-1	-1	1	1

- Representação irredutível:

$$\Gamma_{red} = E_g(d_{x^2-y^2}, d_{z^2}) + T_{2g}(d_{xy}, d_{yz}, d_{zx})$$

Exemplo A ligação π existente do trans-butadieno.

- Desprezar as ligações do tipo σ
- Base: orbitais atômicos p_z dos átomos de carbono, grupo C_{2h}:



C_{2h}	E	C_2	i	σ_h		
A_g	1	1	1	1	R_z	x^2, y^2, z^2, xy
B_g	1	-1	1	-1	R_x, R_y	xz, yz
A_u	1	1	-1	-1	z	
B_u	1	-1	-1	1	x, y	

C_{2h}	E	C_2	i	σ_h
Γ_{red}	4	0	0	-4

$$\Gamma_{red} = 2a_u + 2b_g$$

- Regras mais simples:

- 0 se o orbital for transferido para uma posição diferente;
- $+1$ se o orbital se transformar nele próprio;
- -1 se ele se transformar em seu negativo.

- Aplicações:
  - preparar dados de entrada para os cálculos;
  - no. orbitais de diferentes simetria;
  - simetrias dos estados eletrônicos;
  - transições eletrônicas permitidas;
  - tipos de movimentos vibracionais.

- Dois exemplos:

C_{4h}	E	C_4	C_2	C_4^3	i	S_4^3	σ_h	S_4
A_g	1	1	1	1	1	1	1	0
B_g	1	-1	1	-1	-1	-1	1	-1
$\boxed{\{E_g\}}$	2	0	-2	0	2	0	-2	0
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1
B_u	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1
$\boxed{\{E_u\}}$	2	0	-2	0	-2	0	2	0

C_3	E	C_3	C_3^2
E	1	ε	ε^*
	1	ε^*	ε

- Nestes casos, é conveniente somar as representações conjugadas–complexas para obter uma representação com caracteres reais. Quando os caracteres forem i e $-i$, teremos:

$$i + (-i) = 0$$

- Quando os caracteres forem da forma $\varepsilon = \exp\left(\frac{2\pi i}{n}\right)$,

$$\varepsilon^p = \exp\left(\frac{2\pi p}{n} i\right) = \cos\left(\frac{2\pi p}{n}\right) + i \sin\left(\frac{2\pi p}{n}\right)$$
$$\varepsilon^{*p} = \exp\left(\frac{-2\pi p}{n} i\right) = \cos\left(\frac{2\pi p}{n}\right) - i \sin\left(\frac{2\pi p}{n}\right)$$
$$\varepsilon^p + \varepsilon^{*p} = 2\cos\left(\frac{2\pi p}{n}\right)$$

- Suponha a REP Γ_R, grupo C_{4h}

C_{4h}	E	C_4	C_2	C_4^3	i	S_4^3	σ_h	S_4
Γ_R	5	-1	1	-1	3	-3	-1	3

- *Tabela de trabalho*, empregando caracteres na forma real:

C_{4h}	E	C_4	C_2	C_4^3	i	S_4^3	σ_h	S_4		
Γ_R	5	-1	1	-1	3	-3	-1	3	$\sum$	$\sum/8$
A_g	5	-1	1	-1	3	-3	-1	-3	0	0
B_g	5	1	1	1	3	3	-1	3	16	2
$\{E_g\}$	10	0	-2	0	6	0	2	0	16	2
A_u	5	-1	1	-1	-3	3	1	3	8	1
B_u	5	1	1	1	-3	-3	1	-3	0	0
$\{E_u\}$	10	0	-2	0	-6	0	-2	0	0	0

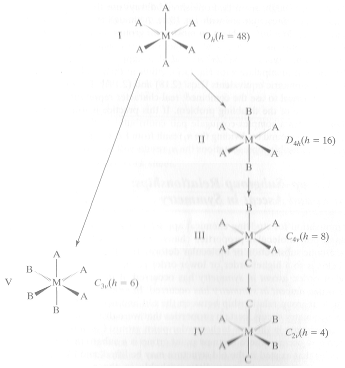
- Portanto: $\Gamma_R = 2B_g + 2\{E_g\} + A_u$ **Errado!**

- Para evitar esse problema, devemos trabalhar com a representação contendo os caracteres conjugado–complexos individuais.

C_{4h}	E	C_4	C_2	C_4^3	i	S_4^3	σ_h	S_4		
Γ_R	5	-1	1	-1	3	-3	-1	3	$\sum$	$\sum/8$
$E_g(1)$	5	$-i$	-1	i	3	$-3i$	1	$3i$	8	1
$E_g(2)$	5	i	-1	$-i$	3	$3i$	1	$-3i$	8	1
$E_u(1)$	5	$-i$	-1	i	-3	$3i$	-1	$-3i$	0	0
$E_u(2)$	5	i	-1	$-i$	-3	$-3i$	-1	$3i$	0	0

- $\Gamma_R = 2B_g + \{E_g\} + A_u$ **Correto!**
- Importante: **use a tabela completa.**

- Como reduzir a simetria? Substituindo alguns átomos.
- Exemplo: substituição de dois ligantes: O_h (maior) $\rightarrow$ C_{4v} (menor).



- Substituições também podem gerar estruturas mais simétricas (grupos de ordem superior).

- Importante: relação entre a ordem dos grupos inicial e final. A ordem de um sub–grupo deve ser um divisor inteiro da ordem do grupo ao qual ele está relacionado. Por exemplo, o grupo C_{4v} ($h = 8$) não pode ser um sub–grupo do grupo pontual D_{3h} ($h = 12$), porque 8 não é um divisor inteiro de 12. No entanto, o grupo C_{4v} ($h = 8$) é um sub–grupo do grupo pontual O_h ($h = 48$) e também do grupo pontual D_{4h} ($h = 16$).
- Como obter a correlação entre as representações irredutíveis? Analisando as tabelas de caracteres e identificando as operações de simetria que são comuns.

- Exemplo: $D_{4h}\,(h = 16) \rightarrow C_{4v}\,(h = 8)$

D_{4h}	**E**	**2C₄**	**C₂**	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	$\mathbf{2\sigma_v}$	$\mathbf{2\sigma_d}$	C_{4v}
A_{1g}	1	1	1					1	1	A_1
A_{2g}	1	1	1					−1	−1	A_2
B_{1g}	1	−1	1					1	−1	B_1
B_{2g}	1	−1	1					−1	1	B_2
E_g	2	0	−2					0	0	E
A_{1u}	1	1	1					−1	−1	A_2
A_{2u}	1	1	1					1	1	A_1
B_{1u}	1	−1	1					−1	1	B_2
B_{2u}	1	−1	1					1	−1	B_1
E_u	2	0	−2					0	0	E

- Relação entre as representações irredutíveis dos dois grupos pontuais:

D_{4h}	A_{1g}	A_{2g}	B_{1g}	B_{2g}	E_g	A_{1u}	A_{2u}	B_{1u}	B_{2u}	E_u
C_{4v}	A_1	A_2	B_1	B_2	E	A_2	A_1	B_2	B_1	E_u

Observações

- Propriedades que se transformam como uma representação em um grupo, irão se transformar como a representação correlacionada no sub-grupo, porque o caracter $(\chi(R))$ resultante de uma representação matricial depende apenas da operação R e de sua orientação relativa ao sistema de coordenadas. Manter eixos e orientações.
  - Exemplo, IRREP A_{1g} do grupo D_{4h} está correlacionada com a IRREP A_1 do grupo C_{4v}; da mesma forma, as funções $x^2 + y^2$ e z^2 que se transformam como A_{1g} do grupo pontual D_{4h}, irão se transformar como a representação irredutível A_1 do grupo pontual C_{4v}.

- É possível que duas ou mais representações isoladas de um grupo sejam representadas pelo mesmo conjunto de $\chi(R)$ das operações realizadas no sub–grupo: representações separadas (diferentes) do grupo de ordem maior irão se correlacionar com a mesma representação do grupo de ordem inferior. Da mesma forma, as bases que eram separadas no grupo de ordem maior irão constituir conjuntos redundantes de bases no grupo de ordem menor, uma vez que elas se transformam como uma única representação no grupo menor.
  - Exemplo: funções $x^2 + y^2, z^2$, que se transforma como A_{1g}, e a função z, que se transforma como A_{2u}, no grupo pontual D_{4h}; no grupo C_{4v}, observamos que as representações A_{1g} e A_{2u} do grupo pontual D_{4h} se correlacionam com a representação irredutível A_1 do grupo pontual C_{4v}. Portanto, as funções $x^2 + y^2$ e z^2 (que pertenciam à representação irredutível A_{1g} no grupo D_{4h}) e z (que se transforma como A_{2u} no grupo D_{4h}) irão se comportar com A_1 no grupo pontual C_{4v}.
- Se os grupos que estiverem sendo correlacionados possuirem representações degeneradas, as bases manterão a degenerecência.
  - Exemplo: representações degeneradas E_g e E_u do grupo D_{4h}, que se correlacionam com a representação degenerada E do sub-grupo C_{4v}; funções (xz, yz) que pertencem a representação degenerada E_g do D_{4h}, irá se comportar como a representação degenerada E do sub-grupo C_{4v}.

- Se o grupo de ordem menor não contiver nenhuma IRREP degenerada, as IRREPs degeneradas do grupo de ordem superior irão se desmembrar em uma, duas ou três bases distintas do grupo de ordem inferior (sub–grupo); consequentemente, como membros de representações distantes, a degenerecência será perdida. Se as funções estiverem relacionadas aos componentes de alguma propriedade molecular, isso significa que ao reduzir a simetria do sistema, esses componentes passarão a ser diferenciados por simetria. Ou seja, em um ambiente de simetria menor, os componentes não serão degenerados, cada um pertencentendo a uma única representação irredutível. Uma representação duplamente degenerada será desmembrada em duas não degeneradas; uma triplamente degenerada, será desmembrada em três não degeneradas, ou em uma duplamente degenerada e em outra não degenerada.

- Exemplo: correlação entre os grupos pontuais C_{4v} e C_{2v}:

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	
	E		C_2	σ_v, σ_v'		C_{2v}
A_1	1		1	1		A_1
A_2	1		1	-1		A_2
B_1	1		1	1		A_1
B_2	1		1	-1		A_2
E	2		-2	0		?

Uma consequência imediata da redução de simetria é que a classe de operações $2\sigma_v$ do grupo C_{4v} se transforma em duas classes independentes no grupo C_{2v}, contendo as operações de simetria σ_v e σ_v'. Como o grupo pontual C_{2v} não possui representação degenerada, como fica para a representação E? Observando com cuidado, notamos que a representação E do grupo C_{4v} nada mais é do que uma representação redutível no sub–grupo C_{2v}, que pode ser decomposta como

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ_v'
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1
Γ_E	2	-2	0	0

Correlação final:

C_{4v}	$\rightarrow$	C_{2v}
A_1	$\rightarrow$	A_1
A_2	$\rightarrow$	A_2
B_1	$\rightarrow$	A_1
B_2	$\rightarrow$	A_2
E	$\rightarrow$	$B_1 + B_2$

- Se os grupos forem finitos: procedimentos anteriores. Redução de representações redutíveis e correlação entre as representações de um grupo e seus sub–grupos.
- Grupos de ordem infinita, como o $C_{\infty v}$ e $D_{\infty h}$, p. ex., não se aplicam.
- Uma alternativa: Strommen e Lippincott, J.Chem.Educ., *49*, 341–342, 1972. O grupos $C_{\infty v}$ e $D_{\infty h}$ são casos especiais das família de grupos C_{nv} e D_{nh}, respectivamente;
- Todos os membros destas famílias são sub-grupos de seus respectivos grupos de ordem infinita.
- Para determinar qual sub–grupo devemos empregar, vamos considerar o eixo principal: Tanto no grupo $C_{\infty v}$ como no $D_{\infty h}$, o eixo C_∞, que corresponde ao eixo internuclear de uma molécula linear será o eixo z.
- Portanto, os eixos x e y serão perpendiculares ao eixo molecular.
- É conveniente escolher sub–grupos que não misturem os eixos x e y. Grupos com eixo principal C_2 ou C_4 são compatíveis com esta escolha; grupos com eixos pequenos (p.ex., C_2) têm um número menor de operações e representações irredutíveis, reduzindo o trabalho.
- Mais convenientes: C_{2v} sub–grupo do $C_{\infty v}$; D_{2h} sub–grupo do $D_{\infty h}$.

- Tabela de correlação:

$C_{\infty v}$		C_{2v}
$A_1 \equiv \Sigma^+$	$\rightarrow$	A_1
$A_2 \equiv \Sigma^-$	$\rightarrow$	A_2
$E_1 \equiv \Pi$	$\rightarrow$	$B_1 + B_2$
$E_2 \equiv \Delta$	$\rightarrow$	$A_1 + A_2$

$D_{\infty v}$		D_{2h}
Σ_g^+	$\rightarrow$	A_g
Σ_g^-	$\rightarrow$	B_{1g}
Π_g	$\rightarrow$	$B_{2g} + B_{3g}$
Δ_g	$\rightarrow$	$A_g + B_{1g}$
Σ_u^+	$\rightarrow$	B_{1u}
Σ_u^-	$\rightarrow$	A_u
Π_u	$\rightarrow$	$B_{2u} + B_{3u}$
Δ_u	$\rightarrow$	$A_u + B_{1u}$

- Exemplo: representação redutível para o grupo D_{2h}, supondo que ela tenha sido obtida como sendo um sub–grupo de trabalho do grupo $D_{\infty v}$:

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
Γ_{red}	15	-5	-1	-1	-3	1	5	5

- Empregando os métodos anteriores, obtemos:

$$\begin{aligned}\Gamma_{red} &= 2A_g + 2B_{2g} + 2B_{3g} + 3B_{1u} + 3B_{2u} + 3B_{3u} \\ &= 2A_g + 2\left(B_{2g} + B_{3g}\right) + 3B_{1u} + 3\left(B_{2u} + B_{3u}\right).\end{aligned}$$

- Lembre que no grupo D_{2h} as representações B_{3u} e B_{2u}, correspondem, a x e y, respectivamente, enquanto que B_{3g} e B_{2g} correspondem a R_x e R_y, respectivamente.
- No grupo $D_{\infty v}$ elas são degeneradas, pertencendo a Π_u (x, y) e Π_g (R_x, R_y), respectivamente.
- Empregando a tabela de correlação anterior:

$$\Gamma_{red} = 2\Sigma_g^+ + 2\Pi_g + 3\Sigma_u^+ + 3\Pi_u$$

- Outra observação: tanto para D_{2h} como para $D_{\infty v}$, a soma das dimensões dos componentes das representações irredutíveis é a mesma que a dimensão de Γ_{red} $(d = 15)$.

- Produto direto: operação de multiplicação (produto) entre dois (ou mais) vetores lineares: x^2 produto direto do vetor x por ele mesmo: xy produto direto do vetor x pelo y.
- Se usarmos funções como base para as representações, o produto direto responde à seguinte pergunta: se f e g são funções de uma determinada simetria, qual é a simetria do produto $f \cdot g$?
- Produtos diretos podem ser obtidos entre as representações irredutíveis, mesmo que não estejam associadas a vetores.
- Algumas aplicações:

1. Elementos de matriz (integrais envolvendo produto de funções) serão iguais a zero, a menos que o produto direto envolvendo o integrando contenha a representação irredutível totalmente simétrica do grupo pontual do sistema.
2. Simplifiação de equações seculares. O operador Hamiltoniano é totalmente simétrico; portanto, o elmento de matriz $H_{ij} =< \psi_i|H|\psi_j >$, bem como a integral do overlap $S_{ij} =< \psi_i|\psi_j >$, serão diferentes de zero somente se o produto direto das funções $\psi_i \cdot \psi_j$ contiver a representação irredutível totalmente simétrica do grupo pontual do sistema. Quando essas integrais forem zero, dizemos que estados de simetria diferente não misturam.

3. Regras de seleção. A transição entre os estados eletrônicos ψ_i e ψ_j, associados à absorção ou emissão de luz, será permitida somente se o elemento de matriz $< \psi_i | e.\mathbf{r} | \psi_j >$ ($\mathbf{r}$ é o operador de momento de dipolo elétrico) for diferente de zero. Se $< \psi_i | e.\mathbf{r} | \psi_j > = 0$, a transição eletrônica é proibida.

- Representação do procuto direto:

$$\Gamma_a \Gamma_b \Gamma_c \ldots = \Gamma_{abc\ldots},$$

onde o caracter para o produto direto $\Gamma_{abc\ldots}$ será obtido multiplicando o caracter para cada uma das operações R do grupo:

$$\chi_a(R)\chi_b(R)\chi_c(R) \ldots = \chi_{abc\ldots}(R).$$

- Exemplo, grupo C_{2v}: $\Gamma_{B_1}\Gamma_{A_2} = \Gamma_{B_1A_2}$?

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v^{(xy)}$	$\sigma_v^{(yz)}$
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1
$\Gamma_{B_1A_2}$	(1×1)	(-1×1)	$(1 \times (-1))$	$(-1 \times (-1))$
$\Gamma_{B_1A_2}$	1	-1	-1	1

- Na última linha da tabela anterior apresentamos os caracteres finais do produto direto $\Gamma_{B_1A_2}$, para cada uma das operações de simetria do grupo pontual C_{2v}, obtidos a partir da multiplicação dos caracteres correspondentes; ou seja, para a operação C_2 o caracter $\Gamma_{B_1A_2}$ é obtido multiplicando-se os caracteres da operação C_2 para a representação irredutível B_1 $(\chi_{B_1}(C_2) = -1)$ pelo caracter da operação C_2 para a representação irredutível A_2 $(\chi_{A_2}(C_2) = 1)$.

Algumas propriedades importantes:

1. Se todas as representações envolvidas no produto direto não forem degeneradas, então o produto também será uma representação não degenerada.
2. O produto de uma representação degenerada e uma não degenerada será uma representação degenerada.
3. O produto direto de uma representação qualquer por uma representação totalmente simétrica será igual a ela própria.
4. O produto direto de representações degeneradas será uma representação redutível.
5. O produto direto de uma representação com ela mesma é, ou contém, a representação totalmente simétrica.
6. Somente o produto direto de uma representação com ela mesma é, ou contém, a representação totalmente simétrica.

- Produto direto de representações g e u (simétrica e anti–simiétrica em relação ao centro de inversão, respectivamente), e das que contem $'$ e $''$ (simétrica e anti–simiétrica em relação a um segundo eixo de rotação ou a um plano de reflexão vertical):

$$(g)\,(g) = (g)\,; \quad (u)\,(u) = (g)\,; \quad (g)\,(u) = u$$
$$(')\,(') = (')\,; \quad ('')\,('') = (')\,; \quad (')\,('') = ('')$$