

Moléculas diatómicas

Como primera aplicación de la teoría de Orbitales Moleculares, es útil considerar las moléculas diatómicas de la primera fila del sistema periódico (B_2 , C_2 , N_2 , O_2 , CO , CN , NO , F_2 , ...), iremos paso a paso en la descripción de una molécula diatómica genérica "AB".

- 1 Base de orbitales atómicos.** En todas las moléculas anteriores los orbitales 1s de ambos átomos estarán doblemente ocupados y no tendrán ningún efecto cualitativo en lo sucesivo. Por tanto, definimos nuestra base de forma que tenemos una combinación lineal de orbitales atómicos:

$$\psi_j = \sum_i^N c_{ij} \phi_i = c_{1j} 2s_A + c_{2j} 2s_B + c_{3j} 2p_{zA} + c_{4j} 2p_{zB} + c_{5j} 2p_{yA} + c_{6j} 2p_{yB} + c_{7j} 2p_{xA} + c_{8j} 2p_{xB}$$

a esta aproximación se le suele denominar de electrones de valencia o aproximación de "core" congelado.

- 2 Representaciones matriciales.** En este caso tenemos matrices 8×8 y estamos interesados en determinar la forma de esta matriz inspeccionando qué elementos de matriz son cero y cuáles no. El Hamiltoniano es:

$$H = \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & H_{13} & H_{14} & H_{15} & H_{16} & H_{17} & H_{18} \\ H_{21} & H_{22} & H_{23} & H_{24} & H_{25} & H_{26} & H_{27} & H_{28} \\ H_{31} & H_{32} & H_{33} & H_{34} & H_{35} & H_{36} & H_{37} & H_{38} \\ H_{41} & H_{42} & H_{43} & H_{44} & H_{45} & H_{46} & H_{47} & H_{48} \\ H_{51} & H_{52} & H_{53} & H_{54} & H_{55} & H_{56} & H_{57} & H_{58} \\ H_{61} & H_{62} & H_{63} & H_{64} & H_{65} & H_{66} & H_{67} & H_{68} \\ H_{71} & H_{72} & H_{73} & H_{74} & H_{75} & H_{76} & H_{77} & H_{78} \\ H_{81} & H_{82} & H_{83} & H_{84} & H_{85} & H_{86} & H_{87} & H_{88} \end{pmatrix}$$

donde:

$$H_{ij} = \int \phi_i \hat{H} \phi_j$$

Suponemos, por simplicidad, que el enlace A-B está en el eje z, entonces es fácil ver que la molécula es simétrica respecto a la reflexión en planos que contienen a los ejes x e y, es decir, planos xz e yz. Los orbitales s, p_z , p_x , p_y tienen simetría de reflexión definida:

Moléculas diatómicas

objeto	Reflexión YZ	Reflexión XZ
Hamiltoniano	+	+
función s	+	+
función p_z	+	+
función p_y	+	-
función p_x	-	+

$$H = \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & H_{13} & H_{14} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ H_{21} & H_{22} & H_{23} & H_{24} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ H_{31} & H_{32} & H_{33} & H_{34} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ H_{41} & H_{42} & H_{43} & H_{44} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & H_{55} & H_{56} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & H_{65} & H_{66} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & H_{77} & H_{78} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & H_{87} & H_{88} \end{pmatrix}$$

Esto simplifica muchas las matrices ya que hay muchas integrales nulas por simetría, por ejemplo, si nos fijamos en la reflexión en el plano YZ, tenemos:

$$\begin{aligned} \int 2s_{A/B} \hat{H} 2p_{xA/B} &= 0, & (+)(+)(-) &\Rightarrow 0 \\ \int 2p_{zA/B} \hat{H} 2p_{xA/B} &= 0, & (+)(+)(-) &\Rightarrow 0 \\ \int 2p_{yA/B} \hat{H} 2p_{xA/B} &= 0, & (+)(+)(-) &\Rightarrow 0 \\ \int 2p_{xA/B} \hat{H} 2p_{xA/B} &\neq 0, & (-)(+)(-) &\Rightarrow \neq 0 \end{aligned}$$

También están las expresiones análogas a las anteriores para la reflexión en el plano XZ, esto simplifica mucho el Hamiltoniano y también la matriz de solapamiento (**S**). El Hamiltoniano ahora toma la forma:

Hay también otras propiedades de simetría que se pueden tener en cuenta pero las más importantes son estas reflexiones.

3 Problema de autovalores generalizado.

Como se ha mostrado en el apartado anterior, Las matrices son diagonales a bloques. Esto significa que se puede reducir el problema 8×8 a un problema 4×4 y dos problemas 2×2 , tenemos entonces tres problemas de autovalores, El primero de ellos es el 4×4 :

$$\begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & H_{13} & H_{14} \\ H_{21} & H_{22} & H_{23} & H_{24} \\ H_{31} & H_{32} & H_{33} & H_{34} \\ H_{41} & H_{42} & H_{43} & H_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{1j} \\ c_{2j} \\ c_{3j} \\ c_{4j} \end{pmatrix} = \langle E \rangle \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & S_{14} \\ S_{21} & S_{22} & S_{23} & S_{24} \\ S_{31} & S_{32} & S_{33} & S_{34} \\ S_{41} & S_{42} & S_{43} & S_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{1j} \\ c_{2j} \\ c_{3j} \\ c_{4j} \end{pmatrix}$$

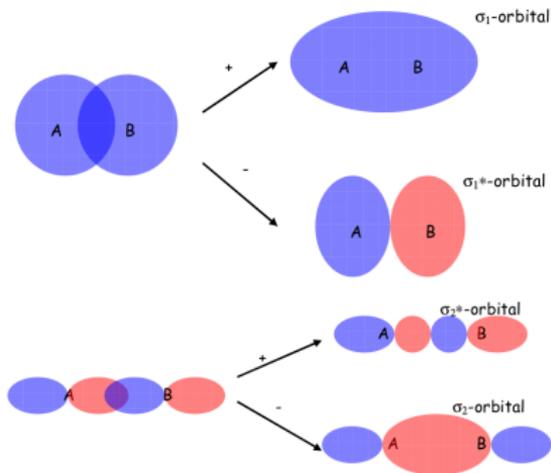
que nos dará cuatro orbitales moleculares que son combinaciones lineales de A.O.:

Teoría de Orbitales Moleculares II

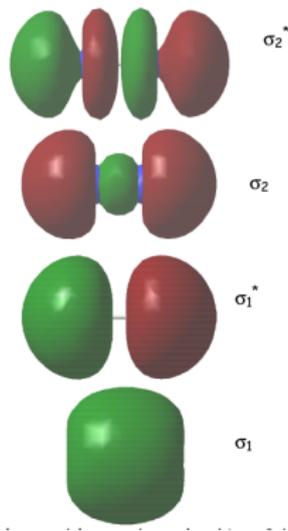
Moléculas diatómicas

$$\psi_j = c_{1j}2s_A + c_{2j}2s_B + c_{3j}2p_{zA} + c_{4j}2p_{zB}$$

Debido a que todos estos orbitales son simétricos respecto a la reflexión en los dos planos considerados, serán parecidos a los orbitales sigma enlazantes y antienlazantes del H_2^+ , en las figuras se ven las combinaciones de los 2s por un lado y los $2p_z$ por otro:



En realidad, los dibujos anteriores son una simplificación que supone que al diagonalizar la matriz 4×4 anterior no se mezclan los orbitales 2s con los $2p_z$ cuando, en realidad, si lo hacen. Para un caso real como la molécula de N_2 vemos como quedan en realidad:



Teoría de Orbitales Moleculares II

Moléculas diatómicas

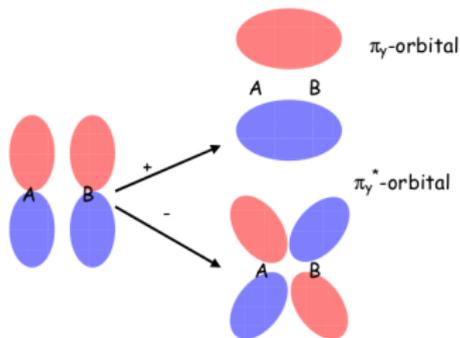
El segundo problema de autovalores a resolver es 2×2 :

$$\begin{pmatrix} H_{55} & H_{56} \\ H_{65} & H_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{5j} \\ c_{6j} \end{pmatrix} = \langle E \rangle \begin{pmatrix} S_{55} & S_{56} \\ S_{65} & S_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{5j} \\ c_{6j} \end{pmatrix}$$

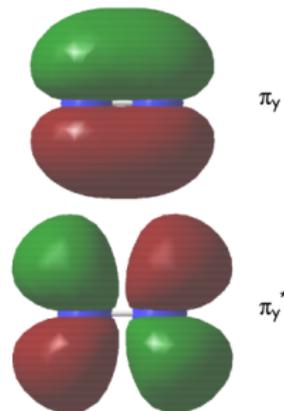
que nos dará dos orbitales moleculares que son combinaciones lineales de A.O.:

$$\psi_j = c_{5j}2p_{yA} + c_{6j}2p_{yB}$$

Estos orbitales cambian de signo respecto a la reflexión en el plano XZ y se denominan orbitales π_y :



En este caso para el N_2 los orbitales moleculares obtenidos son muy similares a los anteriores ya que efectivamente no se mezclan con otros:



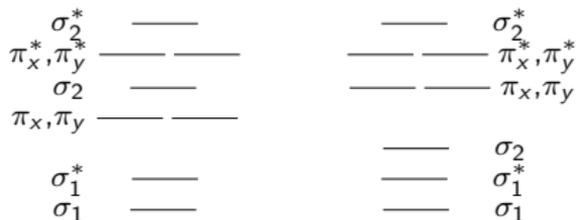
El último problema de autovalores es también 2×2 y son las combinaciones de los orbitales p_x , los llamamos π_x :

$$\psi_j = c_{7j}2p_{xA} + c_{8j}2p_{xB}$$

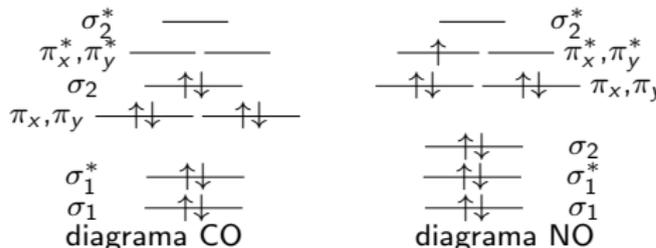
las imágenes de estos orbitales son idénticas a los π_y , salvo que se encuentran en un plano perpendicular.

Diagramas de orbitales moleculares para diatómicas

- 4 **Ocupar los orbitales.** El orden energético de los orbitales requiere el cálculo de los elementos de matriz no nulos y la solución de la ecuación de autovalores generalizada. Sin embargo, en general hay dos diagramas para diatómicas:



En general, el orbital enlazante σ_2 (de carácter significativamente p_z) se va estabilizando conforme nos movemos de izquierda a derecha de la tabla periódica, siendo más estable que los π enlazantes para átomos a la derecha del Nitrógeno. Por ejemplo, el límite está entre el CO (10 electrones de valencia) y el NO (11 electrones de valencia) cada uno con un diagrama diferente:



Una característica importante es el orbital molecular ocupado más alto (HOMO) y el orbital molecular vacío más bajo (LUMO).

- 5 **Cálculo de la energía.** Aun conociendo las energías orbitales no podemos asegurar que la suma de ellas sea un buen descriptor de este “modelo de partícula independiente” en diatómicas.

Sin embargo, un buen descriptor relacionado con la energía es el llamado orden de enlace: $\frac{1}{2}(\text{electrones enlazantes} - \text{electrones antienlazantes})$, CO (3), NO (2.5). Energías de enlace CO 11.1 eV, NO 6.5 eV, es decir, a mayor orden de enlace mayor energía de enlace.

Teoría de Orbitales Moleculares II

Simetría molecular

Para el tratamiento de Orbitales Moleculares de moléculas poliatómicas es conveniente conocer algo de simetría molecular (teoría de grupos).

La razón es que las operaciones de simetría de una molécula conmutan con el Hamiltoniano molecular y nos permiten la clasificación de los Orbitales Moleculares y el estado electrónico (como productos directos de ellos).

Comenzaremos con una descripción sucinta de las operaciones de simetría de una molécula (usaremos el H₂O como ejemplo) y del grupo de simetría.

Operación Identidad: E , es la operación de simetría que no cambia nada dejando los núcleos en sus posiciones originales.

Rotación sobre un eje de simetría: C_n , rotación sobre un eje en un ángulo $n \cdot \alpha$ donde n es un entero de modo que $\alpha = \frac{2\pi}{n}$.
 $C_n^n = E$.

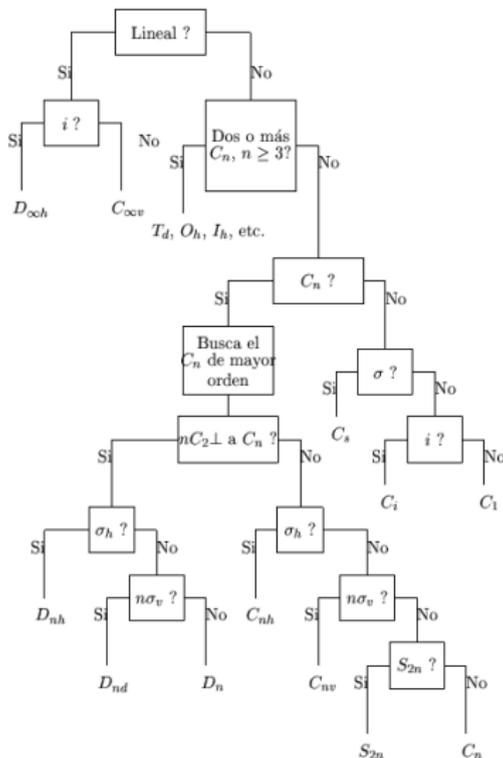
Reflexión en un plano de simetría: σ , $\sigma^2 = E$.

Rotación reflexión o rotación impropia: S_n , $S_n = \sigma_h \cdot C_n$, también $S_n^2 = C_n^2$.

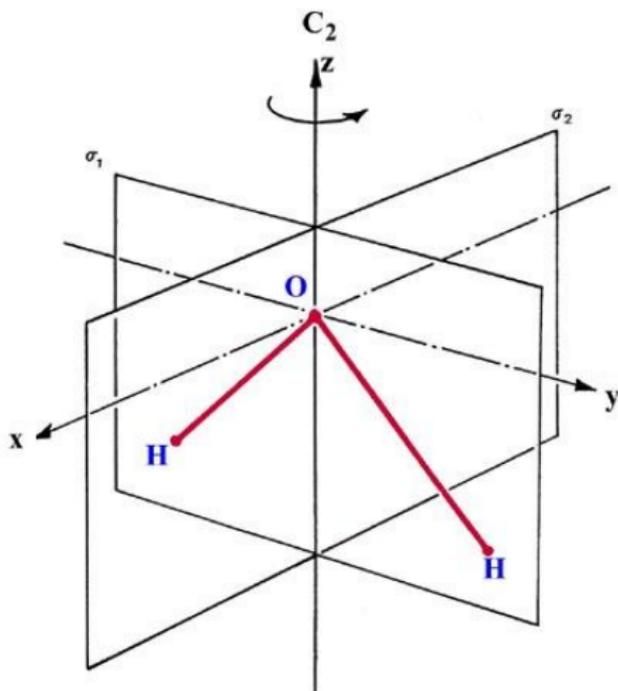
Inversión en un centro de simetría: i , la inversión cambia un punto de coordenadas (x,y,z) en (-x,-y,-z). $i = S_2 = \sigma_h \cdot C_2$.
 $i^2 = E$.

Producto de operaciones de simetría: $Q = R$, el producto de dos operaciones de simetría P y Q es la operación de simetría resultante de aplicar primero P a la molécula seguida de Q . Si $P = Q$ entonces el producto es conmutativo. Ejemplo: hacer la tabla de multiplicación del H₂O.

Grupo puntual de una molécula:



Molécula de agua



Teoría de Orbitales Moleculares II

Simetría molecular

El conjunto de las propiedades de simetría de una molécula tiene las siguientes propiedades respecto al producto de operaciones de simetría:

- 1 El producto QP de dos elementos P y Q del conjunto es un elemento del conjunto
- 2 El producto es asociativo: $R(QP) = (RQ)P$
- 3 El conjunto tiene un elemento neutro E tal que: $PE = EP = P$
- 4 Cada elemento del conjunto tiene un inverso P^{-1} tal que: $PP^{-1} = P^{-1}P = E$

Estas cuatro propiedades definen el grupo de simetría molecular. Si además el grupo posee la propiedad conmutativa: $PQ = QP$, entonces es un grupo abeliano. Si tomamos como base del espacio los tres vectores mutuamente perpendiculares \vec{i} , \vec{j} , \vec{k} , las operaciones de simetría pueden representarse mediante matrices en tres dimensiones:

$$E = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}; i = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}; \sigma_h(xy) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$C(\alpha) = \begin{pmatrix} \cos\alpha & -\sin\alpha & 0 \\ \sin\alpha & \cos\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}; S(\alpha) = \begin{pmatrix} \cos\alpha & -\sin\alpha & 0 \\ \sin\alpha & \cos\alpha & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Entonces el producto de operaciones de simetría es isomorfo al producto de matrices, en este caso la base de la representación elegida son los vectores unitarios en los ejes x , y , z , pero podríamos utilizar cualquier otra base (por ejemplo, los orbitales atómicos p_{+1} , p_{-1} , p_0 , o los orbitales d , o combinaciones de s , p y d), dependiendo de la base elegida se tendrán matrices de dimensiones iguales a la de la base.

Las representaciones matriciales pueden ser de dimensión arbitraria e incluso para la misma dimensión pueden ser conjuntos de matrices numéricamente muy diferentes, por ello para clasificar las representaciones matriciales se puede demostrar que cada representación puede ser descrita o reducida en términos de un número más pequeño de representaciones fundamentales **irreducibles**. Las componentes irreducibles de una representación pueden obtenerse a partir de sus propios caracteres (suma de los elementos diagonales de la matriz, o traza de la matriz) y de la tabla de caracteres del grupo de simetría molecular. Ejemplo: la molécula de agua pertenece al grupo C_{2v} y su tabla de caracteres es la siguiente,

C_{2v}	\hat{E}	$\hat{C}_2(z)$	$\hat{\sigma}_v(xz)$	$\hat{\sigma}'_v(yz)$
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1

algunas propiedades de las representaciones irreducibles son que la suma de los cuadrados de sus dimensiones es igual al número de los elementos del grupo (g) y también que los caracteres son ortogonales entre sí. Mientras que los caracteres de la representación matricial en los vectores \vec{i} , \vec{j} y \vec{k} son:

C_{2v}	\hat{E}	$\hat{C}_2(z)$	$\hat{\sigma}_v(xz)$	$\hat{\sigma}'_v(yz)$
Γ	3	-1	1	1

Esta última representación es **reducible**, por simple inspección vemos que su reducción es A_1 , B_1 y B_2 , aunque el número de veces que una representación irreducible α se encuentra en la reducible (Γ) puede obtenerse mediante:

Simetría molecular

$$n_{\alpha} = \frac{1}{g} \sum_{i=1}^g \chi_i^{*(\alpha)} \chi_i^{(\Gamma)}$$

La aplicación al caso anterior da:

$$\begin{aligned} n_{A_1} &= \frac{1}{4} (1 \cdot 3 + 1 \cdot [-1] + 1 \cdot 1 + 1 \cdot 1) = 1 \\ n_{A_2} &= \frac{1}{4} (1 \cdot 3 + 1 \cdot [-1] + [-1] \cdot 1 + [-1] \cdot 1) = 0 \\ n_{B_1} &= \frac{1}{4} (1 \cdot 3 + [-1] \cdot [-1] + 1 \cdot 1 + [-1] \cdot 1) = 1 \\ n_{B_2} &= \frac{1}{4} (1 \cdot 3 + [-1] \cdot [-1] + [-1] \cdot 1 + 1 \cdot 1) = 1 \end{aligned}$$

En el caso del agua estamos interesados en una base mínima de orbitales atómicos formada por las siete funciones $1s_O$, $2s_O$, $2p_{xO}$, $2p_{yO}$, $2p_{zO}$, $1s_{HA}$, $1s_{HB}$. Las combinaciones lineales de estos siete orbitales atómicos dan una aproximación LCAO a siete orbitales moleculares del agua. Los orbitales atómicos $1s_O$ y $2s_O$ son esféricos y las rotaciones y reflexiones no tienen efecto sobre ellos y se transforman en ellos mismos bajo estas operaciones de simetría (autovalor +1), por tanto, pertenecen a la representación irreducible A_1 y el orbital se denota en minúscula a_1 . Sin embargo el orbital $2p_{yO}$ se transforma en su negativo al aplicar una rotación $\hat{C}_2(z)$ (autovalor -1), también la reflexión en el plano xz , mientras que la reflexión en el plano yz lo convierte en sí mismo (autovalor +1), lo que significa que es un orbital b_2 . Igualmente se obtiene que $2p_{xO}$ es b_1 y $2p_{zO}$ es a_1 . Los orbitales del Oxígeno sirven como orbitales de simetría, sin embargo, los orbitales del Hidrógeno no pertenecen a representaciones irreducibles del agua. Esto se puede evitar construyendo dos orbitales de simetría haciendo las combinaciones lineales:

$$1s_{HA} + 1s_{HB}$$

$$1s_{HA} - 1s_{HB}$$

siendo el primero de tipo a_1 y el segundo de tipo b_2 . Finalmente, en las siguientes tablas vemos los orbitales de base adaptados a la simetría de la molécula de agua con su correspondiente especie de simetría o representación irreducible:

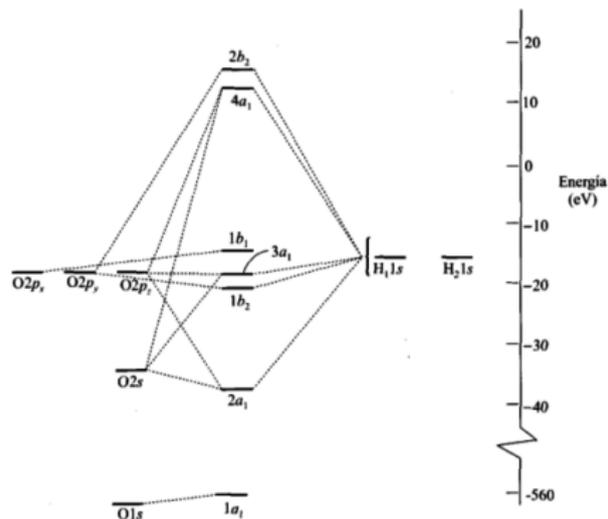
ϕ_1	ϕ_2	ϕ_3	ϕ_4
$1s_O$	$2s_O$	$2p_{zO}$	$1s_{HA} + 1s_{HB}$
a_1	a_1	a_1	a_1
ϕ_5	ϕ_6	ϕ_7	
$2p_{yO}$	$1s_{HA} - 1s_{HB}$	$2p_{xO}$	
b_2	b_2	b_1	

Si se realiza un cálculo de la energía de la molécula de agua (Hartree-Fock, que se verá en la siguiente lección) se obtiene una configuración electrónica:

$$(1a_1)^2(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^2(1b_1)^2$$

Se dice que el estado fundamental del agua tiene capa cerrada y se describe mediante el término 1A_1 . El orbital $1a_1$ es prácticamente el orbital $1s_O$ (no enlazante), mientras que los demás son mezclas de todos aquellos que tienen la misma especie de simetría o representación irreducible. El orbital $1b_1$ no se mezcla siendo el orbital $2p_{xO}$ ya que no hay ningún otro que pertenezca a la misma simetría. En la figura siguiente se muestra el esquema de los orbitales del agua:

Simetría molecular



Los orbitales de simetría pueden obtenerse también por aplicación de proyectores, correspondientes a cada especie de simetría, a las funciones de base. La forma de los proyectores es:

$$\hat{P}^\alpha = \sum_{i=1}^g \chi_i^{*(\alpha)} \hat{O}_i$$

donde \hat{O} es un operador de simetría del grupo de la molécula, veamos el caso anterior para el agua como ejemplo:

$$\begin{aligned} \hat{P}^{A_1} \cdot 1s_{H_A} &= (1\hat{E} + 1\hat{C}_2 + 1\hat{\sigma}_v + 1\hat{\sigma}'_v) \cdot 1s_{H_A} = \\ 1s_{H_A} + 1s_{H_B} + 1s_{H_B} + 1s_{H_A} &= 2(1s_{H_A} + 1s_{H_B}) \end{aligned}$$

que es el mismo orbital de simetría a_1 , (el factor 2 no tiene importancia ya que es una constante que afecta por igual a ambos orbitales), que se obtuvo visualmente. Esto mismo podemos hacer para el orbital b_2 :

$$\begin{aligned} \hat{P}^{B_2} \cdot 1s_{H_A} &= (1\hat{E} - 1\hat{C}_2 - 1\hat{\sigma}_v + 1\hat{\sigma}'_v) \cdot 1s_{H_A} = \\ 1s_{H_A} - 1s_{H_B} - 1s_{H_B} + 1s_{H_A} &= 2(1s_{H_A} - 1s_{H_B}) \end{aligned}$$

que es el mismo orbital de simetría b_2 obtenido anteriormente salvo por un factor constante. Como ejercicio pueden construirse todos los proyectores y aplicarlos a las distintas funciones de base del agua para obtener sus orbitales de simetría.

Clasificación de estados electrónicos moleculares

Dentro de los límites de la aproximación orbital, un estado electrónico molecular viene especificado por una configuración electrónica que se expresa etiquetando los orbitales moleculares por la especie de simetría a la que pertenecen (en minúsculas) precedida de un número que da el orden en energía para esa especie de simetría e indicando como exponente el número de electrones en dicho orbital (tipos a , b , σ ,... máximo 2 electrones; e , π ,... máximo 4 electrones; siempre el doble de spinorbitales que la dimensión de la representación irreducible). Cuando hay capas abiertas se obtiene más de un término para la misma configuración.

La función de onda electrónica total es un producto antisimetrizado de spinorbitales, que coincide con la diagonal principal del determinante en el caso de capa cerrada, la simetría de la función de onda será el producto de las especies de simetría de los spinorbitales, es decir, en el caso del agua:

$$A_1^2 \cdot A_1^2 \cdot B_2^2 \cdot A_1^2 \cdot B_1^2 = A_1$$

en la tabla de caracteres del grupo C_{2v} puede verse que el cuadrado de cada especie de simetría es siempre A_1 que es la especie totalmente simétrica del grupo.

Además si tenemos en cuenta el principio de Pauli el espín total es cero ($S=0$), por lo que la multiplicidad es singlete (1A_1). Esto ocurre en todos los grupos de simetría. Cuando la molécula es de capa abierta (ejemplo: H_2O^+) esto no es así:

$$A_1^2 \cdot A_1^2 \cdot B_2^2 \cdot A_1^2 \cdot B_1 = B_1$$

siendo el estado electrónico 2B_1 . De forma análoga se obtienen los estados electrónicos excitados. Por ejemplo, promocionando un electrón al primer virtual en el agua tenemos la configuración:

$$(1a_1)^2(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^2(1b_1)(4a_1)$$

y su simetría se obtiene del producto ... $B_1 \cdot A_1 = B_1$, siendo los posibles estados electrónicos 1B_1 o 3B_1 . En grupos puntuales con especies de simetría de dimensión mayor que 1 (E , T , Π , Δ , ...) el problema es bastante más complejo y la asignación de singletes o tripletes se realiza por una complicada aplicación del principio de Pauli. En la página siguiente se muestran los términos que surgen de configuraciones complicadas.

Teoría de Orbitales Moleculares II

Clasificación de estados electrónicos moleculares

States arising from ground configurations in which a degenerate orbital has more than one electron or vacancy

Point group	Configuration	States
C_3	$(e)^2$	$^3A + ^1A + ^1E$
C_4	$(e)^2$	$^3A + ^1A + ^1B + ^1B$
C_5	$(e_1)^2$	$^3A + ^1A + ^1E_2$
	$(e_2)^2$	$^3A + ^1A + ^1E_1$
C_6	$(e_1)^2$ and $(e_2)^2$	$^3A + ^1A + ^1E_2$
C_7	$(e_1)^2$	$^3A + ^1A + ^1E_2$
	$(e_2)^2$	$^3A + ^1A + ^1E_3$
	$(e_1)^2$	$^3A + ^1A + ^1E_1$
C_8	$(e_1)^2$ and $(e_3)^2$	$^3A + ^1A + ^1E_2$
	$(e_2)^2$	$^3A + ^1A + ^1B + ^1B$
C_{3v}	$(e)^2$	$^3A_2 + ^1A_1 + ^1E$
C_{4v}	$(e)^2$	$^3A_2 + ^1A_1 + ^1B_1 + ^1B_2$
C_{3v}	$(e_1)^2$	$^3A_2 + ^1A_1 + ^1E_2$
	$(e_2)^2$	$^3A_2 + ^1A_1 + ^1E_1$
C_{6v}	$(e_1)^2$ and $(e_2)^2$	$^3A_2 + ^1A_1 + ^1E_2$
$C_{\infty v}$	$(\pi)^2$	$^1\Sigma^+ + ^3\Sigma^- + ^1\Delta$
	$(\delta)^2$	$^1\Sigma^+ + ^3\Sigma^- + ^1\Gamma$
D_3	$(e)^2$	$^3A_2 + ^1A_1 + ^1E$
D_4	$(e)^2$	$^3A_2 + ^1A_1 + ^1B_1 + ^1B_2$
D_5	$(e_1)^2$	$^3A_2 + ^1A_1 + ^1E_2$
	$(e_2)^2$	$^3A_2 + ^1A_1 + ^1E_1$
D_6	$(e_1)^2$ and $(e_2)^2$	$^3A_2 + ^1A_1 + ^1E_2$
C_{3h}	$(e')^2$ and $(e'')^2$	$^3A' + ^1A' + ^1E'$
C_{4h}	$(e_g)^2$ and $(e_u)^2$	$^3A_g + ^1A_g + ^1B_g + ^1B_u$
C_{5h}	$(e_1')^2$ and $(e_1'')^2$	$^3A' + ^1A' + ^1E_2'$
	$(e_2')^2$ and $(e_2'')^2$	$^3A' + ^1A' + ^1E_1'$

Point group	Configuration	States
C_{6h}	$(e_{1g})^2, (e_{1u})^2$ $(e_{2g})^2$ and $(e_{2u})^2$	$^3A_g + ^1A_g + ^1E_{2g}$
D_{2d}	$(e)^2$	$^3A_2 + ^1A_1 + ^1B_1 + ^1B_2$
D_{3d}	$(e_g)^2$ and $(e_u)^2$	$^3A_{2g} + ^1A_{1g} + ^1E_g$
D_{4d}	$(e_1)^2$ and $(e_2)^2$	$^3A_2 + ^1A_1 + ^1E_2$
	$(e_3)^2$	$^3A_2 + ^1A_1 + ^1B_1 + ^1B_2$
D_{5d}	$(e_1g)^2$ and $(e_{1u})^2$	$^3A_{2g} + ^1A_{1g} + ^1E_{2g}$
	$(e_{2g})^2$ and $(e_{2u})^2$	$^3A_{2g} + ^1A_{1g} + ^1E_{1g}$
D_{6d}	$(e_1)^2$ and $(e_2)^2$	$^3A_2 + ^1A_1 + ^1E_2$
	$(e_3)^2$ and $(e_4)^2$	$^3A_2 + ^1A_1 + ^1E_4$
	$(e_5)^2$	$^3A_2 + ^1A_1 + ^1B_1 + ^1B_2$
D_{3h}	$(e')^2$ and $(e'')^2$	$^3A_2 + ^1A_1' + ^1E'$
D_{4h}	$(e_g)^2$ and $(e_u)^2$	$^3A_{2g} + ^1A_{1g} + ^1B_{1g} + ^1B_{2g}$
D_{5h}	$(e_1')^2$ and $(e_1'')^2$	$^3A_2 + ^1A_1' + ^1E_2'$
	$(e_2')^2$ and $(e_2'')^2$	$^3A_2 + ^1A_1' + ^1E_1'$
D_{6h}	$(e_{1g})^2, (e_{1u})^2$ $(e_{2g})^2$ and $(e_{2u})^2$	$^3A_{2g} + ^1A_{1g} + ^1E_{2g}$
$D_{\infty h}$	$(\pi_g)^2$ and $(\pi_u)^2$	$^3\Sigma_g^- + ^1\Sigma_g^+ + ^1\Delta_g$
	$(\delta_g)^2$ and $(\delta_u)^2$	$^3\Sigma_g^- + ^1\Sigma_g^+ + ^1\Gamma_g$
S_4	$(e)^2$	$^3A + ^1A + ^1B + ^1B$
S_6	$(e_g)^2$ and $(e_u)^2$	$^3A_g + ^1A_g + ^1E_g$
S_8	$(e_1)^2$ and $(e_3)^2$	$^3A + ^1A + ^1E_2$
	$(e_2)^2$	$^3A + ^1A + ^1B + ^1B$
T_d	$(t_1)^2, (t_1)^4$ $(t_2)^2$ and $(t_2)^4$	$^3T_1 + ^1A_1 + ^1E + ^1T_2$
	$(t_1)^3$	$^4A_1 + ^2E + ^2T_1 + ^2T_2$
	$(t_2)^3$	$^4A_2 + ^2E + ^2T_1 + ^2T_2$
	$(e)^2$	$^3A_2 + ^1A_1 + ^1E$

Point group	Configuration	States
T	$(t)^2$ and $(t)^4$ $(t)^3$	$^3T + ^1A + ^1E + ^1T$ $^4A + ^2E + ^2T + ^2T$
	$(e)^2$	$^3A + ^1A + ^1E$
O_h	$(t_{1g})^2, (t_{1u})^2$ $(t_{1g})^4, (t_{1u})^4$ $(t_{2g})^2, (t_{2u})^2$ $(t_{2g})^4$ and $(t_{2u})^4$	$^3T_{1g} + ^1A_{1g} + ^1E_g + ^1T_{2g}$
	$(t_{1g})^3$	$^4A_{1g} + ^2E_g + ^2T_{1g} + ^2T_{2g}$
	$(t_{1u})^3$	$^4A_{1u} + ^2E_u + ^2T_{1u} + ^2T_{2u}$
	$(t_{2g})^3$	$^4A_{2g} + ^2E_g + ^2T_{1g} + ^2T_{2g}$
	$(t_{2u})^3$	$^4A_{2u} + ^2E_u + ^2T_{1u} + ^2T_{2u}$
O	$(t_1)^2$ and $(e_u)^2$ $(t_1)^2, (t_1)^4$ $(t_2)^2$ and $(t_2)^4$	$^3A_{2g} + ^1A_{1g} + ^1E_g$
	$(t_1)^3$	$^3T_1 + ^1A_1 + ^1E + ^1T_2$
	$(t_2)^3$	$^4A_1 + ^2E + ^2T_1 + ^2T_2$
	$(e)^2$	$^4A_2 + ^2E + ^2T_1 + ^2T_2$
	$(e)^2$	$^3A_2 + ^1A_1 + ^1E$