

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 Método de Hückel e simetria molecular
 - 1 Introdução. Método de Hückel
 - 2 O naftaleno e o método de Hückel
 - 3 O operador de projeção
 - 4 O naftaleno, o método de Hückel e o operador de projeção
- 2 Simetria e cálculo de integrais

Introdução

- Objetivo: obter funções de onda moleculares e propriedades físico-químicas.
- Ferramenta: equação de Schrödinger.
- Aproximações iniciais: aproximação de Born-Oppenheimer e orbitais moleculares (OM), ψ_k , como combinações lineares de orbitais atômicos (LCAO),

$$\psi_k = \sum_i c_{ik} \phi_i$$

- ϕ_i : orbitais atômicos; c_{ik} coeficiente: contribuição do orbital atômico ϕ_i para o OM ψ_k .
- Métodos: variacional e teoria de perturbação.
- Funções de onda: na forma de determinante de Slater.
- Método de Hückel: prático para sistemas conjugados.

Aproximações e o método de Hückel

- 1 A função de onda eletrônica é descrita com orbitais moleculares (OM);
- 2 Os OM são construídos a partir de combinações lineares de orbitais atômicos (LCAO);
- 3 A função de onda eletrônica pode ser decomposta em duas partes, uma contendo os elétrons do esqueleto σ (ligações σ) e outra contendo os elétrons π (ligações π).
- 4 Considerando o esqueleto π e as simplificações descritas a seguir obtemos o método de Hückel, muito comum em química.
- 5 O método de Hückel não considera a repulsão eletrônica explicitamente. Portanto, o hamiltoniano para o modelo de Hückel é dado por

$$H(1, 2, \dots, n) = \sum_j h(j)$$

que representa uma soma de operadores de um elétron.

- 6 O método se aplica especificamente para sistemas π -conjugados, fornecendo informações úteis sobre os orbitais moleculares (OM) e níveis de energia, não sendo apropriado para análises envolvendo o esqueleto σ .

- 7 O conjunto de bases atômicas para descrever os átomos de carbono são os orbitais $2p$, com um único orbital por átomo.
- 8 As integrais H_{ij} são parametrizadas. Se $i = j$, $H_{ij} = \alpha$, representa a energia de um elétron em um orbital atômico $2p$ de um átomo de carbono.
- 9 Todos os átomos de carbono que contribuem para o sistema π -conjugado têm o mesmo valor de α (~ 10 eV - energia de ionização do radical metil). O sinal de α é negativo, pois a energia de um elétron em qualquer orbital atômico é mais negativa do que a de um elétron livre, que por definição é igual a zero.
- 10 O parâmetro H_{ij} é chamado de integral de Coulomb, porque seu valor é predominantemente relacionado às forças de Coulomb.
- 11 Se $i \neq j$, $H_{ij} = \beta$. O valor de β : se os átomos de carbono i e j estão ligados (unidos) ou não. Se estiverem ligados um ao outro, $H_{ij} = \beta$, sendo igual para todos os pares de átomos de carbonos vizinhos; caso contrário, $H_{ij} = 0$. β pode ser visto como a energia do elétron na região de recobrimento de dois orbitais atômicos, uma vez que H_{ij} envolve orbitais atômicos em átomos vizinhos (diferentes).

- 12 O parâmetro β é conhecido como integral de ressonância, uma vez que a energia de estabilização que surge a partir da interação de orbitais atômicos ϕ_i e ϕ_j localizados em átomos vizinhos pode ser considerada como a ressonância entre esses dois orbitais. O sinal do parâmetro β é negativo.
- 13 As integrais $S_{ii} = 1$, por definição. Porém, $S_{ij}(i \neq j) = 0$, mesmo se i, j forem átomos vizinhos.
- 14 Com essas suposições, o Hamiltoniano molecular é:

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & H_{ij} & H_{ij} & H_{ij} & H_{ij} & \cdots & H_{ij} \\ H_{ij} & \alpha - E & H_{ij} & H_{ij} & H_{ij} & \cdots & H_{ij} \\ H_{ij} & H_{ij} & \alpha - E & H_{ij} & H_{ij} & \cdots & H_{ij} \\ H_{ij} & H_{ij} & H_{ij} & \alpha - E & H_{ij} & \cdots & H_{ij} \\ H_{ij} & H_{ij} & H_{ij} & H_{ij} & \alpha - E & \cdots & H_{ij} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \alpha - E & H_{ij} \\ H_{ij} & H_{ij} & H_{ij} & H_{ij} & H_{ij} & H_{ij} & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

- 15 Os elementos diagonais serão sempre iguais a $\alpha - E$. As integrais H_{ij} para $i \neq j$ serão iguais a 0 ou 1, dependendo dos átomos envolvidos serem vizinhos (β) ou não (0).
- 16 Podemos dividir o determinante secular por β , fazendo

$$x = \frac{\alpha - E}{\beta},$$

$$\begin{vmatrix} x & H_{ij} & H_{ij} & H_{ij} & H_{ij} & \cdots & H_{ij} \\ H_{ij} & x & H_{ij} & H_{ij} & H_{ij} & \cdots & H_{ij} \\ H_{ij} & H_{ij} & x & H_{ij} & H_{ij} & \cdots & H_{ij} \\ H_{ij} & H_{ij} & H_{ij} & x & H_{ij} & \cdots & H_{ij} \\ H_{ij} & H_{ij} & H_{ij} & H_{ij} & x & \cdots & H_{ij} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & x & H_{ij} \\ H_{ij} & H_{ij} & H_{ij} & H_{ij} & H_{ij} & \cdots & x \end{vmatrix} = 0,$$

- 17 Resta obter os valores das integrais H_{ij} , conforme as regras anteriores.

Exemplo: Calcular os níveis energéticos e orbitais moleculares para o etileno

- Determinante secular para os elétrons π do etileno é

$$\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} = 0.$$

- Portanto, temos a seguinte equação de segundo grau

$$x^2 - 1 = 0,$$

- Raízes:

$$x = \pm 1.$$

- Como

$$x = \frac{\alpha - E}{\beta},$$

os valores de energia são

$$E_1 = \alpha + \beta$$

orbital com energia mais baixa

$$E_2 = \alpha - \beta$$

orbital com energia mais alta

(α e β são negativos).

- Para obter os OM, retornamos à equação secular

$$\begin{pmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix},$$

- donde obtemos as seguinte equações:

$$c_1(\alpha - E) + c_2\beta = 0$$

$$c_1\beta + c_2(\alpha - E) = 0$$

- Portanto:

$$c_1 = c_2$$

- Empregando a condição de normalização

$$c_1^2 + c_2^2 = 1,$$

- Coeficientes

$$c_1 = c_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}.$$

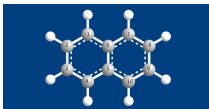
- Substituir os respectivos valores de energia dos orbitais no conjunto de equações lineares:

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_1 + \phi_2); E_1 = \alpha + \beta$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_1 - \phi_2); E_2 = \alpha - \beta$$

- Prático, não é?

- Suponha a molécula de naftaleno, no plano xy :



- O determinante secular é:

$$\begin{vmatrix}
 H_{11} - E & H_{12} - E & H_{13} - E & H_{14} - E & \cdots & H_{1,10} - E \\
 H_{21} - E & H_{22} - E & H_{32} - E & H_{24} - E & \cdots & H_{2,10} - E \\
 H_{31} - E & H_{32} - E & H_{33} - E & H_{34} - E & \cdots & H_{3,10} - E \\
 H_{41} - E & H_{42} - E & H_{43} - E & H_{44} - E & \cdots & H_{4,10} - E \\
 H_{51} - E & H_{52} - E & H_{53} - E & H_{54} - E & \cdots & H_{5,10} - E \\
 \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\
 H_{10,1} - E & H_{10,2} - E & H_{10,3} - E & H_{10,4} - E & \cdots & H_{10,10} - E
 \end{vmatrix}$$

$$\begin{vmatrix}
 \alpha - E & \beta & 0 & 0 & \dots & 0 \\
 \beta & \alpha - E & \beta & 0 & \dots & 0 \\
 0 & \beta & \alpha - E & \beta & \dots & 0 \\
 0 & 0 & \beta & \alpha - E & \dots & 0 \\
 0 & 0 & 0 & \beta & \dots & 0 \\
 \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\
 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & \alpha - E
 \end{vmatrix}$$

$$\begin{vmatrix}
 x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 1 & x & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x
 \end{vmatrix}$$

- Resolver o determinante, encontrar os valores de energia e , em seguida, os coeficientes lineares dos orbitais atômicos correspondentes para construir os OM.

- **Simplificar: teoria de grupo!**

- Orbitais moleculares (ψ_k)

$$\psi_k = \sum_i c_{ik} \phi_i$$

na forma de LCAO $2p_z$ (um em cada átomo de carbono) adaptadas à simetria espacial do naftaleno (D_{2h}).

- Usar os orbitais atômicos $2p_z$ como funções base para gerar uma representação redutível.
- Decompor a representação redutível em seus componentes irredutíveis, obtendo assim o número de orbitais moleculares que pertencem a cada uma das representações irredutíveis.
- Teremos a simetria de cada um dos OM e poderemos escrever o determinante secular empregando os OM adaptados à simetria espacial, ao invés de empregar os orbitais atômicos centrados nos átomos como feito acima.

- Funções adaptadas à simetria espacial: $\psi_k^{irrep_i}$, orbital molecular k pertence à IRREP $irrep_i$ do grupo pontual correspondente (ou podemos dizer que tem a simetria $irrep_i$). Das aulas anteriores,

$$\int \psi_k^{irrep_i} \psi_k^{irrep_j}$$

$$\int \psi_k^{irrep_i} \hat{H} \psi_k^{irrep_j}$$

serão diferentes de zero apenas se $\psi_k^{irrep_i}$ e $\psi_k^{irrep_j}$ pertencerem a mesma representação irredutível.

- Isto é: OM pertencentes a diferentes IRREP's não se misturam.
- Simplificação: cada elemento do determinante corresponde a um termo $\int \psi_k^{irrep_i} \hat{H} \psi_k^{irrep_j}$ e/ou $\int \psi_k^{irrep_i} \psi_k^{irrep_j}$. Logo, somente elementos envolvendo OM da mesma representação irredutível serão diferentes de zero.
- Obteremos um determinante bloco diagonal, com cada bloco contendo funções pertencentes a apenas uma IRREP.

Passo a passo:

- 1 Use o conjunto de orbitais atômicos como base para a representação de um grupo; acompanha a representação em seus componentes irreduzíveis.
- 2 Agrupe os OM de uma mesma simetria, em conjuntos diferentes indexados pela representação irreduzível correspondente. Use esses índices para identificar as linhas e colunas do determinante secular. Somente os elementos do determinante secular envolvendo orbitais moleculares que pertencem ao mesmo grupo de simetria serão diferentes de zero; esses elementos formarão blocos, dispostos ao longo da diagonal principal do determinante secular.
- 3 Faça combinações lineares dos orbitais do conjunto base correspondentes a cada uma das representações irreduzíveis obtidas na etapa 1.

Ilustrando Determinante secular do naftaleno.

- 1 Representação redutível gerada pelo conjunto de funções base de orbitais atômicos $2p_z$, contendo um apenas um orbital em cada átomo de carbono. Grupo pontual D_{2h} , com as classes:

$$D_{2h} \quad E \quad C_2(z) \quad C_2(y) \quad C_2(x) \quad i \quad \sigma(xy) \quad \sigma(xz) \quad \sigma(yz) \cdot$$

Considerando o processo de construção da representação matricial das operações de simetria, as contribuições serão:

- 1 0 (nenhuma contribuição): se o orbital for transferido para uma posição diferente;
- 2 +1 : se o orbital se transformar nele próprio;
- 3 -1 : se ele se transformar em seu negativo.

2 Para o naftaleno, obtemos:

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$,
Γ_{red}	10	0	-2	0	0	-10	0	2	

3 Reduzir com: $a_{\Gamma_i} = \frac{1}{h} \sum_R \chi_{red}(R) \chi_{\Gamma_i}(R) g_R$; $g_R = 1$

D_{2h}	E	C_2^z	C_2^y	C_2^x	i	σ^{xy}	σ^{xz}	σ^{yz}	\sum_R
$\chi_{\Gamma_i}(R)$	10	0	-2	0	0	-10	0	2	
A_g	1 · 10	0	-1 · 2	0	0	-1 · 10	0	1 · 2	0
B_{1g}	1 · 10	0	1 · 2	0	0	-1 · 10	0	-1 · 2	0
B_{2g}	1 · 10	0	-1 · 2	0	0	1 · 10	0	-1 · 2	16
B_{3g}	1 · 10	0	1 · 2	0	0	1 · 10	0	1 · 2	24
A_u	1 · 10	0	-1 · 2	0	0	1 · 10	0	-1 · 2	16
B_{1u}	1 · 10	0	1 · 2	0	0	1 · 10	0	1 · 2	24
B_{2u}	1 · 10	0	-1 · 2	0	0	-1 · 10	0	1 · 2	0
B_{3u}	1 · 10	0	1 · 2	0	0	-1 · 10	0	-1 · 2	0

- 4 Com a base de orbitais $2p_z$:

$$\Gamma_{red} = 2B_{2g} + 3B_{3g} + 2A_u + 3B_{1u}$$

- 5 Agrupando: $B_{2g} \{\psi_6, \psi_7\}$, $B_{3g} \{\psi_8, \psi_9, \psi_{10}\}$, $A_u \{\psi_1, \psi_2\}$, $B_{1u} \{\psi_3, \psi_4, \psi_5\}$; os índices são irrelevantes.
- 6 O determinante 10×10 é decomposto em 4 blocos na diagonal principal: bloco 2×2 OM B_{2g} ; bloco 3×3 OM B_{3g} ; bloco 2×2 OM A_u ; bloco 3×3 OM B_{1u} .
- 7 Portanto, com OM adaptados à simetria espacial, ao invés de obtermos as energias dos OM a partir de um determinante 10×10 , elas serão obtidas a partir de quatro determinantes menores: 2: 2×2 (A_u e B_{2g}) e 2: 3×3 (B_{1u} e B_{3g}).

		A_u		B_{1u}			B_{2g}		B_{3g}			
		ψ_1	ψ_2	ψ_3	ψ_4	ψ_5	ψ_6	ψ_7	ψ_8	ψ_9	ψ_{10}	
A_u	ψ_1											
	ψ_2											
B_{1u}	ψ_3											
	ψ_4											
	ψ_5											
B_{2g}	ψ_6											
	ψ_7											
B_{3g}	ψ_8											
	ψ_9											
	ψ_{10}											

- As energias dos OM podem ser obtidas independentemente:

$$A_u : \begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} - E \end{vmatrix}$$

$$B_{1u} : \begin{vmatrix} H_{33} - E & H_{34} & H_{35} \\ H_{43} & H_{44} - E & H_{45} \\ H_{53} & H_{54} & H_{55} - E \end{vmatrix}$$

$$B_{2g} : \begin{vmatrix} H_{66} - E & H_{67} \\ H_{76} & H_{77} - E \end{vmatrix}$$

$$B_{3g} : \begin{vmatrix} H_{88} - E & H_{89} & H_{810} \\ H_{98} & H_{99} - E & H_{910} \\ H_{108} & H_{109} & H_{1010} - E \end{vmatrix}$$

- Ainda resta obter a forma de cada um dos OM.

Operador de projeção Operador que aplicado às funções de um conjunto base, projeta funções (gera funções) com determinadas características (simetria).

Objetivo Obter funções de onda na forma de combinações lineares de orbitais atômicos (LCAO) a partir de um conjunto base de funções atômicas, pertencentes às IRREPs desejadas.

Prática (1) Construir um operador para cada IRREP que aparecer na decomposição da representação redutível gerada com o conjunto de funções base.

(2) Aplicar a uma função do conjunto base, gerando a combinação linear adequada em termos das funções do conjunto base; a função é escolhida de maneira relativamente arbitrária, desde que todas as funções do conjunto estejam relacionadas entre si através das operações de simetria do grupo. Dependendo do caso, não é necessário gerar todas as combinações lineares adaptadas à simetria espacial.

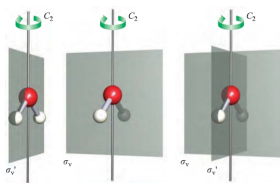
- Operador de projeção P_i , aplicado a uma função do conjunto base, ϕ_t (também conhecida como função geradora), irá gerar a combinação linear (S_i) adaptada à simetria da representação irredutível i :

$$S_i \propto P_i \phi_t = \frac{d_i}{h} \sum_R \chi_i^R (R_j \phi_t)$$

d_i : dimensão da representação irredutível i ; h é a ordem do grupo; χ_i^R é o carácter da operação de simetria R na representação irredutível i ; R_j é o operador para a operação j do grupo; a soma é feita sobre todas as operações (e não das classes) do grupo, porque cada operação de uma determinada classe pode transformar ϕ_t em um elemento diferente do grupo.

- Ilustrando: OM da molécula de água, grupo C_{2v} .
- Orbitais atômicos 1s e 2s do oxigênio possuem energias muito baixas e, por isso, não participam da formação das ligações químicas.
- Conjunto base: os orbitais 1s dos H e os 2p (p_x, p_y, p_z) do oxigênio.

- Moléculas como da água podem ser representadas por AX_2 : gerar, primeiro, os orbitais adaptados à simetria envolvendo apenas os orbitais dos ligantes (X) e, em seguida, combinar linearmente esses orbitais com os do átomo central (A).
- Portanto, iniciar com o conjunto base os orbitais atômicos $1s$ centrados nos H.



- Obter a representação redutível gerada pelo conjunto base de funções atômicas $1s$ centradas nos átomos de hidrogênio

$$\begin{array}{ccccc}
 C_{2v} & E & C_2 & \sigma(xz) & \sigma(yz) \\
 \Gamma_{red} & 2 & 0 & 0 & 2
 \end{array}$$

- $\Gamma_{red} = A_1 + B_2$. Combinações lineares dos orbitais atômicos $1s$ dos átomos de hidrogênio formam orbitais de simetria A_1 e B_2 .
- Usando ϕ_1 como função geradora e o operador de projeção

$$P_i \phi_1 = \frac{d_i}{h} \sum_R \chi_i^R (R_j \phi_t),$$

vamos gerar as funções adaptadas à simetria espacial. Iniciando pela de simetria A_1 :

$$\begin{aligned} P_{A_1} \phi_1 &= \frac{d_{A_1}}{4} \sum_R \chi_{A_1}^R (R_j \phi_t) \\ &= \frac{1}{4} \sum_R \chi_{A_1}^R (R_j \phi_t). \end{aligned}$$

- Construir as tabelas:

A_1				
C_{2v}	E	C_2	σ_{xz}	σ_{yz}
$R_j\phi_1$	ϕ_1	ϕ_2	ϕ_2	ϕ_1
$\chi_{A_1}^R$	1	1	1	1
$\chi_i^R (R_j\phi_t)$	ϕ_1	ϕ_2	ϕ_2	ϕ_1
$\frac{1}{4} \sum_R \chi_{A_1}^R (R_j\phi_t)$	$\frac{1}{2} (\phi_1 + \phi_2)$			

B_2				
	E	C_2	σ_{xz}	σ_{yz}
$R_j\phi_1$	ϕ_1	ϕ_2	ϕ_2	ϕ_1
$\chi_{B_2}^R$	1	-1	-1	1
$\chi_i^R (R_j\phi_t)$	ϕ_1	$-\phi_2$	$-\phi_2$	ϕ_1
$\frac{1}{4} \sum_R \chi_{B_2}^R (R_j\phi_t)$	$\frac{1}{2} (\phi_1 - \phi_2)$			

- Conclusão: (omitir o fator $1/2$):

$$\psi(A_1) = (\phi_1 + \phi_2)$$

$$\psi(B_2) = (\phi_1 - \phi_2).$$

- Aplique as operações de simetria do grupo C_{2v} nas funções e confirme a simetria de cada uma.
- Supor que o orbital atômico $2s$ não participará da ligação química, pois tem energia muito baixa.
- Identificar a simetria dos orbitais atômicos $2s$, $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$ do átomo de oxigênio, no grupo pontual C_{2v} . Combinar $\psi(A_1)$ e $\psi(B_1)$ e os orbitais atômicos do oxigênio (átomo central) de mesma simetria.
- Apenas funções com a mesma simetria podem se combinar: o orbital atômico $2p_x$ não participará da formação da ligação química, pois ele tem simetria B_1 .
- Orbitais atômicos $2s$ e $2p_x$ formam orbitais não ligantes, preservando a natureza atômica.
- A combinação linear $\psi(A_1) = (\phi_1 + \phi_2)$ fará combinações lineares com o orbital atômico $2p_z$ do oxigênio, pois ambos têm simetria A_1 .

- A combinação linear $\psi(B_1) = (\phi_1 - \phi_2)$ vai se combinar linearmente com o orbital atômico $2p_y$ do oxigênio, pois ambos têm simetria B_2 .

Etileno Objetivo: obter os OM de simetria b_{2u} do etileno, situado no plano xy e com a origem do centro de coordenadas posicionada no centro de massa da molécula. Grupo: D_{2h} .

- Vamos empregar todos os orbitais de valência: orbitais $1s$ dos H's e os orbitais $2s, 2p_x, 2p_y$ e $2p_z$ dos C's.
- Gerar a representação redutível:

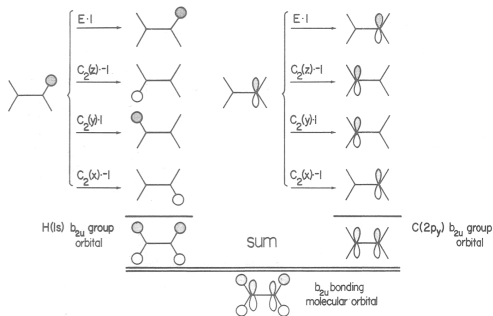
D_{2h}	E	C_2^z	C_2^y	C_2^x	i	σ^{xy}	σ^{xz}	σ^{yz}	
$4H(1s)$	4	0	0	0	0	4	0	0	$= a_g + b_{1g}$ $+ b_{2u} + b_{3u}$
$2C(2s)$	2	0	0	2	0	2	2	0	$= a_g + b_{3u}$
$2C(2p_x)$	2	0	0	2	0	2	2	0	$= a_g + b_{3u}$
$2C(2p_y)$	2	0	0	-2	0	2	-2	0	$= b_{1g} + b_{2u}$
$2C(2p_z)$	2	0	0	-2	0	-2	2	0	$= b_{2g} + b_{1u}$

- Apenas os orbitais $H(1s)$ e $C(2p_y)$ podem formar combinações lineares com simetria b_{2u} ; vamos usá-los como orbitais geradores.
- É necessário utilizar todas as operações de simetria no operador de projeção? Não!
- Grupos pontuais contendo centro de inversão podem ser decompostos em um produto direto entre um pontual G com o grupo de inversão $C_i(E, i)$. Neste caso, temos um grupo contendo a operação de inversão e, por isso, podemos usar apenas o grupo D_2 para obter os orbitais adaptados à simetria espacial do grupo D_{2h} .
- Qual a vantagem? O grupo D_2 possui apenas quatro operações de simetria:

D_2	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	
A	1	1	1	1	x^2, y^2, z^2
B_1	1	1	-1	-1	z, R_z xy
B_2	1	-1	1	-1	y, R_y xz
B_3	1	-1	-1	1	x, R_x yz
B_{2u}	1	-1	1	-1	

- Na última linha da tabela temos a IRREP B_{2u} do grupo pontual D_{2h} .
- Vamos montar o operador de projeção, sem considerar o termo d/h : graficamente!

$$P_i \phi_1 = \frac{d_i}{h} \sum_R \chi_i^R (R_j \phi_t),$$



- Aplique as operações de simetria no OM e confirme a simetria B_{2u} .

- Integrais em química quântica:

$$H_{ij} = \int \phi_i^* H \phi_j d\tau; S_{ij} = \int \phi_i^* \phi_j d\tau$$

- $H_{ij} = 0$ e $S_{ij} = 0$ se ϕ_i e ϕ_j pertencerem a diferentes representações irredutíveis.
- Por exemplo, S_{ij} é um número e não depende da orientação da molécula.
- Operações de simetria $R\phi_i$ e $R\phi_j$:

$$RS_{ij} = \int (R\phi_i^*) (R\phi_j^*) d\tau$$

$$S_{ij} = \int \phi_i^* \phi_j^* d\tau$$

- Suponha que ϕ_i e ϕ_j sejam bases para representações irreduzíveis (unidimensionais, por enquanto) Γ_a e Γ_b , respectivamente:

$$R\phi_i = \chi_a(R)\phi_i; \quad R\phi_j = \chi_b(R)\phi_j$$

$$\begin{aligned} S_{ij} &= \chi_a^*(R)\chi_b(R) \int \phi_i^* \phi_j d\tau \\ &= \chi_a^*(R)\chi_b(R) S_{ij} \end{aligned}$$

- Portanto

$$\chi_a^*(R)\chi_b(R) = 1 \text{ para } \text{qq } R$$

- Como para representações unidimensionais $\chi(R) = \pm 1$, $\chi_a(R) = \chi_b(R)$ ou seja $\Gamma_a = \Gamma_b$, as representações irreduzíveis devem ser iguais.
- Se $\chi_a(R) \neq \chi_b(R)$, $\chi_a^*(R)\chi_b(R) = -1$ para alguma operação de simetria R : $S_{ij} = -S_{ij}$, ou seja $S_{ij} = 0$ para satisfazer a identidade.
- Portanto, se ϕ_i e ϕ_j pertencerem a diferentes representações irreduzíveis:

$$S_{ij} = \int \phi_i^* \phi_j d\tau = 0$$

- Para H_{ij} ; o operador hamiltoniano é simétrico em relação a todas operações do grupo da molécula

$$H_{ij} = \int \phi_i^* H \phi_j d\tau;$$

$$RH_{ij} = \int (R\phi_i^*) RH (R\phi_j^*) d\tau$$

- Como H_{ij} independe da orientação da molécula, devemos ter:

$$\chi_a^*(R)\chi_{A_1}(R)\chi_b(R) = 1; \text{ para todo } R$$

- Mas $\chi_{A_1}(R) = 1$ para todo R . Logo, como anteriormente, ϕ_i e ϕ_j devem pertencer à mesma representação irreduzível.
- Portanto, se ϕ_i e ϕ_j pertencerem à diferentes representações irreduzíveis:

$$H_{ij} = \int \phi_i^* H \phi_j d\tau = 0$$