

1 Afegits a TG

1.1 Rotació de funcions vs. rotació del seu argument: TG 4.2

En la secció 4.2 de TG es va definir l'acció d'una operació de simetria sobre una funció:

$$\mathbf{O}_R f(x) = f(R^{-1}x). \quad (1)$$

Ara afegirem un parell d'exemples concrets. Considerem la funció $f(x, y) = x^2y$, que ve representada en la figura 1(a). Imaginem ara que fem una rotació

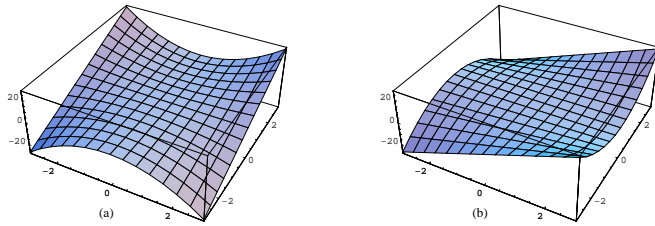


Figura 1: Representació de la funció (a) x^2y (b) y^2x .

d'angle $\pi/2$ sobre la funció¹, deixant els eixos fixos. El resultat ve representat en la figura 1(b). Ara bé, aquesta mateixa figura correspon a la representació de la funció $f(x, y) = y^2x$, com es pot comprovar amb el Mathematica escrivint les ordres `Plot3D[x2y, {x, -3, 3}, {y, -3, 3}]` i `Plot3D[y2x, {x, -3, 3}, {y, -3, 3}]`, que són les que han estat usades per a generar les esmentades figures. Ara comprovarem que aquest resultat es correspon amb el resultat algebraic que proporciona l'equació (1) quan és particularitzada a la rotació d'angle $\pi/2$ de la funció $f(x, y) = x^2y$. En efecte

$$\mathbf{O}_{\pi/2} f(x, y) = f(R_{-\pi/2}(x, y)) = f(-y, x) = (-y)^2 \cdot (x) = y^2x \quad (2)$$

L'equació (1) podem reescriure-la en la forma equivalent:

$$\mathbf{O}_R f(Rx) = f(R^{-1}Rx) = f(x) \quad (3)$$

Aquesta equació ens diu que si girem funció i argument el resultat és no fer res. En efecte, la figura 2 mostra els gràfics que proporciona el Mathematica en representar la funció $\sin(x)$ en el interval $(0, 2\pi)$ i la la funció $\sin(x + 0.3\pi)$ en el interval $(0 - 0.3\pi, 2\pi - 0.3\pi)$ que són, com era d'esperar, iguals.

¹Considerem positiu el sentit horari de la rotació.

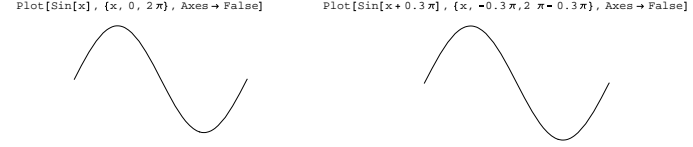


Figura 2: Rotacions en la funció $\sin(x)$.

1.2 Un exemple de vectors axils base de representació: TG 4.2

El vectors axils com ara el moment angular $\vec{L} = \vec{r} \wedge \vec{p}$, la velocitat angular $\vec{\omega} = \vec{r} \wedge \vec{v}/r^2$, el camp magnètic $\vec{B} = \nabla \wedge \vec{A}$, etc. poden representar-se, en general, com el producte vectorial de dos vectors polars (ententent per vector polar aquell que presenta les mateixes propietats de transformació que el vector de posició $\vec{r} = (x, y, z)$). Aleshores, les components d'un vector axil \vec{R} que escrivim com el producte $\vec{R} = \vec{P} \wedge \vec{Q}$ seran:

$$R_z = P_x Q_y - P_y Q_x \quad (4)$$

$$R_x = P_y Q_z - P_z Q_y \quad (5)$$

$$R_y = P_z Q_x - P_x Q_z \quad (6)$$

Considerem el grup C_{3v} i estudiem com varia R_z sota les operacions del grup (sabent que \vec{P} i \vec{Q} es transformen com $\vec{r} = (x, y, z)$):

$$E(R_z) = R_z$$

$$\sigma_{yz}(R_z) = \sigma_{yz} P_x \sigma_{yz} Q_y - \sigma_{yz} P_y \sigma_{yz} Q_x = -P_x Q_y - P_y (-Q_x) = -R_z \quad (7)$$

$$C_3^1(R_z) = (P_x \cos \theta + P_y \sin \theta)(-Q_x \sin \theta + Q_y \cos \theta) - (-P_x \sin \theta + P_y \cos \theta)(Q_x \cos \theta + Q_y \sin \theta) = P_x Q_y - P_y Q_x = R_z$$

En resum, els caràcters de les distintes operacions són: $\chi(E) = 1$, $\chi(C_3) = 1$ i $\chi(\sigma) = -1$, que corresponen a la representació A_2 .

1.3 Representacions unitàries per a les operacions de simetria: TG 4.4

Considerem un conjunt de vectors $\{\vec{v}_i\}$ ortogonals ($\vec{v}_i^\dagger \vec{v}_j = \delta_{ij}$). Recordem que les operacions de simetria R no canvien longituds ni angles. Aleshores,

$$\begin{aligned} \delta_{ij} &= (R\vec{v}_i)^\dagger (R\vec{v}_j) = \sum_{kl} D_{kj}(R)^* \vec{v}_k^\dagger D_{li}(R) \vec{v}_l \\ &= \sum_{kl} D_{kj}(R)^* D_{li}(R) \delta_{kl} = \sum_k D_{kj}(R)^* D_{ki}(R) \\ &= \sum_k D_{jk}^\dagger(R) D_{ki}(R) = (D^\dagger D)_{ji}, \end{aligned} \quad (8)$$

cosa que demostra que D és unitària

1.4 Un exemple bidimensional on s'evidencia la tria de representacions unitàries per a les operacions de simetria: TG 4.4

Comencem recordant que una operació de simetria no pot canviar la longitud d'un vector, atès que les simetries són operacions que deixen el sistema en una situació indistingible de la situació que tenia abans d'aplicar-li-les, i, òbviamment, un canvi de longitud és un efecte distingible. Considerem una operació de simetria que actua en el pla \mathbf{R}^2 i està representada per la matriu:

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{bmatrix}. \quad (9)$$

Aquesta matriu actua sobre vectors $\begin{bmatrix} a \\ b \end{bmatrix}$, de components a i b en una base ortonormal (\vec{i}, \vec{j}) . Demostrarem que aquesta matriu ha de ser ortogonal, i.e. $\mathbf{A}\mathbf{A}^\dagger = \mathbf{1}$. En efecte, considerem un vector qualsevol de norma unitat en \mathbf{R}^2 $\begin{bmatrix} \cos \theta \\ \sin \theta \end{bmatrix}$. Transformem aquest vector amb \mathbf{A} ,

$$\begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos \theta \\ \sin \theta \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_{11} \cos \theta + a_{12} \sin \theta \\ a_{21} \cos \theta + a_{22} \sin \theta \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} u_1 \\ u_2 \end{bmatrix} \quad (10)$$

Com el vector resultant ha de ser un vector de longitud unitat, tenim que

$u_1^2 + u_2^2 = 1$, i.e,

$$\begin{aligned} &a_{11}^2 \cos^2 \theta + a_{12}^2 \sin^2 \theta + 2a_{11}a_{12} \sin \theta \cos \theta + \\ &\quad + a_{21}^2 \cos^2 \theta + a_{22}^2 \sin^2 \theta + 2a_{21}a_{22} \sin \theta \cos \theta = 1 \\ \rightarrow &\cos^2 \theta (a_{11}^2 + a_{21}^2) + \sin^2 \theta (a_{12}^2 + a_{22}^2) + \\ &\quad + 2 \sin \theta \cos \theta (a_{11}a_{12} + a_{21}a_{22}) = 1. \end{aligned} \quad (11)$$

Aleshores els factors de $\sin^2 \theta$ i $\cos^2 \theta$ han de ser la unitat mentre que el de $2 \sin \theta \cos \theta$ ha de ser zero per a qualsevol valor de θ . Açò que equival a dir que $\mathbf{A}\mathbf{A}^\dagger = \mathbf{1}$, o el que és el mateix $\mathbf{A}^{-1} = \mathbf{A}^\dagger$, com volíem demostrar².

1.5 Modes normals: un exemple simple: TG 5.6

Una molècula diatòmica monodimensional³ formada per dos àtoms de massa unitat ($m = 1$) units per un potencial harmònic amb constant de força unitat ($k = 1$) i distància d'equilibri zero ($r_e = 0$) presenta una energia potencial $2V = r^2$. Si anomenem x i y les coordenades dels àtoms, aquesta energia potencial podrà ser reescrita en la forma $2V = (y-x)^2 = x^2 + y^2 - 2xy$.

Procedim a calcular els modes normals. En primer lloc, determinem la matriu de segones derivades del potencial: $V_{xx} = \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} = 1$, $V_{yx} = \frac{\partial^2 V}{\partial y \partial x} = -1$, etc. La matriu de segones derivades resulta:

$$V = \begin{bmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix}. \quad (12)$$

Atès que V és una matriu simètrica hi ha un canvi ortogonal \mathcal{O} de coordenades, des de (x, y) a unes noves coordenades (t, v) ,

$$\begin{bmatrix} t \\ v \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} o_{xx} & o_{xy} \\ o_{yx} & o_{yy} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix}, \quad (13)$$

en termes de les quals V resulta diagonal. És a dir, existeix \mathcal{O} , amb $\mathcal{O}^t = \mathcal{O}^{-1}$, tal que $\mathcal{O}V\mathcal{O}^t = \Lambda$.

²Notem que no hem demostrat que \mathbf{A} és unitària sino ortogonal. Les matrius ortogonals són matrius unitàries amb coeficients reals. Si en lloc de considerar transformacions del pla real \mathbf{R}^2 , considerem transformacions de l'espai complex \mathbf{C}^2 , aleshores raonaments similars ens portarien al caràcter unitari de la transformació \mathbf{A} .

³Aquest exemple està extret de J. Planelles, I. Climente i J.G. Díaz, *Espectroscòpia*, Publicacions de la Universitat Jaume I, 2002

Procedim a trobar la transformació ortogonal \mathcal{O} de coordenades que la diagonalitza V , per a la qual cosa resollem l'equació d'autovalors de V :

$$\det \begin{bmatrix} 1 - \lambda & -1 \\ -1 & 1 - \lambda \end{bmatrix} = 0. \quad (14)$$

Aquesta equació presenta dues solucions: $\lambda = 0$ i $\lambda = 2$. Els autovectors normalitzats associats a aquests autovalors $\lambda = 0$ i $\lambda = 2$ són, respectivament,

$$\begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix} \text{ i } \begin{bmatrix} -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix}. \quad (15)$$

En altres paraules, les noves coordenades (t, v) estan relacionades amb les originals (x, y) d'acord amb:

$$\begin{aligned} t &= \frac{1}{\sqrt{2}}x + \frac{1}{\sqrt{2}}y, \\ v &= -\frac{1}{\sqrt{2}}x + \frac{1}{\sqrt{2}}y. \end{aligned} \quad (16)$$

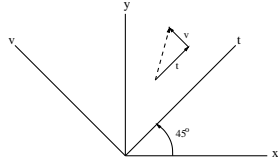


Figura 3: Coordenades cartesianes i coordenades normals en una molècula diatòmica monodimensional.

En forma matricial podem escriure:

$$\begin{bmatrix} t \\ v \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix}. \quad (17)$$

Una vegada determinat \mathcal{O} comprovem que retrobem els autovalors de V en la diagonal de Λ :

$$\Lambda = \mathcal{O} V \mathcal{O}^t = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 2 \end{bmatrix}. \quad (18)$$

Si ens fixem, la matriu \mathcal{O} representa una rotació dels eixos coordenats de 45° (vegeu Figura (3)), de manera que la nova coordenada t representa

desplaçaments que no fan variar l'energia potencial V , mentre que v va en la direcció de màxima variació (vegeu Figura (4)).

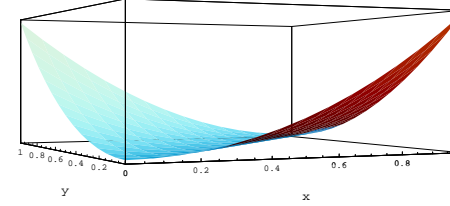


Figura 4: Representació de la superfície d'energia potencial $V = \frac{1}{2}(y - x)^2$.

L'energia de la molècula diatòmica monodimensional en termes de les noves coordenades (modes normals de translació t i de vibració v) és suma d'energies de cada coordenada: $E = E_t + E_v$, on $2E_\alpha = (\dot{\alpha})^2 + \lambda_i \alpha^2$. Particularitzant tenim:

$$2E_t = (\dot{t})^2 + 0 t^2, \quad (19)$$

$$2E_v = (\dot{v})^2 + 2 v^2. \quad (20)$$

En absència de forces externes E_t és constant i, aleshores, \dot{t} és constant. En altres paraules, anomenant τ el temps: $dt/d\tau = \sqrt{2E_t} \rightarrow t = \sqrt{2E_t} \tau$. La segona equació és la típica de l'oscil·lador harmònic⁴, de manera que $v = \sqrt{E_v} \cos \sqrt{2} \tau$.

La transformació en les coordenades originals evidencia una descripció més complexa del moviment en termes de x i y :

$$y = \frac{1}{\sqrt{2}}(t + v) = \sqrt{2E_t} \tau + \sqrt{E_v} \cos \sqrt{2} \tau, \quad (21)$$

$$x = \frac{1}{\sqrt{2}}(t - v) = \sqrt{2E_t} \tau - \sqrt{E_v} \cos \sqrt{2} \tau. \quad (22)$$

⁴Un oscil·lador harmònic monodimensional amb massa unitat i constant de força $k = \omega^2$ té com a equació: $x = x_0 \cos \omega \tau$. La velocitat v no és més que la derivada temporal de x : $v = \dot{x} = -x_0 \omega \sin \omega \tau$. Finalment l'energia, $2E = (\dot{x})^2 + k x^2 = x_0^2 \omega^2 (\sin^2 \omega \tau + \cos^2 \omega \tau) = x_0^2 \omega^2 = k x_0^2$. Vol dir açò que podem escriure $x = \sqrt{\frac{2E}{k}} \cos \omega \tau$.

Els modes normals associats a constants de força zero i que no fan variar el centre de masses s'anomenen rotacions, els que estan associats a constants de força zero que fan variar el centre de masses s'anomenen translacions. La resta estan associats a constants de força distintes de zero i s'anomenen modes normals de vibració. Podem adonar-nos que els modes normals de vibració van en fase: tots els nuclis passen a la vegada per la corresponent posició d'equilibri.

1.6 Simetria de l'estat fonamental vibracional en el cas de modes normals degenerats: TG 5.6

Considerem l'acció d'una operació \mathbf{R} sobre aquests modes normals (Q_1, Q_2) degenerats,

$$\mathbf{R} \begin{pmatrix} Q_1 \\ Q_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} D_{11} & D_{12} \\ D_{21} & D_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} Q_1 \\ Q_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} D_{11}Q_1 + D_{12}Q_2 \\ D_{21}Q_1 + D_{22}Q_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} Q'_1 \\ Q'_2 \end{pmatrix}. \quad (23)$$

L'estat fonamental vibracional és $\Psi_{00} = Ne^{-(Q_1^2+Q_2^2)/2}$. Estudiem en primer lloc la simetria de la funció $f(Q_1, Q_2) = Q_1^2 + Q_2^2$. Tenim que:

$$\begin{aligned} \mathbf{O}_{R^{-1}} f \begin{pmatrix} Q_1 \\ Q_2 \end{pmatrix} &= f \left(\mathbf{R} \begin{pmatrix} Q_1 \\ Q_2 \end{pmatrix} \right) = f \begin{pmatrix} D_{11}Q_1 + D_{12}Q_2 \\ D_{21}Q_1 + D_{22}Q_2 \end{pmatrix} \\ &= (D_{11}Q_1 + D_{12}Q_2)^2 + (D_{21}Q_1 + D_{22}Q_2)^2 \\ &= (D_{11}^2 + D_{21}^2)Q_1^2 + (D_{12}^2 + D_{22}^2)Q_2^2 + \\ &\quad 2(D_{11}D_{12} + D_{21}D_{22})Q_1Q_2. \end{aligned} \quad (24)$$

Per ser \mathbf{D} ortogonal (perquè fem ús d'un espai de representació real) tenim que

$$\begin{aligned} D_{11}^2 + D_{21}^2 &= D_{12}^2 + D_{22}^2 = 1 \\ D_{11}D_{12} + D_{21}D_{22} &= 0 \end{aligned} \quad (25)$$

amb la qual cosa:

$$\mathbf{O}_{R^{-1}} f \begin{pmatrix} Q_1 \\ Q_2 \end{pmatrix} = f \begin{pmatrix} Q_1 \\ Q_2 \end{pmatrix}, \quad (26)$$

cosa que implica que $\Psi_{00} = Ne^{-(Q_1^2+Q_2^2)/2}$ és totalment simètrica. Una demostració totalment anàloga es pot fer per a modes tres vegades degenerats (grups T_d , O_h , etc.).

1.7 Un exemple de càlcul de simetries de modes normals: TG 5.6

Considerem el cas de la molècula plana BF_3 que pertany al grup de simetria D_{3h} . En primer lloc procedim a calcular els caràcters de la representació reductible de la qual és base el conjunt de coordenades nuclears. A tal efecte contem en primer lloc el nombre d'àtoms que en efectuar una operació de simetria no canvien la seua posició (atès que tots els que canvien de posició no contribueixen a la traça per no donar lloc a components matricial no nul·les en la diagonal).

$$\begin{array}{c|cccccc} D_{3h} & E & 2C_3(z) & 3C_2 & \sigma_h & 2S_3 & 3\sigma_v \\ \hline \Gamma & 4 & 1 & 2 & 4 & 1 & 2 \end{array}$$

A partir de la taula de caràcters calculem la traça del vector de translació $\Gamma_t = T_x \oplus T_y \oplus T_z$ que és la suma dels caràcters corresponents a aquestes tres translacions. En aquest cas, $\Gamma_t \rightarrow (3, 0, -1, 1, -2, 1)$. Aquesta és la quantitat en que contribueix a la traça cada àtom que no canvia de posició en efectuar una operació de simetria. Hi ha prou en efectuar el producte $\Gamma \cdot \Gamma_t$ per obtenir els caràcters de la representació reductible de la qual és base el conjunt de totes les coordenades nuclears. En aquest cas, $\Gamma \cdot \Gamma_t = \Gamma_{t+r+v} \rightarrow (12, 0, -2, 4, -2, 2)$.

Tot seguit procedim a aplicar la fórmula de la descomposició,

$$a_\nu = \frac{1}{g} \sum_C n_C \chi(C) [\chi^{(\nu)}(C)]^*, \quad (27)$$

a descomtar les representacions corresponents a translacions i rotacions, obtenint finalment que els modes normals són $A'_1 \oplus A''_2 \oplus 2E'$.

1.8 Operadors de projecció i shift: TG 6.1

Considerem l'acció d'una operació de simetria \mathbf{R} sobre la μ -èssima funció f_μ^Γ de la representació Γ ,

$$\mathbf{R} f_\mu^\Gamma = \sum_\nu \mathbf{D}_{\nu\mu}^\Gamma(\mathbf{R}) f_\nu^\Gamma \quad (28)$$

Podem escriure que

$$\mathbf{D}_{\sigma\rho}^\Gamma(\mathbf{R})^* \mathbf{R} f_\mu^\Gamma = \sum_\nu \mathbf{D}_{\sigma\rho}^\Gamma(\mathbf{R})^* \mathbf{D}_{\nu\mu}^\Gamma(\mathbf{R}) f_\nu^\Gamma \quad (29)$$

i també que

$$\mathbf{D}_{\sigma\mu}^{\Gamma}(\mathbf{R})^* \mathbf{R} f_{\mu}^{\Gamma} = \sum_{\nu} \mathbf{D}_{\sigma\mu}^{\Gamma}(\mathbf{R})^* \mathbf{D}_{\nu\mu}^{\Gamma}(\mathbf{R}) f_{\nu}^{\Gamma} \quad (30)$$

i, per tant, que

$$\frac{n_{\Gamma}}{g} \sum_{\mathbf{R}} \mathbf{D}_{\sigma\mu}^{\Gamma}(\mathbf{R})^* \mathbf{R} f_{\mu}^{\Gamma} = \sum_{\nu} \frac{n_{\Gamma}}{g} \sum_{\mathbf{R}} \mathbf{D}_{\sigma\mu}^{\Gamma}(\mathbf{R})^* \mathbf{D}_{\nu\mu}^{\Gamma}(\mathbf{R}) f_{\nu}^{\Gamma} = \sum_{\nu} f_{\nu}^{\Gamma} \delta_{\nu\sigma} = f_{\sigma}^{\Gamma} \quad (31)$$

Definim doncs,

$$\mathbf{P}_{\sigma\mu}^{\Gamma} = \frac{n_{\Gamma}}{g} \sum_{\mathbf{R}} \mathbf{D}_{\sigma\mu}^{\Gamma}(\mathbf{R})^* \mathbf{R} \quad (32)$$

de manera que,

$$\mathbf{P}_{\sigma\mu}^{\Gamma} f_{\nu}^{\Gamma} = f_{\sigma}^{\Gamma} \delta_{\mu\nu} \quad (33)$$

Definim també,

$$\mathbf{P}_{\mu\mu}^{\Gamma} = \frac{n_{\Gamma}}{g} \sum_{\mathbf{R}} \mathbf{D}_{\mu\mu}^{\Gamma}(\mathbf{R})^* \mathbf{R} \quad (34)$$

de manera que,

$$\mathbf{P}_{\mu\mu}^{\Gamma} f_{\nu}^{\Gamma} = f_{\mu}^{\Gamma} \delta_{\mu\nu} \quad (35)$$

I, finalment definim,

$$\mathbf{P}^{\Gamma} = \sum_{\mu} \mathbf{P}_{\mu\mu}^{\Gamma} = \frac{n_{\Gamma}}{g} \sum_{\mathbf{R}} \chi^{\Gamma}(\mathbf{R})^* \mathbf{R} \quad (36)$$

de manera que,

$$\mathbf{P}^{\Gamma} f_{\nu}^{\Gamma} = f_{\nu}^{\Gamma} \quad (37)$$

Comprovem l'actuació de l'operador de *shift* $\mathbf{P}_{ij}^{\mu} = \frac{l_{\mu}}{g} \sum_{\mathbf{R}} \mathbf{D}_{ij}^{\mu}(\mathbf{R})^* \mathbf{R}$ sobre la component k -èssima d'un vector base de la representació ν , v_k^{ν} :

$$\mathbf{P}_{ij}^{\mu} v_k^{\nu} = \sum_l \frac{l_{\mu}}{g} \sum_{\mathbf{R}} \mathbf{D}_{ij}^{\mu}(\mathbf{R})^* \mathbf{D}_{lk}^{\nu}(\mathbf{R}) v_l^{\nu} = \sum_l v_l^{\nu} \delta_{\mu\nu} \delta_{il} \delta_{jk} = v_i^{\mu} \delta_{\mu\nu} \delta_{jk} \quad (38)$$

L'operador de projecció $\mathbf{P}_{ii}^{\mu} = \frac{l_{\mu}}{g} \sum_{\mathbf{R}} \mathbf{D}_{ii}^{\mu}(\mathbf{R})^* \mathbf{R}$ és un cas particular $i = j$,

$$\mathbf{P}_{ii}^{\mu} v_k^{\nu} = v_i^{\mu} \delta_{\mu\nu} \delta_{ik} \quad (39)$$

Finalment, l'operador de projecció sobre la representació irreductible $\mathbf{P}^{\mu} = \sum_i \frac{l_{\mu}}{g} \sum_{\mathbf{R}} \mathbf{D}_{ii}^{\mu}(\mathbf{R})^* \mathbf{R}$:

$$\mathbf{P}^{\mu} v_k^{\nu} = \sum_i v_i^{\mu} \delta_{\mu\nu} \delta_{ik} = v_k^{\mu} \delta_{\mu\nu}. \quad (40)$$

1.9 Construcció dels MO's de l'aigua: TG 6.3

Construïm els orbitals moleculars de l'aigua com a combinació lineal dels orbitals atòmics de l'oxigen (àtom central) i els orbitals dels hidrògens (àtoms perifèrics) d'igual simetria i energia similar. Escrivim, en primer lloc, la taula de caràcters del grup C_{2v} , on afegim els caràcters de la representació reductible Γ_H , de la qual són base els dos orbitals atòmics $1s$ dels hidrògens.

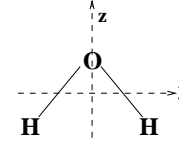


Figura 5: Definició dels eixos en relació amb la taula de caràcters de l'aigua.

C_{2v}	E	C_2	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	
A_1	1	1	1	1	z
A_2	1	1	-1	-1	
B_1	1	-1	1	-1	x
B_2	1	-1	-1	1	y
Γ_H	2	0	0	2	

La descomposició de Γ_H com a suma de representacions irreductibles, $\Gamma_H = A_1 + B_2$, l'hem calculada acudint a la fórmula de descomposició de representacions reductibles com a suma d'irreductibles (vegeu secció 5.3 de TG).

De la mateixa taula de caràcters (a la dreta) inferim la simetria dels orbitals de l'oxigen en el grup C_{2v} : $p_z(A_1)$, $p_x(B_1)$, $p_y(B_2)$ i l'orbital s , que és totalment simètric, també ha de pertànyer a A_1 .

Els orbitals moleculars els representem en el diagrama de la Figura (6). A l'esquerra hi ha els orbitals de l'àtom d'oxigen lliure. En ubicar l'oxigen en un camp de simetria C_{2v} , els tres orbitals p , inicialment degenerats, deixen de ser-ho (segona columna de l'esquema). En el centre hi ha els orbitals moleculars i a la dreta els orbitals dels àtoms externs amb etiquetatge de C_{2v} i tradicional. L'ordenació energètica dels orbitals moleculars és qualitativa i la podem trobar en Levine, pàgina 476, i Harris-Bertolucci, pàgina 370.⁵

⁵Atkins, però, dóna una altra ordenació, pàgina 268: $a_1 < b_2 < b_1 < a_1 < b_2 < a_1$. Probablement les bases emprades en un i altre càlcul hauran sigut distintes.

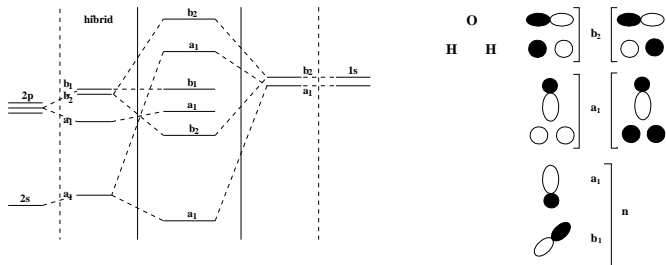


Figura 6: Diagrama d'orbitals moleculars per a la molècula d'aigua.

Finalment, en la Figura (6), també indiquem la forma dels orbitals moleculars, dibuixant els orbitals que van a combinar-se (sumar-se).

1.10 MOs π de l'etilè: TG 6.3

Definim els eixos moleculars d'acord amb la figura adjunta:

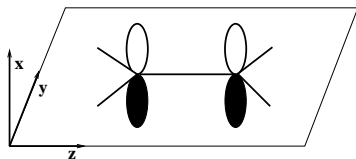


Figura 7: Representació dels orbitals atòmics p_z dels carbonis de l'etilè.

Utilitzem els dos orbitals atòmics p_z dels carbonis com a base de representació del grup de simetria puntual molecular (D_{2h}). És immediat determinar els caràcters d'aquesta representació:

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

així com la descomposició de Γ_{p_z} com a suma de representacions irreductibles de D_{2h} .

$$\Gamma = B_{2g} + B_{3u}.$$

En la Figura (8) representem aquests dos orbitals.



Figura 8: Orbitals moleculars de l'etilè.

1.11 Construcció dels MO's del metà. TG 6.3

Calculem els orbitals moleculars del metà com a combinació dels orbitals atòmics de l'àtom central, que reetiquetem d'acord amb la simetria molecular (T), i els dels àtoms perifèrics amb mateixa simetria (vegeu TG secció 12.3).

Escrivim la taula de caràcters de T , on afegim els caràcters de la representació reductible Γ_H , de la qual són base els quatre orbitals atòmics $1s$ dels hidrògens.

T	E	$4C_3^1$	$4C_3^2$	$3C_2$	
A_1	1	1	1	1	s
E	2	$2 \cos \frac{2\pi}{3}$	$2 \cos \frac{2\pi}{3}$	2	
T	3	0	0	-1	(xyz)
Γ_H	4	1	1	0	

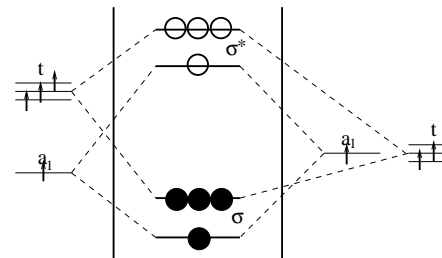


Figura 9: Diagrama d'orbitals moleculars del CH_4 .

La representació Γ_H es pot descompondre com una suma de representacions irreductibles en la forma $\Gamma_H = A_1 + T$. En la mateixa taula de caràcters veiem

(part més a la dreta) que els orbitals s de l'àtom central presenten simetria A_1 , mentre que els orbitals p presenten simetria T .

Els orbitals moleculars són combinació dels orbitals de l'àtom central i els dels àtoms perifèrics amb idèntica simetria i energia similar. El diagrama de la Figura (9) presenta, d'esquerra a dreta, els orbitals atòmics de l'àtom central reetiquetats segons el grup T , els orbitals moleculars i els orbitals dels àtoms perifèrics etiquetats també segons T .

1.12 Aproximació elemental als grups de Lie: TG 9

1.12.1 Grup de rotacions al voltant d'un eix

El grup de Lie més simple amb una àmplia aplicació en Química i en Física és el grup de rotacions al voltant d'un eix (que per conveni triem l'eix z). Aquest grup es conegut amb el nom C_∞ i també $SO(2)$ (*special orthogonal group in two dimensions*).

$$C_\infty \left| \begin{array}{c} E \\ C_z^\phi, \phi \in (0, 2\pi) \end{array} \right|$$

Aquest grup té infinites operacions, $\phi \in (0, 2\pi)$, i és commutatiu. És a dir presenta un nombre infinit de classes. Per això no podem deduir la seua taula de caràcters a partir dels teoremes d'ortogonalitat que apliquen a grups finits. Anem doncs per un altre camí. Estudiem la manera d'efectuar una rotació infinitesimal $C_z^{\delta\phi}$ sobre una funció $f(\theta)$:

$$C_z^{\delta\phi} f(\theta) = f(\theta - \delta\phi) = f(\theta) - \delta\phi \frac{df(\theta)}{d\theta} = (1 - \delta\phi \frac{d}{d\theta}) f(\theta). \quad (42)$$

Si recordem que (o, per a qui no ho recorde, anomenem) $\hat{L}_z = -i\hbar \frac{d}{d\theta}$, tenim que $C_z^{\delta\phi} = (1 - i \frac{\delta\phi}{\hbar} \hat{L}_z)$.

Si escrivim ara que $\delta\phi = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\phi}{N}$, on ϕ és un angle finit, i recordem que la base dels logaritmes naturals és: $e = \lim_{N \rightarrow \infty} (1 + \frac{1}{N})^N$, concloem que podem escriure una rotació finita en la forma:

$$C_z^\phi = \lim_{N \rightarrow \infty} (C_z^{\delta\phi})^N = \lim_{N \rightarrow \infty} \left[\left(1 + \frac{1}{\frac{iN\hbar}{\phi\hat{L}_z}} \right)^{\frac{\phi\hat{L}_z}{iN\hbar}} \right] = e^{-i\phi\hat{L}_z/\hbar}. \quad (43)$$

Considerem ara les funcions pròpies de l'operador \hat{L}_z , o el que és el mateix, aquelles funcions que donen compliment a l'equació $\hat{L}_z f(\theta) = M\hbar f(\theta)$, que,

amb el llenguatge utilitzat en simetria, podem interpretar com les funcions que són invariants, excepte un factor multiplicatiu constant, sota la transformació \hat{L}_z . Afegim la condició de contorn $f(\theta) = f(\theta + 2\pi)$ atès que físicament θ i $\theta + 2\pi$ representen el mateix angle de rotació. Per inspecció aquestes són $f(\theta) = e^{iM\theta}$, on $M = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

Apliquem ara una rotació finita sobre aquestes funcions $f(\theta) = e^{iM\theta}$:

$$\begin{aligned} C_z^\phi e^{iM\theta} &= e^{-i\phi\hat{L}_z/\hbar} f(\theta) = \left[1 - \frac{i\phi}{\hbar} \hat{L}_z + \frac{1}{2} \left(\frac{i\phi}{\hbar} \hat{L}_z \right)^2 + \dots \right] e^{iM\theta} \\ &= \left[1 - i\phi M + \frac{1}{2} (-i\phi M)^2 + \dots \right] e^{iM\theta} \end{aligned}$$

$$C_z^\phi e^{iM\theta} = e^{-iM\phi} e^{iM\theta}$$

Aleshores, podem utilitzar les funcions pròpies de l'operador \hat{L}_z per obtenir les representacions del grup C_∞ :

C_∞ (també $SO(2)$)		E	C_z^ϕ	Bases
0	Σ	1	1	1, z , R_z
± 1	Π {	1	$e^{-i\phi}$	$\left. \begin{array}{l} e^{i\theta} \\ e^{-i\theta} \end{array} \right\} (x, y)$
		1	$e^{i\phi}$	
± 2	Δ {	1	$e^{-2i\phi}$	$\left. \begin{array}{l} e^{2i\theta} \\ e^{-2i\theta} \end{array} \right\}$
		1	$e^{2i\phi}$	
...

A manera d'exercici comprovem que $R_z = x_1y_2 - x_2y_1$ és base de Σ . Escrivim $x_1y_2 - x_2y_1 \propto \cos\theta_1 \sin\theta_2 - \sin\theta_1 \cos\theta_2 = \sin(\theta_2 - \theta_1)$. Com $C_z^\phi(\theta_2 - \theta_1) = (\theta_2 - \theta_1)$, concloem que $C_z^\phi R_z = R_z$.

1.12.2 Grup de rotacions en tres dimensions

Adés hem escrit l'operació C_z^ϕ com $e^{-i\phi\hat{L}_z/\hbar}$. Si anomenem \vec{k} al vector unitari en la direcció z i \vec{L} al vector moment angular, és clar que $L_z = \vec{L} \cdot \vec{k}$, de manera que podem escriure $C_z^\phi = e^{-i\frac{\phi}{\hbar} \vec{L} \cdot \vec{k}}$. Aleshores, si anomenem \vec{u} al vector unitari en una determinada direcció una rotació d'angle ϕ al voltant de l'eix en la direcció d'aquest vector podem escriure-la en la forma $C_u^\phi = e^{-i\frac{\phi}{\hbar} \vec{L} \cdot \vec{u}}$. El conjunt les rotacions al voltant de totes les direccions possibles de l'espai

s'anomena grup K de l'esfera o també $SO(3)$ (*special orthogonal group in three dimensions*). Contràriament al que passava amb $SO(2)$, en $SO(3)$ el producte de rotacions no és commutatiu (açò ho podeu constatar fàcilment: si des d'un punt d'una esfera viatges un angle ϕ_1 al llarg del meridià i després un angle ϕ_2 al llarg del paral·lel no aplegues al mateix destí que si primer viatges l'angle ϕ_2 al llarg del paral·lel i després l'angle ϕ_1 al llarg del meridià). Aleshores les classes i per tant les irreps no seran necessàriament unidimensionals. Per una altra banda, de forma anàloga al fet que les funcions pròpies de la component z del moment angular són base del grup de rotacions al voltant d'una línia, les funcions pròpies del moment angular (harmònics esfèrics) són base del grup K i, de manera semblant a com hem procedit abans podem construir la taula de caràcters del grup K (els detalls els podeu consultar en els apunts):

K	(també $SO(3)$)	E	∞C_u^ϕ
S	D_0	1	1
P	D_1	3	$1 + 2 \cos \phi$
D	D_2	5	$1 + 2 \cos \phi + 2 \cos 2\phi$
F	D_3	7	$1 + 2 \cos \phi + 2 \cos 2\phi + 2 \cos 3\phi$
...

1.12.3 Grup de les molècules de lineals heteroatòmiques: $\mathcal{C}_{\infty v}$

La molècula de CO , a més de totes les rotacions al voltant de l'eix internuclear, presenta simetria de reflexió sobre qualsevol plànol que conté aquest eix. Aleshores, el grup de totes les simetries de les molècules de lineals heteroatòmiques el és producte de totes les rotacions al voltant de l'eix z i totes les reflexions especulars esmentades. Escrivim $\mathcal{C}_{\infty v} = \sigma_v \otimes \mathcal{C}_\infty$. El trànsit $\mathcal{C}_\infty \rightarrow \mathcal{C}_{\infty v}$ recorda el trànsit $\mathcal{C}_n \rightarrow \mathcal{C}_{nv}$. Per analogia constatem un desdoblament de la representació totalment simètrica: mentre z encara és base de la representació totalment simètrica del nou grup, R_z ja no ho és. En efecte, de seguida constatem que el plànol de simetria $\sigma(z, x)$ canvia el signe del angle de rotació $\sigma(z, x)\theta = -\theta$. Aleshores, $\sigma(z, x)R_z \propto \sigma(z, x) \sin(\theta_2 - \theta_1) = -\sin(\theta_2 - \theta_1)$. Aleshores, la representació Σ de \mathcal{C}_∞ es desdobra en dues quan passem a $\mathcal{C}_{\infty v}$ que anomenem Σ^+ i Σ^- segon el signe de les reflexions. També, de manera semblant al que passa en grups finits, succeeix que els plànols mesclen les funcions $e^{\pm iM\theta}$ i les parelles representacions (Π_+, Π_-) , (Δ_+, Δ_-) , etc. passen a ser una única representació bidimensional que anomenem Π , Δ , ... La taula de caràcters queda:

$\mathcal{C}_{\infty v}$	E	C_z^ϕ	$\infty \sigma_v$	Bases
Σ^+	1	1	1	z
Σ^-	1	1	-1	R_z
Π	2	$2 \cos \phi$	0	(x, y)
Δ	2	$2 \cos 2\phi$	0	
...

1.12.4 Descomposició del producte de representacions

Per al cas de grups de Lie hi ha fórmules que inclouen integrals i generalitzen les que varem obtenir per a grups finits. Cal dir però que per als grups que utilitzarem per a molècules lineals, la descomposició és pot fer per pura inspecció (o am l'ajut de l'acoblament de la component z del moment angular). I per al grup dels àtoms, l'acoblament de moments angulars ens donarà la pauta. Per aquest motiu ometem aquestes fórmules i passem a exemplificar el procediment a seguir en el cas del producte $\Pi \otimes \Pi$ en $\mathcal{C}_{\infty v}$

$\mathcal{C}_{\infty v}$	E	C_z^ϕ	$\infty \sigma_v$
$\Pi \otimes \Pi$	4	$4 \cos^2 \phi$	0

Ara tenim que $\cos 2\phi = \cos^2 \phi - \sin^2 \phi$, i.e., $1 + \cos 2\phi = 2 \cos^2 \phi$ (perquè $\sin^2 \phi + \cos^2 \phi = 1$). Aleshores, $4 \cos^2 \phi = 2 + 2 \cos 2\phi$. A partir d'aquest resultat resulta immediat que $\Pi \otimes \Pi = \Sigma^+ \oplus \Sigma^- \oplus \Delta$.

El mateix resultat a partir del l'acoblament de moments angulars: la representació bidimensional Π té components ± 1 . Formem la taula de totes les possibles sumes:

	1	-1
1	2	0
-1	0	-2

Els dos valors 0 corresponen a representacions Σ , la parella (2,-2) són les dues components de la representació Δ .

En el cas del grup K tenim que $D_i \otimes D_j = D_{i+j} \oplus D_{i+j-1} \dots D_{|i-j|}$ (per a més detalls de la deducció, que esta basada en l'acoblament de moments angular, acudiu als apunts).

Finalment, la descomposició de potències en parts simètriques i anti-simètriques venen recollides en les taules. Per al cas del grup K resulta una fórmula molt simple (demostració en els apunts): $D_i \otimes D_i = D_{2i} \oplus [D_{2i-1}] \oplus D_{2i-2} \dots$

1.13 Aproximació elemental als grups dobles: TG 10

La taula de caràcters del grup C_2 és fàcilment deduïble a partir dels teoremes d'ortogonalitat,

C_2	E	C_2	
A	1	1	z
B	1	-1	x, y

Tot seguit construïrem l'esmentada taula via la representació de les operacions que actuen sobre funcions de base. Amb aquesta finalitat triem funcions $e^{im\theta}$. Tenim que

$$E e^{im\theta} = e^{im\theta}$$

$$C_2 e^{im\theta} = e^{im(\theta-\pi)} = e^{-im\pi} e^{im\theta}$$

Tanmateix, atès que una rotació 2π equival a no fer res, $C_2^2 = E$, concloem que,

$$e^{im\theta} = E e^{im\theta} = C_2^2 e^{im\theta} = e^{-i2\pi m} e^{im\theta},$$

aleshores cal que $m = 0 \pm 1 \pm 2 \dots$ i tenim que cadascuna de les funcions $e^{im\theta}$ amb m parell és base de la representació A, mentre que si m és senar és base de B.

Considerem ara la funció $f(\theta) = e^{-i\theta/2}$. Estudiem si forma base d'alguna representació de C_2 . Tenim que,

$$E e^{-i\theta/2} = e^{-i\theta/2}$$

$$C_2 e^{-i\theta/2} = e^{-i(\theta-\pi)/2} = i e^{i\theta/2}$$

En resum:

C_2	E	C_2	
Γ	1	i	$e^{-i\theta/2}$

Veïem doncs que no forma base de C_2 . Ens preguntem si l'acció dels operadors de projecció $P^A = E + C_2$ i $P^B = E - C_2$ ens proporcionaran alguna component de simetria adequada

$$P^A e^{-i\theta/2} = e^{-i\theta/2} + i e^{-i\theta/2} = (1 + i) e^{-i\theta/2}$$

$$P^B e^{-i\theta/2} = e^{-i\theta/2} - i e^{-i\theta/2} = (1 - i) e^{-i\theta/2}$$

El resultat és paradoxal: excepte un factor multiplicatiu, els dos projectors ens proporcionen en mateix resultat: la pròpia funció $e^{-i\theta/2}$, però aquesta funció

no és base de la representació A ni de la B! La paradoxa deriva del fet que $C_2^2 e^{-i\theta/2} \neq E e^{-i\theta/2}$, és a dir, que en actuar dues voltes la rotació d'angle π (cosa que és físicament equivalent a no fer res) no tornem sobre la funció inicial sinó sobre aquesta canviada de signe:

$$C_2^2 e^{-i\theta/2} = e^{-i(\theta+2\pi)/2} = e^{-i\pi} e^{-i\theta/2} = -e^{-i\theta/2}.$$

Açò no implica una gran dificultat en mecànica quàntica, perquè les funcions Ψ i $-\Psi$ representen el mateix estat quàntic. Matemàticament però cal una rotació 4π per a recuperar la funció inicial:

$$C_2^4 e^{-i\theta/2} = e^{-i(\theta+4\pi)/2} = e^{-i2\pi} e^{-i\theta/2} = e^{-i\theta/2}.$$

En conseqüència, sobre aquestes funcions, l'operació $C_2 \otimes C_2 = C_2^2$ no és el neutre i l'anomenem Q . El neutre és $E = C_2^4$. Podem tractar de completar el grup fent totes les multiplicacions fins obtenir:

$$\{E, C_2, Q = C_2^2, Q \otimes C_2 = C_2^3\}.$$

Aquest és un grup abelià. Aleshores, cada operació formarà classe per ella mateixa i hi hauran doncs quatre representacions irreductibles monodimensionals (aquest grup que hem construït, que anomenarem grup doble C_2^* de C_2 , és isomorf al grup C_4) i els teoremes d'ortogonalitat permeten calcular fàcilment la seua taula de caràcters:

C_2^*	E	C_2	Q	$Q \otimes C_2$
Γ_1	1	1	1	1
Γ_2	1	-1	1	-1
Γ_3	1	i	-1	$-i$
Γ_4	1	$-i$	-1	i

Considerem ara l'acció d'aquest grup sobre les funcions $z, x, e^{-i\theta/2}$ i $e^{i\theta/2}$. De seguida comprovem que formen base de $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3$ i Γ_4 , respectivament. Tanmateix, si eliminem Q i $Q \otimes C_2$ (i per tant Γ_3 i Γ_4) z i x , base de Γ_1 i Γ_2 , passen a ser base d' A i B del grup C_2 , com ja sabíem.

Perquè estem interessats en construir grups dobles? Perquè de la mateixa manera que les funcions $e^{\pm i\theta/2}$, les funcions d'espín canvien de signe amb una rotació 2π .

Per veure-ho deduirem primer la forma de l'operador de rotació R sobre una funció $f(\theta)$. Considerem en primer lloc una rotació infinitesimal:

$$R_{d\theta} f(\theta) = f(\theta - d\theta) = f(\theta) - d\theta \frac{df}{d\theta} = (1 - d\theta \frac{d}{d\theta}) f(\theta). \quad (44)$$

Si recordem que $\hat{L}_z = -i\hbar \frac{d}{d\theta}$ tenim que $R_{d\theta} = (1 - i\frac{d\theta}{\hbar} \hat{L}_z)$.

Si escrivim ara que,

$$d\theta = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\Delta\theta}{N},$$

on $\Delta\theta$ és un angle finit, i recordem que la base dels logaritmes naturals és

$$e = \lim_{N \rightarrow \infty} \left(1 + \frac{1}{N}\right)^N,$$

tenim que podem escriure una rotació finita com,

$$R_{\Delta\theta} = \lim_{N \rightarrow \infty} R_{d\theta}^N = \lim_{N \rightarrow \infty} \left[\left(1 + \frac{1}{\frac{iN\hbar}{\Delta\theta\hat{L}_z}}\right)^{\frac{\Delta\theta\hat{L}_z}{i\hbar}} \right] = e^{-i\Delta\theta\hat{L}_z/\hbar}. \quad (45)$$

Però si f és una funció d'espín, el moment angular que genera la rotació és \hat{S}_z . Considerem doncs una rotació $\Delta\theta = 2\pi$ sobre la funció d'espín $|\alpha\rangle$:

$$e^{-i2\pi\hat{S}_z/\hbar}|\alpha\rangle = e^{-i2\pi(\hbar/2)/\hbar}|\alpha\rangle = -|\alpha\rangle \quad (46)$$

Veiem que canvia de signe, com ho fan totes les funcions de moment angular fraccionari, funcions que són bases dels grups dobles dels grups de simetria puntual del corresponent Hamiltonià.

A manera de resum: si θ és un paràmetre que etiqueta operacions $R(\theta)$ d'un grup, de manera que $R(\theta + 2\pi) = R(\theta)$, i existeix una funció $f(\theta)$ tal que $f(\theta) \neq f(\theta + 2\pi)$ però que $f(\theta) = f(\theta + 2\pi m)$ [cosa que implica recórrer m vegades les operacions $R(\theta)$ del grup] diem que $f(\theta)$ és m -evaluada. És clar que sempre podem trobar funcions $f(\theta)$ unievaluades. De fet, les funcions multievaluades no són base de representació perquè $\mathcal{O}_R f(\theta) \neq f(R^{-1}\theta)$. Adonem-nos que els teoremes d'ortogonalitat i propietats de caràcters van ser derivats sota la hipòtesi implícita de funcions unievaluades (Hamermesh p. 321). Però les representacions multievaluades no poden ser ignorades perquè són importants en Física (e.g. les funcions d'espín). L'estratègia seguida per construir \mathcal{C}_2^* mostra que sempre podem construir un grup \mathcal{G}^* amb totes les representacions unievaluades a partir d'un grup G amb representacions multievaluades. Qualsevol irrep de G (simple o múltiplesment evaluada) és unievaluada en \mathcal{G}^* , grup en el que tornen a valer els teoremes d'ortogonalitat i propietats dels caràcters.

1.14 Angle entre vectors en \mathbf{R}^N : TG Apèndix 1

En \mathbf{R}^N el concepte de producte escalar i angle entre vectors deriva de la desigualtat:

$$\left(\sum_i a_i b_i\right)^2 \leq \sum_i a_i^2 \sum_j b_j^2 \quad (47)$$

Aquesta desigualtat és fàcilment demostrable a partir de que necessàriament,

$$\frac{1}{2} \sum_{ij} (a_i b_j - a_j b_i)^2 \geq 0. \quad (48)$$

En efecte, desenvolupant el quadrat obtenim la desigualtat cercada:

$$\frac{1}{2} \sum_{ij} (a_i b_j - a_j b_i)^2 = \frac{1}{2} \sum_{ij} (a_i^2 b_j^2 + a_j^2 b_i^2 - 2a_i b_j a_j b_i) \geq 0 \quad (49)$$

$$\rightarrow \sum_i a_i^2 \sum_j b_j^2 \geq \left(\sum_i a_i b_i\right)^2. \quad (50)$$

1.15 Propietats del producte de representacions irreductibles

Regles generals

$$\begin{aligned} A \times A = A, B \times B = A, A \times B = B, A \times E = E, B \times E = E, A \times T = T, \\ B \times T = T, g \times g = g, u \times u = g, ' \times ' = ', '' \times '' = ', ' \times '' = '', \\ A \times E_1 = E_1, A \times E_2 = E_2, B \times E_1 = E_2, B \times E_2 = E_1, \end{aligned}$$

excepte els grups D_2 i D_{2h} on

$$B_1 \times B_2 = B_3, B_2 \times B_3 = B_1, B_3 \times B_1 = B_2.$$

Subíndexs d' A i B

$$1 \times 1 = 1, 2 \times 2 = 1, 1 \times 2 = 2, \text{ excepte els grups } D_2 \text{ i } D_{2h} \text{ on}$$

$$1 \times 2 = 3, 2 \times 3 = 1, 1 \times 3 = 2.$$

Representacions doblement degenerades

per a $C_3, C_{3h}, C_{3v}, D_3, D_{3h}, D_{3d}, C_6, C_{6h}, C_{6v}, D_6, D_{6h}, S_6, O, O_h, T, T_d, T_h$:

$$\begin{aligned} E_1 \times E_1 &= E_2 \times E_2 = A_1 + [A_2] + E_2, \\ E_1 \times E_2 &= B_1 + B_2 + E_1, \end{aligned}$$

per a $C_4, C_{4v}, C_{4h}, D_{2d}, D_4, D_{4h}, S_4$:

$$E \times E = A_1 + [A_2] + B_1 + B_2.$$

Els grups de les llistes anteriors que presenten símbols A, B o E sense subíndexs, cal entendre $A_1 = A_2 = A$, etc.

Per als Grups D_5, C_{5v}, D_{5d} :

$$E_i \times E_i = A_1 + [A_2] + E_j.$$

Representacions triplement degenerades

per a T_d, O, O_h :

$$\begin{aligned} E \times T_1 &= E \times T_2 = T_1 + T_2, \\ T_1 \times T_1 &= T_2 \times T_2 = A_1 + E + [T_1] + T_2, \\ T_1 \times T_2 &= A_2 + E + T_1 + T_2, \end{aligned}$$

per a T, T_h cal remoure els subíndexos 1 i 2 de A i T :

Molècules lineals ($C_{\infty v}$ i $D_{\infty h}$)

$$\begin{aligned} \Sigma^+ \times \Sigma^+ &= \Sigma^- \times \Sigma^- = \Sigma^+, \quad \Sigma^+ \times \Sigma^- = \Sigma^-, \\ \Sigma^+ \times \Pi &= \Sigma^- \times \Pi = \Pi; \quad \Sigma^+ \times \Delta = \Sigma^- \times \Delta = \Delta; \text{ etc.}, \\ \Pi \times \Pi &= \Sigma^+ + [\Sigma^-] + \Delta, \\ \Delta \times \Delta &= \Sigma^+ + [\Sigma^-] + \Gamma, \\ \Pi \times \Delta &= \Pi + \Phi. \end{aligned}$$

Grup de l'esfera (K_h)

$$[D_j \times D_j]^- = D_{2j-1} + D_{2j-3} + \dots + D_1.$$