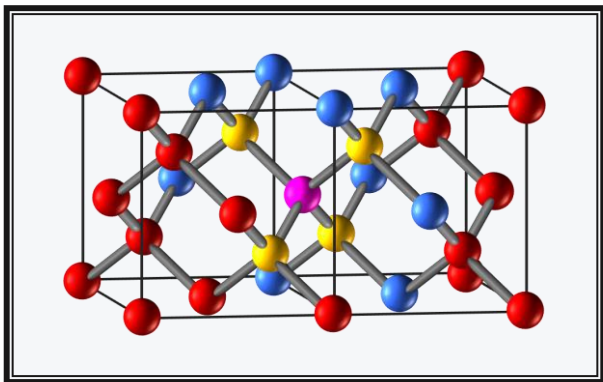




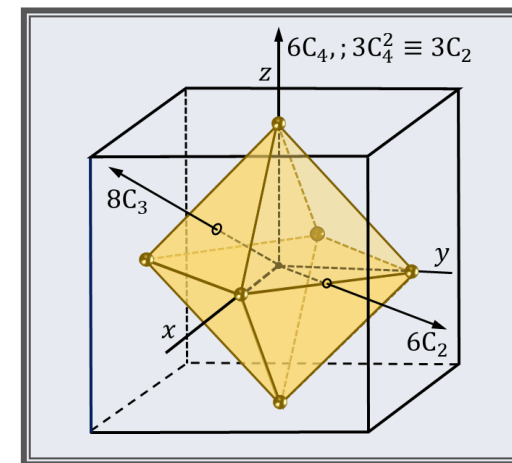
Teoria de grupos aplicada a moléculas e sólidos - PGF5261

Grupos e tensores aplicados à ciência dos materiais - 4300409



Lucy V. C. Assafí

Instituto de Física
Universidade de São Paulo



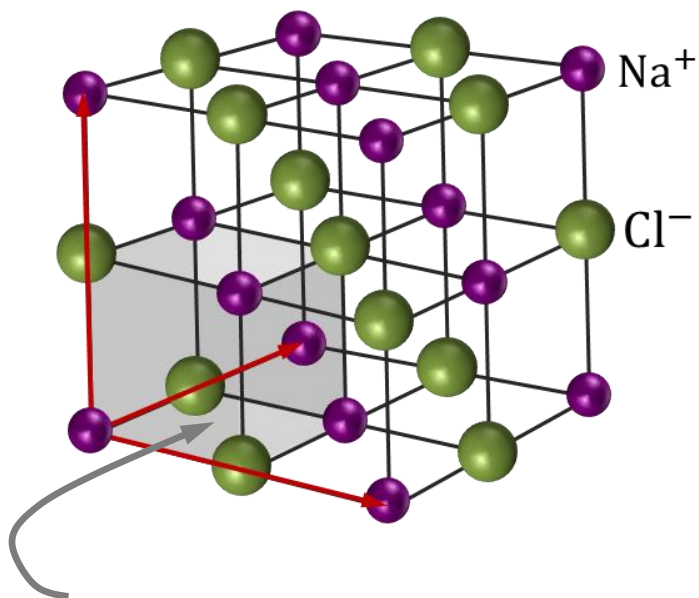


Desdobramento de níveis atômicos: campo cristalino

(sem spin)

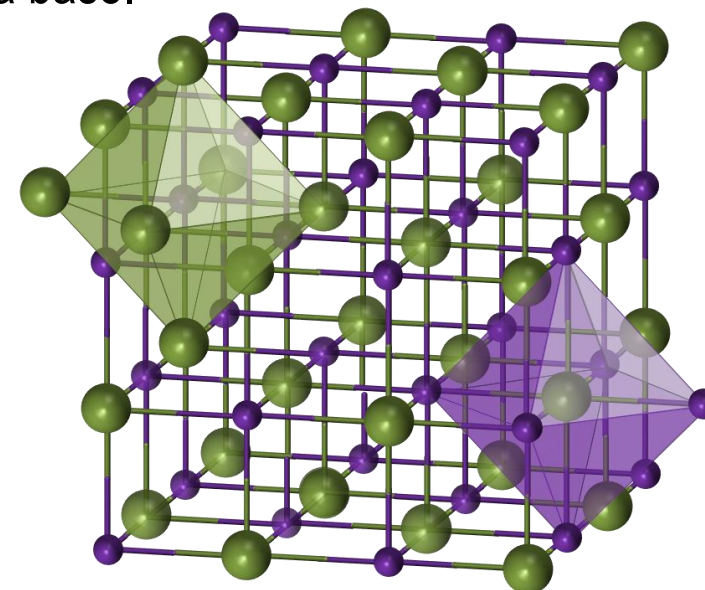


Estrutura Cristalina do Cloreto de Sódio (NaCl)



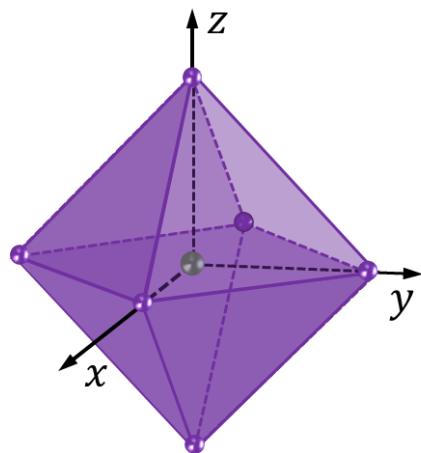
A rede de Bravais do cloreto de sódio não é **CS**, pois $\text{Cl}^- \neq \text{Na}^+$. Cada íon de Na^+ tem como primeiros vizinhos, na rede, 6 íons de Cl^- , posicionados nos vértices de um octaedro regular, enquanto que cada íon de Cl^- tem como primeiros vizinhos, na rede, 6 íons de Na^+ .

Esta estrutura pode ser imaginada como duas redes **CFC**, de parâmetro de rede a , deslocadas de metade da diagonal do cubo, cada uma delas com átomos de uma espécie em seus pontos de rede. A célula convencional **CS** possui 8 átomos na base.





Desdobramento de níveis atômicos: campo cristalino

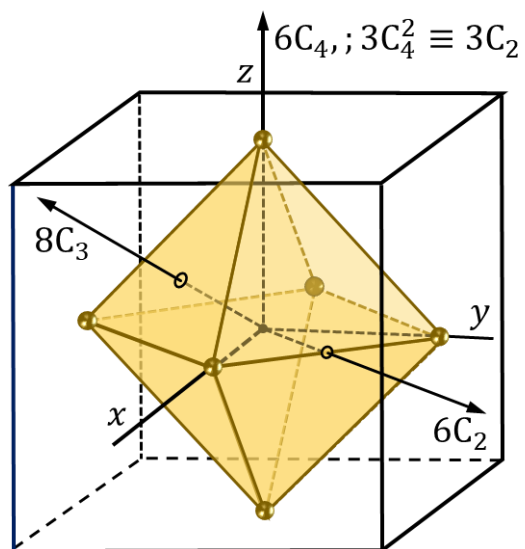


aglomerado de NaCl

$$\text{Cl}^- \Rightarrow (0,0,0)$$

$$\text{Na}^+ \Rightarrow (a/2)(1,0,0); (a/2)(0,1,0); (a/2)(0,0,1);$$

$$(a/2)(-1,0,0); (a/2)(0,-1,0); (a/2)(0,0,-1)$$



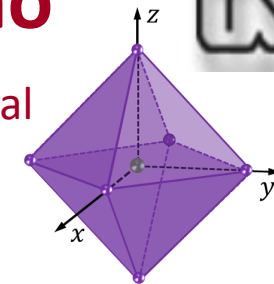
O_h	E	$6 C_4$	$3 C_4^2$	$8 C_3$	$6 C_2$	i	$6 S_4$	$3 \sigma_h$	$8 S_6$	$6 \sigma_d$
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
A_{2g}	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1
E_g	2	0	2	-1	0	2	0	2	-1	0
T_{1g}	3	1	-1	0	-1	3	1	-1	0	-1
T_{2g}	3	-1	-1	0	1	3	-1	-1	0	1
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1
A_{2u}	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1
E_u	2	0	2	-1	0	-2	0	-2	1	0
T_{1u}	3	1	-1	0	-1	-3	-1	1	0	1
T_{2u}	3	-1	-1	0	1	-3	1	1	0	-1



Desdobramento de níveis atômicos: campo cristalino



Orbitais do Cl^- central



aglomerado de NaCl

O_h	E	$6 C_4$	$3 C_4^2$	$8 C_3$	$6 C_2$	i	$6 S_4$	$3 \sigma_h$	$8 S_6$	$6 \sigma_d$
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
A_{2g}	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1
E_g	2	0	2	-1	0	2	0	2	-1	0
T_{1g}	3	1	-1	0	-1	3	1	-1	0	-1
T_{2g}	3	-1	-1	0	1	3	-1	-1	0	1
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1
A_{2u}	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1
E_u	2	0	2	-1	0	-2	0	-2	1	0
T_{1u}	3	1	-1	0	-1	-3	-1	1	0	1
T_{2u}	3	-1	-1	0	1	-3	1	1	0	-1
Γ^p	3	1	-1	0	-1	-3	-1	1	0	1

$\Rightarrow s$

se transforma de acordo com a representação irreduzível A_{1g}

$$\Gamma^s = A_{1g}$$

$\Rightarrow p$

$$\Gamma^p = T_{1u}$$

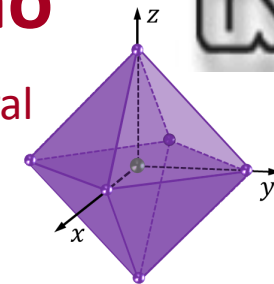
se transforma de acordo com a representação irreduzível T_{1u}



Desdobramento de níveis atômicos: campo cristalino



Orbitais do Cl^- central



aglomerado de NaCl

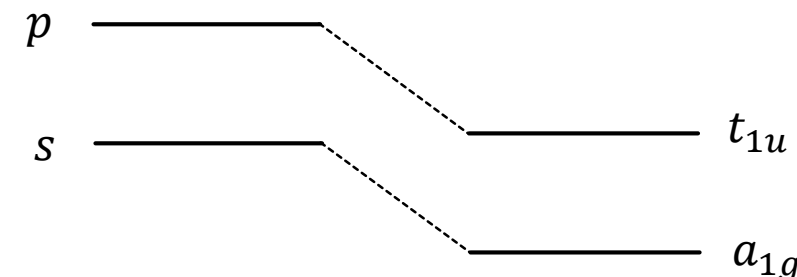
O_h	E	$6 C_4$	$3 C_4^2$	$8 C_3$	$6 C_2$	i	$6 S_4$	$3 \sigma_h$	$8 S_6$	$6 \sigma_d$
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
A_{2g}	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1
E_g	2	0	2	-1	0	2	0	2	-1	0
T_{1g}	3	1	-1	0	-1	3	1	-1	0	-1
T_{2g}	3	-1	-1	0	1	3	-1	-1	0	1
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1
A_{2u}	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1
E_u	2	0	2	-1	0	-2	0	-2	1	0
T_{1u}	3	1	-1	0	-1	-3	-1	1	0	1
T_{2u}	3	-1	-1	0	1	-3	1	1	0	-1
Γ^p	3	1	-1	0	-1	-3	-1	1	0	1

$\Rightarrow s$

$\Rightarrow p$

$$\Gamma^s = A_{1g}$$

$$\Gamma^p = T_{1u}$$

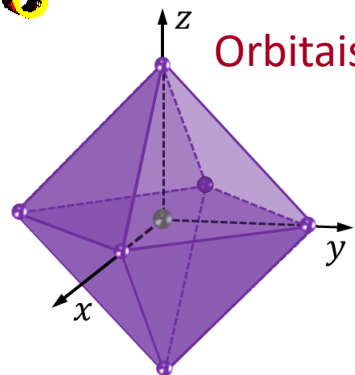


O campo cristalino de simetria O_h não quebra a degenerescência dos orbitais s e p do átomo central

Letras minúsculas para rotular níveis de energia de partícula única



Desdobramento de níveis atômicos: campo cristalino



Orbitais do Cl^- central

aglomerado de NaCl

$$\text{orbital } d \Rightarrow \ell = 2 \Rightarrow \chi^{(\ell=1)}(\alpha) = \frac{\text{sen}(5\alpha/2)}{\text{sen}(\alpha/2)}$$

$$\begin{aligned} \chi^{(\ell=2)}(E) &= 5 & \chi^{(\ell=2)}(C_4) &= -1 & \chi^{(\ell=2)}(C_4^2) &= 1 & \chi^{(\ell=2)}(C_3) &= -1 & \chi^{(\ell=2)}(C_2) &= 1 \\ \chi^{(\ell=2)}(i) &= 5 & \chi^{(\ell=2)}(S_4) &= -1 & \chi^{(\ell=2)}(\sigma_h) &= 1 & \chi^{(\ell=2)}(S_6) &= -1 & \chi^{(\ell=1)}(\sigma_d) &= 1 \end{aligned}$$

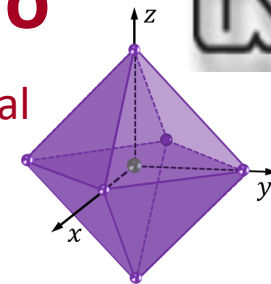
O_h	E	$6 C_4$	$3 C_4^2$	$8 C_3$	$6 C_2$	i	$6 S_4$	$3 \sigma_h$	$8 S_6$	$6 \sigma_d$
Γ^d	5	-1	1	-1	1	5	-1	1	-1	1



Desdobramento de níveis atômicos: campo cristalino



Orbitais do Cl^- central



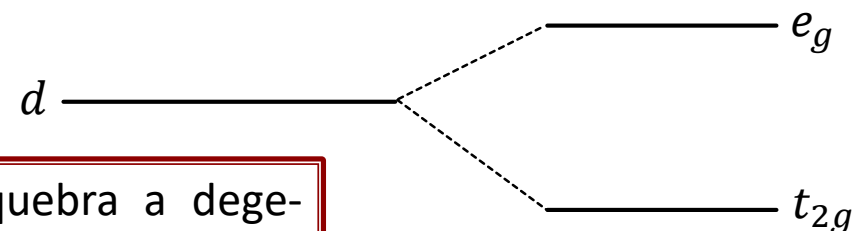
aglomerado de NaCl

O_h	E	$6 C_4$	$3 C_4^2$	$8 C_3$	$6 C_2$	i	$6 S_4$	$3 \sigma_h$	$8 S_6$	$6 \sigma_d$
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
A_{2g}	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1
E_g	2	0	2	-1	0	2	0	2	-1	0
T_{1g}	3	1	-1	0	-1	3	1	-1	0	-1
T_{2g}	3	-1	-1	0	1	3	-1	-1	0	1
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1
A_{2u}	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1
E_u	2	0	2	-1	0	-2	0	-2	1	0
T_{1u}	3	1	-1	0	-1	-3	-1	1	0	1
T_{2u}	3	-1	-1	0	1	-3	1	1	0	-1
Γ^d	5	-1	1	-1	1	5	-1	1	-1	1

$$\Gamma^d = T_{2g} \oplus E_g$$

$\Rightarrow d$

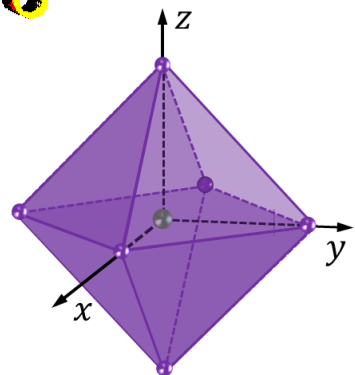
se transforma de acordo com as representações irredutíveis E_g e T_{2g}



O campo cristalino de simetria O_h quebra a degenerescência 5 do orbital d do átomo central em dois orbitais, um bi-degenerado e_g e um tridegenerado t_{2g}



Desdobramento de níveis atômicos: campo cristalino

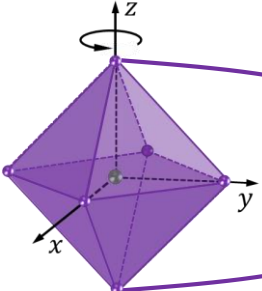


aglomerado de NaCl

Orbitais s e p dos 6 átomos de Na^+ primeiros vizinhos do $\text{Cl}^- \Rightarrow$ segundo quais representações irreduzíveis do grupo O_h eles se transformam?

$$\chi_{\text{camada}}^{(\ell)}(R) = \chi^{(\ell)}(R) \times \text{número de átomos que não mudam de posição sob a operação } R$$

orbitais $s \Rightarrow \ell = 0 \Rightarrow \chi^{(\ell=0)}(\alpha) = \frac{\sin(\alpha/2)}{\sin(\alpha/2)} = 1 \quad \forall \alpha \Rightarrow \chi_{\text{camada}}^{(\ell=0)}(E) = (1)6 = 6$

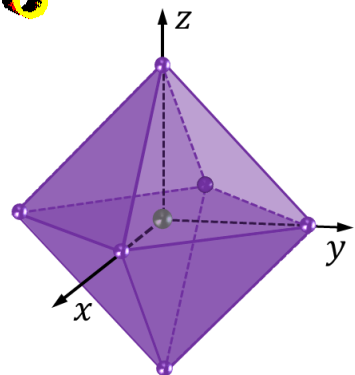
$\chi_{\text{camada}}^{(\ell=0)}(C_4) = ? \rightarrow$  $\rightarrow$ não mudam de posição $\rightarrow \chi_{\text{camada}}^{(\ell=0)}(C_4) = (1)(2) = 2$

$$\begin{array}{lllll} \chi^{(\ell=0)}(E) = 6 & \chi^{(\ell=0)}(C_4) = 2 & \chi^{(\ell=0)}(C_4^2) = 2 & \chi^{(\ell=0)}(C_3) = 0 & \chi^{(\ell=0)}(C_2) = 0 \\ \chi^{(\ell=0)}(i) = 0 & \chi^{(\ell=0)}(S_4) = 0 & \chi^{(\ell=0)}(\sigma_h) = 4 & \chi^{(\ell=0)}(S_6) = 0 & \chi^{(\ell=0)}(\sigma_d) = 2 \end{array}$$

O_h	E	$6 C_4$	$3 C_4^2$	$8 C_3$	$6 C_2$	i	$6 S_4$	$3 \sigma_h$	$8 S_6$	$6 \sigma_d$
$\Gamma_{\text{camada}}^{(\ell=0)}$	6	2	2	0	0	0	0	4	0	2



Desdobramento de níveis atômicos: campo cristalino



aglomerado de NaCl

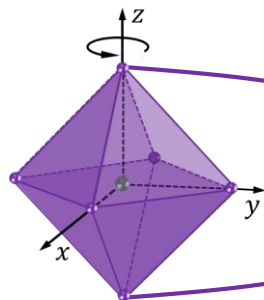
Orbitais s e p dos 6 átomos de Na^+ primeiros vizinhos do $\text{Cl}^- \Rightarrow$ segundo quais representações irreduzíveis do grupo O_h eles se transformam?

$$\chi_{\text{camada}}^{(\ell)}(R) = \chi^{(\ell)}(R) \times \text{número de átomos que não mudam de posição sob a operação } R$$

$$\chi_{\text{camada}}^{(\ell=1)}(E) = (3)(6) = 18$$

$$\text{orbital } p \Rightarrow \ell = 1 \Rightarrow \chi^{(\ell=1)}(\alpha) = \frac{\sin(3\alpha/2)}{\sin(\alpha/2)}$$

$$\chi_{\text{camada}}^{(\ell=1)}(C_4) = ?$$



não mudam de posição

$$\chi_{\text{camada}}^{(\ell=1)}(C_4) = (1)(2) = 2$$

$$\chi^{(\ell=1)}(E) = 18$$

$$\chi^{(\ell=1)}(C_4) = 2$$

$$\chi^{(\ell=1)}(C_4^2) = -2$$

$$\chi^{(\ell=1)}(C_3) = 0$$

$$\chi^{(\ell=1)}(C_2) = 0$$

$$\chi^{(\ell=1)}(i) = 0$$

$$\chi^{(\ell=1)}(S_4) = 0$$

$$\chi^{(\ell=1)}(\sigma_h) = 4$$

$$\chi^{(\ell=1)}(S_6) = 0$$

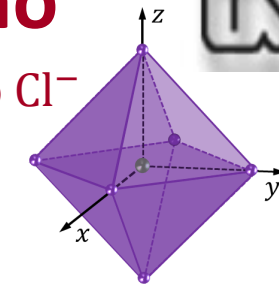
$$\chi^{(\ell=1)}(\sigma_d) = 2$$

O_h	E	$6 C_4$	$3 C_4^2$	$8 C_3$	$6 C_2$	i	$6 S_4$	$3 \sigma_h$	$8 S_6$	$6 \sigma_d$
$\Gamma_{\text{camada}}^{(\ell=1)}$	18	2	-2	0	0	0	0	4	0	2



Desdobramento de níveis atômicos: campo cristalino

Orbitais dos átomos de Na^+ primeiros vizinhos do Cl^-



aglomerado de NaCl



O_h	E	$6 C_4$	$3 C_4^2$	$8 C_3$	$6 C_2$	i	$6 S_4$	$3 \sigma_h$	$8 S_6$	$6 \sigma_d$
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
A_{2g}	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1
E_g	2	0	2	-1	0	2	0	2	-1	0
T_{1g}	3	1	-1	0	-1	3	1	-1	0	-1
T_{2g}	3	-1	-1	0	1	3	-1	-1	0	1
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1
A_{2u}	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1
E_u	2	0	2	-1	0	-2	0	-2	1	0
T_{1u}	3	1	-1	0	-1	-3	-1	1	0	1
T_{2u}	3	-1	-1	0	1	-3	1	1	0	-1
$\chi_{\text{camada}}^{(\ell=0)}$	6	2	2	0	0	0	0	4	0	2
$\chi_{\text{camada}}^{(\ell=1)}$	18	2	-2	0	0	0	0	4	0	2

$$\Gamma_{\text{camada}}^{(\ell=0)} = A_{1g} \oplus E_g \oplus T_{1u}$$

$\Rightarrow$ orbitais s na camada



se transformam de acordo com as representações irredutíveis A_{1g} , E_g e T_{1u}

orbitais s dos 6 átomos de Na^+ na camada

t_{1u}

e_g

a_{1g}

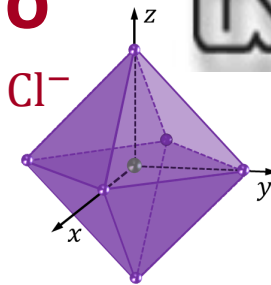
podem acomodar os 12 elétrons s dos átomos de Na^+

Lucy V. C. Assali



Desdobramento de níveis atômicos: campo cristalino

Orbitais dos átomos de Na^+ primeiros vizinhos do Cl^-



aglomerado de NaCl



podem acomodar os 36 elétrons p dos átomos de Na^+

$$\Gamma_{\text{camada}}^{(\ell=1)} = A_{1g} \oplus E_g \oplus T_{1g} \oplus T_{2g} \oplus 2T_{1u} \oplus T_{2u}$$

$\Rightarrow$ orbitais p na camada

se transformam de acordo com as representações irreduzíveis $A_{1g}, E_g, T_{1g}, T_{2g}, T_{1u}$ e T_{2u}

O_h	E	$6 C_4$	$3 C_4^2$	$8 C_3$	$6 C_2$	i	$6 S_4$	$3 \sigma_h$	$8 S_6$	$6 \sigma_d$
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
A_{2g}	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1
E_g	2	0	2	-1	0	2	0	2	-1	0
T_{1g}	3	1	-1	0	-1	3	1	-1	0	-1
T_{2g}	3	-1	-1	0	1	3	-1	-1	0	1
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1
A_{2u}	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1
E_u	2	0	2	-1	0	-2	0	-2	1	0
T_{1u}	3	1	-1	0	-1	-3	-1	1	0	1
T_{2u}	3	-1	-1	0	1	-3	1	1	0	-1

$\times 2$

$\chi_{\text{camada}}^{(\ell=0)}$	6	2	2	0	0	0	0	4	0	2
$\chi_{\text{camada}}^{(\ell=1)}$	18	2	-2	0	0	0	0	4	0	2

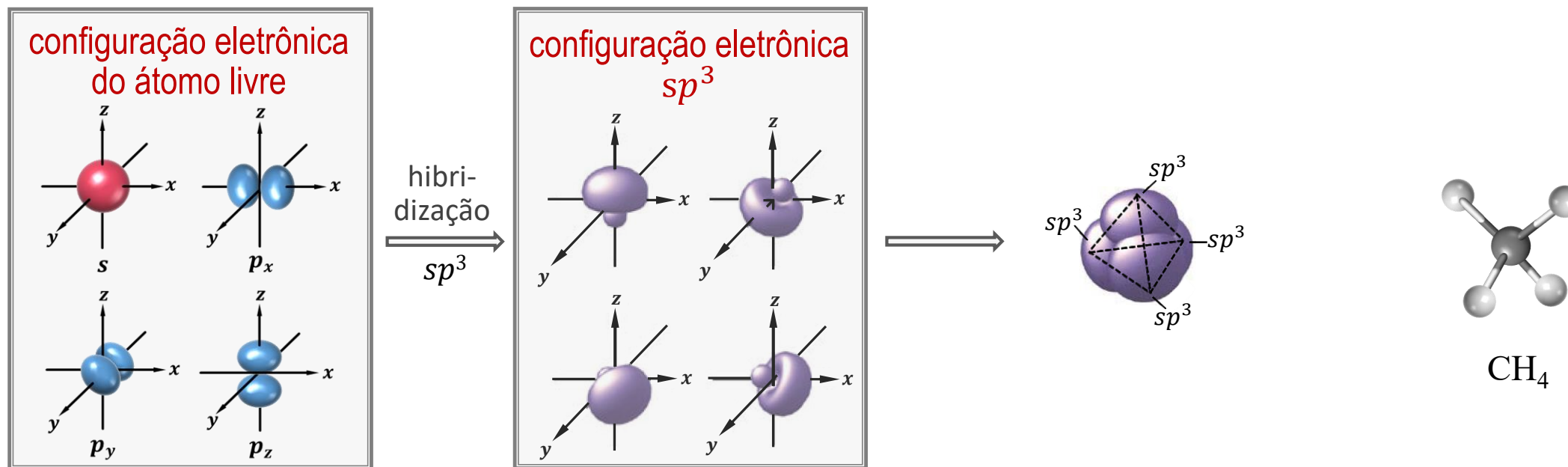


Desdobramento de níveis atômicos: campo cristalino

Simetria das ligações:

Ligações covalentes: os elétrons localizam-se entre os átomos $\Rightarrow$ com que representações irredutíveis do grupo da molécula (ou do cristal) os orbitais se transformam?

Exemplo: hibridizações $sp^3 \Rightarrow \begin{cases} \text{moléculas } \text{CH}_4 \text{ e } \text{SiH}_4 \\ \text{cristais: silício, diamante e germânio} \end{cases}$



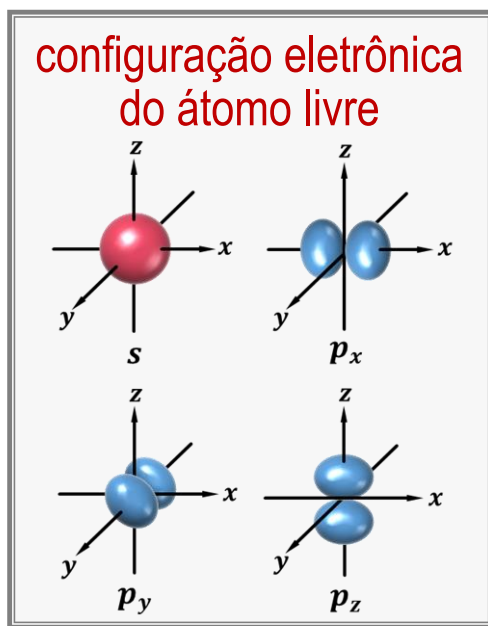


Desdobramento de níveis atômicos: campo cristalino

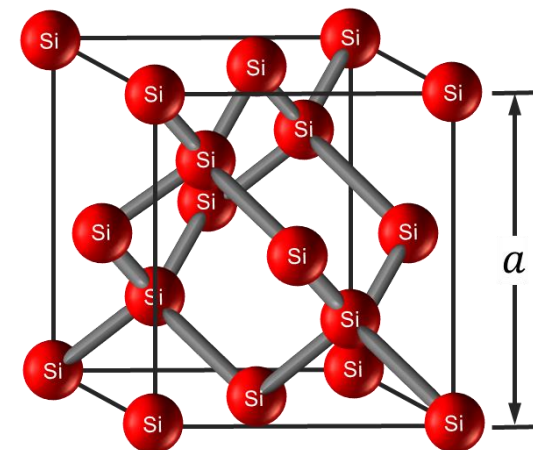
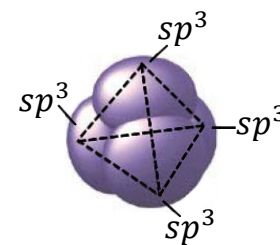
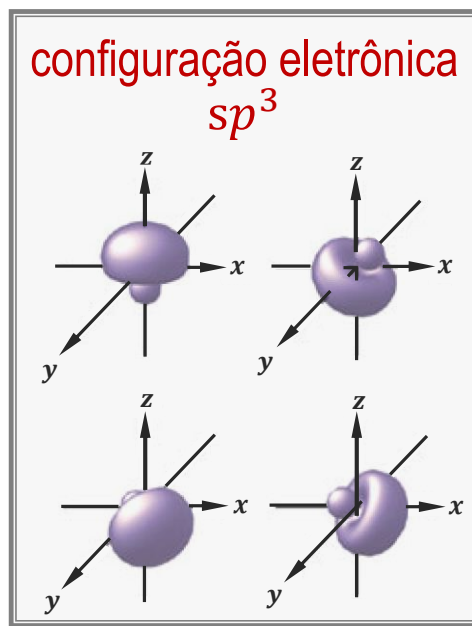
Simetria das ligações:

Ligações covalentes: os elétrons localizam-se entre os átomos $\Rightarrow$ com que representações irredutíveis do grupo da molécula (ou do cristal) os orbitais se transformam?

Exemplo: hibridizações $sp^3 \Rightarrow \begin{cases} \text{moléculas } \text{CH}_4 \text{ e } \text{SiH}_4 \\ \text{cristais: silício, diamante e germânio} \end{cases}$



hibridização
 sp^3



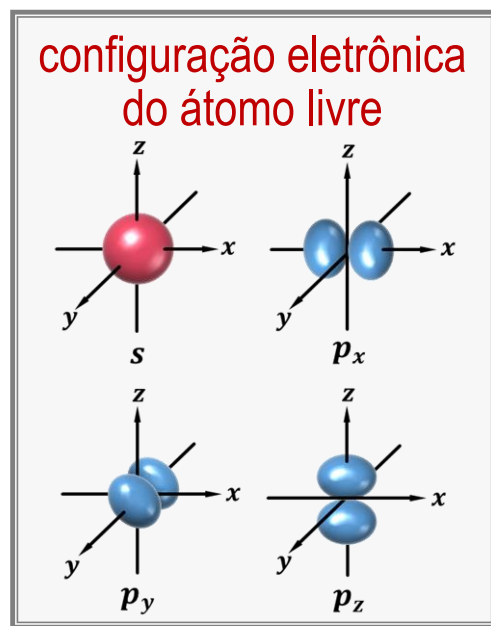


Desdobramento de níveis atômicos: campo cristalino

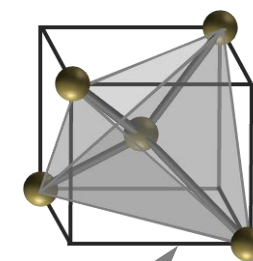
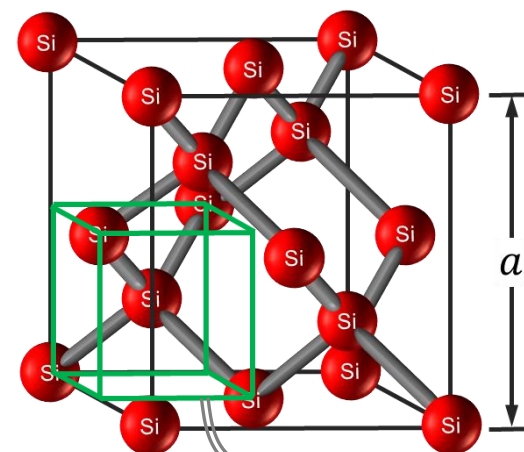
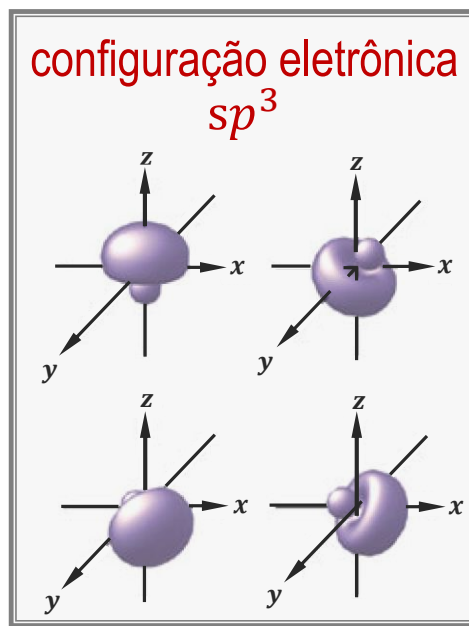
Simetria das ligações:

Ligações covalentes: os elétrons localizam-se entre os átomos $\Rightarrow$ com que representações irredutíveis do grupo da molécula (ou do cristal) os orbitais se transformam?

Exemplo: hibridizações $sp^3 \Rightarrow \begin{cases} \text{moléculas } \text{CH}_4 \text{ e } \text{SiH}_4 \\ \text{cristais: silício, diamante e germânio} \end{cases}$



hibridização
 sp^3



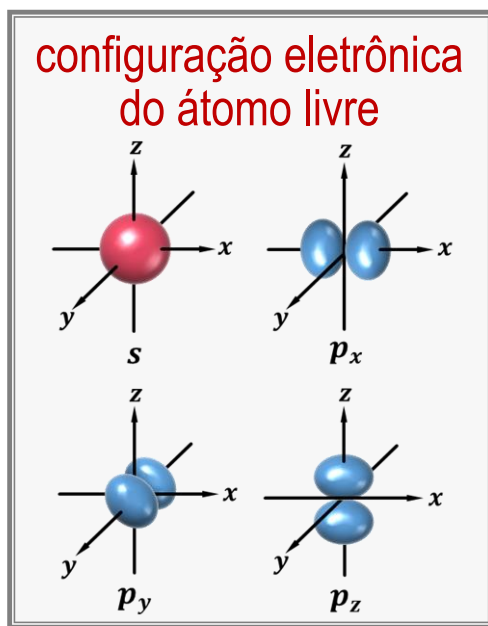
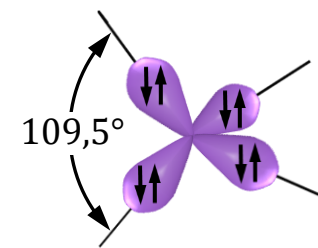


Desdobramento de níveis atômicos: campo cristalino

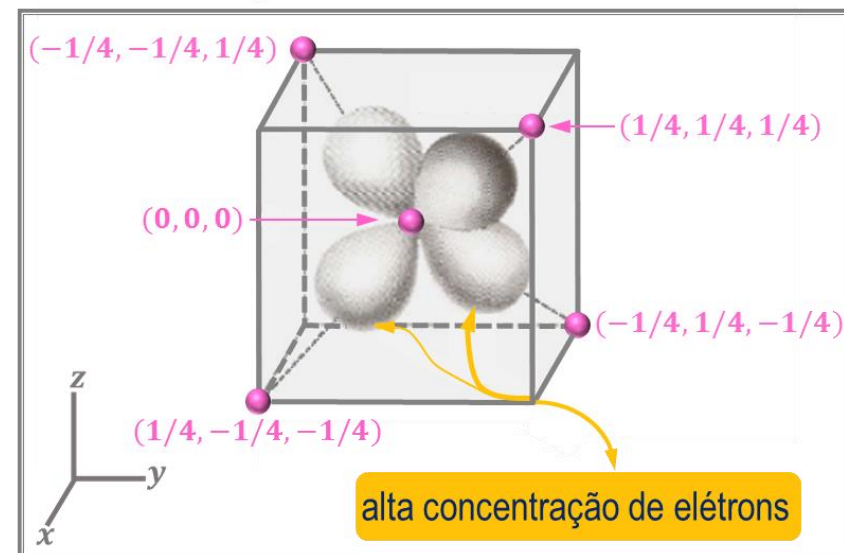
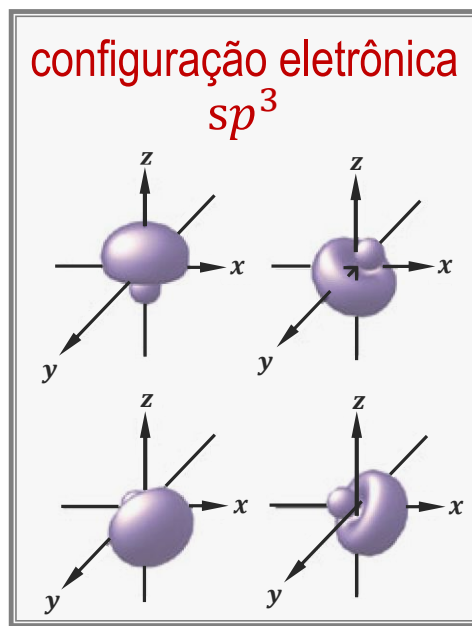
Simetria das ligações:

Ligações covalentes: os elétrons localizam-se entre os átomos $\Rightarrow$ com que representações irredutíveis do grupo da molécula (ou do cristal) os orbitais se transformam?

Exemplo: hibridizações $sp^3 \Rightarrow \begin{cases} \text{moléculas } \text{CH}_4 \text{ e } \text{SiH}_4 \\ \text{cristais: silício, diamante e germânio} \end{cases}$



hibridização
 $\Rightarrow$
 sp^3

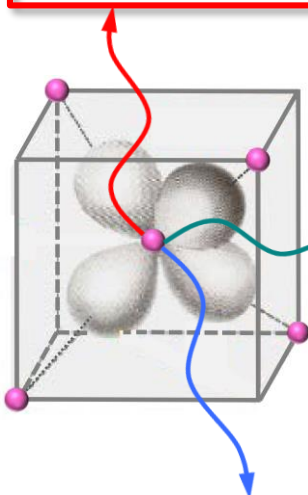




Desdobramento de níveis atômicos: campo cristalino

Orbitais s, p e d do átomo central

orbital $s \Rightarrow \ell = 0 \Rightarrow \chi^{(\ell=0)}(\alpha) = \frac{\text{sen}(\alpha/2)}{\text{sen}(\alpha/2)} = 1 \quad \forall \alpha \Rightarrow$ se transforma de acordo com a representação irredutível A_1



orbital $p \Rightarrow \ell = 1 \Rightarrow \chi^{(\ell=1)}(\alpha) = \frac{\text{sen}(3\alpha/2)}{\text{sen}(\alpha/2)}$

$\chi^{(\ell=1)}(E) = 3 \quad \chi^{(\ell=1)}(C_3) = 0 \quad \chi^{(\ell=1)}(C_2) = -1 \quad \chi^{(\ell=1)}(S_4) = -1 \quad \chi^{(\ell=1)}(\sigma_d) = 1$

orbital $d \Rightarrow \ell = 2 \Rightarrow \chi^{(\ell=2)}(\alpha) = \frac{\text{sen}(5\alpha/2)}{\text{sen}(\alpha/2)}$

$\chi^{(\ell=2)}(E) = 5 \quad \chi^{(\ell=2)}(C_3) = -1$

$\chi^{(\ell=2)}(C_2) = 1 \quad \chi^{(\ell=2)}(S_4) = -1$

$\chi^{(\ell=1)}(\sigma_d) = 1$

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	
A_1	1	1	1	1	1	
A_2	1	1	1	-1	-1	
E	2	-1	2	0	0	
T_1	3	0	-1	1	-1	
T_2	3	0	-1	-1	1	
Γ^s	1	1	1	1	1	$\Rightarrow A_1$
Γ^p	3	0	-1	-1	1	$\Rightarrow T_2$
Γ^d	5	-1	1	-1	1	$\Rightarrow E \oplus T_2$

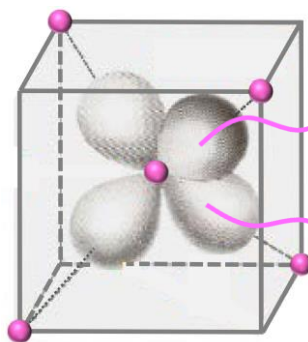
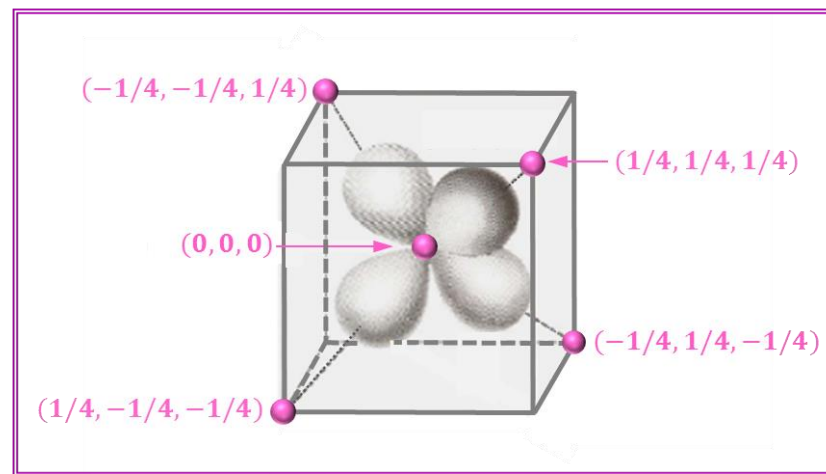


Desdobramento de níveis atômicos: campo cristalino

Simetria das ligações: sp^3

$\ell = 0 \Rightarrow$ função $s(\mathbf{r})$

$\ell = 1 \Rightarrow$ funções $p_x(\mathbf{r}), p_y(\mathbf{r}), p_z(\mathbf{r})$

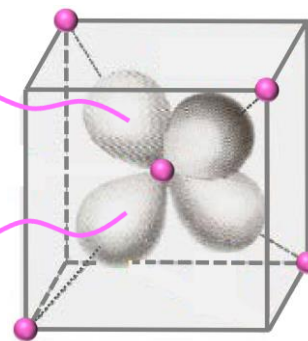


$$\varphi_1(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} [s(\mathbf{r}) + p_x(\mathbf{r}) + p_y(\mathbf{r}) + p_z(\mathbf{r})]$$

$$\varphi_3(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} [s(\mathbf{r}) - p_x(\mathbf{r}) + p_y(\mathbf{r}) - p_z(\mathbf{r})]$$

$$\varphi_2(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} [s(\mathbf{r}) - p_x(\mathbf{r}) - p_y(\mathbf{r}) + p_z(\mathbf{r})]$$

$$\varphi_4(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} [s(\mathbf{r}) + p_x(\mathbf{r}) - p_y(\mathbf{r}) - p_z(\mathbf{r})]$$



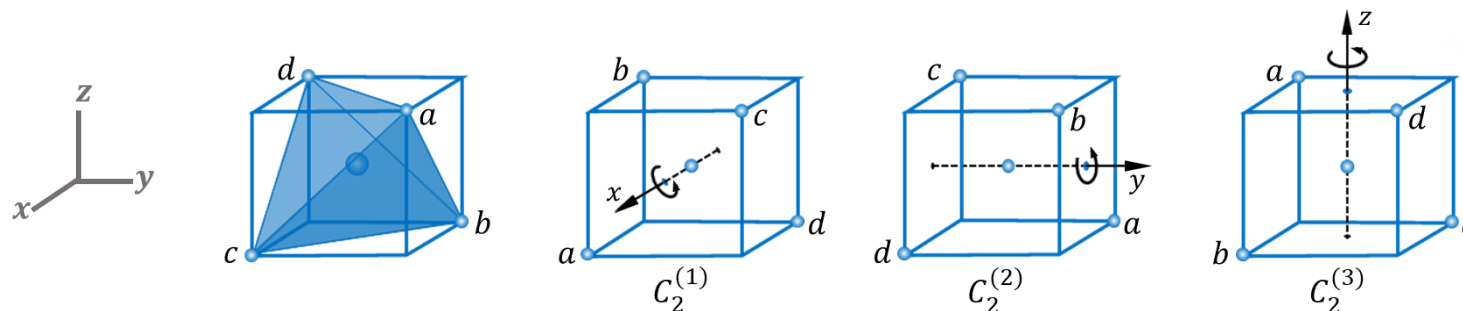


Desdobramento de níveis atômicos: campo cristalino



Operações do grupo T_d (Slater): $R_n \psi(x, y, z) = \psi(R_n^{-1}(x, y, z))$, $n = 1, \dots, 24$

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
E	2	-1	2	0	0
T_1	3	0	-1	1	-1
T_2	3	0	-1	-1	1



	eixo	ângulo	inversão	operação R_n	permutação
E	(1, 0, 0)	0	1	$R_1 \psi(x, y, z) = \psi(x, y, z)$	$a \ b \ c \ d$
C_2	(1, 0, 0)	180	1	$R_2 \psi(x, y, z) = \psi(x, -y, -z)$	$c \ d \ a \ b$
C_2	(0, 1, 0)	180	1	$R_3 \psi(x, y, z) = \psi(-x, y, -z)$	$b \ a \ d \ c$
C_2	(0, 0, 1)	180	1	$R_4 \psi(x, y, z) = \psi(-x, -y, z)$	$d \ c \ b \ a$

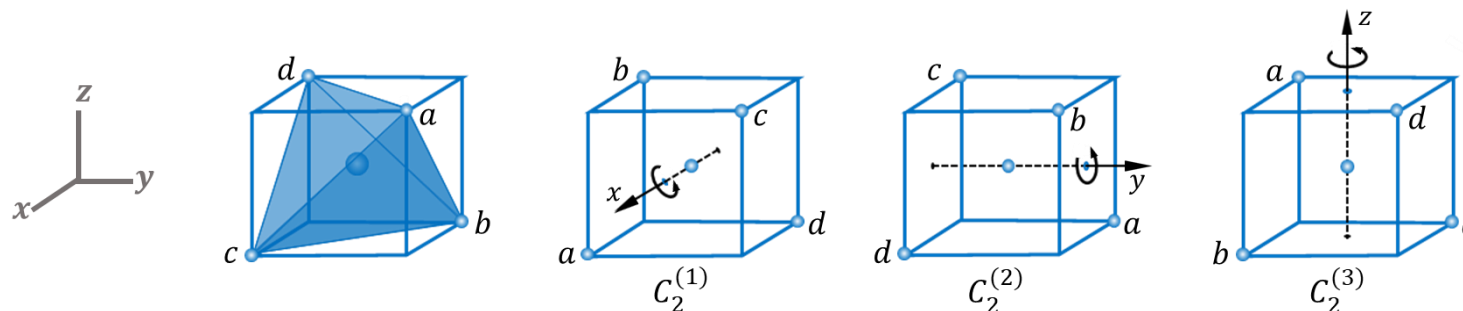
$$\Rightarrow \chi(E) = 4$$



Desdobramento de níveis atômicos: campo cristalino

Operações do grupo T_d (Slater): $R_n \psi(x, y, z) = \psi(R_n^{-1}(x, y, z))$, $n = 1, \dots, 24$

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
E	2	-1	2	0	0
T_1	3	0	-1	1	-1
T_2	3	0	-1	-1	1
	4		0		



4 ligações covalentes (σ): átomo central com 4 primeiros vizinhos

	eixo	ângulo	inversão	operação R_n	permutação
E	(1, 0, 0)	0	1	$R_1 \psi(x, y, z) = \psi(x, y, z)$	$a \ b \ c \ d$
C_2	(1, 0, 0)	180	1	$R_2 \psi(x, y, z) = \psi(x, -y, -z)$	$c \ d \ a \ b$
C_2	(0, 1, 0)	180	1	$R_3 \psi(x, y, z) = \psi(-x, y, -z)$	$b \ a \ d \ c$
C_2	(0, 0, 1)	180	1	$R_4 \psi(x, y, z) = \psi(-x, -y, z)$	$d \ c \ b \ a$

$$\Rightarrow \chi(C_2) = 0$$

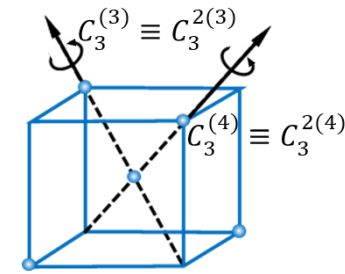
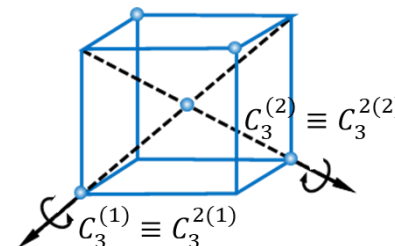
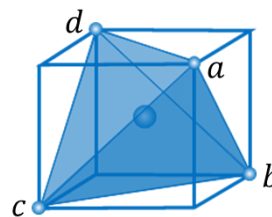
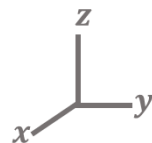


Desdobramento de níveis atômicos: campo cristalino

Operações do grupo T_d (Slater): $R_n \psi(x, y, z) = \psi(R_n^{-1}(x, y, z))$, $n = 1, \dots, 24$

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
E	2	-1	2	0	0
T_1	3	0	-1	1	-1
T_2	3	0	-1	-1	1
	4	1	0		

4 ligações covalentes (σ): átomo central com 4 primeiros vizinhos



	eixo	ângulo	inversão	operação R_n	permutação
C_3	(1, 1, 1)	120	1	$R_5 \psi(x, y, z) = \psi(y, z, x)$	$\begin{pmatrix} a & c & d & b \\ d & b & a & c \\ b & d & c & a \\ c & a & b & d \end{pmatrix}$
C_3	(1, -1, -1)	120	1	$R_6 \psi(x, y, z) = \psi(-y, z, -x)$	
C_3	(-1, 1, -1)	120	1	$R_7 \psi(x, y, z) = \psi(-y, -z, x)$	
C_3	(-1, -1, 1)	120	1	$R_8 \psi(x, y, z) = \psi(y, -z, -x)$	
C_3	(-1, -1, -1)	120	1	$R_9 \psi(x, y, z) = \psi(z, x, y)$	$\begin{pmatrix} a & d & b & c \\ c & b & d & a \\ d & a & c & b \\ b & c & a & d \end{pmatrix}$
C_3	(-1, 1, 1)	120	1	$R_{10} \psi(x, y, z) = \psi(-z, -x, y)$	
C_3	(1, -1, 1)	120	1	$R_{11} \psi(x, y, z) = \psi(z, -x, -y)$	
C_3	(1, 1, -1)	120	1	$R_{12} \psi(x, y, z) = \psi(-z, x, -y)$	

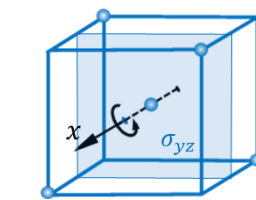
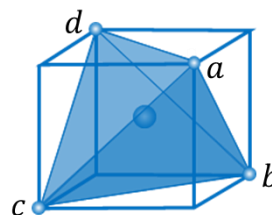
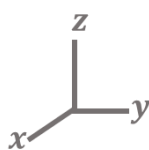
$$\Rightarrow \chi(C_3) = 1$$



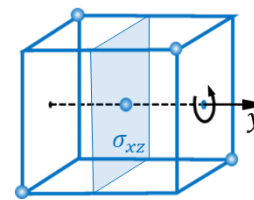
Desdobramento de níveis atômicos: campo cristalino

Operações do grupo T_d (Slater): $R_n \psi(x, y, z) = \psi(R_n^{-1}(x, y, z))$, $n = 1, \dots, 24$

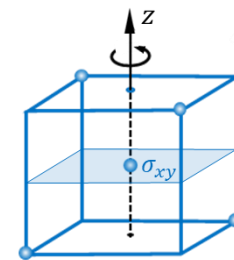
T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
E	2	-1	2	0	0
T_1	3	0	-1	1	-1
T_2	3	0	-1	-1	1
	4	1	0	0	0



$$S_4^{(1)} (\equiv S_4^{2(1)}) = C_4^{(1)} (\equiv C_4^{2(1)}) + \sigma_{yz}$$



$$S_4^{(2)} (\equiv S_4^{2(2)}) = C_4^{(2)} (\equiv C_4^{2(2)}) + \sigma_{xz}$$



$$S_4^{(3)} (\equiv S_4^{2(3)}) = C_4^{(3)} (\equiv C_4^{2(3)}) + \sigma_{xy}$$

4 ligações covalentes (σ): átomo central com 4 primeiros vizinhos

	eixo	ângulo	inversão	operação R_n	permutação
$iC_4 = S_4$	$(-1, 0, 0)$	90	-1	$R_{13} \psi(x, y, z) = \psi(-x, z, -y)$	$d a b c$
$iC_4 = S_4$	$(1, 0, 0)$	90	-1	$R_{14} \psi(x, y, z) = \psi(-x, -z, y)$	$b c d a$
$iC_4 = S_4$	$(0, -1, 0)$	90	-1	$R_{15} \psi(x, y, z) = \psi(-z, -y, x)$	$d c a b$
$iC_4 = S_4$	$(0, 1, 0)$	90	-1	$R_{16} \psi(x, y, z) = \psi(z, -y, -x)$	$c d b a$
$iC_4 = S_4$	$(0, 0, -1)$	90	-1	$R_{17} \psi(x, y, z) = \psi(y, -x, -z)$	$b d a c$
$iC_4 = S_4$	$(0, 0, 1)$	90	-1	$R_{18} \psi(x, y, z) = \psi(-y, x, -z)$	$c a d b$

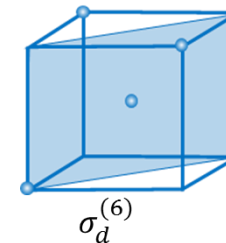
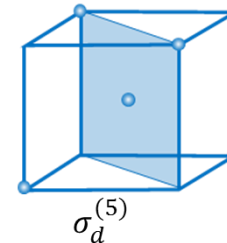
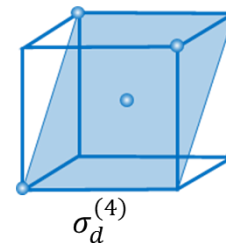
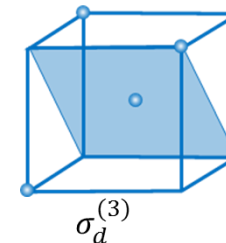
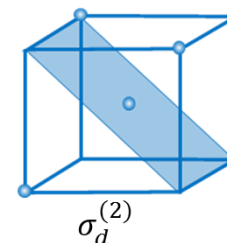
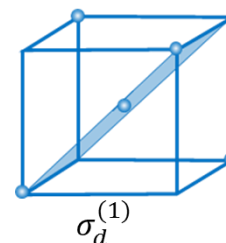
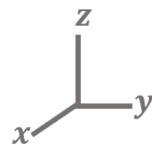
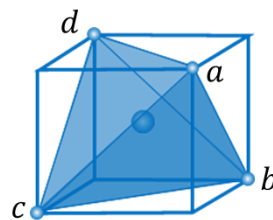
$$\Rightarrow \chi(S_4) = 0$$



Desdobramento de níveis atômicos: campo cristalino

Operações do grupo T_d (Slater): $R_n \psi(x, y, z) = \psi(R_n^{-1}(x, y, z))$, $n = 1, \dots, 24$

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
E	2	-1	2	0	0
T_1	3	0	-1	1	-1
T_2	3	0	-1	-1	1
	4	1	0	0	2



4 ligações covalentes (σ):
átomo central
com 4 primeiros
vizinhos

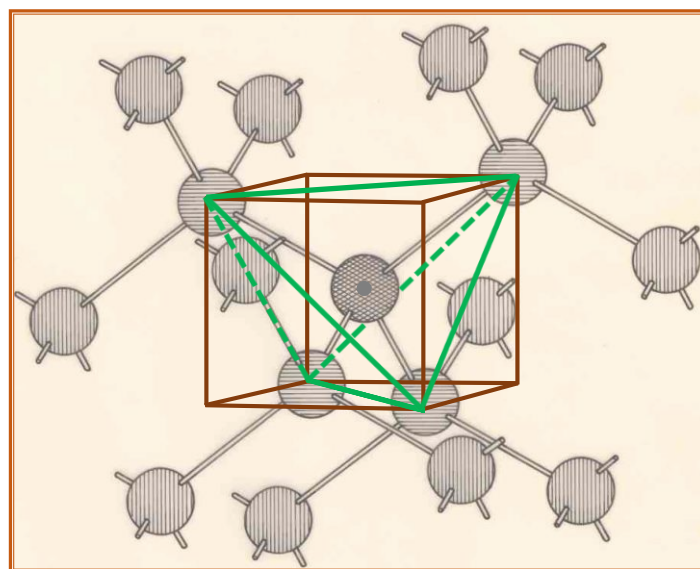
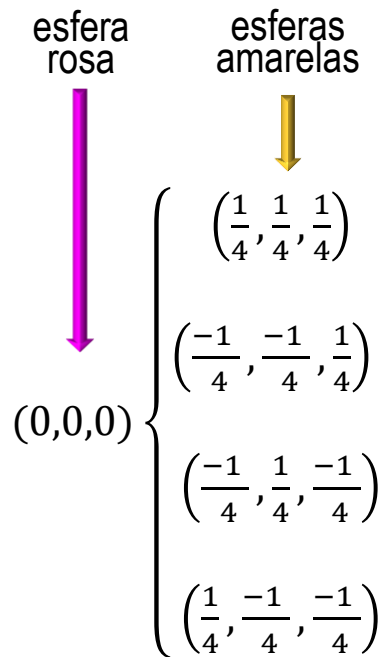
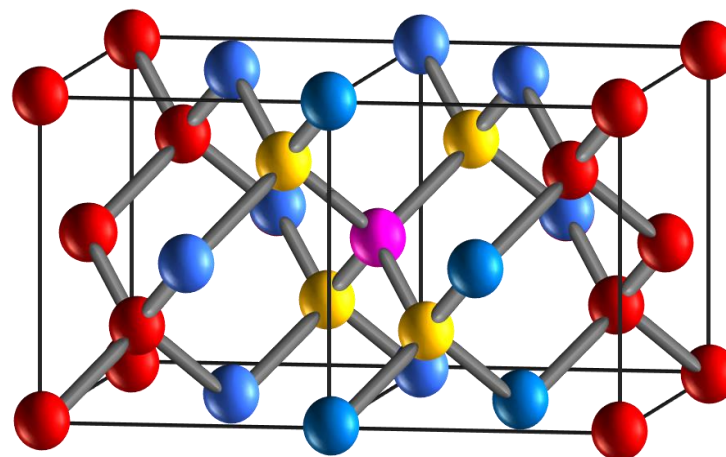
	eixo	ângulo	inversão	operação R_n	permutação
$iC_2 = \sigma_d$	$(-1, 0, 1)$	180	-1	$R_{19} \psi(x, y, z) = \psi(z, y, x)$	$\begin{matrix} \boxed{a} d \boxed{c} b \\ c \boxed{b} a \boxed{d} \end{matrix}$
$iC_2 = \sigma_d$	$(1, 0, 1)$	180	-1	$R_{20} \psi(x, y, z) = \psi(-z, y, -x)$	$\begin{matrix} \boxed{a} d \boxed{c} b \\ c \boxed{b} a \boxed{d} \end{matrix}$
$iC_2 = \sigma_d$	$(0, 1, -1)$	180	-1	$R_{21} \psi(x, y, z) = \psi(x, z, y)$	$\begin{matrix} \boxed{a} b d c \\ b a \boxed{c} d \end{matrix}$
$iC_2 = \sigma_d$	$(0, 1, 1)$	180	-1	$R_{22} \psi(x, y, z) = \psi(x, -z, -y)$	$\begin{matrix} \boxed{a} b d c \\ b a \boxed{c} d \end{matrix}$
$iC_2 = \sigma_d$	$(-1, 1, 0)$	180	-1	$R_{23} \psi(x, y, z) = \psi(y, x, z)$	$\begin{matrix} \boxed{a} c b \boxed{d} \\ d \boxed{b} c a \end{matrix}$
$iC_2 = \sigma_d$	$(1, 1, 0)$	180	-1	$R_{24} \psi(x, y, z) = \psi(-y, -x, z)$	$\begin{matrix} \boxed{a} c b \boxed{d} \\ d \boxed{b} c a \end{matrix}$

$\Rightarrow \chi(\sigma_d) = 2$



Desdobramento de níveis atômicos: campo cristalino

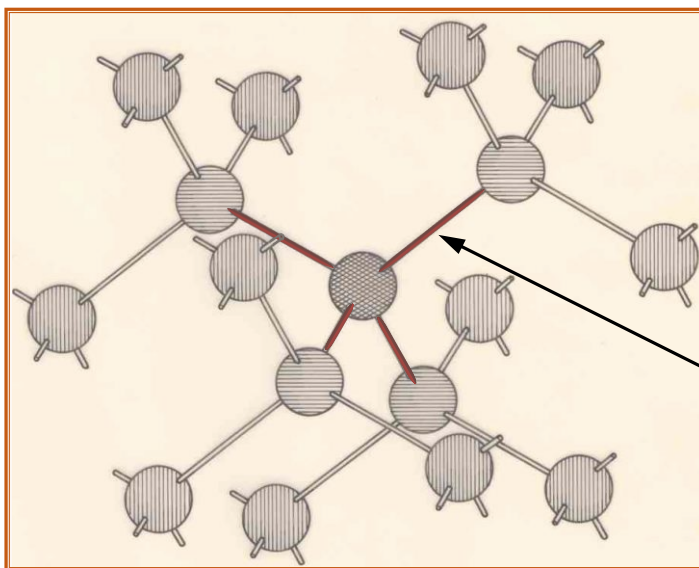
Exemplo: Aglomerado molecular com 17 átomos, nas posições atômicas da estrutura cristalina do diamante, com origem em um sítio atômico: simetria tetraédrica



T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
E	2	-1	2	0	0
T_1	3	0	-1	1	-1
T_2	3	0	-1	-1	1



Desdobramento de níveis atômicos: campo cristalino



4 ligações covalentes $sp^3 \Rightarrow$
8 elétrons

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
E	2	-1	2	0	0
T_1	3	0	-1	1	-1
T_2	3	0	-1	-1	1
$\Gamma_{\text{ligação}}^{\text{centro-1}^{\text{os}}}$	4	1	0	0	2

$\Rightarrow A_1 \oplus T_2$



Desdobramento de níveis atômicos: campo cristalino

esferas
amarelas

esferas
azuis



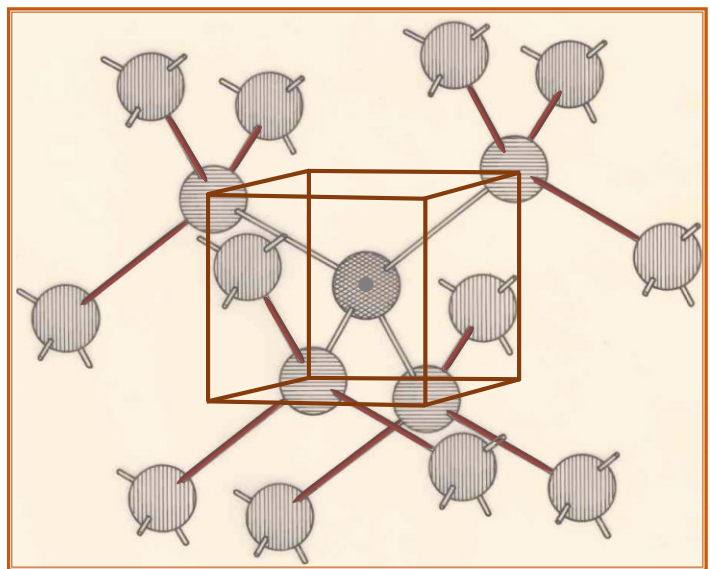
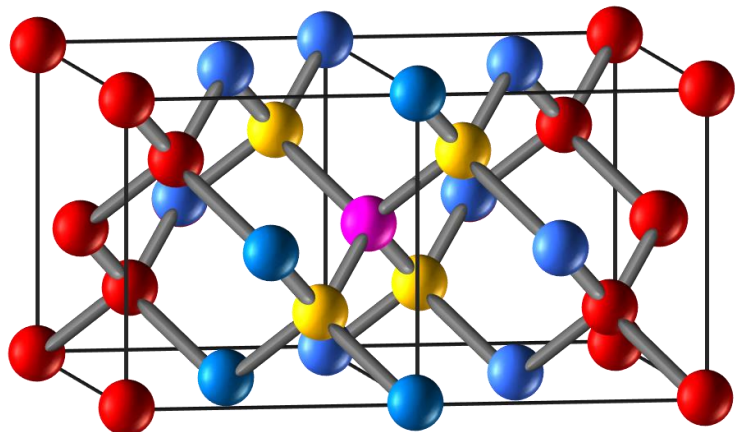
$$\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right) \\ \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right) \\ \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{-1}{4}, \frac{-1}{4}, \frac{1}{4}\right) \\ \left(\frac{-1}{2}, \frac{-1}{2}, 0\right) \\ \left(\frac{-1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right) \\ \left(0, \frac{-1}{2}, \frac{1}{2}\right) \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{-1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{-1}{4}\right) \\ \left(\frac{-1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right) \\ \left(\frac{-1}{2}, 0, \frac{-1}{2}\right) \\ \left(0, \frac{1}{2}, \frac{-1}{2}\right) \end{array} \right.$$

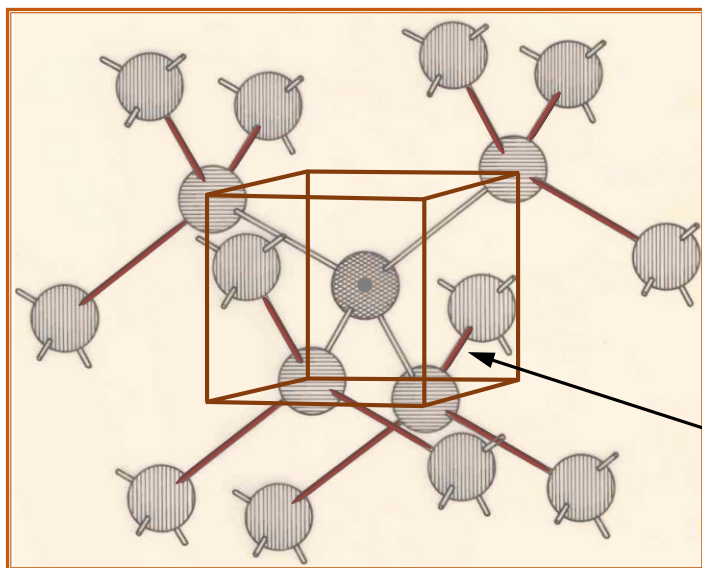
$$\left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{1}{4}, \frac{-1}{4}, \frac{-1}{4}\right) \\ \left(\frac{1}{2}, \frac{-1}{2}, 0\right) \\ \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{-1}{2}\right) \\ \left(0, \frac{-1}{2}, \frac{-1}{2}\right) \end{array} \right.$$



T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
E	2	-1	2	0	0
T_1	3	0	-1	1	-1
T_2	3	0	-1	-1	1



Desdobramento de níveis atômicos: campo cristalino



12 ligações covalentes $sp^3 \Rightarrow$
24 elétrons

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
E	2	-1	2	0	0
T_1	3	0	-1	1	-1
T_2	3	0	-1	-1	1
$\Gamma_{1^{os}-2^{os}}^{ligação}$	12	0	0	0	2

$\times 2$

$\Downarrow$

$$A_1 \oplus E \oplus T_1 \oplus 2T_2$$



Desdobramento de níveis atômicos: campo cristalino

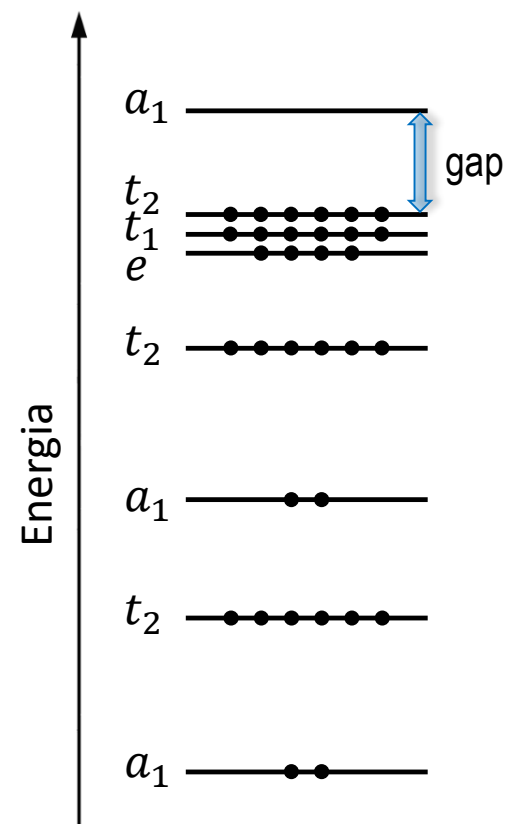
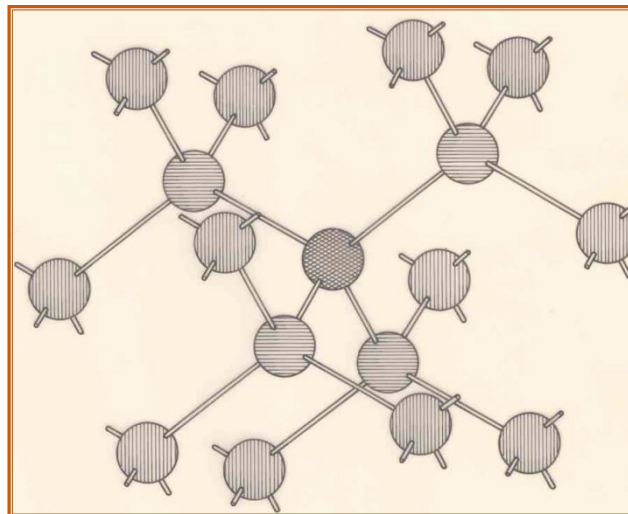
T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
E	2	-1	2	0	0
T_1	3	0	-1	1	-1
T_2	3	0	-1	-1	1
$\Gamma_{\text{ligação}}^{\text{centro-1}^{\text{os}}}$	4	1	0	0	2
$\Gamma_{\text{1}^{\text{os}}-2^{\text{os}}}^{\text{ligação}}$	12	0	0	0	2

$$\Rightarrow A_1 \oplus T_2$$

$$\Rightarrow A_1 \oplus E \oplus T_1 \oplus 2T_2$$

32 elétrons

$$\Rightarrow 2A_1 \oplus E \oplus T_1 \oplus 3T_2$$

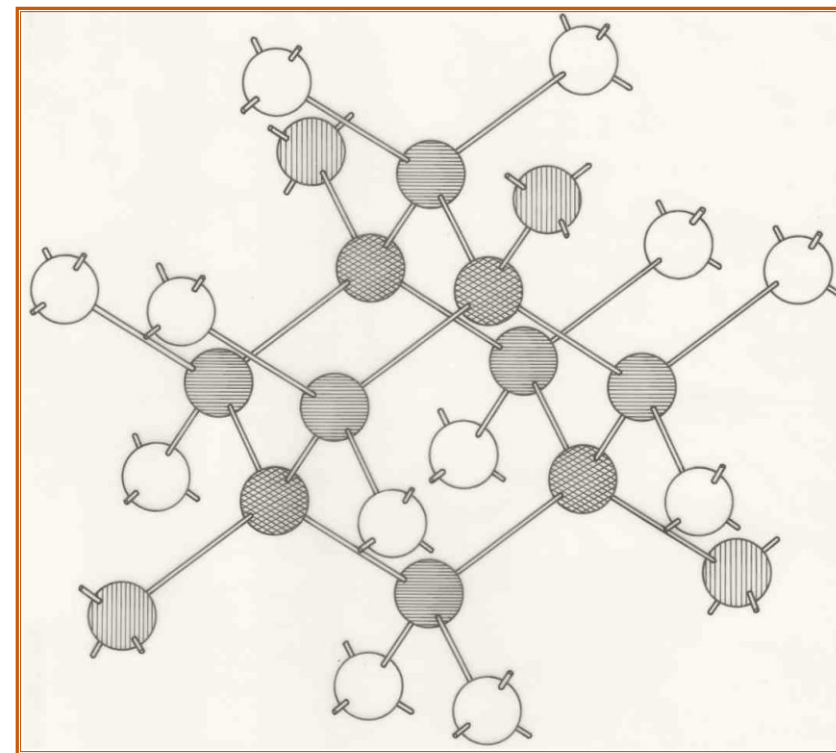
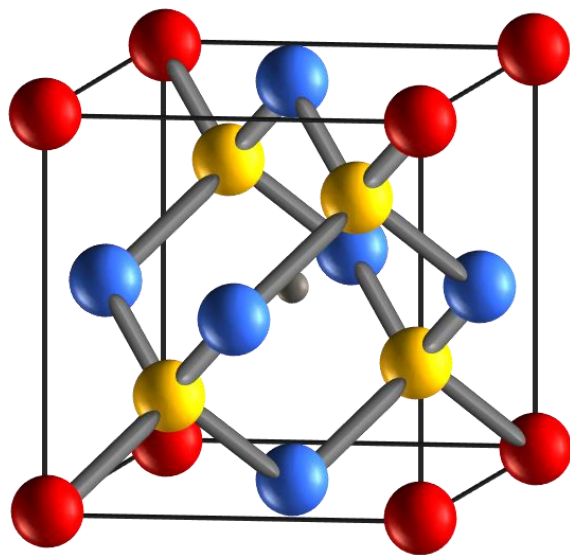




Desdobramento de níveis atômicos: campo cristalino

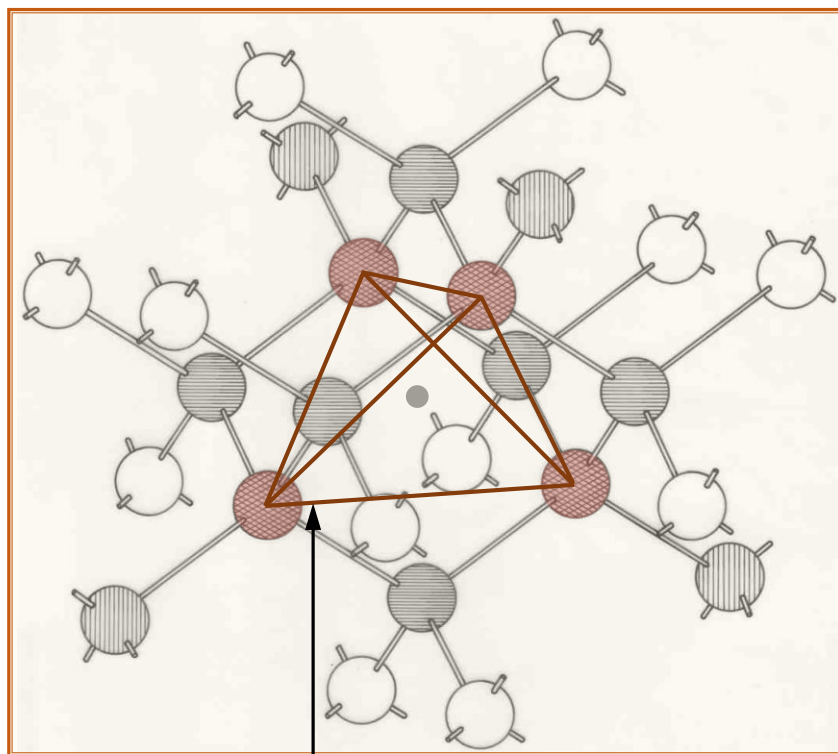


Exemplo: Aglomerado molecular com 26 átomos, nas posições atômicas da estrutura cristalina do diamante, com origem em um sítio intersticial tetraédrico





Desdobramento de níveis atômicos: campo cristalino



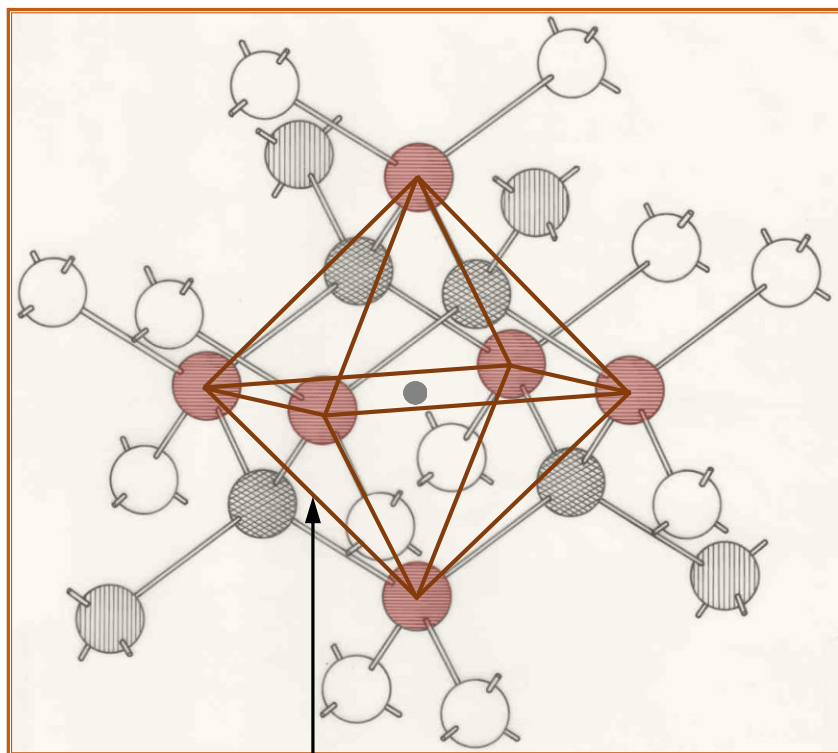
tetraedro

1ª camada: 4 átomos

$$\left\{ \begin{array}{l} (1/4, 1/4, 1/4) \\ (-1/4, 1/4, -1/4) \\ (1/4, -1/4, -1/4) \\ (-1/4, -1/4, 1/4) \end{array} \right.$$



Desdobramento de níveis atômicos: campo cristalino



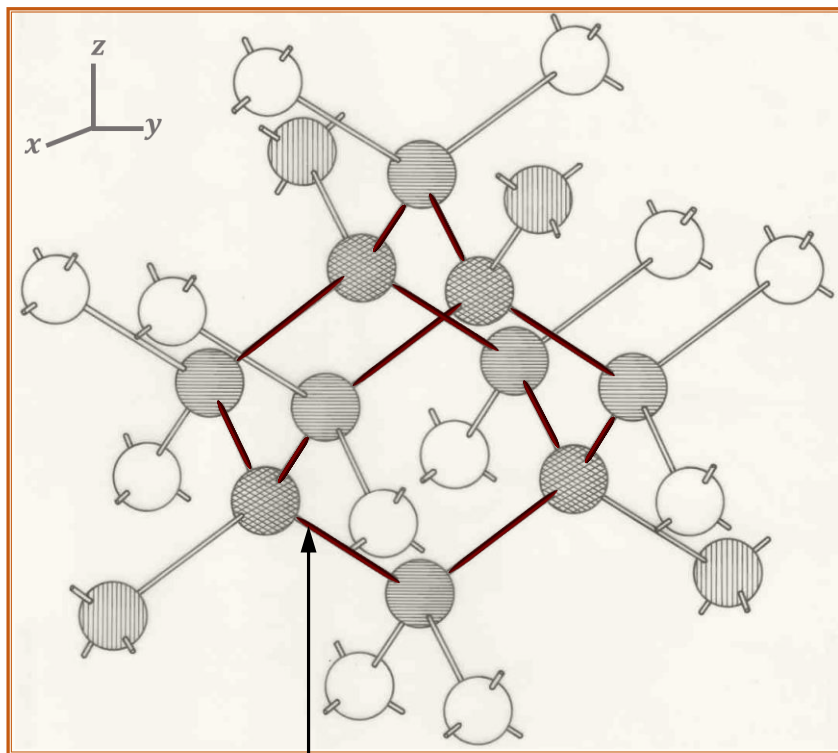
octaedro

2ª camada: 6 átomos

$$\left\{ \begin{array}{l} (1/2, 0, 0) \\ (-1/2, 0, 0) \\ (0, 1/2, 0) \\ (0, -1/2, 0) \\ (0, 0, 1/2) \\ (0, 0, -1/2) \end{array} \right.$$



Desdobramento de níveis eletrônicos: campo cristalino

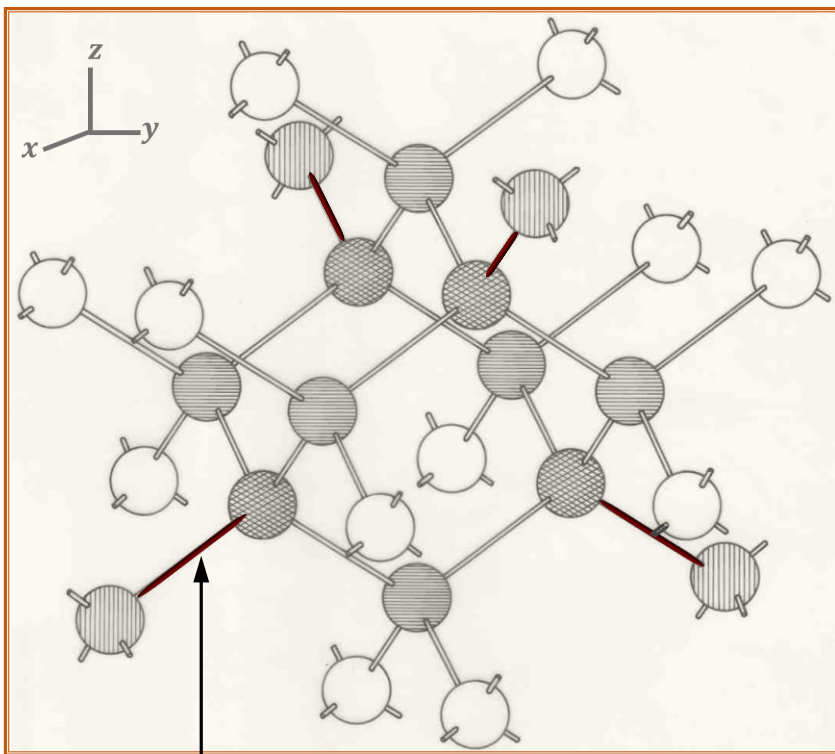


12 ligações covalentes sp^3 entre os átomos das primeira e segunda camadas em relação ao centro no interstício tetraédrico $\Rightarrow$ 24 elétrons

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	
A_1	1	1	1	1	1	
A_2	1	1	1	-1	-1	
E	2	-1	2	0	0	
T_1	3	0	-1	1	-1	
T_2	3	0	-1	-1	1	$\times 2$
$\Gamma_{1^{os}-2^{os}}^{ligação}$	12	0	0	0	2	$\Rightarrow A_1 \oplus E \oplus T_1 \oplus 2T_2$



Desdobramento de níveis atômicos: campo cristalino



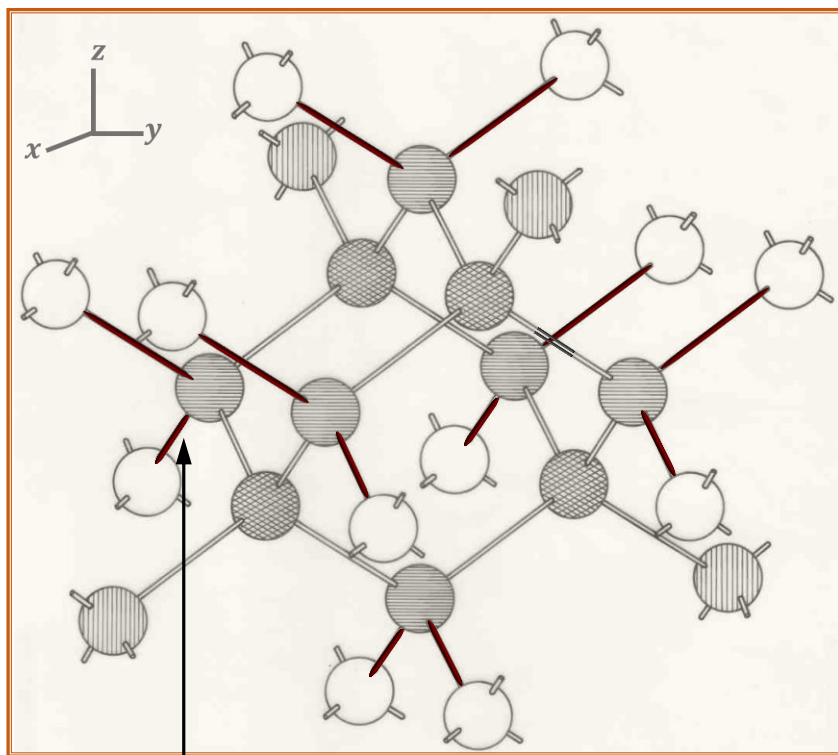
4 ligações covalentes sp^3 entre os átomos das primeira e terceira camadas em relação ao centro no interstício tetraédrico $\Rightarrow$ 8 elétrons

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
E	2	-1	2	0	0
T_1	3	0	-1	1	-1
T_2	3	0	-1	-1	1
$\Gamma_{1^{os}-3^{os}}^{ligação}$	4	1	0	0	2

$\Rightarrow A_1 \oplus T_2$



Desdobramento de níveis atômicos: campo cristalino



12 ligações covalentes sp^3 entre os átomos da segunda e quarta camadas em relação ao centro no interstício tetraédrico $\Rightarrow$ 24 elétrons

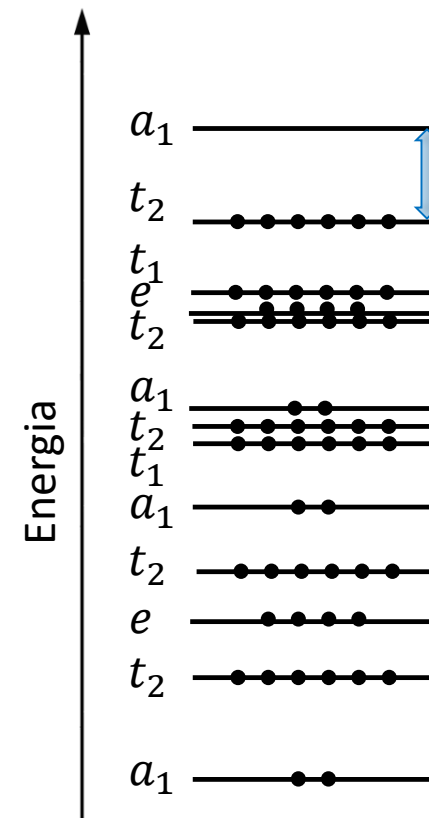
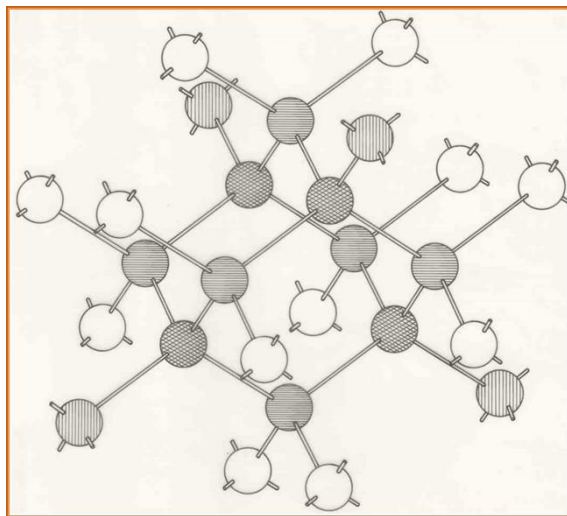
T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	
A_1	1	1	1	1	1	
A_2	1	1	1	-1	-1	
E	2	-1	2	0	0	
T_1	3	0	-1	1	-1	
T_2	3	0	-1	-1	1	$\times 2$
$\Gamma_{2^{os}-4^{os}}^{ligação}$	12	0	0	0	2	$\Rightarrow A_1 \oplus E \oplus T_1 \oplus 2T_2$



Desdobramento de níveis atômicos: campo cristalino



T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
E	2	-1	2	0	0
T_1	3	0	-1	1	-1
T_2	3	0	-1	-1	1
$\Gamma_{1^{os}-2^{os}}^{ligação}$	12	0	0	0	2 $\Rightarrow A_1 \oplus E \oplus T_1 \oplus 2T_2$
$\Gamma_{2^{os}-3^{os}}^{ligação}$	4	1	0	0	2 $\Rightarrow A_1 \oplus T_2$
$\Gamma_{1^{os}-4^{os}}^{ligação}$	12	0	0	0	2 $\Rightarrow A_1 \oplus E \oplus T_1 \oplus 2T_2$

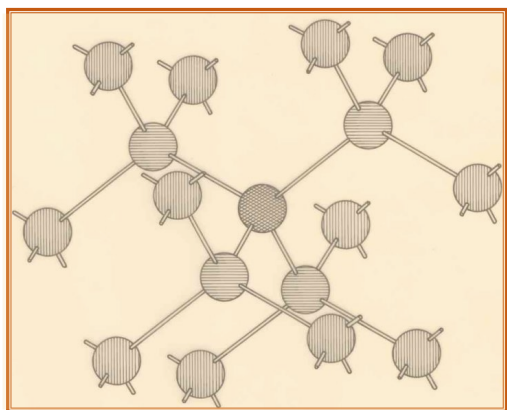


56 elétrons

$$\Rightarrow 3A_1 \oplus 2E \oplus 2T_1 \oplus 5T_2$$

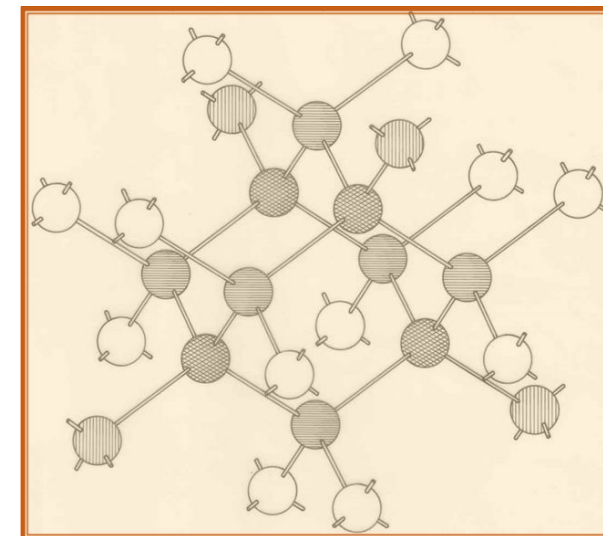
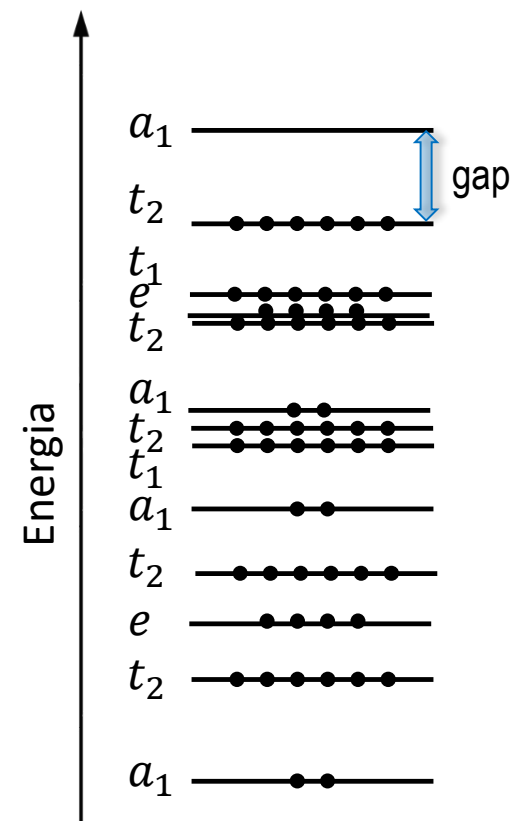
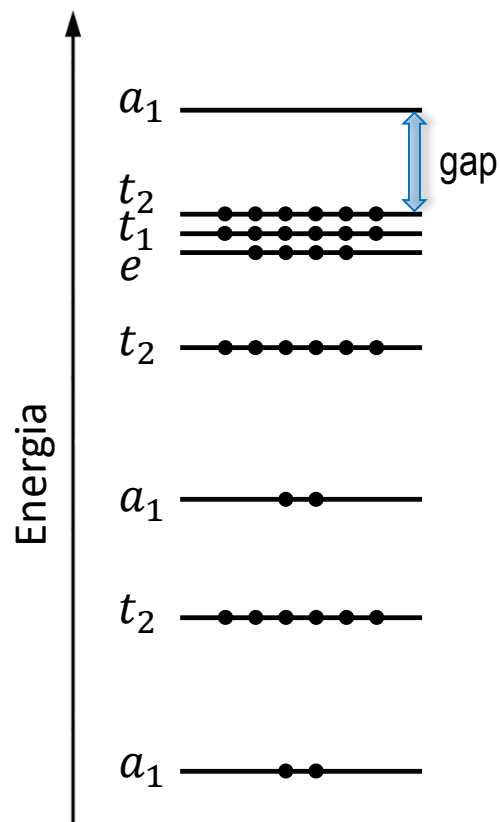


Desdobramento de níveis atômicos: campo cristalino



32 elétrons

$$\Rightarrow 2A_1 \oplus E \oplus T_1 \oplus 3T_2$$



56 elétrons

$$\Rightarrow 3A_1 \oplus 2E \oplus 2T_1 \oplus 5T_2$$



Perturbação

Desdobramento dos níveis eletrônicos de um átomo em um campo cristalino $\Rightarrow$ as representações irredutíveis do grupo de simetria da equação de Schrödinger rotulam os estados e especificam suas degenerescências.

A teoria de grupos também é útil para fornecer informações sobre as modificações nas degenerescências dos níveis de energia quando a simetria é reduzida $\Rightarrow$ p.e., um hamiltoniano $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}'$, onde $\hat{H}_0$ tem alta simetria (ordem alta), correspondente ao grupo $\mathbb{G}$, e $\hat{H}'$ é uma perturbação, com simetria mais baixa e corresponde a um grupo $\mathbb{G}'$ de ordem inferior (menos elementos de simetria).

Geralmente, o grupo $\mathbb{G}'$ é um subgrupo do grupo $\mathbb{G} \Rightarrow$ primeiro encontramos quais operações de simetria de $\mathbb{G}$ estão contidas em $\mathbb{G}'$; as representações irredutíveis de $\mathbb{G}'$ rotulam exatamente os estados da situação de simetria mais baixa. Ao ir para a simetria inferior, queremos saber o que acontece com a degenerescência dos vários estados na situação de simetria inicial mais alta. Dizemos que, em geral, a representação irredutível do grupo de simetria superior forma representações redutíveis para o grupo de simetria inferior.

O efeito do abaixamento de simetria, em geral, resulta em uma redução da degenerescência dos estados degenerados de energia.



Desdobramento de níveis atômicos: campo cristalino



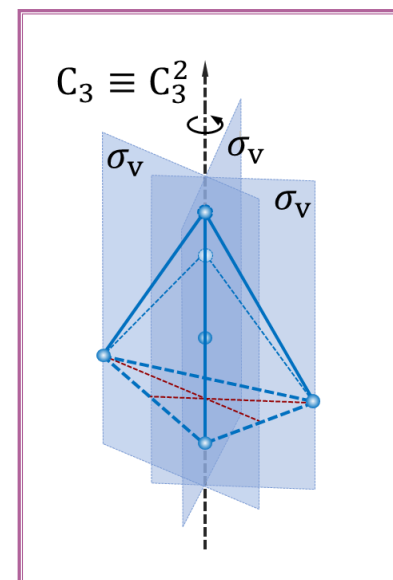
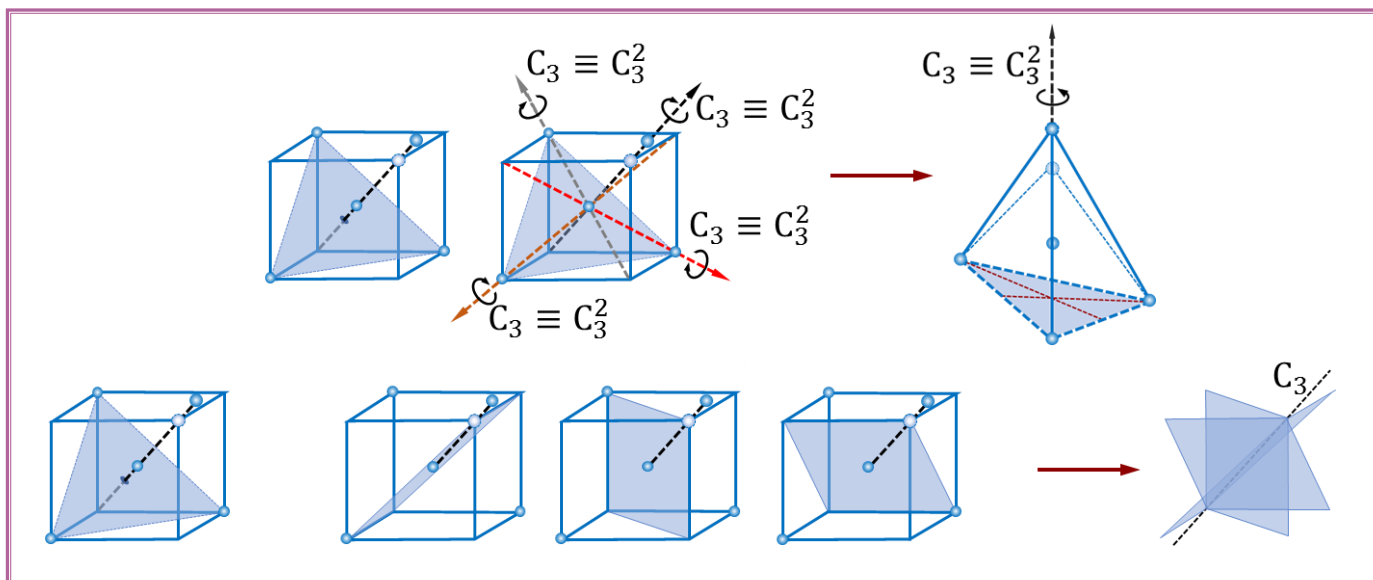
Um conjunto $\mathbb{G}'$ é um subgrupo de ordem g , de um grupo $\mathbb{G}$ de ordem superior h , quando:

1. Todos os elementos pertencentes a $\mathbb{G}'$ também pertencem a $\mathbb{G}$, ou seja, $\mathbb{G}' \subset \mathbb{G}$;
2. Todos os elementos pertencentes a $\mathbb{G}'$ satisfazem as 4 condições que definem um grupo $\Rightarrow \mathbb{G}'$ é um grupo.

$\forall \mathbb{G}' \subset \mathbb{G} \Rightarrow h$ é sempre um múltiplo inteiro de g

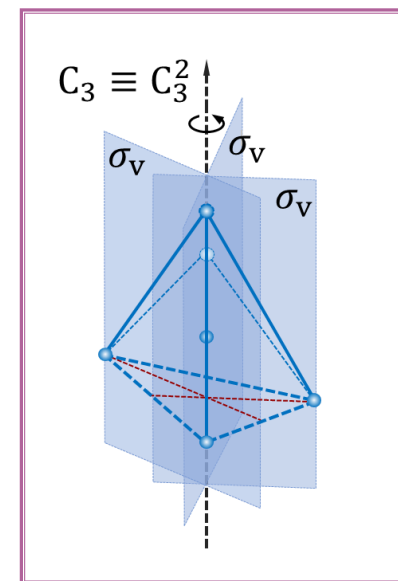
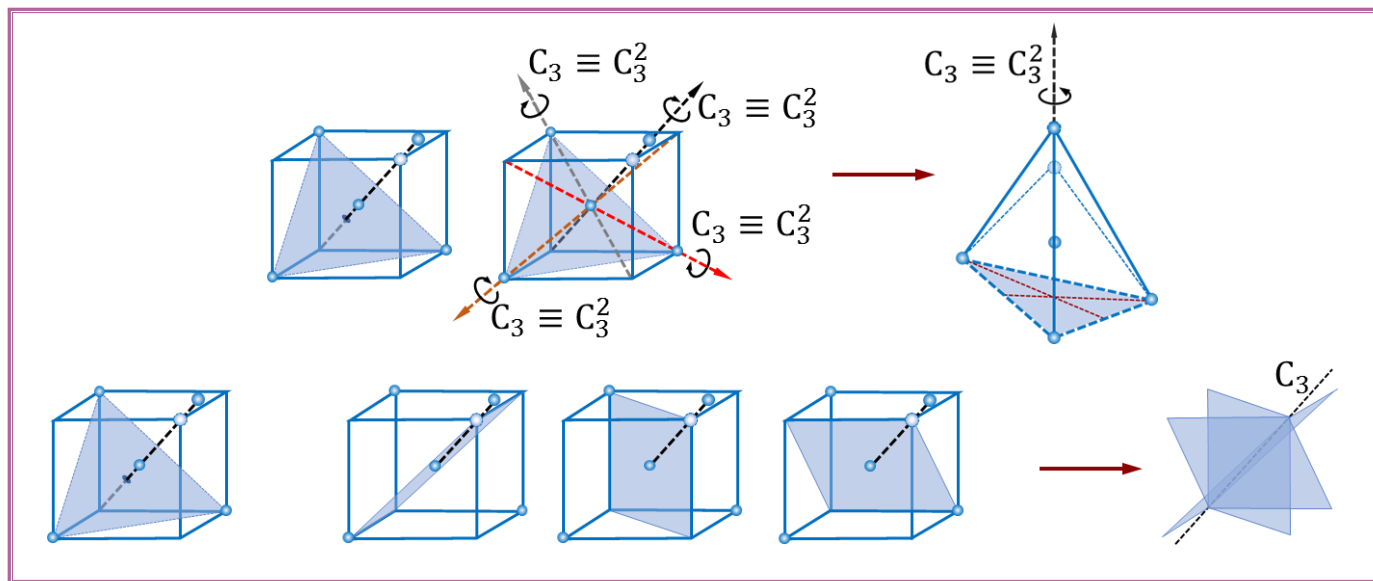
Uma vez determinada a simetria reduzida do cristal na presença de perturbação externa, pode-se obter a correlação entre as representações irredutíveis dos dois grupos: $\mathbb{G}'$ e $\mathbb{G}$. A partir dessa correlação, a remoção da degenerescência de um determinado nível de energia pode ser imediatamente deduzida.

Exemplo: encontrar o desdobramento dos níveis de energia de um cristal (aglomerado) que tem a simetria tetraédrica (T_d) reduzida para uma simetria trigonal (C_{3v}).





Desdobramento de níveis atômicos: campo cristalino

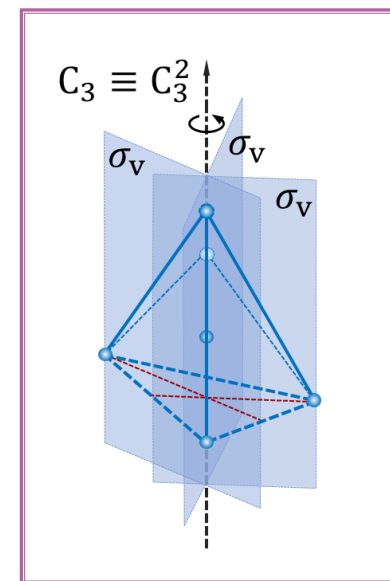
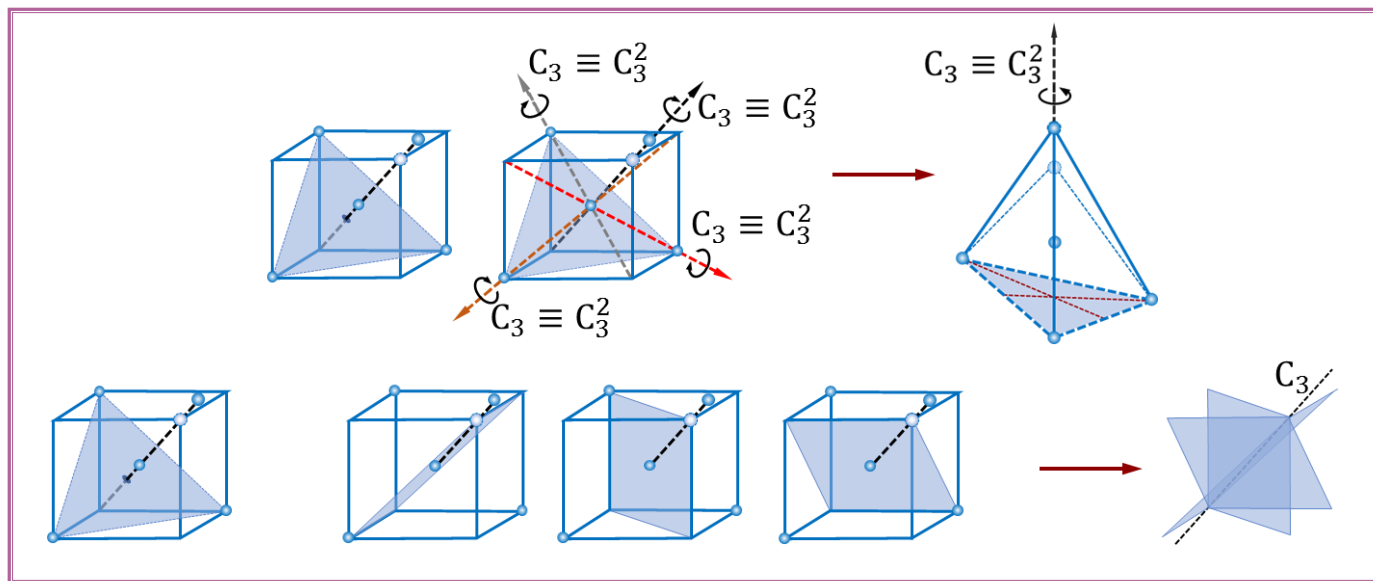


T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
E	2	-1	2	0	0
T_1	3	0	-1	1	-1
T_2	3	0	-1	-1	1

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0



Desdobramento de níveis atômicos: campo cristalino

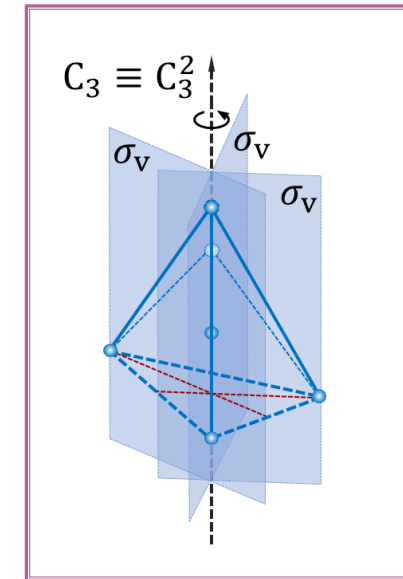
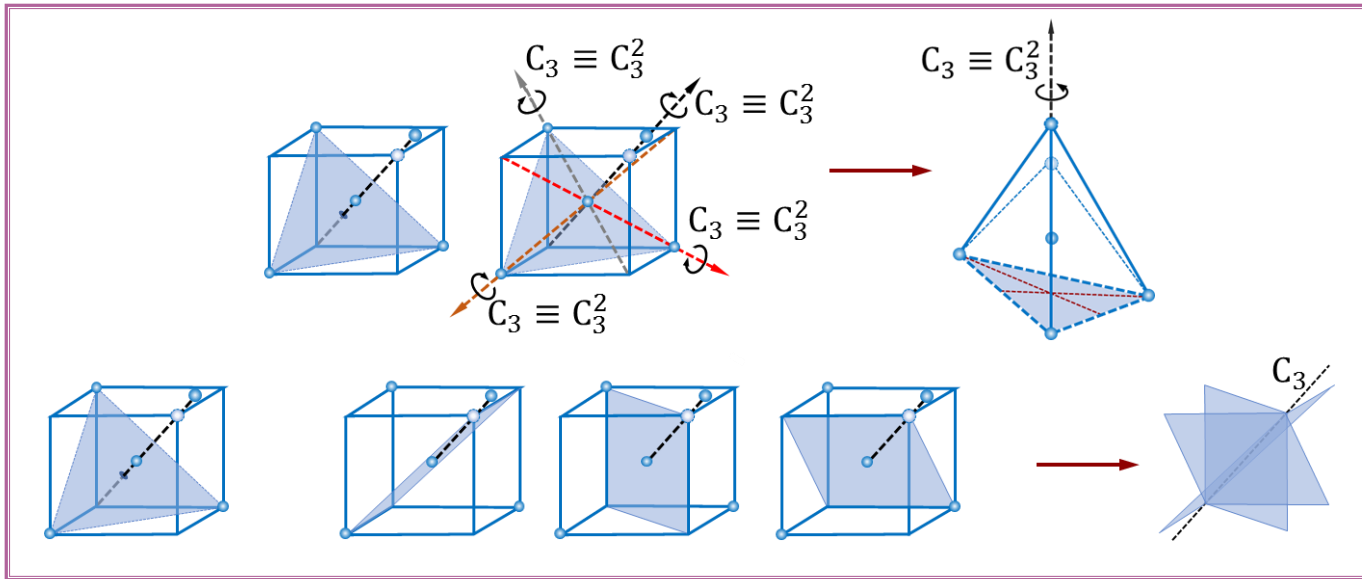


T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
E	2	-1	2	0	0
T_1	3	0	-1	1	-1
T_2	3	0	-1	-1	1

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0



Desdobramento de níveis atômicos: campo cristalino

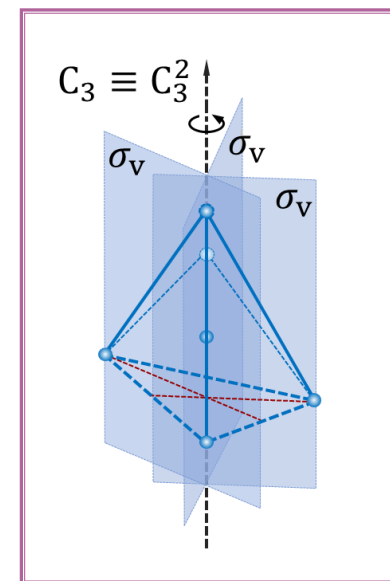
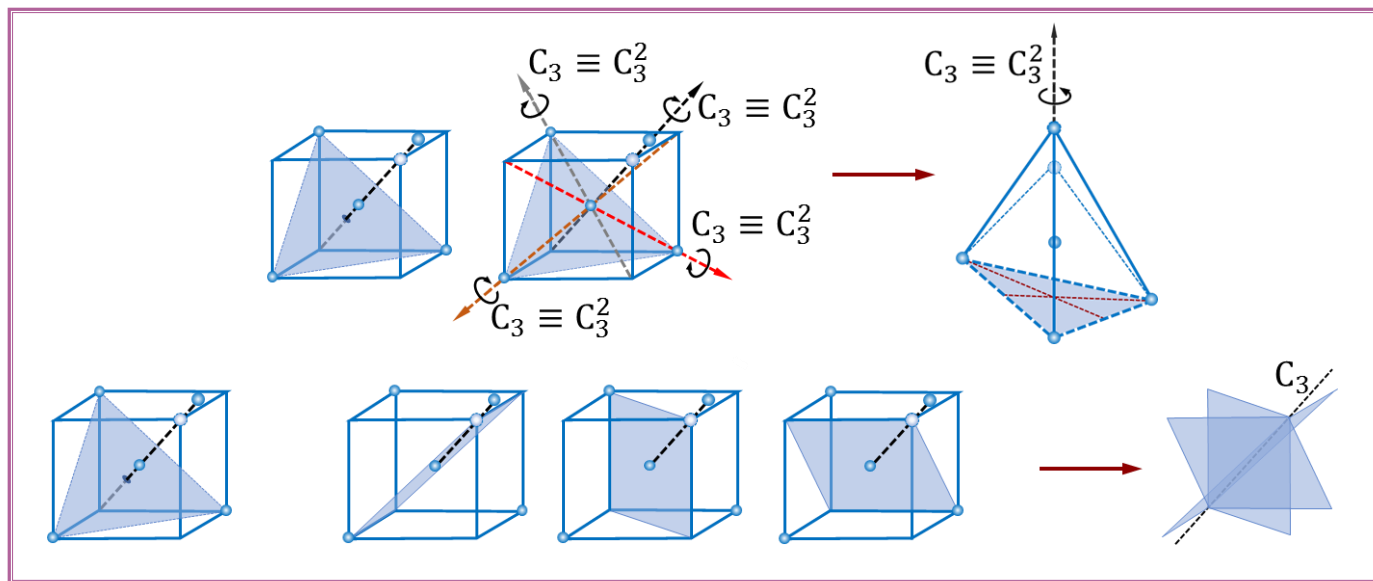


T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
E	2	-1	2	0	0
T_1	3	0	-1	1	-1
T_2	3	0	-1	-1	1

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0



Desdobramento de níveis atômicos: campo cristalino



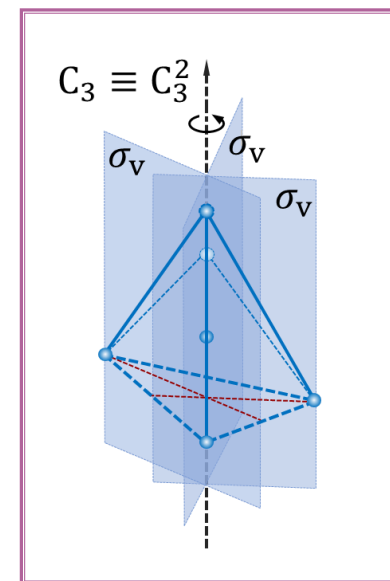
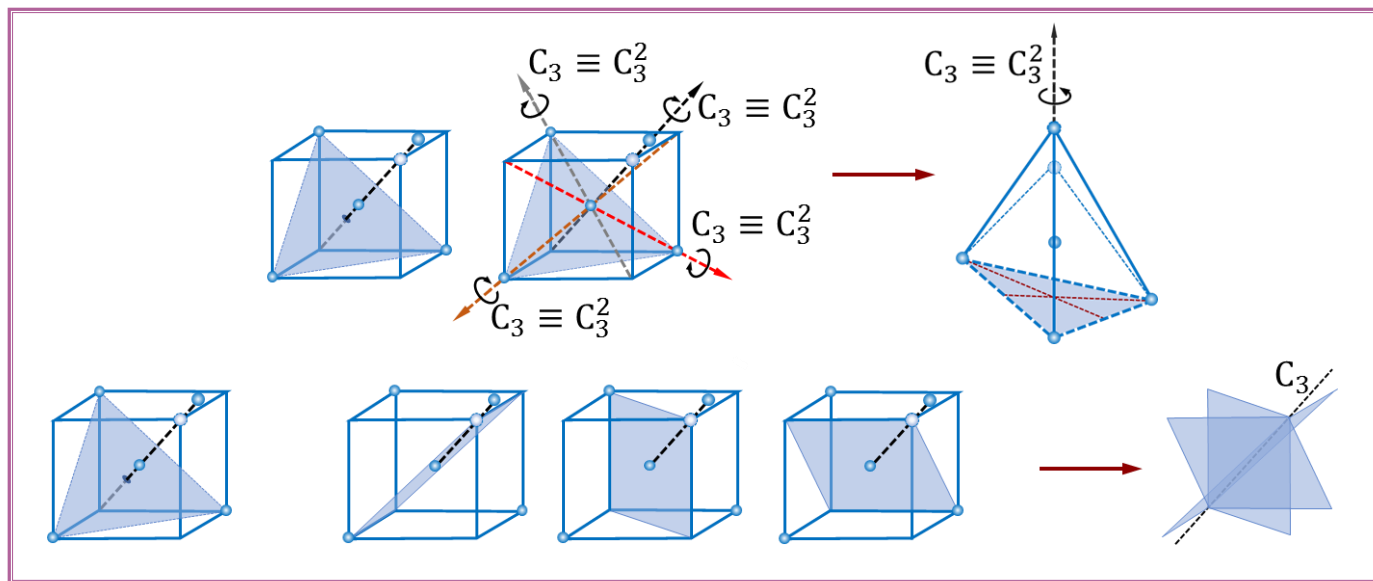
T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
E	2	-1	2	0	0
T_1	3	0	-1	1	-1
T_2	3	0	-1	-1	1

$$A_1 \Leftrightarrow A_1$$

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0



Desdobramento de níveis atômicos: campo cristalino



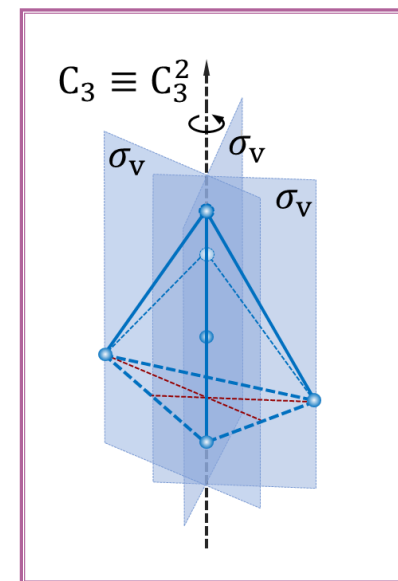
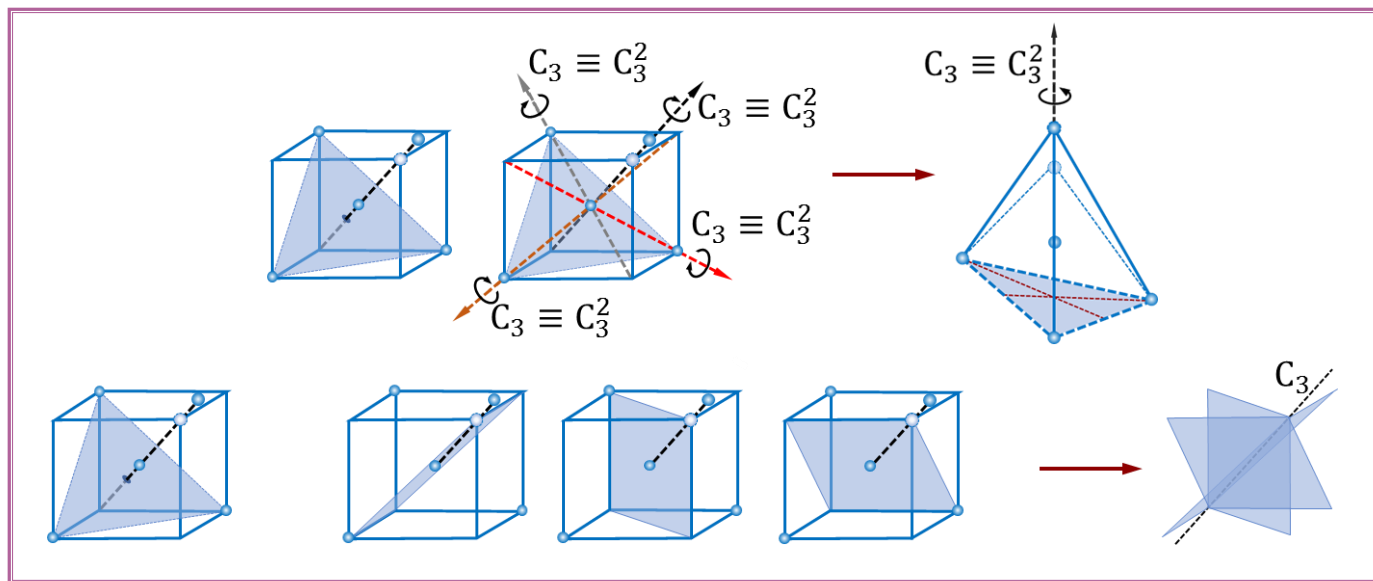
T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
E	2	-1	2	0	0
T_1	3	0	-1	1	-1
T_2	3	0	-1	-1	1

$A_2 \Leftrightarrow A_2$

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0



Desdobramento de níveis atômicos: campo cristalino



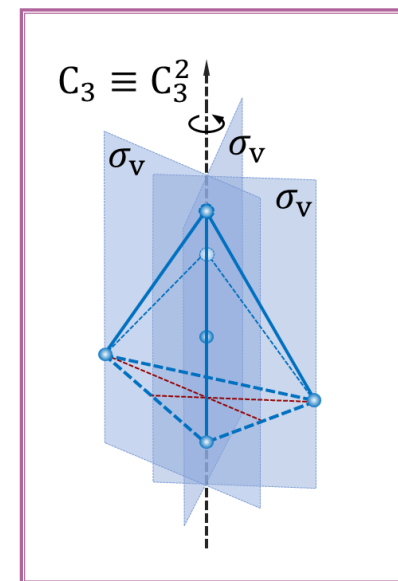
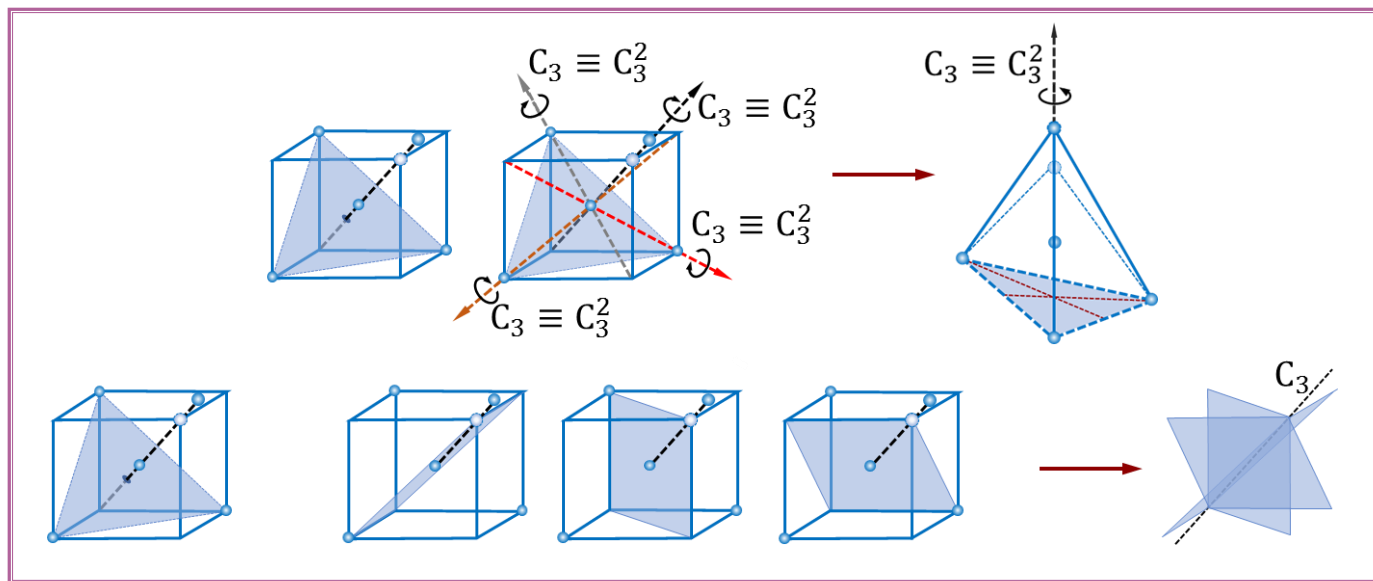
T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
E	2	-1	2	0	0
T_1	3	0	-1	1	-1
T_2	3	0	-1	-1	1

$$E \Leftrightarrow E$$

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0



Desdobramento de níveis atômicos: campo cristalino



T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
E	2	-1	2	0	0
T_1	3	0	-1	1	-1
T_2	3	0	-1	-1	1

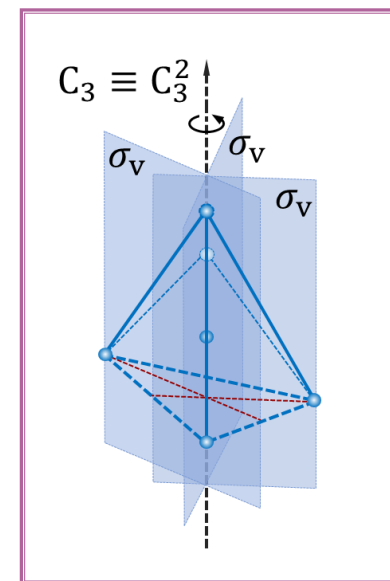
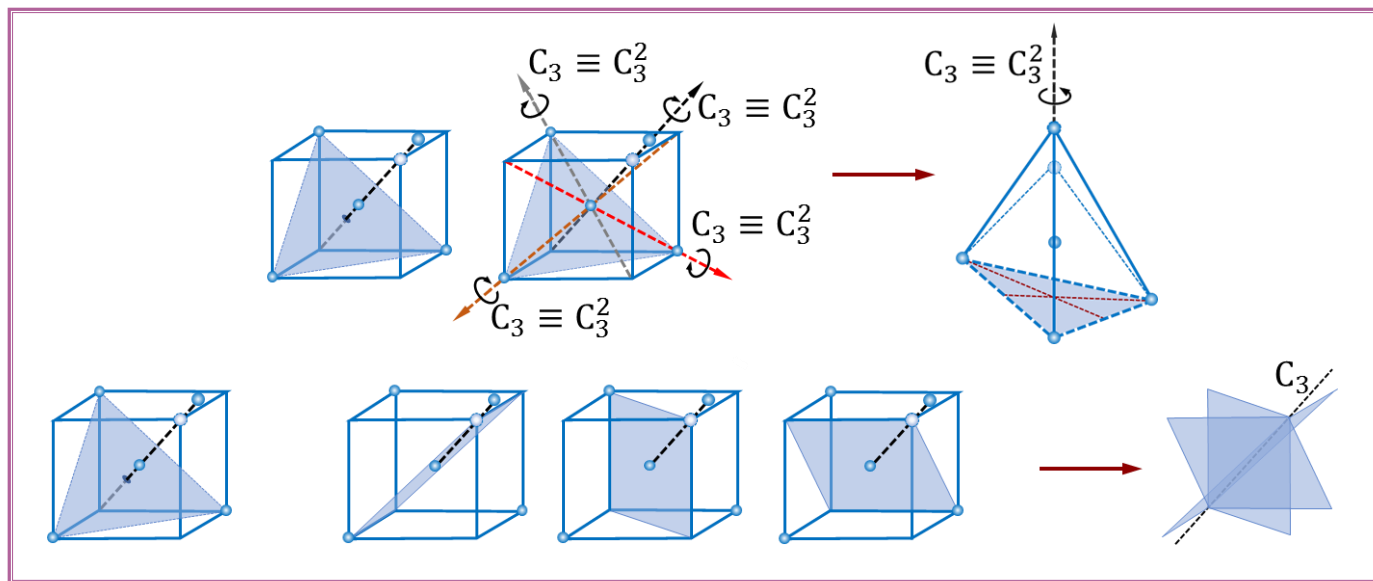
C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0

$T_1 \rightarrow T_1$
 $T_2 \rightarrow T_2$

} representações redutíveis para o grupo C_{3v}



Desdobramento de níveis atômicos: campo cristalino



T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
E	2	-1	2	0	0
T_1	3	0	-1	1	-1
T_2	3	0	-1	-1	1

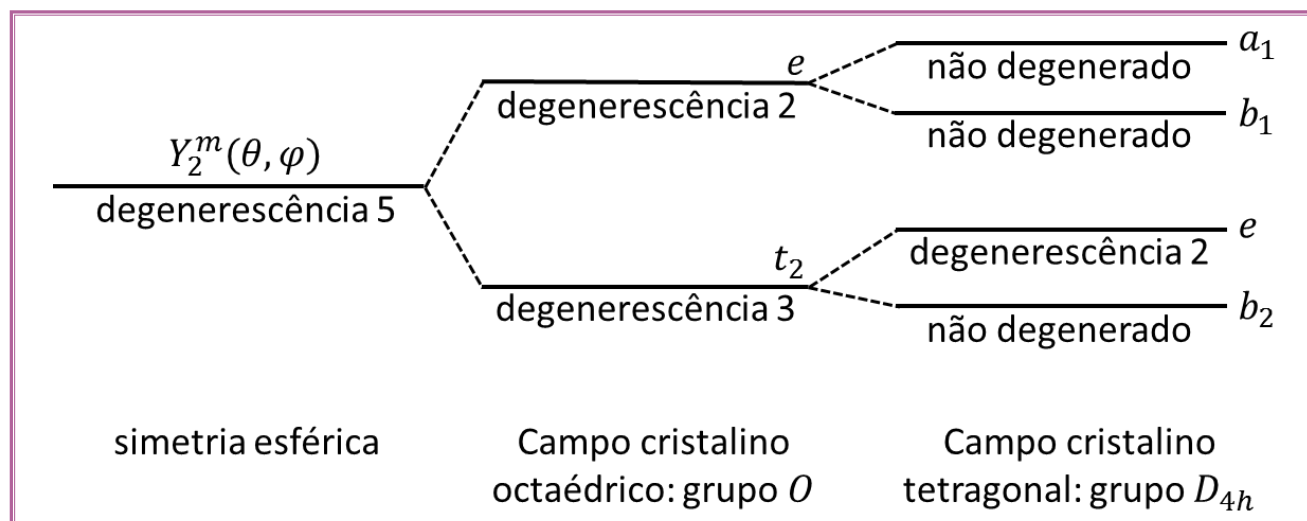
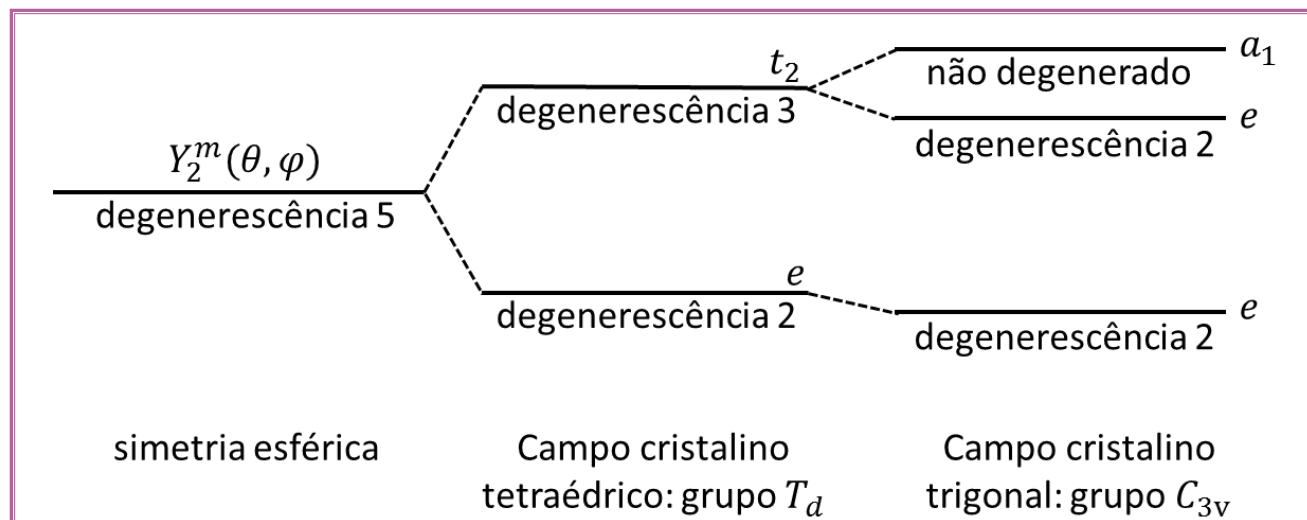
C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0

$$T_1 \Rightarrow E \oplus A_2$$

$$T_2 \Rightarrow E \oplus A_1$$



Desdobramento de níveis atômicos: campo cristalino





Desdobramento de níveis atômicos: campo cristalino



Correlação entre as representações irredutíveis de vários grupos

O_h	O	T_d	D_{4h}	D_{2d}	C_{4v}	C_{2v}	D_{3d}	D_3	C_{2h}
A_{1g}	A_1	A_1	A_{1g}	A_1	A_1	A_1	A_{1g}	A_1	A_g
A_{2g}	A_2	A_2	B_{1g}	B_1	B_1	A_2	A_{2g}	A_2	B_g
E_g	E	E	$A_{1g} \oplus B_{1g}$	$A_1 \oplus B_1$	$A_1 \oplus B_1$	$A_1 \oplus A_2$	E_g	E	$A_g \oplus B_g$
T_{1g}	T_1	T_1	$A_{2g} \oplus E_g$	$A_2 \oplus E$	$A_2 \oplus E$	$A_2 \oplus B_1 \oplus B_2$	$A_{2g} \oplus E_g$	$A_2 \oplus E$	$A_g \oplus 2 B_g$
T_{2g}	T_2	T_2	$B_{2g} \oplus E_g$	$B_2 \oplus E$	$B_2 \oplus E$	$A_1 \oplus B_1 \oplus B_2$	$A_{1g} \oplus E_g$	$A_1 \oplus E$	$2 A_g \oplus B_g$
A_{1u}	A_1	A_2	A_{1u}	B_1	A_2	A_2	A_{1u}	A_1	A_u
A_{2u}	A_2	A_1	B_{1u}	A_1	B_2	A_1	A_{2u}	A_2	B_u
E_u	E	E	$A_{1u} \oplus B_{1u}$	$A_1 \oplus B_1$	$A_2 \oplus B_2$	$A_1 \oplus A_2$	E_u	E	$A_u \oplus B_u$
T_{1u}	T_1	T_2	$A_{2u} \oplus E_u$	$B_2 \oplus E$	$A_1 \oplus E$	$A_1 \oplus B_1 \oplus B_2$	$A_{2u} \oplus E_u$	$A_2 \oplus E$	$A_u \oplus 2 B_u$
T_{2u}	T_2	T_1	$B_{2u} \oplus E_u$	$A_2 \oplus E$	$B_1 \oplus E$	$A_2 \oplus B_1 \oplus B_2$	$A_{1u} \oplus E_u$	$A_1 \oplus E$	$2 A_u \oplus B_u$