

PGF5261/IFUSP: Teoria de Grupos Aplicada a Sólidos e Moléculas. Prof.: Lucy Assali

Questão 1. Considere as simetrias e a ligação π da molécula de benzeno C_6H_6 e responda os seguintes ítems:

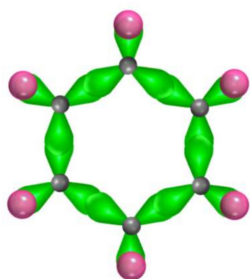


Figure 1: Ligações σ no plano da molécula

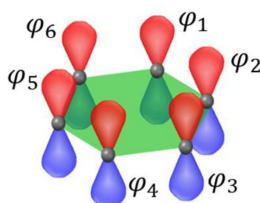


Figure 2: Orbitais p_z perpendiculares ao plano da molécula

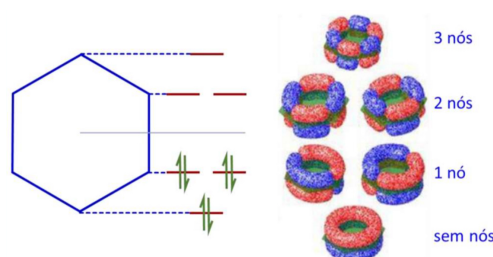


Figure 3: Ligação π do C_6H_6

- (1.1) Encontre o grupo de simetria da molécula (descrição das operações ou desenho).
- (1.2) Dados os orbitais p_z dos seis átomos de carbono que formam os orbitais moleculares π , encontrar a representação $\Gamma_{p_z}^\pi \Rightarrow$ traços das matrizes dos operadores de transformação dos orbitais p_z ($\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \varphi_4, \varphi_5, \varphi_6$)
- (1.3) Encontre as representações irredutíveis do grupo da molécula às quais os orbitais p_z se transformam.
- (1.4) Obter os orbitais π simetrizados (e normalizados) da molécula \Rightarrow Aplicar os operadores de projeção para obter as funções projetadas nos subespaços das representações irredutíveis.
- (1.5) Obter as energias orbitais (Hückel) das ligações π (fatoração da equação secular)

Resposta para o Ítem 1.1 - Grupo de Simetria da Molécula

A molécula C_6H_6 contém as seguintes simetrias:

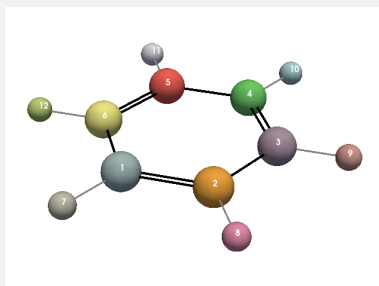


Figure 4: Simetria E

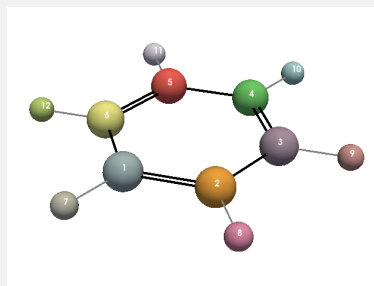


Figure 5: Operação E aplicada

Identidade (E): $E(1, 2, 3, 4, 5, 6) = (1, 2, 3, 4, 5, 6)$

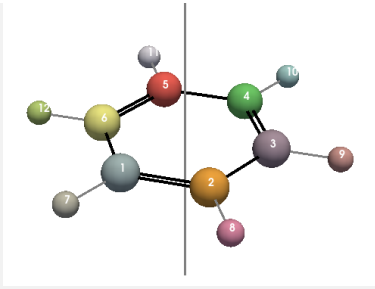


Figure 6: Eixo de rotação C_6

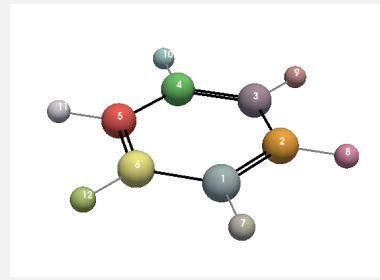


Figure 7: Operação C_6^+ aplicada

Rotações próprias (C_6^\pm): $C_6^+(1, 2, 3, 4, 5, 6) = (6, 1, 2, 3, 4, 5)$,
 $C_6^-(1, 2, 3, 4, 5, 6) = (2, 3, 4, 5, 6, 1)$

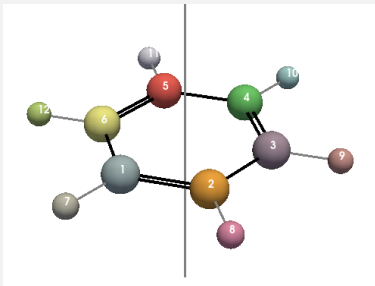


Figure 8: Eixo de rotação C_3

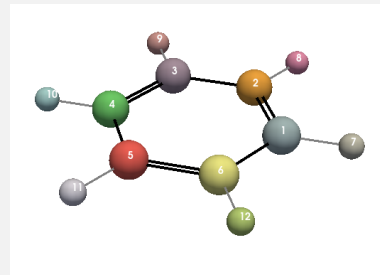


Figure 9: Operação C_3^+ aplicada

Rotações próprias (C_3^\pm): $C_3^+(1, 2, 3, 4, 5, 6) = (5, 6, 1, 2, 3, 4)$,
 $C_3^-(1, 2, 3, 4, 5, 6) = (3, 4, 5, 6, 1, 2)$

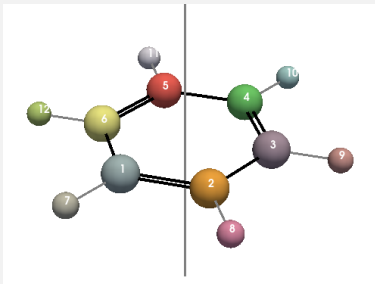


Figure 10: Eixo de rotação C_2

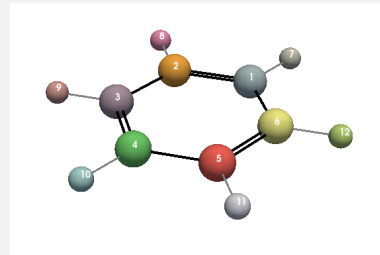


Figure 11: Operação C_2^\pm aplicada

Rotação própria (C_2^\pm): $C_2^\pm(1, 2, 3, 4, 5, 6) = (4, 5, 6, 1, 2, 3)$

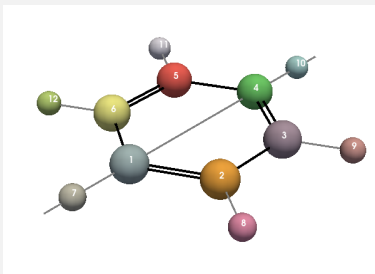


Figure 12: Eixo de rotação $C_2'^{(1)}$

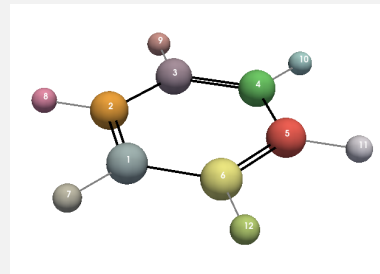


Figure 13: Operação $C_2'^{(1)}$ aplicada

Rotação ($C_2'^{(k)}$): $C_2'^{(1)}(1, 2, 3, 4, 5, 6) = (1, 6, 5, 4, 3, 2)$,
 $C_2'^{(2)}(1, 2, 3, 4, 5, 6) = (3, 2, 1, 6, 5, 4)$,
 $C_2'^{(3)}(1, 2, 3, 4, 5, 6) = (5, 4, 3, 2, 1, 6)$

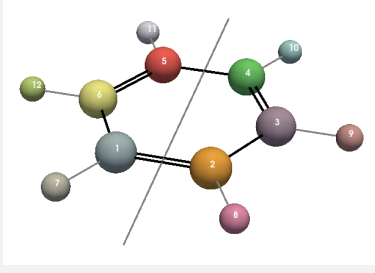


Figure 14: Eixo de rotação $C_2'''(1)$

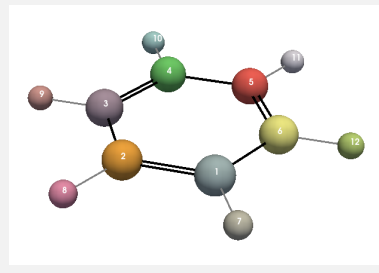


Figure 15: Operação $C_2'''(1)$ aplicada

Rotação ($C_2'''(k)$):

$$C_2'''(1) (1, 2, 3, 4, 5, 6) = (2, 1, 6, 5, 4, 3),$$

$$C_2'''(2) (1, 2, 3, 4, 5, 6) = (4, 3, 2, 1, 6, 5),$$

$$C_2'''(3) (1, 2, 3, 4, 5, 6) = (6, 5, 4, 3, 2, 1)$$

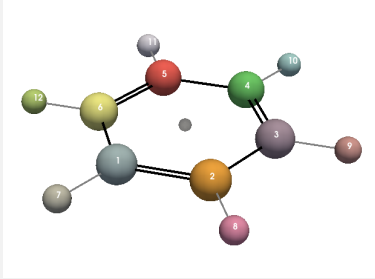


Figure 16: Origem da inversão i

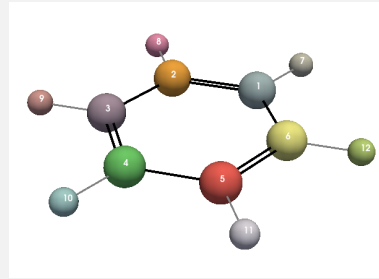


Figure 17: Operação inversão i aplicada

Inversão (i): $i(1, 2, 3, 4, 5, 6) = (4, 5, 6, 1, 2, 3)$

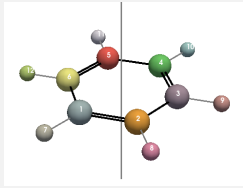


Figure 18: Eixo de rotação C_3^+

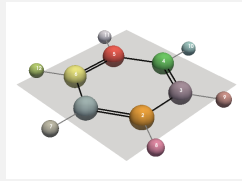


Figure 19: Plano de reflexão σ_h

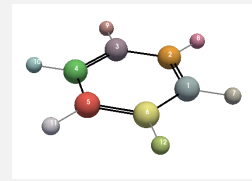


Figure 20: Operação S_3^+ aplicada

Rotações Impróprias (S_3^\pm):

$$S_3^+ = \sigma_h \circ C_3^+ : (1, 2, 3, 4, 5, 6) \xrightarrow{C_3^+} (5, 6, 1, 2, 3, 4) \xrightarrow{\sigma_h} (5, 6, 1, 2, 3, 4),$$

$$S_3^- = \sigma_h \circ C_3^- : (1, 2, 3, 4, 5, 6) \xrightarrow{C_3^-} (3, 4, 5, 6, 1, 2) \xrightarrow{\sigma_h} (3, 4, 5, 6, 1, 2)$$

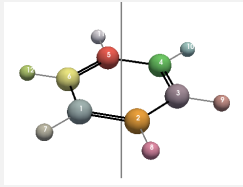


Figure 21: Eixo de rotação C_6^+

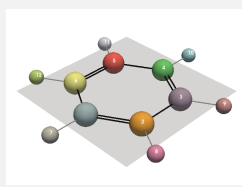


Figure 22: Plano de reflexão σ_h

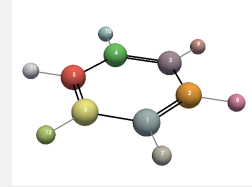


Figure 23: Operação S_6^+ aplicada

Rotações Impróprias (S_6^\pm):

$$S_6^+ = \sigma_h \circ C_6^+ : (1, 2, 3, 4, 5, 6) \xrightarrow{C_6^+} (6, 1, 2, 3, 4, 5) \xrightarrow{\sigma_h} (6, 1, 2, 3, 4, 5),$$

$$S_6^- = \sigma_h \circ C_6^- : (1, 2, 3, 4, 5, 6) \xrightarrow{C_6^-} (2, 3, 4, 5, 6, 1) \xrightarrow{\sigma_h} (2, 3, 4, 5, 6, 1)$$

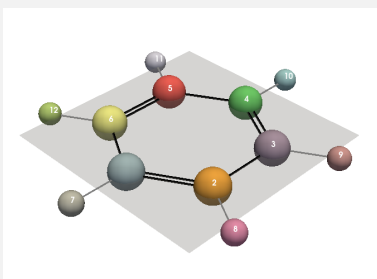


Figure 24: Plano de reflexão σ_h

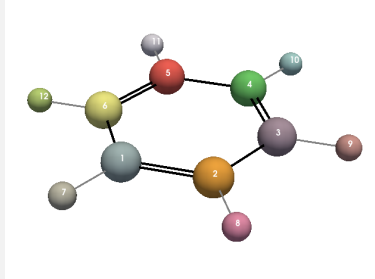


Figure 25: Operação σ_h aplicada

Reflexão horizontal (σ_h): $\sigma_h (1, 2, 3, 4, 5, 6) = (1, 2, 3, 4, 5, 6)$

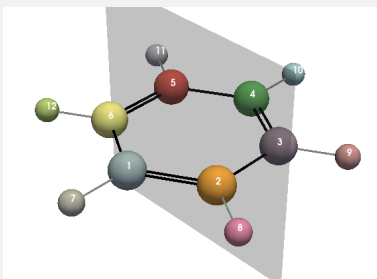


Figure 26: Plano de reflexão $\sigma_d^{(1)}$

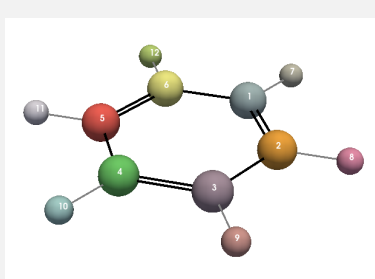


Figure 27: Operação $\sigma_d^{(1)}$ aplicada

Reflexões diagonais ($\sigma_d^{(k)}$): $\sigma_d^{(1)} (1, 2, 3, 4, 5, 6) = (4, 3, 2, 1, 6, 5),$
 $\sigma_d^{(2)} (1, 2, 3, 4, 5, 6) = (2, 1, 6, 5, 4, 3),$
 $\sigma_d^{(3)} (1, 2, 3, 4, 5, 6) = (6, 5, 4, 3, 2, 1)$

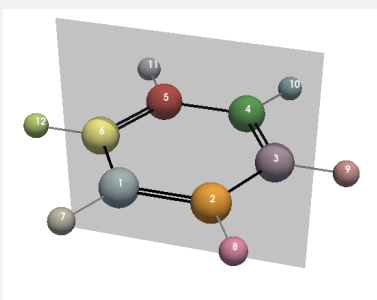


Figure 28: Plano de reflexão $\sigma_v^{(1)}$

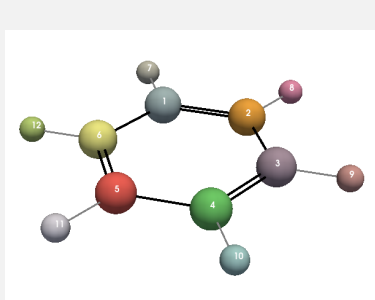
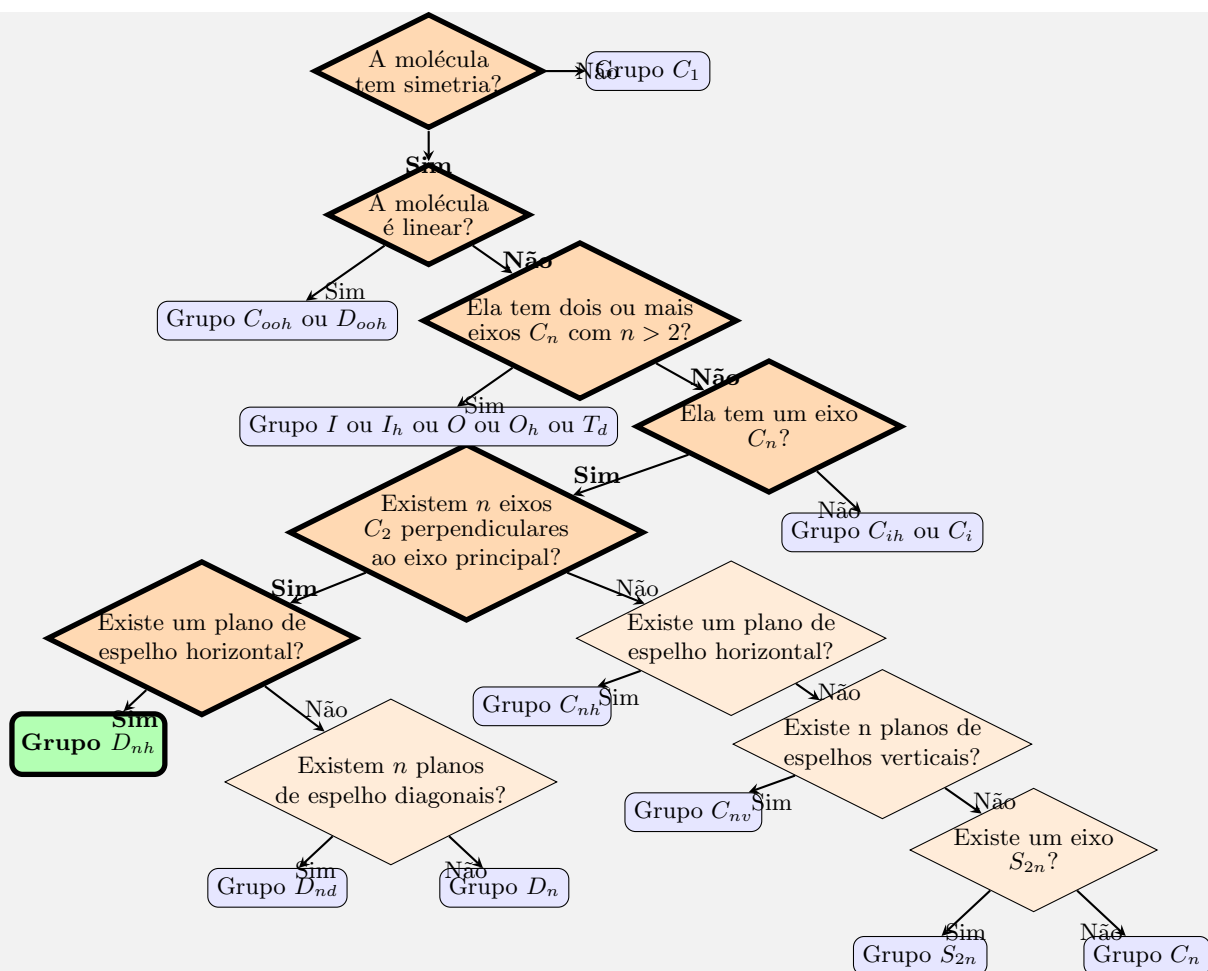


Figure 29: Operação $\sigma_v^{(1)}$ aplicada

Reflexões verticais ($\sigma_v^{(k)}$): $\sigma_v^{(1)} (1, 2, 3, 4, 5, 6) = (5, 4, 3, 2, 1, 6),$
 $\sigma_v^{(2)} (1, 2, 3, 4, 5, 6) = (3, 2, 1, 6, 5, 4),$
 $\sigma_v^{(3)} (1, 2, 3, 4, 5, 6) = (1, 6, 5, 4, 3, 2)$

Portanto, analisando as simetrias encontradas, conforme podemos confirmar pelo fluxograma, com $n = 6$ o grupo de simetria da molécula de benzeno é o D_{6h} .



Resposta para o Ítem 1.2 - A representação Γ_{pz}^{π}

Para encontrar o traço das matrizes dos operadores de transformação dos orbitais p_z , isto é $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \varphi_4, \varphi_5, \varphi_6$ na Figura 2, não precisamos necessariamente escolher uma base e descrever as operações de simetria do grupo D_{6h} na forma matricial. Isto porque o traço destas matrizes será invariante independente da base. Podemos fazer uma análise posicional de acordo com a transformação aplicada, da seguinte forma: verificamos se ao aplicar a transformação cada orbital φ_i manteve-se no mesmo sítio, se sim, este orbital contribuirá com valor +1 para o traço caso não tenha havido inversão de polaridade, e -1 caso tenha havido, e 0 caso tenha se deslocado do seu sítio original, isto porque apenas os valores da diagonal contribuem para o traço e um deslocamento significa que a sua posição original terá contribuição nula no resultado da transformação. Além disso, só precisamos verificar o traço de uma transformação de cada classe, uma vez que dentro de uma mesma classe o traço não varia.

As classes do grupo de simetria D_{6h} são:

$$\{E\}, \{C_6, C_6^{-1}\}, \{C_3, C_3^{-1}\}, \{C_2\}, \{3C_2'\}, \{3C_2''\}, \{i\}, \{S_3, S_3^{-1}\}, \{S_6, S_6^{-1}\}, \{\sigma_h\}, \{3\sigma_v\}, \{3\sigma_d\}$$

Com base nas permutações analisadas no ítem 1.1, obtemos os seguintes traços das matrizes de transformação de cada classe:

$$\begin{aligned} \chi^{\Gamma_{pz}}(E) &= \text{Todos os orbitais permanecem no lugar com mesma polaridade} \Rightarrow 6 \\ \chi^{\Gamma_{pz}}(2C_6) &= \text{Ex: } C_6^+(1, 2, 3, 4, 5, 6) = (2, 3, 4, 5, 6, 1) \Rightarrow 0 \\ \chi^{\Gamma_{pz}}(2C_3) &= \text{Ex: } C_3^+(1, 2, 3, 4, 5, 6) = (3, 4, 5, 6, 1, 2) \Rightarrow 0 \\ \chi^{\Gamma_{pz}}(C_2) &= \text{Ex: } C_2(1, 2, 3, 4, 5, 6) = (4, 5, 6, 1, 2, 3) \Rightarrow 0 \\ \chi^{\Gamma_{pz}}(3C_2') &= \text{Ex: } C_2'^{(1)}(1, 2, 3, 4, 5, 6) = (1, 6, 5, 4, 3, 2) \Rightarrow -2 \\ \chi^{\Gamma_{pz}}(3C_2'') &= \text{Ex: } C_2''^{(1)}(1, 2, 3, 4, 5, 6) = (2, 1, 6, 5, 4, 3) \Rightarrow 0 \\ \chi^{\Gamma_{pz}}(i) &= \text{Inversão: troca todos os sítios e inverte polaridade} \Rightarrow 0 \\ \chi^{\Gamma_{pz}}(2S_3) &= \text{Ex: } S_3^+(1, 2, 3, 4, 5, 6) = (3, 4, 5, 6, 1, 2) \Rightarrow 0 \\ \chi^{\Gamma_{pz}}(2S_6) &= \text{Ex: } S_6^+(1, 2, 3, 4, 5, 6) = (2, 3, 4, 5, 6, 1) \Rightarrow 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\chi^{\Gamma_{pz}}(\sigma_h) &= \text{Ex: } \sigma_h(1, 2, 3, 4, 5, 6) = (1, 2, 3, 4, 5, 6) \Rightarrow -6 \\ \chi^{\Gamma_{pz}}(3\sigma_d) &= \text{Ex: } \sigma_d^{(1)}(1, 2, 3, 4, 5, 6) = (2, 1, 6, 5, 4, 3) \Rightarrow 0 \\ \chi^{\Gamma_{pz}}(3\sigma_v) &= \text{Ex: } \sigma_v^{(1)}(1, 2, 3, 4, 5, 6) = (1, 6, 5, 4, 3, 2) \Rightarrow 2\end{aligned}$$

Portanto estes são os caracteres que compõem a representação Γ_{pz}^π :

Classes	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C_2'$	$3C_2''$	i	$2S_3$	$2S_6$	σ_h	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$
Γ_{pz}^π	6	0	0	0	-2	0	0	0	0	-6	0	2

Table 1: A representação Γ_{pz}^π para o grupo D_{6h}

Resposta para o Ítem 1.3 - Representações irredutíveis aos quais os orbitais p_z se transformam

Com base na tabela de caracteres do grupo de simetria D_{6h} , precisamos encontrar os coeficientes de cada representação irredutível na composição de Γ_{pz}^π sumarizados na seguinte expressão:

$$n_\alpha = \frac{1}{h} \sum_{\mu=1}^p N_\mu \chi^\alpha(C_\mu) \chi^\Gamma(C_\mu),$$

na qual h é a ordem do grupo ($h = 24$ para D_{6h}), p é o número de classes de simetria, e N_μ é o número de elementos na μ -ésima classe C_μ . $\chi^\Gamma(C_\mu)$ e $\chi^\alpha(C_\mu)$ representam, respectivamente, os caracteres da representação Γ (reduzível) e da α -ésima representação irredutível na mesma classe. A partir dos cálculos encontramos a combinação linear que compõe Γ_{pz}^π , isto é, as representações irredutíveis nas quais os orbitais p_z se transformam.

$$\begin{aligned}n_{A_{1g}} &= \frac{1}{24} \left\{ 1 \cdot 1 \cdot 6 + 2 \cdot 1 \cdot 0 + 2 \cdot 1 \cdot 0 + 1 \cdot 1 \cdot 0 + 3 \cdot 1 \cdot (-2) \right. \\ &\quad \left. + 3 \cdot 1 \cdot 0 + 1 \cdot 1 \cdot 0 + 2 \cdot 1 \cdot 0 + 2 \cdot 1 \cdot 0 + 1 \cdot 1 \cdot (-6) + 3 \cdot 1 \cdot 0 + 3 \cdot 1 \cdot 2 \right\} = 0,\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}n_{A_{2g}} &= \frac{1}{24} \left\{ 1 \cdot 1 \cdot 6 + 2 \cdot 1 \cdot 0 + 2 \cdot 1 \cdot 0 + 1 \cdot 1 \cdot 0 + 3 \cdot (-1) \cdot (-2) \right. \\ &\quad \left. + 3 \cdot (-1) \cdot 0 + 1 \cdot 1 \cdot 0 + 2 \cdot 1 \cdot 0 + 2 \cdot 1 \cdot 0 + 1 \cdot 1 \cdot (-6) + 3 \cdot (-1) \cdot 0 + 3 \cdot (-1) \cdot 2 \right\} = 0,\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}n_{B_{1g}} &= \frac{1}{24} \left\{ 1 \cdot 1 \cdot 6 + 2 \cdot (-1) \cdot 0 + 2 \cdot 1 \cdot 0 + 1 \cdot (-1) \cdot 0 + 3 \cdot 1 \cdot (-2) \right. \\ &\quad \left. + 3 \cdot (-1) \cdot 0 + 1 \cdot 1 \cdot 0 + 2 \cdot (-1) \cdot 0 + 2 \cdot 1 \cdot 0 + 1 \cdot (-1) \cdot (-6) + 3 \cdot 1 \cdot 0 + 3 \cdot (-1) \cdot 2 \right\} = 0,\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}n_{B_{2g}} &= \frac{1}{24} \left\{ 1 \cdot 1 \cdot 6 + 2 \cdot (-1) \cdot 0 + 2 \cdot 1 \cdot 0 + 1 \cdot (-1) \cdot 0 + 3 \cdot (-1) \cdot (-2) \right. \\ &\quad \left. + 3 \cdot 1 \cdot 0 + 1 \cdot 1 \cdot 0 + 2 \cdot (-1) \cdot 0 + 2 \cdot 1 \cdot 0 + 1 \cdot (-1) \cdot (-6) + 3 \cdot 1 \cdot 0 + 3 \cdot 1 \cdot 2 \right\} = 1,\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}n_{E_{1g}} &= \frac{1}{24} \left\{ 1 \cdot 2 \cdot 6 + 2 \cdot 1 \cdot 0 + 2 \cdot (-1) \cdot 0 + 1 \cdot (-2) \cdot 0 + 3 \cdot 0 \cdot (-2) \right. \\ &\quad \left. + 3 \cdot 0 \cdot 0 + 1 \cdot 2 \cdot 0 + 2 \cdot 1 \cdot 0 + 2 \cdot (-1) \cdot 0 + 1 \cdot (-2) \cdot (-6) + 3 \cdot 0 \cdot 0 + 3 \cdot 0 \cdot 2 \right\} = 1,\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}n_{E_{2g}} &= \frac{1}{24} \left\{ 1 \cdot 2 \cdot 6 + 2 \cdot (-1) \cdot 0 + 2 \cdot (-1) \cdot 0 + 1 \cdot 2 \cdot 0 + 3 \cdot 0 \cdot (-2) \right. \\ &\quad \left. + 3 \cdot 0 \cdot 0 + 1 \cdot 2 \cdot 0 + 2 \cdot (-1) \cdot 0 + 2 \cdot (-1) \cdot 0 + 1 \cdot 2 \cdot (-6) + 3 \cdot 0 \cdot 0 + 3 \cdot 0 \cdot 2 \right\} = 0,\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}n_{A_{1u}} &= \frac{1}{24} \left\{ 1 \cdot 1 \cdot 6 + 2 \cdot 1 \cdot 0 + 2 \cdot 1 \cdot 0 + 1 \cdot 1 \cdot 0 + 3 \cdot 1 \cdot (-2) + 3 \cdot 1 \cdot 0 \right. \\ &\quad \left. + 1 \cdot (-1) \cdot 0 + 2 \cdot (-1) \cdot 0 + 2 \cdot (-1) \cdot 0 + 1 \cdot (-1) \cdot (-6) + 3 \cdot (-1) \cdot 0 + 3 \cdot (-1) \cdot 2 \right\} = 0,\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
n_{A_{2u}} &= \frac{1}{24} \left\{ 1 \cdot 1 \cdot 6 + 2 \cdot 1 \cdot 0 + 2 \cdot 1 \cdot 0 + 1 \cdot 1 \cdot 0 + 3 \cdot (-1) \cdot (-2) + 3 \cdot (-1) \cdot 0 \right. \\
&\quad \left. + 1 \cdot (-1) \cdot 0 + 2 \cdot (-1) \cdot 0 + 2 \cdot (-1) \cdot 0 + 1 \cdot 1 \cdot (-6) + 3 \cdot (-1) \cdot 0 + 3 \cdot 1 \cdot 2 \right\} = 1, \\
n_{B_{1u}} &= \frac{1}{24} \left\{ 1 \cdot 1 \cdot 6 + 2 \cdot (-1) \cdot 0 + 2 \cdot 1 \cdot 0 + 1 \cdot (-1) \cdot 0 + 3 \cdot 1 \cdot (-2) + 3 \cdot (-1) \cdot 0 \right. \\
&\quad \left. + 1 \cdot (-1) \cdot 0 + 2 \cdot 1 \cdot 0 + 2 \cdot (-1) \cdot 0 + 1 \cdot 1 \cdot (-6) + 3 \cdot (-1) \cdot 0 + 3 \cdot 1 \cdot 2 \right\} = 0, \\
n_{B_{2u}} &= \frac{1}{24} \left\{ 1 \cdot 1 \cdot 6 + 2 \cdot (-1) \cdot 0 + 2 \cdot 1 \cdot 0 + 1 \cdot (-1) \cdot 0 + 3 \cdot (-1) \cdot (-2) + 3 \cdot 1 \cdot 0 \right. \\
&\quad \left. + 1 \cdot (-1) \cdot 0 + 2 \cdot 1 \cdot 0 + 2 \cdot (-1) \cdot 0 + 1 \cdot 1 \cdot (-6) + 3 \cdot 1 \cdot 0 + 3 \cdot (-1) \cdot 2 \right\} = 0, \\
n_{E_{1u}} &= \frac{1}{24} \left\{ 1 \cdot 2 \cdot 6 + 2 \cdot 1 \cdot 0 + 2 \cdot (-1) \cdot 0 + 1 \cdot (-2) \cdot 0 + 3 \cdot 0 \cdot (-2) + 3 \cdot 0 \cdot 0 \right. \\
&\quad \left. + 1 \cdot (-2) \cdot 0 + 2 \cdot (-1) \cdot 0 + 2 \cdot 1 \cdot 0 + 1 \cdot 2 \cdot (-6) + 3 \cdot 0 \cdot 0 + 3 \cdot 0 \cdot 2 \right\} = 0, \\
n_{E_{2u}} &= \frac{1}{24} \left\{ 1 \cdot 2 \cdot 6 + 2 \cdot (-1) \cdot 0 + 2 \cdot (-1) \cdot 0 + 1 \cdot 2 \cdot 0 + 3 \cdot 0 \cdot (-2) + 3 \cdot 0 \cdot 0 \right. \\
&\quad \left. + 1 \cdot (-2) \cdot 0 + 2 \cdot 1 \cdot 0 + 2 \cdot 1 \cdot 0 + 1 \cdot (-2) \cdot (-6) + 3 \cdot 0 \cdot 0 + 3 \cdot 0 \cdot 2 \right\} = 1.
\end{aligned}$$

Portanto a combinação de representações irredutíveis encontrada para Γ_{pz}^π é a seguinte, podendo ser verificada operando os caracteres das representações irredutíveis na tabela de caracteres, conforme em destaque.

$$\Gamma_{pz}^\pi = B_{2g} \oplus E_{1g} \oplus A_{2u} \oplus E_{2u},$$

Classe	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C'_2$	$3C''_2$	i	$2S_3$	$2S_6$	σ_h	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
A_{2g}	1	1	1	1	-1	-1	1	1	1	1	-1	-1
B_{1g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
B_{2g}	1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	1
E_{1g}	2	1	-1	-2	0	0	2	1	-1	-2	0	0
E_{2g}	2	-1	-1	2	0	0	2	-1	-1	2	0	0
A_{1u}	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
A_{2u}	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1
B_{1u}	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1
E_{1u}	2	1	-1	-2	0	0	-2	-1	-1	2	0	0
E_{2u}	2	-1	-1	2	0	0	-2	1	1	-2	0	0
Γ_{pz}^π	6	0	0	0	-2	0	0	0	0	-6	0	2

Table 2: Tabela de caracteres do grupo D_{6h} seguida da representação Γ_{pz}^π .

Cada representação que compõe Γ_{pz}^π descreve as simetrias dos orbitais π formados pelas combinações lineares dos seis p_z . A ordem energética crescente está associada ao número de nós (mudanças de fase) no orbital:

- A_{2u} : completamente simétrico sob inversão de fase em σ_h , sem nós – orbital mais estável (ímpar sob operação de inversão).
- E_{1g} : par de orbitais degenerados com um nó angular (par sob operação de inversão).
- E_{2u} : par de orbitais degenerados com dois nós (ímpar sob operação de inversão).
- B_{2g} : orbital antissimétrico com três nós – maior energia (par sob operação de inversão).

O diagrama de energia dos orbitais moleculares π do benzeno mostra quatro níveis distintos, com degenerescências e simetrias associadas diretamente às representações encontradas:

Nível de Energia	Nº de Nós	Degenerescência	Representação
Mais baixo	0	1	A_{2u}
Segundo	1	2	E_{1g}
Terceiro	2	2	E_{2u}
Mais alto	3	1	B_{2g}

Table 3: Diagrama π do benzeno segundo $\Gamma_{p_z}^\pi = B_{2g} \oplus E_{1g} \oplus A_{2u} \oplus E_{2u}$.

Essa análise mostra que os resultados obtidos por análise da simetria estão de acordo com a construção dos orbitais moleculares π da Figura 3.

Resposta para o Ítem 1.4 - Orbitais π simetrizados e normalizados da molécula

Para encontrar os orbitais π simetrizados e normalizados, vamos aplicar o operador projetor às representações irreduzíveis que se compõem $\Gamma_{p_z}^\pi$:

$$\Gamma_{p_z}^\pi = B_{2g} \oplus E_{1g} \oplus A_{2u} \oplus E_{2u}$$

O operador projetor é da seguinte forma:

$$\mathcal{P}^{(j)} = \frac{\ell_j}{h} \sum_{R \in G} \chi^{*(j)}(R) P_R$$

Em que $\mathcal{P}^{(j)}$ denota o operador projetor que isola do espaço total apenas aquele subespaço que se comporta segundo a j -ésima representação irreduzível do grupo. O fator ℓ_j indica a dimensão dessa representação, enquanto h corresponde à ordem do grupo, isto é, ao número total de operações de simetria. A soma $\sum_{R \in G}$ percorre cada operação R do grupo, aplicando o operador de simetria P_R à função de base escolhida. Cada termo é ponderado pelo caráter $\chi^{*(j)}(R)$ — o conjugado complexo do traço da matriz que representa R na j -ésima representação irreduzível — de modo que apenas as partes da função compatíveis com aquela simetria sobrevivem à projeção.

$\varphi_{B_{2g}}$:

$$\begin{aligned}
\mathcal{P}^{(B_{2g})} \phi_1 &= \frac{1}{24} \left\{ 1 \cdot (+1) P_E \phi_1 + 2 \cdot (-1) P_{C_6} \phi_1 + 2 \cdot (-1) P_{C_6^5} \phi_1 \right. \\
&\quad + 2 \cdot (+1) P_{C_3} \phi_1 + 2 \cdot (+1) P_{C_3^4} \phi_1 + 1 \cdot (-1) P_{C_2} \phi_1 \\
&\quad + 3 \cdot (-1) \sum_{k=1}^3 P_{C_2'^{(k)}} \phi_1 + 3 \cdot (+1) \sum_{k=1}^3 P_{C_2''^{(k)}} \phi_1 \\
&\quad + 1 \cdot (+1) P_i \phi_1 + 2 \cdot (+1) \sum_{k=1}^2 P_{S_3^{(k)}} \phi_1 + 2 \cdot (-1) \sum_{k=1}^2 P_{S_6^{(k)}} \phi_1 \\
&\quad \left. + 1 \cdot (+1) P_{\sigma_h} \phi_1 + 3 \cdot (-1) \sum_{k=1}^3 P_{\sigma_d^{(k)}} \phi_1 + 3 \cdot (+1) \sum_{k=1}^3 P_{\sigma_v^{(k)}} \phi_1 \right\} \\
&= \frac{1}{24} \left\{ \phi_1 - 2\phi_2 - 2\phi_6 + 2\phi_3 + 2\phi_5 - \phi_4 \right. \\
&\quad + 3(\phi_1 + \phi_3 + \phi_5) - 3(\phi_2 + \phi_4 + \phi_6) + \phi_4 \\
&\quad - 2(\phi_3 + \phi_5) + 2(\phi_2 + \phi_6) - \phi_1 \\
&\quad \left. - 3(\phi_2 + \phi_6 + \phi_4) + 3(\phi_1 + \phi_3 + \phi_5) \right\} \\
&= \frac{1}{24} \{ 6\phi_1 - 6\phi_2 + 6\phi_3 - 6\phi_4 + 6\phi_5 - 6\phi_6 \} \\
\psi_{B_{2g}} &= \frac{6}{24} (\phi_1 - \phi_2 + \phi_3 - \phi_4 + \phi_5 - \phi_6) = \frac{1}{4} (\phi_1 - \phi_2 + \phi_3 - \phi_4 + \phi_5 - \phi_6).
\end{aligned}$$

$$\|\psi_{B_{2g}}\| = \sqrt{\left(\frac{1}{4}\right)^2 (1^2 + (-1)^2 + 1^2 + (-1)^2 + 1^2 + (-1)^2)} = \frac{1}{4}\sqrt{6} = \frac{\sqrt{6}}{4}.$$

$$\varphi_{B_{2g}} = \frac{\psi_{B_{2g}}}{\|\psi_{B_{2g}}\|} = \frac{\frac{1}{4}(\phi_1 - \phi_2 + \phi_3 - \phi_4 + \phi_5 - \phi_6)}{\frac{\sqrt{6}}{4}} = \frac{1}{\sqrt{6}}(\phi_1 - \phi_2 + \phi_3 - \phi_4 + \phi_5 - \phi_6)$$

$\varphi_{A_{2u}}$:

$$\begin{aligned} \mathcal{P}^{(A_{2u})} \phi_1 &= \frac{1}{24} \left\{ 1 \cdot (+1) P_E \phi_1 + 2 \cdot (+1) (P_{C_6} \phi_1 + P_{C_6^5} \phi_1) \right. \\ &\quad + 2 \cdot (+1) (P_{C_3} \phi_1 + P_{C_3^4} \phi_1) + 1 \cdot (+1) P_{C_2} \phi_1 \\ &\quad + 3 \cdot (-1) \sum_{k=1}^3 P_{C_2'^{(k)}} \phi_1 + 3 \cdot (-1) \sum_{k=1}^3 P_{C_2''^{(k)}} \phi_1 \\ &\quad + 1 \cdot (-1) P_i \phi_1 + 2 \cdot (-1) \sum_{k=1}^2 P_{S_3^{(k)}} \phi_1 + 2 \cdot (-1) \sum_{k=1}^2 P_{S_6^{(k)}} \phi_1 \\ &\quad \left. + 1 \cdot (-1) P_{\sigma_h} \phi_1 + 3 \cdot (+1) \sum_{k=1}^3 P_{\sigma_d^{(k)}} \phi_1 + 3 \cdot (+1) \sum_{k=1}^3 P_{\sigma_v^{(k)}} \phi_1 \right\} \\ &= \frac{1}{24} \left\{ \phi_1 + 2\phi_2 + 2\phi_6 + 2\phi_3 + 2\phi_5 + \phi_4 \right. \\ &\quad - 3(\phi_1 + \phi_3 + \phi_5) - 3(\phi_2 + \phi_4 + \phi_6) - (\phi_4) \\ &\quad - 2(-\phi_3 - \phi_5) - 2(-\phi_2 - \phi_6) - (-\phi_1) \\ &\quad \left. + (\phi_2 + \phi_6 + \phi_4) + (\phi_1 + \phi_3 + \phi_5) \right\} \\ &= \frac{1}{24} \{4\phi_1 + 4\phi_2 + 4\phi_3 + 4\phi_4 + 4\phi_5 + 4\phi_6\} \\ &= \frac{4}{24} (\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_6) \\ \psi_{A_{2u}} &= \frac{1}{6} (\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_6). \end{aligned}$$

$$\|\psi_{A_{2u}}\| = \sqrt{\left(\frac{1}{6}\right)^2 6} = \frac{\sqrt{6}}{6}.$$

$$\varphi_{A_{2u}} = \frac{\psi_{A_{2u}}}{\|\psi_{A_{2u}}\|} = \frac{\frac{1}{6}\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_6}{\frac{\sqrt{6}}{6}} = \frac{1}{\sqrt{6}} (\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_6).$$

$\varphi_{E_{1g}^{(1)}}$ e $\varphi_{E_{1g}^{(2)}}$:

$$\begin{aligned} \mathcal{P}^{(E_{1g})} \phi_1 &= \frac{2}{24} \left\{ 2 P_E \phi_1 + 1 (P_{C_6} \phi_1 + P_{C_6^5} \phi_1) - 1 (P_{C_3} \phi_1 + P_{C_3^4} \phi_1) \right. \\ &\quad \left. - 2 P_{C_2} \phi_1 + 2 P_i \phi_1 + 1 \sum_{k=1}^2 P_{S_3^{(k)}} \phi_1 - 1 \sum_{k=1}^2 P_{S_6^{(k)}} \phi_1 - 2 P_{\sigma_h} \phi_1 \right\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{12} \left\{ 2\phi_1 + (\phi_2 + \phi_6) - (\phi_3 + \phi_5) - 2\phi_4 + 2\phi_4 \right. \\
&\quad \left. + (-\phi_3 - \phi_5) - (-\phi_2 - \phi_6) - 2(-\phi_1) \right\} \\
&= \frac{1}{12} \{ 2\phi_1 + \phi_2 + \phi_6 - \phi_3 - \phi_5 - 2\phi_4 + 2\phi_4 - \phi_3 - \phi_5 + \phi_2 + \phi_6 + 2\phi_1 \} \\
&= \frac{1}{12} \{ (2+2)\phi_1 + (\phi_2 + \phi_2) + (\phi_6 + \phi_6) - (\phi_3 + \phi_3) - (\phi_5 + \phi_5) + (0)\phi_4 \} \\
&= \frac{1}{12} \{ 4\phi_1 + 2\phi_2 + 2\phi_6 - 2\phi_3 - 2\phi_5 \} \\
\psi_{E_{1g}}^{(1)} &= \frac{1}{12} (2\phi_1 + \phi_2 - \phi_3 - \phi_5 + \phi_6)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\|\psi_{E_{1g}}^{(1)}\| &= \sqrt{\left(\frac{2}{12}\right)^2 + \left(\frac{1}{12}\right)^2 + \left(\frac{-1}{12}\right)^2 + \left(\frac{-2}{12}\right)^2 + \left(\frac{-1}{12}\right)^2 + \left(\frac{1}{12}\right)^2} \\
&= \frac{1}{12} \sqrt{2^2 + 1^2 + (-1)^2 + (-2)^2 + (-1)^2 + 1^2} \\
&= \frac{1}{12} \sqrt{12} = \frac{\sqrt{12}}{12} = \frac{\sqrt{3}}{6}
\end{aligned}$$

$$\varphi_{E_{1g}}^{(1)} = \frac{\psi_{E_{1g}}^{(1)}}{\|\psi_{E_{1g}}^{(1)}\|} = \frac{\frac{1}{12}(2\phi_1 + \phi_2 - \phi_3 - 2\phi_4 - \phi_5 + \phi_6)}{\frac{\sqrt{3}}{6}} = \frac{1}{2\sqrt{3}} (2\phi_1 + \phi_2 - \phi_3 - 2\phi_4 - \phi_5 + \phi_6)$$

$$\begin{aligned}
\mathcal{P}^{(E_{1g})}\phi_2 &= \frac{2}{24} \left\{ 2P_E\phi_2 + 1(P_{C_6}\phi_2 + P_{C_6^5}\phi_2) - 1(P_{C_3}\phi_2 + P_{C_3^4}\phi_2) \right. \\
&\quad \left. - 2P_{C_2}\phi_2 + 2P_i\phi_2 + 1\sum_{k=1}^2 P_{S_3^{(k)}}\phi_2 - 1\sum_{k=1}^2 P_{S_6^{(k)}}\phi_2 - 2P_{\sigma_h}\phi_2 \right\} \\
&= \frac{1}{12} \left\{ 2\phi_2 + (\phi_3 + \phi_1) - (\phi_4 + \phi_6) - 2\phi_5 + 2\phi_5 \right. \\
&\quad \left. + (-\phi_4 - \phi_6) - (-\phi_3 - \phi_1) - 2(-\phi_2) \right\} \\
&= \frac{1}{12} \{ 2\phi_2 + \phi_3 + \phi_1 - \phi_4 - \phi_6 - 2\phi_5 + 2\phi_5 - \phi_4 - \phi_6 + \phi_3 + \phi_1 + 2\phi_2 \} \\
&= \frac{1}{12} \{ (2+2)\phi_2 + (\phi_1 + \phi_1) + (\phi_3 + \phi_3) - (\phi_4 + \phi_4) - (\phi_6 + \phi_6) + (0)\phi_5 \} \\
&= \frac{1}{12} \{ 4\phi_2 + 2\phi_1 + 2\phi_3 - 2\phi_4 - 2\phi_6 \} = \frac{1}{12} (2\phi_1 + 4\phi_2 + 2\phi_3 - 2\phi_4 - 2\phi_6) \\
\psi_{E_{1g}}^{(2)} &= \frac{1}{12} (2\phi_1 + 4\phi_2 + 2\phi_3 - 2\phi_4 - 2\phi_6)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\|\psi_{E_{1g}}^{(2)}\| &= \sqrt{\left(\frac{2}{12}\right)^2 + \left(\frac{4}{12}\right)^2 + \left(\frac{2}{12}\right)^2 + \left(\frac{-2}{12}\right)^2 + \left(\frac{-2}{12}\right)^2} \\
&= \frac{1}{12} \sqrt{2^2 + 4^2 + 2^2 + (-2)^2 + (-2)^2} = \frac{1}{12} \sqrt{4 + 16 + 4 + 4 + 4} = \frac{\sqrt{32}}{12} = \frac{4\sqrt{2}}{12} = \frac{\sqrt{2}}{3}
\end{aligned}$$

$$\varphi_{E_{1g}}^{(2)} = \frac{\psi_{E_{1g}}^{(2)}}{\|\psi_{E_{1g}}^{(2)}\|} = \frac{\frac{1}{12}(2\phi_1 + 4\phi_2 + 2\phi_3 - 2\phi_4 - 2\phi_6)}{\frac{\sqrt{2}}{3}} = \frac{1}{4\sqrt{2}} (2\phi_1 + 4\phi_2 + 2\phi_3 - 2\phi_4 - 2\phi_6)$$

$$\varphi_{E_{2u}}^{(1)} \text{ e } \varphi_{E_{2u}}^{(2)} :$$

$$\begin{aligned}
\mathcal{P}^{(E_{2u})} \phi_1 &= \frac{2}{24} \left\{ 2 P_E \phi_1 - 2(P_{C_6} \phi_1 + P_{C_6^5} \phi_1) - 2(P_{C_3} \phi_1 + P_{C_3^4} \phi_1) \right. \\
&\quad \left. + 2 P_{C_2} \phi_1 - 2 P_i \phi_1 + 2 \sum_{k=1}^2 P_{S_3^{(k)}} \phi_1 + 2 \sum_{k=1}^2 P_{S_6^{(k)}} \phi_1 - 2 P_{\sigma_h} \phi_1 \right\} \\
&= \frac{1}{12} \left\{ 2\phi_1 - 2(\phi_2 + \phi_6) - 2(\phi_3 + \phi_5) + 2\phi_4 \right. \\
&\quad \left. - 2\phi_4 - 2(-\phi_3 - \phi_5) - 2(-\phi_2 - \phi_6) - 2(-\phi_1) \right\} \\
&= \frac{1}{12} \left\{ 2\phi_1 - 2\phi_2 - 2\phi_6 - 2\phi_3 - 2\phi_5 + 2\phi_4 - 2\phi_4 + 2\phi_3 + 2\phi_5 + 2\phi_2 + 2\phi_6 + 2\phi_1 \right\} \\
&= \frac{1}{12} \left\{ (2+2)\phi_1 + (-2+2)\phi_2 + (-2+2)\phi_3 + (-2+2)\phi_5 + (-2+2)\phi_6 + (2-2)\phi_4 \right\} \\
&= \frac{1}{12} \left\{ 4\phi_1 - 4\phi_2 - 4\phi_3 - 4\phi_5 - 4\phi_6 \right\} = \frac{1}{3} (\phi_1 - \phi_2 - \phi_3 - \phi_5 - \phi_6) \\
\psi_{E_{2u}}^{(1)} &= \frac{1}{3} (\phi_1 - \phi_2 - \phi_3 - \phi_5 - \phi_6).
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\|\psi_{E_{2u}}^{(1)}\| &= \sqrt{\left(\frac{1}{3}\right)^2 (1^2 + (-1)^2 + (-1)^2 + (-1)^2 + (-1)^2)} \\
&= \frac{1}{3} \sqrt{5} = \frac{\sqrt{5}}{3}, \\
\varphi_{E_{2u}}^{(1)} &= \frac{\psi_{E_{2u}}^{(1)}}{\|\psi_{E_{2u}}^{(1)}\|} = \frac{\frac{1}{3}(\phi_1 - \phi_2 - \phi_3 - \phi_5 - \phi_6)}{\frac{\sqrt{5}}{3}} = \frac{1}{\sqrt{5}} (\phi_1 - \phi_2 - \phi_3 - \phi_5 - \phi_6).
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\mathcal{P}^{(E_{2u})} \phi_2 &= \frac{2}{24} \left\{ 2 P_E \phi_2 - 2(P_{C_6} \phi_2 + P_{C_6^5} \phi_2) - 2(P_{C_3} \phi_2 + P_{C_3^4} \phi_2) \right. \\
&\quad \left. + 2 P_{C_2} \phi_2 - 2 P_i \phi_2 + 2 \sum_{k=1}^2 P_{S_3^{(k)}} \phi_2 + 2 \sum_{k=1}^2 P_{S_6^{(k)}} \phi_2 - 2 P_{\sigma_h} \phi_2 \right\} \\
&= \frac{1}{12} \left\{ 2\phi_2 - 2(\phi_3 + \phi_1) - 2(\phi_4 + \phi_6) + 2\phi_5 \right. \\
&\quad \left. - 2\phi_5 - 2(-\phi_4 - \phi_6) - 2(-\phi_3 - \phi_1) - 2(-\phi_2) \right\} \\
&= \frac{1}{12} \left\{ 2\phi_2 - 2\phi_3 - 2\phi_1 - 2\phi_4 - 2\phi_6 + 0 + 2\phi_4 + 2\phi_6 + 2\phi_3 + 2\phi_1 + 2\phi_2 \right\} \\
&= \frac{1}{12} \left\{ (2+2)\phi_2 + (-2+2)\phi_1 + (-2+2)\phi_3 + (-2+2)\phi_4 + (-2+2)\phi_6 \right\} \\
&= \frac{1}{12} (4\phi_2) = \frac{1}{3} (\phi_2).
\end{aligned}$$

$$\left\| \frac{1}{3} \phi_2 \right\| = \frac{1}{3} \sqrt{1} = \frac{1}{3}, \quad \varphi_{E_{2u}}^{(2)} = \frac{\frac{1}{3} \phi_2}{\frac{1}{3}} = \phi_2$$

Portanto, segue uma tabela com as funções de onda dos orbitais π da molécula simetrizados e normalizados:

Repres.	Função de onda normalizada
B_{2g}	$\varphi_{B_{2g}} = \frac{1}{\sqrt{6}} (\phi_1 - \phi_2 + \phi_3 - \phi_4 + \phi_5 - \phi_6)$
$E_{1g}^{(1)}$	$\varphi_{E_{1g}^{(1)}} = \frac{1}{2\sqrt{3}} (2\phi_1 + \phi_2 - \phi_3 - 2\phi_4 - \phi_5 + \phi_6)$
$E_{1g}^{(2)}$	$\varphi_{E_{1g}^{(2)}} = \frac{1}{4\sqrt{2}} (2\phi_1 + 4\phi_2 + 2\phi_3 - 2\phi_4 - 2\phi_6)$
A_{2u}	$\varphi_{A_{2u}} = \frac{1}{\sqrt{6}} (\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_6)$
$E_{2u}^{(1)}$	$\varphi_{E_{2u}^{(1)}} = \frac{1}{\sqrt{5}} (\phi_1 - \phi_2 - \phi_3 - \phi_5 - \phi_6)$
$E_{2u}^{(2)}$	$\varphi_{E_{2u}^{(2)}} = \phi_2$

Table 4: Funções de onda normalizados para os orbitais π do benzeno segundo $\Gamma_{p_z}^\pi = B_{2g} \oplus E_{1g} \oplus A_{2u} \oplus E_{2u}$.

Resposta para o Ítem 1.5 - Energias orbitais (Hückel) das ligações π

Partimos da expansão LCAO em orbitais atômicos p_z :

$$\psi_k = \sum_{i=1}^6 c_i^{(k)} \phi_i \implies \hat{H} \psi_k = E_k \psi_k \implies \sum_{j=1}^6 (H_{ji} - E S_{ji}) c_j^{(k)} = 0 \quad \forall i.$$

Isso é um *sistema linear homogêneo* em $\{c_j^{(k)}\}$. Para existir solução não trivial, deve satisfazer

$$\det[H_{ji} - E S_{ji}]_{i,j=1\dots 6} = 0.$$

$$\det[H - E S] = \det \begin{pmatrix} H_{11} - E & H_{12} & H_{13} & H_{14} & H_{15} & H_{16} \\ H_{21} & H_{22} - E & H_{23} & H_{24} & H_{25} & H_{26} \\ H_{31} & H_{32} & H_{33} - E & H_{34} & H_{35} & H_{36} \\ H_{41} & H_{42} & H_{43} & H_{44} - E & H_{45} & H_{46} \\ H_{51} & H_{52} & H_{53} & H_{54} & H_{55} - E & H_{56} \\ H_{61} & H_{62} & H_{63} & H_{64} & H_{65} & H_{66} - E \end{pmatrix} = 0.$$

Em seguida introduzimos a **aproximação de Hückel** para os orbitais π :

H_{ii} representa a interação do orbital ϕ_i consigo mesmo, H_{ij} descreve a interação entre ϕ_i e ϕ_j , sendo não-nulo apenas se i e j são vizinhos.

Aqui α e β são constantes (com $\beta < 0$), e desprezamos sobreposições entre orbitais não coincidentes.

Assim o determinante secular 6×6 em base $\{\phi_1, \dots, \phi_6\}$ aproximado é:

$$\det[H - E S] = \det \begin{pmatrix} H_{11} - E & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & H_{22} - E & H_{23} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & H_{32} & H_{33} - E & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & H_{44} - E & H_{45} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & H_{54} & H_{55} - E & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & H_{66} - E \end{pmatrix} = 0.$$

Assim podemos resolver os sistemas irredutíveis de forma independente para diagonalizar esta matriz.

Cada um dos quatro blocos irreduzíveis gera uma equação secular simples:

$$\underbrace{H_{11} - E = 0}_{(\text{unidim.}) A_{2u}} \quad , \quad \underbrace{\det \begin{pmatrix} H_{22} - E & H_{23} \\ H_{32} & H_{33} - E \end{pmatrix} = 0}_{(\text{bidim.}) E_{1g}}$$

$$\underbrace{\det \begin{pmatrix} H_{44} - E & H_{45} \\ H_{54} & H_{55} - E \end{pmatrix} = 0}_{(\text{bidim.}) E_{2u}} \quad , \quad \underbrace{H_{66} - E = 0}_{(\text{unidim.}) B_{2g}}.$$

$A_{2u} \ (1 \times 1)$

$$\begin{aligned} E_{A_{2u}} &= \frac{1}{6} \left\{ \underbrace{\langle \phi_1 | H | \phi_1 \rangle}_{\alpha} + \langle \phi_2 | H | \phi_2 \rangle + \langle \phi_3 | H | \phi_3 \rangle + \langle \phi_4 | H | \phi_4 \rangle + \langle \phi_5 | H | \phi_5 \rangle + \langle \phi_6 | H | \phi_6 \rangle \right. \\ &\quad + [\langle \phi_1 | H | \phi_2 \rangle + \langle \phi_2 | H | \phi_1 \rangle] + [\langle \phi_2 | H | \phi_3 \rangle + \langle \phi_3 | H | \phi_2 \rangle] \\ &\quad + [\langle \phi_3 | H | \phi_4 \rangle + \langle \phi_4 | H | \phi_3 \rangle] + [\langle \phi_4 | H | \phi_5 \rangle + \langle \phi_5 | H | \phi_4 \rangle] \\ &\quad \left. + [\langle \phi_5 | H | \phi_6 \rangle + \langle \phi_6 | H | \phi_5 \rangle] + [\langle \phi_6 | H | \phi_1 \rangle + \langle \phi_1 | H | \phi_6 \rangle] \right\} \\ &= \frac{1}{6} \left\{ \alpha + \alpha + \alpha + \alpha + \alpha + \alpha + (\beta + \beta) + (\beta + \beta) \right. \\ &\quad \left. + (\beta + \beta) + (\beta + \beta) + (\beta + \beta) + (\beta + \beta) \right\} \\ &= \frac{1}{6} \left\{ 6\alpha + 6 \cdot 2\beta \right\} = \frac{1}{6} (6\alpha + 12\beta) = \alpha + 2\beta. \end{aligned}$$

$$\psi_{A_{2u}} = \frac{1}{\sqrt{6}} \sum_{i=1}^6 \phi_i, \quad E_{A_{2u}} = \langle \psi_{A_{2u}} | H | \psi_{A_{2u}} \rangle = \alpha + 2\beta.$$

$B_{2g} \ (1 \times 1)$

$$\psi_{B_{2g}} = \frac{1}{\sqrt{6}} (\phi_1 - \phi_2 + \phi_3 - \phi_4 + \phi_5 - \phi_6), \quad E_{B_{2g}} = \alpha - 2\beta.$$

$E_{1g} \ (2 \times 2)$

$$\begin{vmatrix} \alpha + \beta - E & 0 \\ 0 & \alpha + \beta - E \end{vmatrix} = 0 \implies E_{E_{1g}} = \alpha + \beta \quad (\text{duas vezes}).$$

$E_{2u} \ (2 \times 2)$

$$\begin{vmatrix} \alpha - \beta - E & 0 \\ 0 & \alpha - \beta - E \end{vmatrix} = 0 \implies E_{E_{2u}} = \alpha - \beta \quad (\text{duas vezes}).$$