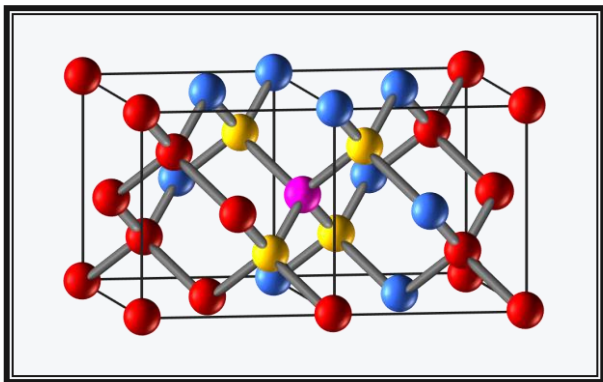




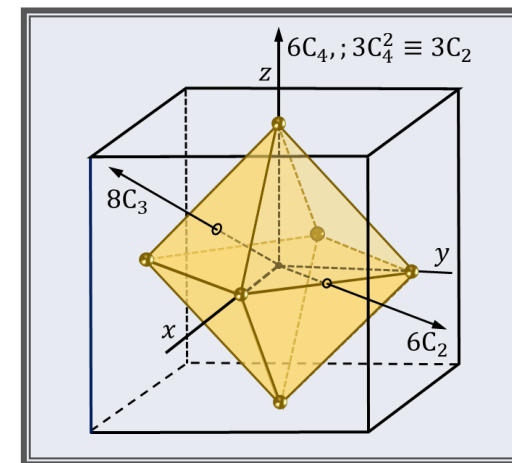
Teoria de grupos aplicada a moléculas e sólidos - PGF5261

Grupos e tensores aplicados à ciência dos materiais - 4300409



Lucy V. C. Assafí

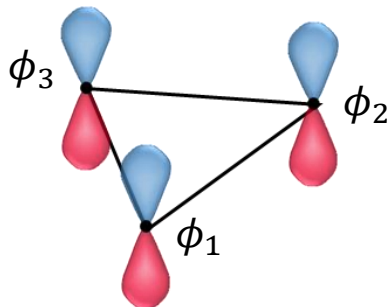
Instituto de Física
Universidade de São Paulo





Fatoração da Equação Secular

Exemplo: Vamos aplicar o método de Hückel e a simetria do grupo da equação de Schrödinger para obter as energias orbitais das ligações π do $C_3H_3^+$



$$\Rightarrow \begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} & H_{13} \\ H_{21} & H_{22} - E & H_{23} \\ H_{31} & H_{32} & H_{33} - E \end{vmatrix} = 0$$

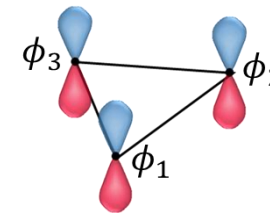
Determinante 3×3 de Hückel, para descrever orbitais do tipo $\pi \Rightarrow$ pode ser bloco-diagonalizado utilizando as funções simetrizadas ψ_α , levando a um bloco unidimensional (representação irreduzível A_2'') e um bloco bidimensional (representação irreduzível E'').



$$\begin{vmatrix} H_{11} - E_{A_2''} & 0 & 0 \\ 0 & H_{22} - E_{E''} & H_{23} \\ 0 & H_{32} & H_{33} - E_{E''} \end{vmatrix} = 0$$



Fatoração da Equação Secular



Cálculo de $E_{A_2''}$ (não degenerado)

$$\Rightarrow H_{11} - E_{A_2''} = 0$$

$$\Rightarrow E_{A_2''} = H_{11} = \langle \psi_{A_2''} | H | \psi_{A_2''} \rangle = \frac{1}{3} \langle \phi_1 + \phi_2 + \phi_3 | H | \phi_1 + \phi_2 + \phi_3 \rangle = \frac{1}{3} \{ \langle \phi_1 | H | \phi_1 \rangle + \langle \phi_1 | H | \phi_2 \rangle + \langle \phi_1 | H | \phi_3 \rangle + \langle \phi_2 | H | \phi_1 \rangle + \langle \phi_2 | H | \phi_2 \rangle + \langle \phi_2 | H | \phi_3 \rangle + \langle \phi_3 | H | \phi_1 \rangle + \langle \phi_3 | H | \phi_2 \rangle + \langle \phi_3 | H | \phi_3 \rangle \} = \frac{1}{3} \{ \alpha + \beta + \beta + \beta + \alpha + \beta + \beta + \beta + \alpha \} \Rightarrow E_{A_2''} = \alpha + 2\beta$$

Considerando só interação entre vizinhos (Hückel)

Cálculo de $E_{E''}$ (bidegenerado)

$$\begin{vmatrix} H_{22} - E_{E''} & H_{23} \\ H_{32} & H_{33} - E_{E''} \end{vmatrix} = 0$$

$$\Rightarrow H_{22} = \langle \psi_{E''}^{(1)} | H | \psi_{E''}^{(1)} \rangle = \frac{1}{6} \langle 2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3 | H | 2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3 \rangle = \frac{1}{6} \{ 4\langle \phi_1 | H | \phi_1 \rangle - 2\langle \phi_1 | H | \phi_2 \rangle - 2\langle \phi_1 | H | \phi_3 \rangle - 2\langle \phi_2 | H | \phi_1 \rangle + \langle \phi_2 | H | \phi_2 \rangle + \langle \phi_2 | H | \phi_3 \rangle - 2\langle \phi_3 | H | \phi_1 \rangle + \langle \phi_3 | H | \phi_2 \rangle + \langle \phi_3 | H | \phi_3 \rangle \} = \frac{1}{6} \{ 4\alpha - 2\beta - 2\beta - 2\beta + \alpha + \beta - 2\beta + \beta + \alpha \} \Rightarrow H_{22} = \alpha - \beta$$

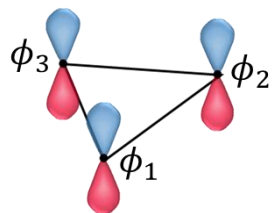
$$\Rightarrow H_{33} = \langle \psi_{E''}^{(2)} | H | \psi_{E''}^{(2)} \rangle = \frac{1}{2} \langle \phi_2 - \phi_3 | H | \phi_2 - \phi_3 \rangle = \frac{1}{2} \{ \alpha - \beta - \beta + \alpha \} \Rightarrow H_{33} = \alpha - \beta$$

$$\Rightarrow H_{23} = H_{32} = \langle \psi_{E''}^{(1)} | H | \psi_{E''}^{(2)} \rangle = \frac{1}{2\sqrt{3}} \langle 2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3 | H | \phi_2 - \phi_3 \rangle = \frac{1}{6} \{ 2\beta - 2\beta - \alpha + \beta - \beta + \alpha \} \Rightarrow H_{23} = H_{32} = 0$$

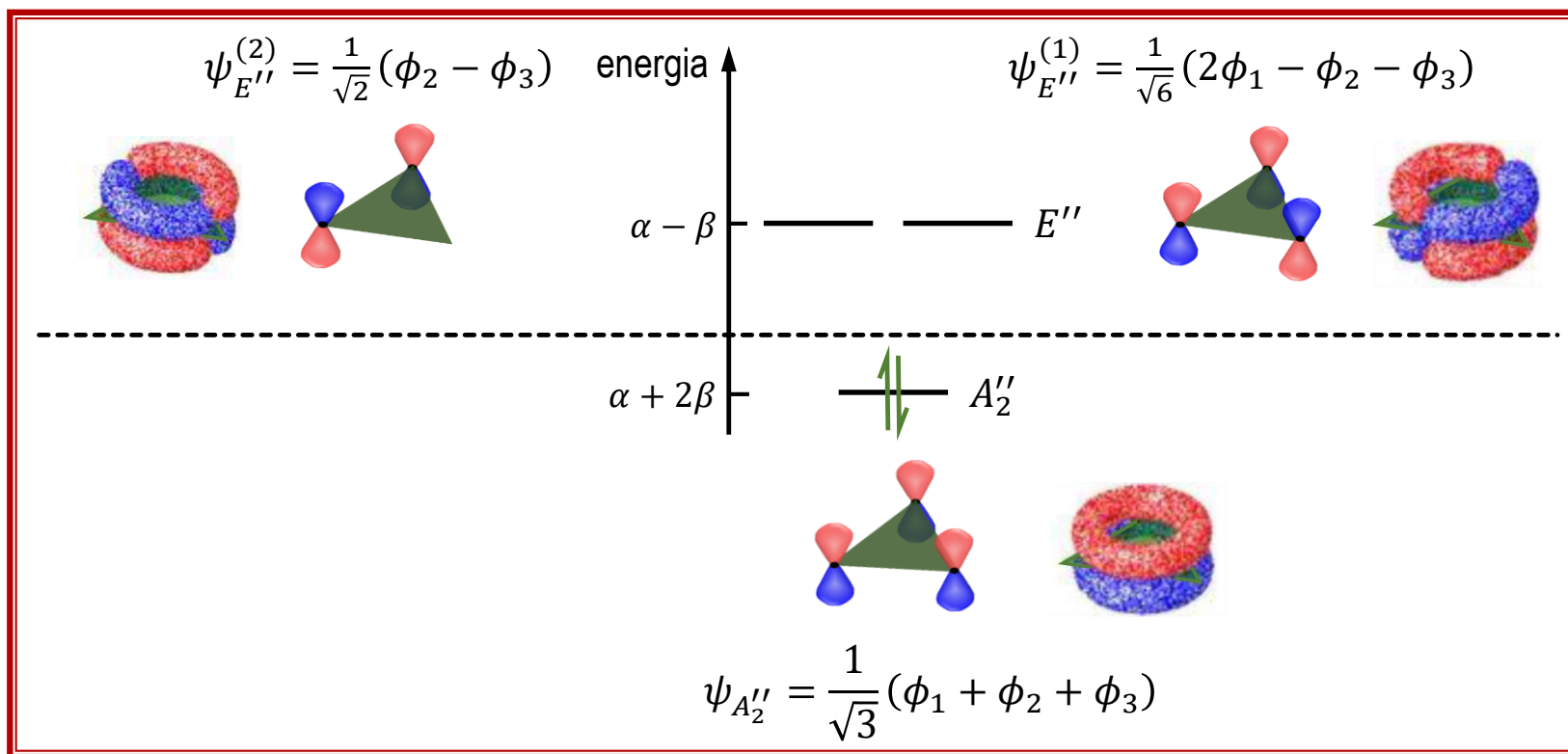
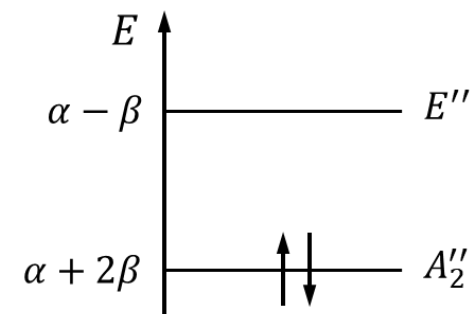
$$\begin{vmatrix} \alpha - \beta - E_{E''} & 0 \\ 0 & \alpha - \beta - E_{E''} \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow E_{E''} = \alpha - \beta$$



Fatoração da Equação Secular



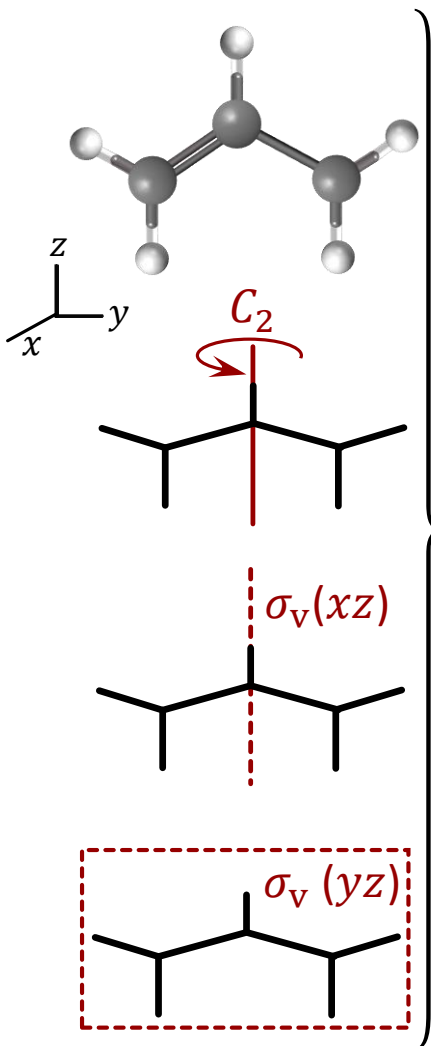
A ligação π do C_3H_3^+ : autovalores de energia na aproximação de Hückel $\Rightarrow$





Fatoração da Equação Secular

Exemplo: Método de Hückel e a simetria do grupo da equação de Schrödinger para obter as energias orbitais das ligações π do radical alilo: $[\text{H}_2\text{CCHCH}_2]^-$ (não cíclico)

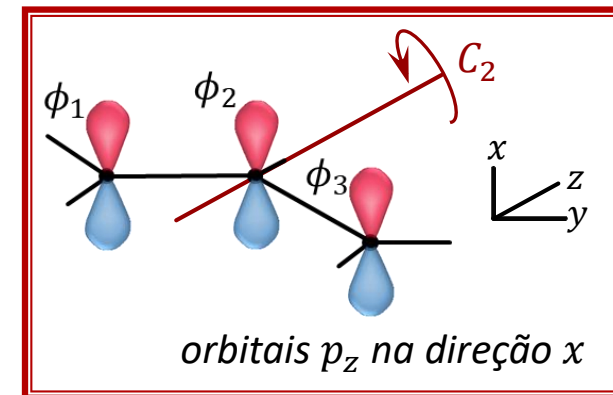


C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1

Encontrar a representação redutível $\Gamma_{p_z}^\pi \Rightarrow$ traços das matrizes dos operadores de transformação dos orbitais p_z (ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3)

- operação E :** mantém os 3 orbitais inalterados $\therefore$ é a matriz identidade e $\chi(E) = 3$;
- operação C_2 :** trocam de posição dois orbitais e o terceiro, que não muda de posição, inverte a polarização $\therefore \chi(C_2) = -1$;
- reflexão $\sigma_v(xz)$:** trocam de posição dois orbitais e o terceiro mantém-se inalterado $\therefore \chi(\sigma_v) = 1$
- reflexão $\sigma_v(yz)$:** mantém a posição dos 3 orbitais, invertendo a polarização de todos $\therefore \chi(\sigma_v) = -3$

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$
$\Gamma_{p_z}^\pi$	3	-1	1	-3





Fatoração da Equação Secular

Reduzir $\Gamma(p_z)$ nas representações irreduzíveis do grupo:

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1
$\Gamma_{p_z}^\pi$	3	-1	1	-3

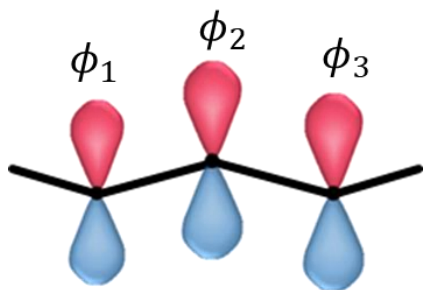
$$n_\alpha = \frac{1}{h} \sum_{\mu=1}^p N_\mu \chi^{*\alpha}(\mathcal{C}_\mu) \chi^\Gamma(\mathcal{C}_\mu)$$

$$n_{A_1} = \frac{1}{4} \{1(1)(3) + 1(1)(-1) + 1(1)(1) + 1(1)(-3)\} = 0$$

$$n_{A_2} = \frac{1}{4} \{1(1)(3) + 1(1)(-1) + 1(-1)(1) + 1(-1)(-3)\} = 1$$

$$n_{B_1} = \frac{1}{4} \{1(1)(3) + 1(-1)(-1) + 1(1)(1) + 1(-1)(-3)\} = 2$$

$$n_{B_2} = \frac{1}{4} \{1(1)(3) + 1(-1)(-1) + 1(-1)(1) + 1(1)(-3)\} = 0$$



$$\Gamma_{p_z}^\pi = A_2 \oplus 2B_1$$

Os orbitais p_z se transformam como 1 orbital não degenerado A_2 e 2 orbitais não degenerados B_1



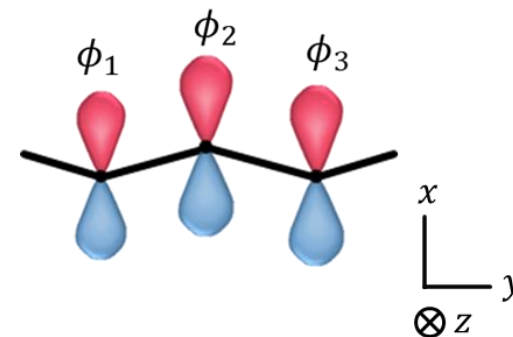
Fatoração da Equação Secular



Encontrar as funções simetrizadas:

$$\mathcal{P}^{(\alpha)} = \frac{1}{4} \sum_R \chi^{(\alpha)}(R) P_R$$

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1



$$\Rightarrow \mathcal{P}^{(A_2)} \phi_1 \approx (1)P_E \phi_1 + (1)P_{C_2} \phi_1 + (-1)P_{\sigma_v^{xz}} \phi_1 + (-1)P_{\sigma_v^{yz}} \phi_1$$

$$\text{Temos: } P_E \phi_1 = \phi_1; P_{C_2} \phi_1 = -\phi_3; P_{\sigma_v^{xz}} \phi_1 = \phi_3; P_{\sigma_v^{yz}} \phi_1 = -\phi_1$$

$$\text{Portanto: } \mathcal{P}^{(A_2)} \phi_1 \sim \phi_1 - \phi_3 - \phi_3 + \phi_1 \sim 2(\phi_1 - \phi_3) \Rightarrow \boxed{\mathcal{P}^{(A_2)} \phi_1 \sim \phi_1 - \phi_3}$$

A função $\phi_1 - \phi_3$ constitui uma base para a representação irreduzível A_2 . Se ϕ_1 e ϕ_3 forem ortonormais entre si, a função de base da representação irreduzível A_2 , depois de normalizada, é

$$\boxed{\varphi_{A_2} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_1 - \phi_3)}$$

$$\Rightarrow \mathcal{P}^{(B_1)} \phi_1 \approx (1)P_E \phi_1 + (-1)P_{C_2} \phi_1 + (1)P_{\sigma_v^{xz}} \phi_1 + (-1)P_{\sigma_v^{yz}} \phi_1 \sim \phi_1 + \phi_3 + \phi_3 + \phi_1 \sim 2(\phi_1 + \phi_3) \Rightarrow \mathcal{P}^{(B_1)} \phi_1 \sim \phi_1 + \phi_3$$

$$\boxed{\varphi_{B_1}^{(1)} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_1 + \phi_3)}$$

função de base simetrizada da representação irreduzível B_1

Como $\Gamma_{p_z}^\pi$ contém 2 vezes a RI B_1 , precisamos encontrar outra função simetrizada:

$$\Rightarrow \mathcal{P}^{(B_1)} \phi_2 \approx (1)P_E \phi_2 + (-1)P_{C_2} \phi_2 + (1)P_{\sigma_v^{xz}} \phi_2 + (-1)P_{\sigma_v^{yz}} \phi_2$$

$$\text{Temos: } P_E \phi_2 = \phi_2; P_{C_2} \phi_2 = -\phi_2; P_{\sigma_v^{xz}} \phi_2 = \phi_2; P_{\sigma_v^{yz}} \phi_2 = -\phi_2$$

$$\text{Portanto: } \mathcal{P}^{(B_1)} \phi_2 \sim \phi_2 + \phi_2 + \phi_2 - \phi_2 \sim 2\phi_2 \Rightarrow \mathcal{P}^{(B_1)} \phi_2 = \phi_2 \Rightarrow \boxed{\varphi_{B_1}^{(2)} = \phi_2}$$

são LI



Fatoração da Equação Secular

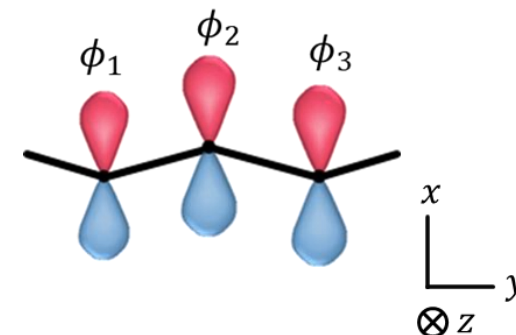


Orbitais simetrizados das ligações π do radical alilo: $[\text{H}_2\text{CCHCH}_2]^-$

$$\varphi_{A_2} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 - \phi_3)$$

$$\varphi_{B_1}^{(1)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 + \phi_3)$$

$$\varphi_{B_1}^{(2)} = \phi_2$$



⇒ Vamos aplicar o método de Hückel para obter as energias orbitais das ligações π do $[\text{H}_2\text{CCHCH}_2]^-$

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E_{A_2} & 0 & 0 \\ 0 & H_{22} - E_{B_1} & H_{23} \\ 0 & H_{32} & H_{33} - E_{B_1} \end{vmatrix} = 0$$

Cálculo de E_{A_2}

$$\Rightarrow H_{11} - E_{A_2} = 0$$

$$\Rightarrow E_{A_2} = H_{11} = \langle \varphi_{A_2} | H | \varphi_{A_2} \rangle = \frac{1}{2} \langle \phi_1 - \phi_3 | H | \phi_1 - \phi_3 \rangle = \frac{1}{2} \{ \langle \phi_1 | H | \phi_1 \rangle + \langle \phi_3 | H | \phi_3 \rangle \} = \frac{1}{2} \{ \alpha + \alpha \} \Rightarrow E_{A_2} = \alpha$$



Fatoração da Equação Secular



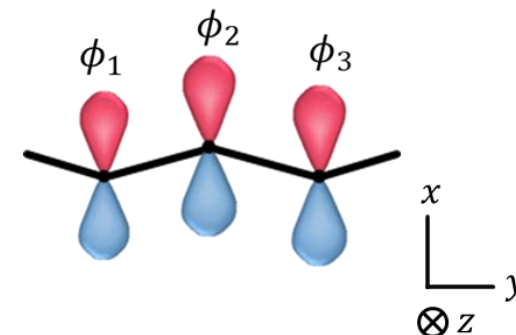
O determinante secular para os orbitais que se transformam de acordo com a representação B_1 é:

$$\begin{vmatrix} H_{22} - E & H_{23} \\ H_{32} & H_{33} - E \end{vmatrix} = 0$$

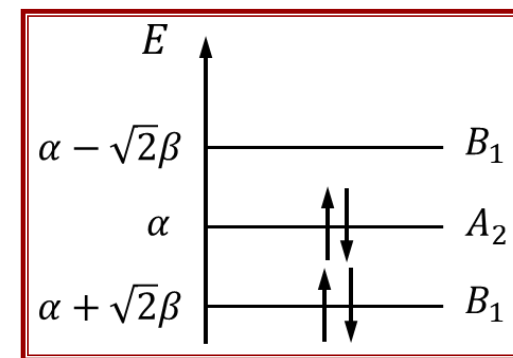
$$\Rightarrow H_{22} = \langle \varphi_{B_1}^{(1)} | H | \varphi_{B_1}^{(1)} \rangle = \frac{1}{2} \langle \phi_1 + \phi_3 | H | \phi_1 + \phi_3 \rangle = \frac{1}{2} \{ \langle \phi_1 | H | \phi_1 \rangle + \langle \phi_3 | H | \phi_3 \rangle \} \Rightarrow H_{22} = \alpha$$

$$\Rightarrow H_{33} = \langle \varphi_{B_1}^{(2)} | H | \varphi_{B_1}^{(2)} \rangle = \langle \phi_2 | H | \phi_2 \rangle \Rightarrow H_{33} = \alpha$$

$$\Rightarrow H_{23} = H_{32} = \langle \varphi_{B_1}^{(1)} | H | \varphi_{B_1}^{(2)} \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \langle \phi_1 + \phi_3 | H | \phi_2 \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \beta + \beta \} \Rightarrow H_{23} = H_{32} = \sqrt{2}\beta$$



$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \sqrt{2}\beta \\ \sqrt{2}\beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow E = \alpha \pm \sqrt{2}\beta$$



Até o momento, os orbitais moleculares eram coincidentes com os orbitais simetrizados. Neste exemplo, o orbital molecular ou a função de onda molecular ψ_{A_2} para o orbital de simetria A_2 é a própria função simetrizada φ_{A_2} , exatamente como no caso dos orbitais moleculares da molécula cíclica aromática $C_3H_3^-$. No entanto, os orbitais moleculares $\psi_{B_1}^{(1)}$ e $\psi_{B_1}^{(2)}$, que ainda precisamos determinar, são uma combinação linear dos orbitais simetrizados $\varphi_{B_1}^{(1)}$ e $\varphi_{B_1}^{(2)}$. Para determiná-los devemos resolver uma equação secular.



Fatoração da Equação Secular



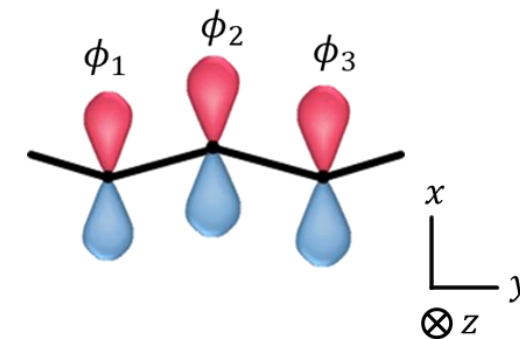
Determinação dos orbitais moleculares $\psi_{B_1}^{(1)}$ e $\psi_{B_1}^{(2)}$ $\Rightarrow$ são uma combinação linear dos orbitais simetrizados $\phi_{B_1}^{(1)}$ e $\phi_{B_1}^{(2)}$.

$$\phi_{B_1}^{(1)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 + \phi_3)$$

$$\phi_{B_1}^{(2)} = \phi_2$$

Para determiná-los devemos resolver uma equação secular:

$$\begin{bmatrix} H_{22} - E & H_{23} \\ H_{32} & H_{33} - E \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha - E & \sqrt{2}\beta \\ \sqrt{2}\beta & \alpha - E \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \end{bmatrix} = 0 \Rightarrow \begin{cases} (\alpha - E)c_1 + \sqrt{2}\beta c_2 = 0 \\ \sqrt{2}\beta c_1 + (\alpha - E)c_2 = 0 \end{cases}$$



$$\text{Sabemos: } \Rightarrow \begin{vmatrix} \alpha - E & \sqrt{2}\beta \\ \sqrt{2}\beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow E = \alpha \pm \sqrt{2}\beta$$

$$\Rightarrow E = \alpha + \sqrt{2}\beta \Rightarrow [\alpha - (\alpha + \sqrt{2}\beta)]c_1 + \sqrt{2}\beta c_2 = 0 \Rightarrow c_2 = c_1$$

$$\Rightarrow E = \alpha - \sqrt{2}\beta \Rightarrow [\alpha - (\alpha - \sqrt{2}\beta)]c_1 + \sqrt{2}\beta c_2 = 0 \Rightarrow c_2 = -c_1$$

$$c_2 = c_1 \Rightarrow \psi_{B_1}^{(1)} = c_1 (\phi_{B_1}^{(1)} + \phi_{B_1}^{(2)}) \Rightarrow c_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \Rightarrow \psi_{B_1}^{(1)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 + \phi_3) + \phi_2 \right] \Rightarrow \psi_{B_1}^{(1)} = \frac{1}{2} [\phi_1 + \sqrt{2}\phi_2 + \phi_3]$$

$$c_2 = -c_1 \Rightarrow \psi_{B_1}^{(2)} = c_1 (\phi_{B_1}^{(1)} - \phi_{B_1}^{(2)}) \Rightarrow c_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \Rightarrow \psi_{B_1}^{(2)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 + \phi_3) - \phi_2 \right] \Rightarrow \psi_{B_1}^{(2)} = \frac{1}{2} [\phi_1 - \sqrt{2}\phi_2 + \phi_3]$$



Fatoração da Equação Secular



Orbitais moleculares simetrizados e energias orbitais (Hückel) das ligações π do radical alilo: $[\text{H}_2\text{CCHCH}_2]^-$:

$$\psi_{A_2} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_1 + \phi_3]$$

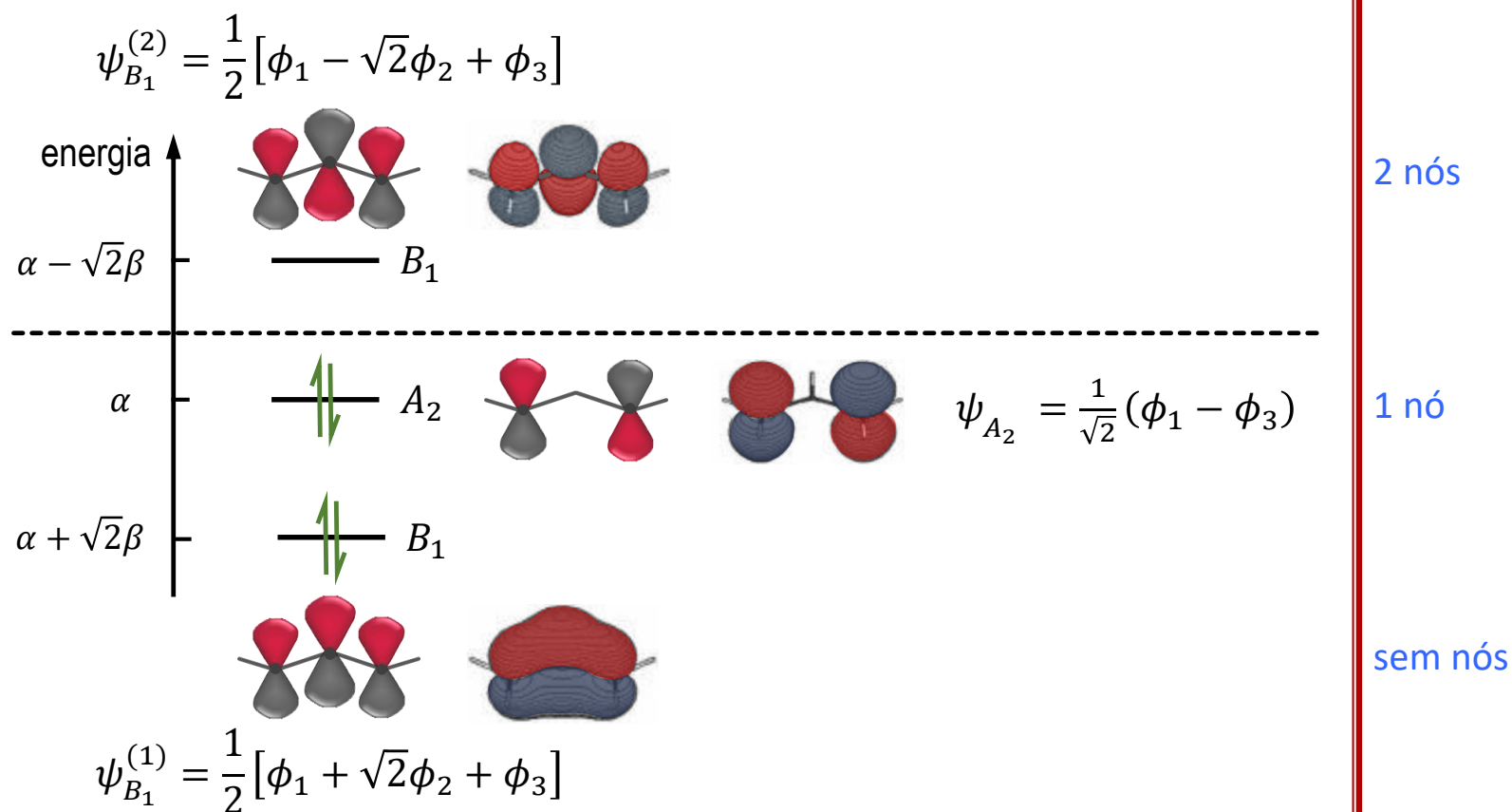
$$\psi_{B_1}^{(1)} = \frac{1}{2} [\phi_1 + \sqrt{2}\phi_2 + \phi_3]$$

$$\psi_{B_1}^{(2)} = \frac{1}{2} [\phi_1 - \sqrt{2}\phi_2 + \phi_3]$$

$$E_{A_2} = \alpha$$

$$E_{B_1}^{(1)} = \alpha + \sqrt{2}\beta$$

$$E_{B_1}^{(2)} = \alpha - \sqrt{2}\beta$$





Desdobramento de níveis atômicos: campo cristalino



Campo nulo: átomo livre $\Rightarrow$ grupo da esfera $\Rightarrow$ infinitas classes e, portanto infinitas representações irredutíveis

Representações: determinadas usando as funções harmônicas esféricas como funções de base: $Y_\ell^m(\theta, \varphi) \propto P_\ell^m(\theta)e^{im\varphi}$

Propriedade das harmônicas esféricas: se mudarmos o eixo polar, podemos expressar a função $Y_\ell^m(\theta', \varphi')$ resultante em termos de uma combinação linear de todas as $Y_\ell^{m'}(\theta, \varphi)$ para ℓ fixo, e assim podemos escrever

$$P_R Y_\ell^m(\theta, \varphi) = \sum_{m'} Y_\ell^{m'}(\theta, \varphi) \Gamma_{m'm}^{(\ell)}(R) \Rightarrow 2\ell + 1 \text{ funções } Y_\ell^m \text{ formam uma base para a representação do grupo completo das rotações}$$

Caracteres: Se rodamos os contornos da função de um ângulo α em torno do eixo z (ou de $-\alpha$ nas coordenadas), o efeito sobre as harmônicas esféricas é

$$P_\alpha Y_\ell^m(\theta, \varphi) = Y_\ell^m(\theta, \varphi - \alpha) = e^{-im\alpha} Y_\ell^m(\theta, \varphi), \quad m = -\ell, \dots, \ell$$

e a representação de tal rotação é a matriz diagonal

$$\Gamma^{(\ell)}(\alpha) = \begin{bmatrix} e^{-i\ell\alpha} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & e^{-i(\ell-1)\alpha} & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & e^{i\ell\alpha} \end{bmatrix}$$



Desdobramento de níveis atômicos: campo cristalino



$$\Gamma^{(\ell)}(\alpha) = \begin{bmatrix} e^{-i\ell\alpha} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & e^{-i(\ell-1)\alpha} & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & e^{i\ell\alpha} \end{bmatrix} \xrightarrow{\text{caracter}} \chi^{(\ell)}(\alpha) = \text{Tr } \Gamma^{(\ell)}(\alpha) = e^{-i\ell\alpha} + \dots + e^{i\ell\alpha} \Rightarrow$$

esta soma pode ser realizada explicitamente, fatorando-se uma série geométrica

$$\chi^{(\ell)}(\alpha) = e^{-i\ell\alpha} \sum_{k=0}^{2\ell} (e^{i\alpha})^k = e^{-i\ell\alpha} \left[\frac{e^{i(2\ell+1)\alpha} - 1}{e^{i\alpha} - 1} \right] = \frac{e^{i(\ell+\frac{1}{2})\alpha} - e^{-i(\ell+\frac{1}{2})\alpha}}{e^{i\alpha/2} - e^{-i\alpha/2}} = \frac{\text{sen}\left(\ell + \frac{1}{2}\right)\alpha}{\text{sen}(\alpha/2)}$$

$$\chi^{(\ell)}(\alpha) = \frac{\text{sen}\left(\ell + \frac{1}{2}\right)\alpha}{\text{sen}(\alpha/2)} \Rightarrow \text{caracter de uma rotação das harmônicas esféricas de um ângulo } \alpha \text{ ao redor do eixo } z$$

Todas as rotações de ângulo α pertencem à mesma classe, qualquer que seja o eixo de rotação. Dessa forma, quando um átomo estiver sujeito a um campo não esférico, deve-se observar quais as rotações que mantêm esse sistema invariante. Deve-se escrever todos os caracteres das representações das operações dos grupos pontuais em função das rotações que deixam esse sistema invariante. Caso haja inversão, o caráter $\chi^{(\ell)}(\alpha)$ deve ser escrito como $(-1)^\ell \chi^{(\ell)}(\alpha)$.



Desdobramento de níveis atômicos: campo cristalino



$$\chi^{(\ell)}(\alpha) = \frac{\text{sen}\left(\ell + \frac{1}{2}\right)\alpha}{\text{sen}(\alpha/2)} \Rightarrow \text{caracter de uma rotação das harmônicas esféricas de um ângulo } \alpha \text{ ao redor do eixo } z$$

Orbital atômico com momento orbital ℓ :

$$\chi^{(\ell)}(0) = \frac{\ell + \frac{1}{2}}{1/2} = 2\ell + 1 \Rightarrow \chi^{(\ell)}(E) = 2\ell + 1$$

$$\chi^{(\ell)}(C_2) = \chi^{(\ell)}(\pi) = \frac{\text{sen}\left(\ell + \frac{1}{2}\right)\pi}{\text{sen}(\pi/2)} = \text{sen}\left(\ell + \frac{1}{2}\right)\pi = (-1)^\ell$$

$$\chi^{(\ell)}(C_3) = \chi^{(\ell)}\left(\frac{2\pi}{3}\right) = \frac{\text{sen}\left(\ell + \frac{1}{2}\right)\frac{2\pi}{3}}{\text{sen}(\pi/3)} = \begin{cases} 1 & \ell = 0, 3, \dots \\ 0 & \ell = 1, 4, \dots \\ -1 & \ell = 2, 5, \dots \end{cases}$$

$$\chi^{(\ell)}(C_4) = \chi^{(\ell)}\left(\frac{\pi}{2}\right) = \frac{\text{sen}\left(\ell + \frac{1}{2}\right)\frac{\pi}{2}}{\text{sen}(\pi/4)} = \begin{cases} 1 & \ell = 0, 1, 4, 5, \dots \\ -1 & \ell = 2, 3, 6, 7, \dots \end{cases}$$

$$\chi^{(\ell)}(i) = (-1)^\ell \chi^{(\ell)}(E) = (-1)^\ell (2\ell + 1)$$

$$\chi^{(\ell)}(S_n) = (-1)^\ell \frac{\text{sen}\left(\ell + \frac{1}{2}\right)\alpha}{\text{sen}(\alpha/2)}$$

$$\chi^{(\ell)}(\sigma) = (-1)^\ell \chi^{(\ell)}(C_2)$$



Funções de base simetrizadas para as harmônicas esféricas



Harmônicos esféricos com $\ell = 2$

$$\left. \begin{aligned} \bullet Y_2^{-1}(\theta, \varphi) &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} e^{-i\varphi} \sin\theta \cos\theta \\ \bullet Y_2^{-2}(\theta, \varphi) &= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} e^{-2i\varphi} \sin^2\theta \\ \bullet Y_2^0(\theta, \varphi) &= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}} (3\cos^2\theta - 1) \\ \bullet Y_2^1(\theta, \varphi) &= \frac{-1}{2} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} e^{i\varphi} \sin\theta \cos\theta \\ \bullet Y_2^2(\theta, \varphi) &= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} e^{2i\varphi} \sin^2\theta \end{aligned} \right\}$$

Parte real para $\ell = 2$

$$\left\{ \begin{aligned} d_{yz} &= i \sqrt{\frac{1}{2}} (Y_2^{-1} + Y_2^1) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{\pi}} \frac{yz}{r^2} \\ d_{xz} &= \sqrt{\frac{1}{2}} (Y_2^{-1} - Y_2^1) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{\pi}} \frac{zx}{r^2} \\ d_{z^2} &= Y_2^0 = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}} \frac{-x^2 - y^2 + 2z^2}{r^2} \\ d_{xy} &= i \sqrt{\frac{1}{2}} (Y_2^{-2} - Y_2^2) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{\pi}} \frac{xy}{r^2} \\ d_{x^2-y^2} &= \sqrt{\frac{1}{2}} (Y_2^{-2} + Y_2^2) = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{\pi}} \frac{(x^2 - y^2)}{r^2} \end{aligned} \right.$$

As funções de base para $\ell = 2$, onde $m = -2, -1, 0, 1, 2$, podem ser expressas em termos dos harmônicos esféricos $Y_2^{\pm m}(\theta, \varphi)$ e também por $d_{xy} = \frac{xy}{r^2}$, $d_{zx} = \frac{xz}{r^2}$, $d_{yz} = \frac{yz}{r^2}$, $d_{x^2-y^2} = \frac{(x^2-y^2)}{r^2}$, $d_{z^2} = \frac{(3z^2-r^2)}{r^2}$.



Funções de onda s, p, d



- $\psi_s = \phi_s(r) \Rightarrow$ invariante sob todas as operações do grupo: 1 função
- $\psi_p = x\phi_p(r); y\phi_p(r); z\phi_p(r) \Rightarrow$ 3 funções
- $\psi_d = xy\phi_d(r); yz\phi_d(r); xz\phi_d(r); (x^2 - y^2)\phi_d(r); (3z^2 - r^2)\phi_d(r) \Rightarrow$ 5 funções