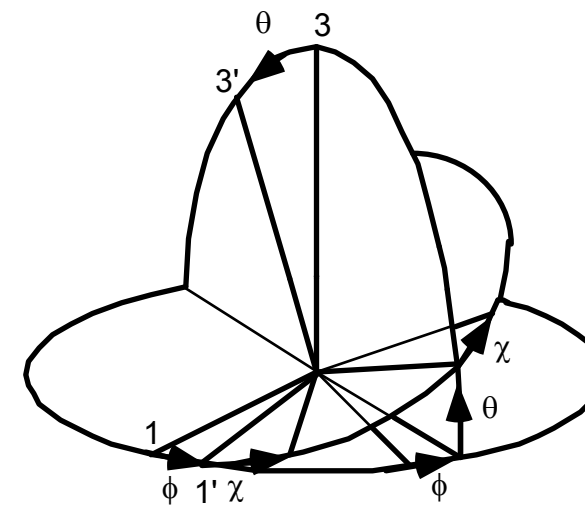


Teoria de grups de simetria



Josep Planelles Fuster
Catedràtic de Química Física

©Del text: Josep Planelles

©De la present edició: Publicació de la Universitat Jaume I, 1996

Edita: Publicacions de la Universitat Jaume I

Impressió i venda : Copisteria Format, S.L.
 Campus de la Penyeta Roja
 Campus de la carretera de Borriol
 Castelló de la Plana

Tel.: 964 20 93 32

ISBN: 84-8021-091-5

Dipòsit legal: CS-302-1996

PVP: 1.100 PTA

A Aurelia

The physics comes in the process of breaking the symmetry.

B.G. Wybourne¹

If you look at the history of 20-th century physics, you will find that the symmetry concept has emerged as a most fundamental theme, occupying center stage in today's theoretical physics. We cannot tell what the 21-th century will bring us but I fell safe to say that for the next ten or twenty years many theoretical physicists will continue to try variations on the fundamental theme of symmetry at the very foundations of our theoretical understanding of the structure of the physical universe.

C. N. Yang²

Tomorrow is not an extrapolation of today.

B.G. Wybourne³

¹ B.G. Wybourne, *The Physicists conception of the universe*, Lecture Notes, University M. Kopernika, Torun 1995.

² C. N. Yang, *Chinese J. Phys.* 32 (1994) 1437.

³ B.G. Wybourne, *The Physicists conception of the universe*, Lecture Notes, University M. Kopernika, Torun 1995.

La belleza tiene frontera común con la simetría.
H.Weyl⁴

INTRODUCCIÓ

A la naturalesa trobem una llista incomptable d'exemples de simetria: la simetria bilateral de les ales d'una papallona o la del mateix cos humà; la simetria de rotació dels pètals de moltes flors, de les estrelles de mar; la simetria traslacional de cristalls i polímers, etc. Els animals també produeixen objectes simètrics, com ara les cel·les en la bresca de les abelles. I, per descomptat, trobem simetria en les obres realitzades per l'home. En arquitectura, pintura i, en general, en art, el concepte d'harmonia sol anar lligat a l'existència d'elements de simetria. Fins i tot les lleis de conservació de la mecànica newtoniana no són més que formulacions de simetries dels sistemes físics: la conservació de l'energia deriva de la uniformitat del temps. La conservació del moment lineal és conseqüència de l'homogeneïtat de l'espai. Finalment, la conservació del moment angular és l'expressió de la isotropia de l'espai⁵.

Per una altra part un examen minuciós dels objectes que presenten simetries ens porta a la conclusió que tal simetria no existeix sinó de forma aproximada. És la nostra idealització (simplificació) dels objectes la que ens fa descobrir la simetria. Veiem, doncs, una tendència de l'ésser humà a pensar en termes de simetries per simplificar el món que l'envolta. Potser la simetria no existisca més que en el cervell humà (fins i tot els cristalls més perfectes presenten impureses que trenquen la perfecta simetria espacial). Encara que aquest fos el cas (o potser especialment en el cas que ho siga, *What*

*an imperfect world it would be if every symmetry was perfect*⁶), no importa. La simetria té una utilitat extrema tant a l'hora de resoldre problemes pràctics com a l'hora d'entendre el món físic. Citem F. Iachello⁷ *Most symmetries encountered in physics (and in art) are not exact but broken... Despite the fact that most dynamic symmetries are broken, nonetheless, they provide a major tool for understanding complex structures.*

Però, ¿què és una simetria? Direm que un sistema físic té una simetria si en realitzar un determinat canvi no es produeix cap efecte mesurable en l'esmentat sistema⁸. Per exemple, si mirem una esfera, tanquem el ulls i els tornem a obrir, cap experiment o mesura posterior no ens pot dir si hi ha hagut cap rotació.

Hi ha simetries que s'ajusten a la definició anterior i no són simetries espacials. Per exemple una permutació. Però hi ha simetries encara menys òbvies. Si tenim un sistema de càrregues elèctriques, hi ha una sèrie de forces entre elles que queden inalterades si canviem el signe de les càrregues. Aquesta simetria no pot representar-se per una rotació, però és cert que, en realitzar el canvi de signe, NO es produeix cap efecte mesurable en l'esmentat sistema de càrregues.

Cal emfasitzar que tant en física com en química qualsevol simetria va necessàriament associada amb un experiment impossible. Si l'experiment es realitza, aleshores, la simetria no existeix. L'existència de simetria és sempre una afirmació provisional que únicament pot establir-se experimentalment. De vegades trobem simetries 'exactes' mentre que altres voltes trobem simetries que són clarament 'aproximades'.

Un punt important que cal assenyalar també és que l'establiment d'una simetria ens diu el que NO és possible. Mai la simetria assegura que res en positiu. Per exemple, l'establiment d'una

⁴ H. Weyl, *Simetria*, MacGraw Hill, Madrid, 1991, p.1.

⁵ L'homogeneïtat de l'espai implica que la lagrangiana L no varia sota el canvi $x \rightarrow x+dx$. Si $L(x,v,t)=L(x+dx,v,t)$, aleshores $(\bullet L/\bullet x)$ és zero. Portat açò a l'equació de Lagrange, $d/dt[(\bullet L/\bullet v)]-(\bullet L/\bullet x)=0$, obtenim la conservació del moment lineal: $d/dt(\bullet L/\bullet v)=dp/dt=0 \rightarrow p = cte$. Per a més detalls sobre aquest cas, així com el desenvolupament dels altres casos vegeu, e.g., L. Landau i E. Lifchitz, *Mecanique*, Ed. Mir, Moscou, 1981, cap. 2.

⁶ B.G. Wybourne, *Rept. Math. Phys.* 34 (1994) 9.

⁷ F. Iachello, *The mysterious world of symmetry in physics in Symmetries in science II*, B Gruber i R. Lenczewski eds., Plenum, Nova York, 1986, p. 10.

⁸ Leibniz precisa que una simetria aplicada sobre una figura genera una altra figura indistingible de la primera si cada una de les figures es considera en si mateix. En particular, semblants són dues coses que no són discernibles en considerar-se cada una en si mateix (no simultàniament!).

simetria ens pot dir que una transició espectroscòpica està prohibida. Mai ens dirà que una transició estarà present a l'espectre.

L'error en l'apreciació del significat dels efectes de la simetria, en particular la simetria de semblança o de canvi d'escala, ha estat l'origen de molts fracassos industrials (plantes pilot que no funcionen en ser construïdes a escala industrial). Si les proporcions són similars, ¿per què els animals petits tenen una major velocitat de metabolisme que els grans? ¿Per què els bebès són més sensibles al fred que els adults? ¿Per què els dinosaures tenien el cap tant menut?⁹

Per contestar aquestes preguntes cal recordar prèviament algunes fórmules de la geometria: àrea del cercle πr^2 , àrea de l'esfera $4\pi r^2$, volum de l'esfera $4/3 \pi r^3$.

El metabolisme proporciona calor al volum del cos ($\propto r^3$) mentre que es perd calor a través la superfície ($\propto r^2$), aleshores, la relació (calor perdut)/(calor produït) resulta proporcional a $1/r$. Com més gran és un animal, menor és la proporció de calor perdut.

¿Què passa amb els dinosaures? Modelitzem un dinosaure mitjançant un cap esfèric, un coll cilíndric i la resta del cos mitjançant una altra esfera molt més gran. ¿Què passa en fer créixer el dinosaure simplement escalant els radis i la longitud del cilindre? Passa que cap i cos creixen com r^3 però la força del coll, que és proporcional a l'àrea de la secció dels seus músculs, creix com r^2 ... si fem créixer molt el dinosaure, el coll no podrà aguantar el cap i li quedarà penjant!

La simetria és també una guia en la recerca. Cap a 1850 J.C. Maxwell tractà d'unificar el camp elèctric i magnètic en un únic sistema d'equacions i observà que hi havia certa asimetria. La llei de Faraday d'inducció diu que en una regió de l'espai on el flux magnètic varia amb el temps apareix un camp elèctric. No hi havia, però, l'equació recíproca. Maxwell introduí el concepte de corrent de desplaçament i demostrà que un camp elèctric variable pot generar un camp magnètic. Més tard, Lorentz i Poincaré investigaren la

simetria de les equacions de Maxwell i descobriren que eren invariants enfront de rotacions que mesclaven espai i temps (!). Va caldre Einstein per a *comprendre* les subtils rotacions de Lorentz i Poincaré. No eren matemàtica abstracta, eren la base d'una nova teoria. La teoria de la relativitat, on, per a velocitats elevades, l'espai i el temps es distorsionen d'una forma simètrica, d'acord amb les *subtils* rotacions de Lorentz i Poincaré.

Voldria també fer algun comentari sobre el caràcter central v.s. marginal de la teoria de grups i en general de física i química teòriques. Començaré citant una coneguda frase d'Einstein:

"Pure logical thinking cannot yield us any knowledge of the empirical world; all knowledge of reality starts from experience and ends in it."

La qual cosa no lleva que afirmés també (i noteu que no hi ha contradicció):

"I think that only daring speculation can lead us further and not the accumulation of facts."

"We now realize, with special clarity, how much in error are those theorists who believe theory comes inductively from experience. Even the great Newton could not free himself from this error."

"It is the theory that decides what we can observe."

Aquestes notes es corresponen amb el curs de Teoria de Grups de Simetria. S'hi pretén mostrar com les condicions de simetria molecular poden suposar una simplificació dràstica a l'hora de resoldre molts problemes de la física i de la química. Tots els problemes que nosaltres considerarem poden resoldre's mitjançant l'ús de la *força bruta*. Tanmateix, l'ús de la simetria és, sens dubte, molt més econòmic i elegant.

El nombre de crèdits de l'assignatura Teoria de Grups de Simetria és de 4,5, per això aquestes notes han estat dissenyades perquè, juntament amb una col·lecció d'exemples i problemes, siguin desplegadas durant 45 hores.

⁹ Més detalls en B.G. Wybourne, *The Physicists conception of the universe*, Lecture Notes, University M. Kopernika, Torun 1995.

BREU DESCRIPCIÓ DEL CONTINGUT DEL CURS

He escrit aquestes notes com una guia i una manera de reduir substancialment la presa de notes a classe. És clar que les classes no seran una mera recitació d'aquests apunts. També és molt probable (fins i tot seria desitjable) que l'alumne vullga fer els seus propis afegits a cada tema. En la mesura que feu açò, aquests apunts seran també els vostres.

Començarem amb la introducció dels elements i les operacions de simetria tractant d'evitar la confusió entre ambdós conceptes. Mentre que un element de simetria és una entitat geomètrica (punt, línia o plànol) respecte al qual s'efectua una transformació que deixa invariant un objecte, una operació de simetria és la transformació esmentada. Buscarem elements de simetria en diverses sanefes i altres ornaments arquitectònics, però ens centrarem de seguida en la simetria puntual (aquella que, aplicada sobre un objecte, deixa fix el seu centre de masses) fent especial èmfasi a trobar eixos impropis de simetria (o de rotació - reflexió) que són els que solen causar major dificultat als alumnes. La inclusió de la translació dóna lloc a l'anomenada simetria espacial o simetria dels cristalls (els quals són construïts mitjançant translacions de la cel·la unitat). Aquesta és objecte d'estudi en l'assignatura (optativa) de Cristal·lografia, que imparteix l'àrea de coneixement d'aquest mateix nom. Per aquesta raó no la inclourem ací.

Després de familiaritzar-nos amb els elements de simetria i de desplegar certa habilitat per trobar eixos de rotació impropis, reconeixem molècules orgàniques òpticament actives i inactives i discutirem l'orientació del moment dipolar (si existeix) respecte a elements de simetria de les molècules.

Comprovarem que, en contra del que es podria pensar, hi ha un nombre relativament reduït de possibilitats a l'hora de classificar molècules per la seua simetria puntual. Això es produeix perquè no podem tenir combinacions arbitràries d'elements de simetria. Com a conseqüència hi ha un conjunt no massa nombrós de col·leccions d'operacions de simetria que poden presentar les molècules i altres objectes físics. Si definim l'operació "*aplicació consecutiva d'operacions*

de simetria" com el *producte* de les operacions de simetria, comprovarem que les esmentades col·leccions d'operacions de simetria, juntament amb aquesta llei de multiplicar, tenen estructura matemàtica de grup. Proporcionarem el diagrama de flux per a la determinació del grup puntual a què pertany una molècula qualsevol i n'exemplificarem l'ús.

L'estructura de grup queda plasmada a la taula de multiplicar del grup. Construïrem taules de multiplicar de diversos grups de naturalesa molt distinta. Una vegada construïdes taules de multiplicar comprovarem que els elements d'alguns grups, tot i que no tenen cap relació, presenten, tanmateix, idèntica taula de multiplicar. Parlarem d'isomorfismes i, en general, d'homomorfismes entre grups. Acabarem aquesta secció comprovant que la relació de conjugació és una relació d'equivalència que permet agrupar els elements d'un grup en classes disjunes.

La teoria de representacions de grups (les seues implicacions i propietats) constitueix, sens cap dubte, la part més important de la teoria de grups per a un físic o un químic. Farem sorgir de manera natural tots els conceptes de la teoria de representacions mitjançant el desenvolupament d'una sèrie d'exemples acuradament escollits, deixant l'ordenació i formalització dels conceptes apareguts per a una secció posterior. Començarem dibuixant un triangle equilàter; li numerarem els vèrtexs i el representarem mitjançant la col·lecció vertical de la seua numeració, llegida (arbitràriament) des del vèrtex superior i en sentit contrari a les agulles del rellotge. Trobarem de seguida una correspondència biunívoca entre les operacions de simetria del triangle i una col·lecció de matrius (3x3) —els elements de la qual són uns i zeros— de manera que, en aplicar-les al vector columna que representa el triangle, condueixen fins a vectors que són imatge de la nova ordenació dels vèrtexs que queda en aplicar sobre el triangle les operacions de simetria. Constatarem que el conjunt de matrius obtingudes juntament amb la llei de composició "producte de matrius" són imatge del que succeeix amb les operacions abstractes del grup del triangle equilàter (C_{3v}) junt a la seua llei de composició "aplicació successiva d'operacions". Un conjunt d'elements matemàtics perfectament definits i unes lleis de

composició igualment concretes ens permeten "passar a números" els nostres jocs amb figures de cartó.

Seguidament considerarem el triangle equilàter que ens ha servit com a exemple, situat a l'espai juntament amb tres vectors que partint de l'origen de coordenades arriben als seus vèrtexs. Si amb 1, 2, 3 representem els vectors en lloc dels vèrtexs del triangle, les mateixes matrius que transformaven els vèrtexs ara transformaran els vectors. El conjunt d'aquests tres vectors formen una base de l'espai vectorial tridimensional on hem "pintat" el triangle. Com bé sabem, la base d'un espai vectorial no és única. De fet, la base més usual no és aquesta sinó la de tres vectors unitaris \mathbf{i} , \mathbf{j} , \mathbf{k} perpendiculars entre si. Les matrius que representen les operacions del grup C_{3v} quan actuen sobre aquesta base resultarà que estan descompostes en blocs i els distints blocs resultarà que tenen la mateixa taula de multiplicar que el grup del triangle equilàter juntament amb la seua llei de composició "aplicació successiva d'operacions".

Acabarem aquesta secció exemplificant l'acció d'operacions de simetria sobre funcions. Però nosaltres no podem fer la rotació (o, en general, la transformació) d'aquestes magnituds matemàtiques, si no és que donem una regla de com fer-ho. (¿com fer una rotació de 25 graus a la funció sinus?). Hem de tenir un criteri per definir aquesta regla, i aquest criteri volem que siga intuïtiu. Veurem que la intuïció ens abocarà a definir com a *funció rotada* aquella que té la "mateixa pinta" que la funció original quan la funció esmentada està referida a uns eixos que han estat rotats en igual magnitud però en sentit contrari al que rotem la funció per obtenir la funció rotada. Introduïm així un nou grup els elements del qual són transformacions en l'espai vectorial de funcions. Aquest grup és homomòrfic al grup de les operacions de simetria d'un políedre de cartó, així com al grup de matrius de transformació de vectors lliures de l'espai ordinari.

La secció següent serà el contrapunt. Es definiran matemàticament els conceptes de representació, representacions equivalents i, en general, de tots els conceptes introduïts en la secció anterior.

A continuació presentarem els teoremes fonamentals que compleixen les representacions irreductibles. Mostrarem (no pas demostrarem) que les representacions irreductibles es comporten com un conjunt de "vectors" ortogonals (teorema de la gran ortogonalitat). Hem escollit aquesta manera de presentar el teorema de la gran ortogonalitat a causa del caràcter introductor de l'assignatura que proposem. Una derivació rigorosa del teorema basada en els dos lemes de Schur, a l'estil de l'apèndix A7.1 del Joshi¹⁰, o una presentació fins i tot més general a l'estil del Serre¹¹, creem que no s'ajusta als objectius del curs. La resta d'ítems d'aquesta secció són corol·laris del teorema esmentat. Es farà èmfasi en interpretacions vectorials i es desenvoluparan molts casos particulars per tal de facilitar la comprensió de tot aquest conjunt d'eines bàsiques de la teoria de representacions.

Amb les eines a la mà és fàcil la tasca de construir taules de caràcters. Construïrem com a exemple la taula de caràcters del grup C_{3v} . Després de construir-la, s'estudiarà la simetria d'algunes de les funcions com x , y , z , R_x , R_y , R_z , xy , xz , yz , x^2 , y^2 , z^2 , que són bases de les representacions irreductibles del grup C_{3v} . Es relacionaran aquestes funcions amb les distintes components del moment dipolar, quadrupolar, polaritzabilitat, orbitals atòmics del tipus s , p , d , etc. i, amb major detall, determinarem els modes normals de vibració de molècules poliatòmiques.

Una de les aplicacions més remarcables (i útils) de la teoria de grups de simetria i les seues representacions lineals consisteix a predir si una integral és zero o no, sense haver de fer-ne, per a això, l'avaluació. Estudiarem aquest problema i les seues aplicacions quimicofísiques. En primer lloc es presentarà la base formada com a *producte tensorial* de bases de representacions irreductibles com base de representació (reductible) d'un grup de simetria. Determinarem el caràcter d'aquesta representació, com també la seua descomposició com combinació lineal de representacions

¹⁰ A.W. Joshi, *Elements of Group Theory for Physicists*, Wiley Eastern Limited, Nova Delhi, 1977.

¹¹ J.P.Serre, *Representaciones Lineales de Grupos Finitos*, Omega, Barcelona, 1970.

irreductibles. Amb aquest bagatge de teoria de grups serà elemental l'obtenció de les regles de selecció espectroscòpiques.

L'expressió dels operadors de projecció sobre espais base de representacions irreductibles serà objecte d'una altra secció, on es proposarà també la realització d'una extensa aplicació d'aquests operadors al càlcul d'orbitals híbrids i d'orbitals moleculars.

L'estudi del grup simètric serà introductori. A continuació presentarem la doble partició dels espais vectorials potència tensorial d'espais base de representacions irreductibles, realitzada per la simetria puntual i la simetria permutacional dels elements del producte. En mostrarem algunes de les seues aplicacions.

Hi haurà una secció dedicada a la introducció elemental als grups continus de la línia ($C_{\infty h}$, $D_{\infty h}$) i de l'esfera (K_h) i les seues aplicacions elementals en química i física. Abordarem els grups continus considerant una rotació infinitesimal d'angle $\delta\phi$ al voltant de l'eix z i comprovarem que l'esmentada rotació pot ser generada per l'operador L_z . De la mateixa manera presentarem les rotacions al voltant dels eixos x i y . (En aquest punt és il·lustratiu considerar la relació del caràcter no commutatiu del producte dels operadors L_x i L_y amb les discrepàncies que deriven d'efectuar una rotació infinitesimal al voltant de l'eix x seguida d'una altra al voltant de l'eix y i vice-versa. Per contrapartida, el caràcter commutatiu dels desplaçaments segons els eixos cartesianes queda lligat al caràcter commutatiu dels operadors de moment lineal p_x , p_y , p_z). A continuació estudiarem les propietats de transformació dels harmònics esfèrics $Y_{l,m}$ sota el grup de rotacions en tres dimensions (K) i de l'esfera (K_h) i trobarem que formen base de representacions $(2l+1)$ -dimensionals. De manera similar considerarem les parts complexes $e^{im\phi}$ d'aquestes funcions com base del grup de la línia. Els acoblaments de moments angulars permetran determinar els coeficients de Clebsch-Gordan de l'expansió d'un producte de representacions irreductibles com a suma de representacions irreductibles d'aquest mateix grup. Parlarem de funcions d'estat d'àtoms polielectrònics com base de representacions irreductibles del grup de l'esfera.

Els grups dobles tenen en aquestes notes un desenvolupament molt breu. Introduïrem simplement el grup doble fent notar que certes funcions no tornen al seu estat original després d'efectuar una rotació de 2π radians al voltant de qualsevol eix. Observarem que aquest és el cas de les funcions de moment angular fraccionari. A continuació, i amb l'ajuda del grup doble del de l'esfera, calcularem els termes espectroscòpics, tant en l'esquema d'acoblament de Russell-Saunders, com en el d'interacció espín-òrbita fort o acoblament $j-j$.

La introducció d'anisotropies en un sistema provoca l'eliminació d'alguns dels seus elements de simetria. Com a conseqüència, la nova simetria del sistema es correspon amb un subgrup del grup de simetria del sistema en absència d'anisotropies. A l'estudi del desdoblament (*splitting*) de les representacions irreductibles d'un grup com a conseqüència de la reducció de simetria i el pas al corresponent subgrup de simetria, es realitzarà en una altra secció, on, després d'introduir el problema, es presentaran les taules de resolució de representacions irreductibles de grups puntuals descompostes com combinació lineal de representacions irreductibles de subgrups de simetria. Amb l'ajuda d'aquestes taules serà elemental trobar el desdoblament d'estats degenerats causat per camps elèctrics (camp cristal·lí), magnètics, etc.

Acabarem aquestes notes incloent-hi uns apèndixs sobre espais de funcions, canvis de variables i simetria de l'orbital d_{z^2} , que creiem que poden ser un útil recordatori.

AGRAÏMENTS

Vull agrair-li a Joan Andreu Bellés la neteja d'errades gramaticals que ha fet en aquest text. Les que hi puguem quedar encara, són responsabilitat meua. Al Servei de Llengües i Terminologia de la Universitat JAUME I el haver possibilitat la publicació d'aquestes notes a través del programa de beques i ajudes per a materials docents. I, és clar, als meus estudiants que són l'estímul i raó última de la meua tasca docent.

Castelló Febrer de 1996

INDEX

1. Introducció a la simetria puntual.

- 1.1. Elements i operacions de simetria.
- 1.2. Aplicacions immediates: activitat òptica, moments dipolars.

2. Classificació de molècules segons la seva simetria.

3. Estructura analítica dels grups de simetria.

- 3.1. Definició de grup.
- 3.2. Taula de multiplicar del grup.
- 3.3. Grups isomòrfics i homomòrfics.
- 3.4. Elements conjugats i classes.

4. Representacions lineals de grups.

- 4.1. Introducció al concepte de representació. Exemples.
- 4.2. Espais de funcions com base de representació.
- 4.3. Representació de grups. Formalització.
- 4.4. Representacions equivalents. Representacions unitàries.
- 4.5. Caràcter. Representacions reductibles i irreductibles.

5. Teoremes.

- 5.1. Teorema de la gran ortogonalitat.
- 5.2. Relació d'ortogonalitat de caràcters. Nombre de representacions irreductibles d'un grup.
- 5.3. Descomposició d'una representació reductible.
- 5.4. Taules de caràcters.
- 5.5. Notació de Mulliken de les representacions irreductibles.
- 5.6. Moviments nuclears com base de representació. Modes normals.
- 5.7. Producte de representacions.
- 5.8. Usos de les taules de caràcters: integrals que s'anul·len.
- 5.9. Aplicació del producte directe a l'obtenció de regles de selecció.

6. Desenvolupament de funcions en termes de bases de representacions irreductibles.

- 6.1. Operadors de projecció i intercanvi.
- 6.2. Aplicació al càlcul d'orbitals híbrids.
- 6.3. Aplicació al càlcul d'orbitals moleculars.

7. Grup simètric S_n .

- 7.1. Permutacions.
- 7.2. Classes.
- 7.3. Diagrames de Young.
- 7.4. Taules de caràcters.
- 7.5. Producte de representacions irreductibles de S_n .
- 7.6. Funcions d'espín com a base de representacions del grup S_n .
- 7.7. Reducció de simetria.
- 7.8. Productes externs.

8. Potències de representacions irreductibles.

- 8.1. Segona potència. Parts simètrica i antisimètrica.
- 8.2. Potències superiors de representacions irreductibles.

9. Grups de Lie.

- 9.1. Grup de la línia (C_∞). Grup $SO(2)$. Generador infinitesimal.
- 9.2. Grup de simetria $C_{\infty v}$.
- 9.3. Grup K . Angles d'Euler. Rotacions infinitesimals. Generadors.
- 9.4. Producte directe. Sèrie de Clebsch-Gordan.
- 9.5. El grup $K_h(O_3)$.

10. Funcions de moment angular fraccionari. Grups dobles.

11. Reducció de simetria.

12. Altres aplicacions de la teoria de representacions lineals de grups en química física, orgànica i inorgànica .

- 12.1. Termes electrònics.
- 12.2. Diagrames de Tanabe-Sugano.
- 12.3. Estudi del complex $Co(NH_3)_6^{+3}$.
- 12.4. Reaccions de cicle-adició.
- 12.5. Efecte Jahn-Teller.

APENDIX

1. Espai de funcions.
2. Canvi de variable de l'element de volum.
3. L'orbital d_{z^2} .
4. Regla de Young per a construir les taules de caràcters de S_n .
5. Potències simetritzades de representacions irreductibles de $SO(3)$.

1. Introducció a la simetria puntual.

1.1. Elements i operacions de simetria.

De la mateixa manera que els objectes de la geometria espacial (cubs, prismes, cilindres, etc.), molts sistemes d'interès físic i químic (com per exemple àtoms i molècules) presenten invariàncies sota certes transformacions que anomenem operacions de simetria (rotacions, reflexions, inversions, permutacions d'objectes idèntics...). Entenem, doncs, que una operació de simetria és aquella transformació d'un objecte, prisma o molècula que el porta a una posició final físicament indistingible de la inicial. Cal precisar que quan parlem de simetria de les molècules entenem la de l'estructura formada pels seus nuclis situats en les respectives posicions d'equilibri. Així mateix, hem d'evitar la confusió entre element i operació de simetria. Mentre que un element de simetria és una entitat geomètrica (punt, línia o pla) respecte del qual s'efectua una transformació que deixa invariant un objecte, una operació de simetria és aquesta transformació.

Dèiem que els àtoms i les molècules presenten propietats de simetria. Aquestes propietats dels sistemes són també propietats del seu hamiltonià i , en conseqüència, tenen implicacions en les funcions d'ona dels diversos estats estacionaris de l'esmentat sistema. Com que, com diu el primer postulat de la mecànica quàntica, tota la informació referent a l'estat d'un sistema està continguda en la funció d'ona d'aquest estat, hom infereix que hi haurà propietats que presentarà el sistema quan es trobe en l'esmentat estat que derivaran exclusivament de la simetria. Malgrat açò, u no necessita explicitar la simetria en resoldre cap problema físic, però no és menys cert que l'ús de la simetria permet arribar a la solució final amb molt menys esforç. Imagineu el càlcul del potencial elèctric $V(x,y,z)$ en un sistema de simetria esfèrica. La simetria ens diu que el potencial ha de ser independent de les orientacions per la qual cosa en lloc de resoldre l'equació diferencial amb derivades parcials de Poisson per a tres variables (x,y,z) podem resoldre una equació diferencial d'una única variable (r) per arribar al mateix resultat final a què s'arribaria resolent el problema en coordenades cartesianes i imposant al final les corresponents condicions de contorn.

Fins i tot les lleis de conservació de la mecànica newtoniana no són més que formulacions de simetries dels sistemes físics: la conservació de l'energia deriva de la uniformitat del temps. La conservació del moment lineal és conseqüència de l'homogeneïtat de l'espai. Finalment, la conservació del moment angular és l'expressió de la isotropia de l'espai. (Veg. Landau i Lifchitz, *Mecanique*, Ed. Mir, Moscou, 1981, cap. 2).

Però deixem aquestes generalitats i anem al detall de la simetria puntual que és l'objecte d'aquestes notes. Entenem per simetria puntual aquella que, aplicada sobre un objecte, deixa fix el seu centre de masses. Els elements que considera la simetria puntual són els següents:

1. Eixos propis de simetria d'ordre "n"
2. Plans de simetria
3. Centre de simetria
4. Eixos impropis de simetria (o de rotació-reflexió)

Com veiem, la simetria puntual exclou com a element de simetria la translació. El centre de masses dels objectes no és invariant sota aquesta operació. La seua inclusió dóna lloc a l'anomenada simetria espacial o simetria dels cristalls (els quals són construïts mitjançant translacions de la cel·la unitat). L'estudi de la simetria espacial és objecte de part de l'assignatura de Cristal·lografia. Per aquesta raó no l'estudiarem ací, malgrat el gran interès que tenen les seues aplicacions en física i química, especialment en química inorgànica.

Tot i que és de sobres conegut, definirem ara els elements de la simetria puntual.

1. Eix propi de simetria d'ordre "n". Diem que un cos posseeix aquest element si una rotació de $2\pi/n$ radians entorn d'aquest eix és una operació de simetria, és a dir, deixa el cos en una configuració físicament indistingible de l'original. Ho denotem C_n . Un objecte pot tenir diversos eixos propis de rotació, en aquest cas el(els) de major n es denomina(en) eix (os) principal(is).

2. **Pla de simetria.** Diem que un cos posseeix pla de simetria si la reflexió (operació de simetria) de tots els seus punts respecte d'aquest pla dóna lloc a una configuració físicament indistingible de l'original. El símbol n'és σ . Si σ conté l'eix principal s'anomena pla vertical σ_v . Si és perpendicular a aquest eix, pla horitzontal σ_h . Si conté l'eix principal i bisecta els angles entre eixos C_2 s'anomena dièdric σ_d .

3. **Centre de simetria.** Un objecte el posseeix si la inversió de tots els seus punts respecte de l'esmentat centre és una operació de simetria. Ho denotem amb el símbol i .

4. **Eix impropï de simetria** (o de rotació-reflexió). Un cos té un eix impropï d'ordre "n" si la rotació de $2\pi/n$ radians al voltant de l'esmentat eix seguida per una reflexió en un pla perpendicular a aquest és una operació de simetria. Ho denotem com a S_n .

1.2. Aplicacions immediates: activitat òptica, moments dipolars.

a) Activitat òptica

L'activitat òptica és la capacitat que posseeixen certes molècules de girar el pla de polarització de la llum. És un fet experimental que els poders de rotació òptica de dues molècules que són imatges especulars entre si són iguals i de signe oposat. En conseqüència, si una molècula coincideix amb la seua imatge especular és òpticament inactiva. Considerem una molècula en què l'operació de rotació impròpia S_n és una operació de simetria. Aquesta operació consisteix en l'aplicació successiva d'una rotació C_n i una reflexió σ . La rotació C_n simplement proporciona una nova orientació en l'espai a la molècula inicial. La reflexió converteix la molècula reorientada en la seua imatge especular. Com que S_n és una operació de simetria, l'esmentada imatge especular de la molècula reorientada és físicament indistingible de la molècula original abans d'iniciar el seu moviment de rotació C_n i, per tant, molècula origen i molècula imatge són superposables. En unes altres paraules, si una molècula posseeix un eix impropï de

rotació S_n , és superposable amb la seua imatge especular i és, per tant, òpticament inactiva.

b) Moments dipolars

Com que una operació de simetria produeix una configuració físicament indistingible de l'original, la direcció del vector moment dipolar d'una molècula ha de romandre inalterada després de qualsevol operació de simetria. En conseqüència, si tenim un eix propi de simetria, el moment dipolar ha d'estar sobre aquest eix ¿per què?⁽¹²⁾. Si hi hagués dos o més eixos de simetria no coincidents, la molècula no podria tenir moment dipolar ¿per què?⁽¹³⁾. Si una molècula té centre d'inversió no pot tenir tampoc moment dipolar ja que la inversió invertiria el sentit del dipol.

2. Classificació de molècules segons la seva simetria.

En intentar classificar els objectes, en particular les molècules, pel conjunt d'operacions de simetria que posseeixen, podríem pensar que hi ha tal àmplia varietat de possibilitats, que aquesta classificació no resulta útil. Tanmateix, aquest número és relativament reduït a causa que a l'hora d'establir els elements de simetria que posseeix un objecte cal tenir en compte que no podem tenir combinacions arbitràries d'elements de simetria. Imaginem, per exemple, una molècula amb un únic eix C_3 ; qualsevol altra operació de simetria de dita molècula haurà de transformar aquest eix en si mateix ¿per què?⁽¹⁴⁾. És a dir, les operacions de simetria que un objecte posseeix presenten algun tipus de relació que fa que de l'existència d'unes operacions s'inferisca l'existència d'altres, com també la impossibilitat d'unes terceres.

¹²Suposeu que el moment dipolar no està en l'eix i aplique una rotació sobre aquest eix ¿seria realment possible trobar una rotació no nul·la que fos una operació de simetria?

¹³Suposeu que sí que tinga moment dipolar i que aquest dipol estiga situat, en el pitjor dels casos, sobre un dels eixos ¿podria haver una rotació no nul·la sobre l'altre eix que fos realment una operació de simetria?

¹⁴Suposeu que no succeeix així significa que hi ha més d'un eix C_3 , en contra de la hipòtesi inicial.

Considerem el conjunt de totes les operacions de simetria d'un objecte juntament amb la llei de composició "aplicació successiva d'operacions". Observem que:

1) L'aplicació successiva de dos elements de simetria deixa inalterat l'objecte sobre el qual s'han realitzat. Això significa que la transformació total és també una operació de simetria. En llenguatge matemàtic direm que la llei de composició és una llei interna.

2) Existeix l'operació "no fer res" que aplicada successivament a una altra operació (independent de l'ordre en què s'aplique) produeix una transformació global que coincideix, òbviament, amb l'altra operació. És a dir, "no fer res" actua com un element neutre.

3) Com que una transformació de simetria porta a un objecte des d'una posició inicial a una final físicament indistingible de la inicial, el camí invers que parteix des de la final i arriba a la inicial (físicament indistingible de la final), és una altra operació de simetria. Parlem, doncs, de l'existència d'inversos.

4) El caràcter associatiu de l'aplicació successiva d'operacions és també trivialment constatable.

En resum, el conjunt de les operacions de simetria juntament amb la llei d'aplicació successiva d'operacions presenta estructura de GRUP. Classificar una molècula equival a dir el grup al qual pertany. Per a això hauríem de determinar tots els elements de simetria que posseeix la molècula i comparar-los amb la corresponent taula que continga els grups puntuals de simetria. En un full adjunt s'ofereix un organigrama que permet determinar el grup de simetria a què pertany la molècula sense necessitat de trobar tots els seus elements de simetria, sinó tan sols uns pocs. En la classe de problemes ens exercitarem amb l'ús d'aquest organigrama.

La teoria de grups, i en particular, la teoria de les seues representacions lineals, és un llenguatge matemàtic que, com a tal desenvolupament abstracte, ja té interès en si mateix. És precisament la seua generalitat un dels principals atractius, ja que és pot aplicar a qualsevol conjunt d'elements que complisquen els axiomes de definició de grup, independentment de la naturalesa dels elements que es consideren. Els inicis de la teoria de grups daten de principis del segle XIX amb les aportacions, fonamentalment, dels matemàtics. Però no és fins l'inici del segle XX, amb l'arribada de la mecànica quàntica, que troba un ampli ús en la física i en la química.

3. Estructura analítica dels grups de simetria.

3.1. Definició de grup.

Un grup és un conjunt d'elements⁽¹⁵⁾ distints $G=\{A,B,C,\dots\}$ relacionats entre si mitjançant una llei de composició, (com suma, producte, producte de matrius...) de tal manera que es complisquen les següents condicions:

a) La llei de composició ha de ser interna, és a dir, la composició de dos elements del grup ha de donar sempre un altre element del grup.

$$A \cdot B \in G, \forall A, B \in G$$

b) Ha d'existir un element del grup que es denominarà identitat o neutre (E) que, en compondre'l amb qualsevol altre element del grup, done aquest últim com a resultat:

$$\exists E \in G / E \cdot A = A \cdot E = A, \forall A \in G$$

c) Per a cada element del grup ha d'existir un únic element del grup de manera que en compondre'ls s'obtinga la identitat:

$$\forall A \in G \rightarrow \exists B \in G / A \cdot B = B \cdot A = E$$

L'element B s'anomena invers d'A, i viceversa.
L'invers d'un element A sol simbolitzar-se A^{-1}

d) La llei de composició ha de ser associativa:

$$A \cdot (B \cdot C) = (A \cdot B) \cdot C; \forall A, B, C \in G$$

Els grups per als quals la llei de composició és també commutativa, és a dir, es compleix que $A \cdot B = B \cdot A, \forall A, B \in G$, es denominen grups abelians.

¹⁵Cal distingir entre el concepte d'element de simetria i element del grup. Els elements dels grups de simetria **no** són elements de simetria, són operacions de simetria (vegeu apartat 1.1).

S'anomenen grups finits aquells que tenen un nombre finit d'elements. Si un grup té un nombre infinit d'elements es denomina grup infinit. Aquests se subdivideixen alhora en discrets, si el conjunt d'elements és numerable, i en continus, si és no numerable.

Alguns exemples de grups:

- El grup d'ordre dos format pels números 1, -1 ; amb la multiplicació com a llei de composició.
- El conjunt de tots els números reals sota l'addició és un grup infinit continu. El seu element identitat és el zero i l'invers d'un element A és el seu oposat -A.
- El conjunt de totes les matrius unitàries d'ordre n, sota la multiplicació de matrius, s'anomena grup unitari.
- El grup d'ordre quatre format pels elements {1,i,-1,-i}, sota la multiplicació.

3.2. Taula de multiplicar del grup.

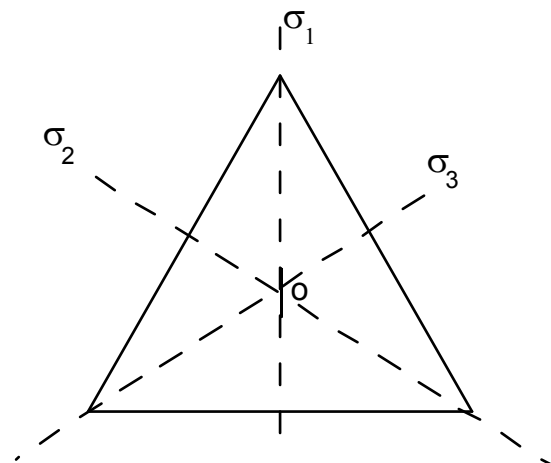
L'estructura analítica d'un grup, és a dir, el resultat de la composició dels seus elements entre si pot plasmar-se en la denominada taula de multiplicar del grup, que recull totes les composicions possibles.

Si, per exemple, tenim el grup $G=\{E,A,B\}$ de manera que $E \cdot E = E, E \cdot A = A, E \cdot B = B, A \cdot A = B, A \cdot B = E, B \cdot A = E, B \cdot B = A, A \cdot E = A, B \cdot E = B$, la seua taula de multiplicar serà:

	E	A	B
E	E	A	B
A	A	B	E
B	B	E	A

S'observa que de la primera fila de la taula s'escull l'element que actua en primer lloc (el de la dreta en la composició) i de la primera columna el que intervé després.

Vegem-ne un altre exemple: la taula de multiplicar del grup de simetria anomenat C_{3v} , el grup de simetria del triangle equilàter. Com grup de simetria que és, els seus elements són transformacions de simetria, és a dir, transformacions que deixen invariant el sistema –en una posició que és indistingible de l'original– com rotacions i reflexions en un pla. La majoria de grups d'interès en física i química són grups de simetria. Abans d'obtenir la taula del C_{3v} , vegem-ne quins són els elements de simetria d'un triangle i establim-ne una notació:



$\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ són plans de reflexió perpendiculars al triangle.

Per "o" passa un eix de simetria que és perpendicular al triangle. La mínima rotació del triangle entorn d'aquest eix (en sentit horari, per exemple) de manera que aquest continue invariant és de 120° ; aquesta rotació se simbolitza C_3 . Si efectuem dues rotacions de 120° consecutives l'operació és aleshores C_3^2 . Tres rotacions de 120° donarien la identitat ($C_3^3 = E$). En general C_n , n un enter positiu, significa fer la rotació d'un angle $2\pi/n$ entorn d'un eix de simetria i C_n^k fer la rotació consecutivament k vegades entorn de l'esmentat eix.

Els elements del grup C_{3v} són, doncs, les transformacions de simetria següents: $E, C_3^1, C_3^2, \sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$. Per construir la seua taula de multiplicar necessitarem realitzar les 36 composicions. Vet ací algunes per a la notació del triangle dibuixat anteriorment:

$$\begin{aligned} \sigma_1 \cdot C_3^1 \left(\begin{array}{c} 1 \\ 3 \quad 2 \end{array} \right) &= \sigma_1 \left(\begin{array}{c} 3 \\ 2 \quad 1 \end{array} \right) = \begin{array}{c} 3 \\ 1 \quad 2 \end{array} = \sigma_2 \left(\begin{array}{c} 1 \\ 3 \quad 2 \end{array} \right) \\ C_3^1 \cdot \sigma_1 \left(\begin{array}{c} 1 \\ 3 \quad 2 \end{array} \right) &= C_3^1 \left(\begin{array}{c} 1 \\ 2 \quad 3 \end{array} \right) = \begin{array}{c} 2 \\ 3 \quad 1 \end{array} = \sigma_3 \left(\begin{array}{c} 1 \\ 3 \quad 2 \end{array} \right) \\ \sigma_1 \cdot \sigma_2 \left(\begin{array}{c} 1 \\ 3 \quad 2 \end{array} \right) &= \sigma_1 \left(\begin{array}{c} 3 \\ 1 \quad 2 \end{array} \right) = \begin{array}{c} 3 \\ 2 \quad 1 \end{array} = C_3^1 \left(\begin{array}{c} 1 \\ 3 \quad 2 \end{array} \right) \end{aligned}$$

etc. La taula de multiplicar és:

	E	C_3^1	C_3^2	σ_1	σ_2	σ_3
E	E	C_3^1	C_3^2	σ_1	σ_2	σ_3
C_3^1	C_3^1	C_3^2	E	σ_3	σ_1	σ_2
C_3^2	C_3^2	E	C_3^1	σ_2	σ_3	σ_1
σ_1	σ_1	σ_2	σ_3	E	C_3^1	C_3^2
σ_2	σ_2	σ_3	σ_1	C_3^2	E	C_3^1
σ_3	σ_3	σ_1	σ_2	C_3^1	C_3^2	E

3.3. Grups isomòrfics i homomòrfics.

Acabem de veure en l'apartat anterior que un grup pot caracteritzar-se per la seua taula de multiplicar. Podem preguntar-nos si grups diferents poden tenir igual taula de multiplicar, és a dir, si els seus elements poden compondre's de la mateixa manera.

La resposta és que sí. Aquells grups amb la mateixa taula de multiplicar es denominen isomòrfics, o en sentit més ampli, homomòrfics entre si.

Dos grups seran isomòrfics quan es pugui establir una correspondència un-a-un (anomenada isomorfisme) entre els elements d'un grup i els de l'altre grup, respectivament; i seran homomòrfics quan la correspondència siga un-a-un, o bé siga dos-a-un, etc. (un o alguns-a-un), aquesta correspondència es denomina aleshores homomorfisme. Un isomorfisme és, doncs, un cas particular d'homomorfisme. En ambdós casos s'ha de respectar l'operatòria del grup (la seua taula de multiplicar).

Exemples:

- El grup de números $\{1, i, -1, -i\}$ és isomòrfic al grup de rotacions $\{E, C_4^1, C_4^2, C_4^3\}$ sota l'isomorfisme:

$$1 \leftrightarrow E; i \leftrightarrow C_4^1; -1 \leftrightarrow C_4^2; -i \leftrightarrow C_4^3$$

Comprovem algunes composicions:

$$(-1) \cdot (-i) = i, \quad C_4^2 \cdot C_4^3 = C_4^1$$

$$(1) \cdot (i) = i, \quad E \cdot C_4^1 = C_4^1$$

etc.

- El grup $\{E, C_4^2, \sigma_x, \sigma_y\}$ és homomòrfic al grup $\{E, \sigma_x\}$ amb l'homomorfisme dos-a-un següent:

$$E, C_4^2 \leftrightarrow E; \sigma_x, \sigma_y \leftrightarrow \sigma_x$$

així s'observa, per exemple:

$$C_4^2 \cdot \sigma_x = \sigma_y, \quad E \cdot \sigma_x = \sigma_x$$

$$C_4^2 \cdot \sigma_y = \sigma_x, \quad E \cdot \sigma_x = \sigma_x$$

etc.

3.4. Elements conjugats i classes.

Quan tenim un conjunt de coses, diners per exemple, i intentem descriure'ls, agrupem objectes iguals: diem que tenim 4 monedes de pesseta, 12 monedes de duro, 3 monedes de 25, etc. La propietat que ens ha servit per a realitzar les classes (les monedes de 500 són de classe "alta" mentre que podem considerar "proletàries" les xapes de duro) ha estat "ser igual que". Però reflexionem: la moneda de pesseta que presenta un u en la seua cara i aquella que presenta el bust d'un senyor en la seua cara no són realment iguals. Són equivalents, ens serveixen per a les mateixes coses.

La relació "ser igual que" és reflexiva (un objecte sempre és igual a si mateix), simètrica (si un objecte és igual a un altre és perquè eixe altre és igual a ell) i transitiva (si dos objectes són iguals entre si i un d'aquests és igual a un tercer, l'altre també ho és). Aquestes mateixes propietats tenen aquelles relacions que hem anomenat d'equivalència i són les que permeten la classificació en classes. Resultarà molt útil, com es veurà més endavant, classificar en classes d'equivalència els elements dels grups de simetria, a causa que (com en la vida mateixa) moltes de les propietats dels elements d'una classe són comuns i per això n'hi haurà prou en moltes ocasions a estudiar un element per classe. Existeix una relació entre els elements de qualsevol grup, anomenada de conjugació i que passem a descriure a continuació que és, com veurem, d'equivalència.

De dos elements A i B pertanyents a un grup G es diu que són conjugats si existeix un altre element C que pertany al grup G de manera que es compleix,

$$A = C^{-1} \cdot B \cdot C$$

Aquesta operació es denomina transformació de semblança de B per C. És clar que $B = C \cdot A \cdot C^{-1}$.

La relació de conjugació entre dos elements d'un grup és una relació d'equivalència, és a dir, compleix les propietats

reflexiva, simètrica i transitiva, cosa per la qual podem establir classes d'equivalència (anomenades també classes de conjugació o simplement classes), les quals agruparan els elements conjugats entre si. Comprovem que una relació de conjugació (la simbolitzarem per \sim) és una relació d'equivalència:

a) Propietat reflexiva: $A \sim A, \forall A \in G$

Demostració: $A = E^{-1} \cdot A \cdot E$

b) Propietat simètrica: $A \sim B \leftrightarrow B \sim A$

Demostració:

si $A \sim B \leftrightarrow A = T^{-1} \cdot B \cdot T \rightarrow B = T \cdot A \cdot T^{-1}$, anomenant $S = T^{-1}$, queda, $B = S^{-1} \cdot A \cdot S$.

c) Propietat transitiva: $A \sim B, B \sim C \rightarrow A \sim C$

Demostració:

$A = T^{-1} \cdot B \cdot T, B = S^{-1} \cdot C \cdot S, \rightarrow A = T^{-1} \cdot S^{-1} \cdot C \cdot S \cdot T$
anomenant, $S \cdot T = R$ tenim que $A = R^{-1} \cdot C \cdot R$.

Com a exemple trobem les classes del grup C_{3v} , la taula de multiplicar del qual s'hi ha donat anteriorment. Té tres classes d'equivalència: $E, 2C_3, 3\sigma$ formades respectivament per: la identitat; les dues rotacions C_3^1, C_3^2 ; les tres reflexions $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$; ja que:

$$E^{-1} \cdot C_3^1 \cdot E = C_3^1, \quad E^{-1} \cdot \sigma_1 \cdot E = \sigma_1, \quad C_3^{1^{-1}} \cdot C_3^1 \cdot C_3^1 = C_3^1$$

$$C_3^{1^{-1}} \cdot \sigma_1 \cdot C_3^1 = \sigma_3, \quad C_3^{2^{-1}} \cdot C_3^1 \cdot C_3^2 = C_3^1, \quad C_3^{2^{-1}} \cdot \sigma_1 \cdot C_3^2 = \sigma_2$$

$$\sigma_1^{-1} \cdot C_3^1 \cdot \sigma_1 = C_3^2, \quad \sigma_1^{-1} \cdot \sigma_1 \cdot \sigma_1 = \sigma_1, \quad \sigma_2^{-1} \cdot C_3^1 \cdot \sigma_2 = C_3^2$$

$$\sigma_2^{-1} \cdot \sigma_1 \cdot \sigma_2 = \sigma_3, \quad \sigma_3^{-1} \cdot C_3^1 \cdot \sigma_3 = C_3^2, \quad \sigma_2^{-1} \cdot \sigma_1 \cdot \sigma_3 = \sigma_1$$

(El neutre forma classe per si mateix).

Finalment cal destacar els següents punts pel que fa a les classes:

- Cada element d'un grup pertany a una sola classe.
- L'element identitat forma classe per ell mateix. Per a demostrar-ho partim de la hipòtesi contrària:

$$\text{si } A \sim E \leftrightarrow A = T^{-1} \cdot E \cdot T = T^{-1} \cdot T = E \rightarrow A = E$$

- En els grups abelians cada element forma classe per ell mateix.

Demostració:

$$\text{si } A \sim B \leftrightarrow A = T^{-1} \cdot B \cdot T = T^{-1} \cdot T \cdot B = E \cdot B = B \rightarrow A = B$$

- Es defineix ordre d'un element com la potència que l'igualava a la unitat (si $A^p = E$, p és l'ordre d' A). Tots els elements d'una classe tenen igual ordre.

Demostració:

$$A \sim B \leftrightarrow A = T^{-1} \cdot B \cdot T, \text{ si } A^p = E \rightarrow (T^{-1} \cdot B \cdot T) \cdot (T^{-1} \cdot B \cdot T) \cdots$$

$$\cdots (p \text{ vegades}) \cdots = E \rightarrow T^{-1} \cdot B \cdot T \cdot T^{-1} \cdot B \cdot T \cdots = E \rightarrow$$

$$\rightarrow T^{-1} \cdot B^p \cdot T = E \rightarrow B^p = E$$

4. Representacions lineals de grups.

4.1. Introducció al concepte de representació. Exemples.

Abans d'entrar en majors precisions matemàtiques que deixem per a l'apartat següent (la seua lectura pot considerar-se optativa depenent de l'interès que un major rigor matemàtic desperte), passem a exemplificar com podem reemplaçar un grup d'objectes abstractes qualsevol –fer girs sobre políedres de cartó per

exemple— i una llei igualment abstracta —realització consecutiva dels girs en dit políedre— per mitjà d’objectes com matrius i operacions com multiplicacions de matrius que donen una imatge numèrico-algebraica d’allò que fem amb les figures de cartó. Aquest és el sentit intuïtiu que s’amaga darrere dels “homomorfismes entre grups abstractes i els grups d’automorfismes d’espais vectorials”. Aquest últim llenguatge matemàtic no ha d’“espantar”, ja que permet una precisió en els conceptes inassolible de cap altra manera, tanmateix nosaltres en farem el menor ús possible.

Comencem pintant un triangle equilàter, numerem els seus vèrtexs i representem el triangle mitjançant la col·lecció vertical de la seua numeració llegida des del vèrtex superior i en sentit contrari a les agulles del rellotge (aquesta elecció és completament arbitrària i podria haver estat qualsevol altra):

$$\begin{array}{c} 1 \\ \triangle \\ 2 \quad 3 \end{array} = \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \\ 3 \end{pmatrix}$$

Deixem com exercici la comprovació de les correspondències següents:

$$E = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad C_3^1 = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad C_3^2 = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \quad \sigma_1 = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \quad \sigma_3 = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \sigma_2 = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

que han estat construïdes prenent el triangle origen i l’operació que desitgem representar. Apliquem aquesta operació al triangle origen i obtenim el mateix triangle però amb una numeració diferent (notem que encara que les operacions de simetria deixen inalterats els objectes, això no significa que no els moguen. En el nostre exemple s’han canviat les posicions dels vèrtexs del triangle. La raó per la qual les operacions són de simetria no és perquè es deixi fix l’esmentat triangle, és perquè els seus vèrtexs són idèntics).

Substituïm a continuació els triangles pels seus respectius representants —els vectors columna— i veiem quina matriu 3x3 aplicada al vector origen condueix al vector imatge. Diem que aquesta matriu és la representant de l’operació de simetria. Vegem-ne un cas particular:

$$C_3^1 \begin{array}{c} 1 \\ \triangle \\ 2 \quad 3 \end{array} = \begin{array}{c} 2 \\ \triangle \\ 3 \quad 1 \end{array} \equiv \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ 2 \\ 3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 2 \\ 3 \\ 1 \end{bmatrix}$$

Adonem-nos que s’ha elegit un exemple especialment simple que permet trobar les matrius immediatament. Per tal d’aclarir com s’ha treballat, abordem el cas de σ_1 que deixa "1" al seu lloc i canvia "2" per "3". La primera columna de la matriu deu ser (1 0 0) ja que el seu producte pel vector columna¹⁶ (1 2 3) ha de donar el primer element del vector final que ha de ser "1". La segona fila ha de ser (0 0 1) perquè el producte per (1 2 3) dona "3". Per últim, la tercera fila ha de donar lloc a "2" per la qual cosa ha de ser (0 1 0). I així per a tots els casos (¡¡¡d’aquest exemple!!!).

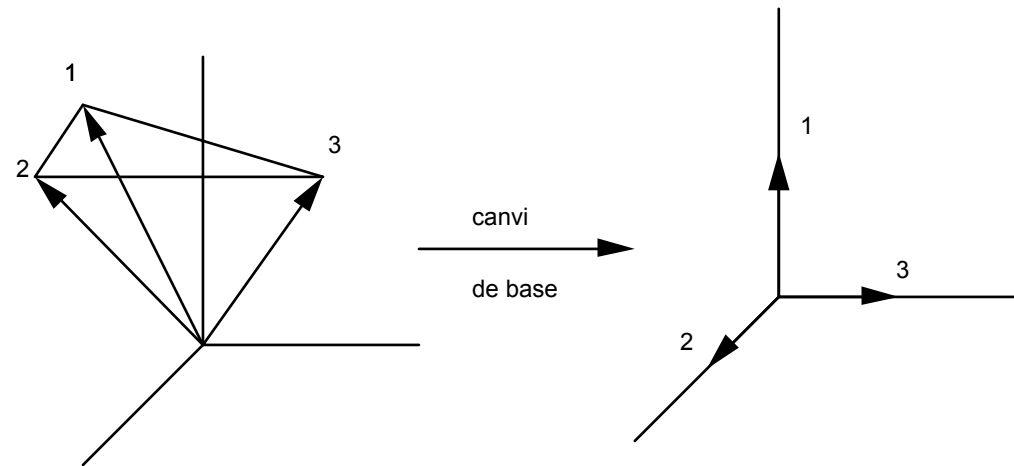
Veiem, doncs, que el conjunt de matrius obtingudes juntament amb la llei de composició “producte de matrius” són imatge del que succeeix amb les operacions abstractes del grup C_{3v} juntament amb la seua llei de composició “aplicació successiva d’operacions”. Un conjunt d’elements matemàtics perfectament definits i unes lleis de composició igualment concretes ens permeten “passar a números” els nostres jocs amb figures de cartó.

Continuarem pel camí de la intuïció: és obvi que un grup abstracte admet més d’una representació (jo podria haver elegit una estrella de 6 puntes com a element on aplicar les operacions C_{3v} i un perfecte paral·lelisme m’hauria portat a vectors columna de sis dimensions i en conseqüència a matrius 6x6 com a representants de les operacions de simetria). És clar que davant de tants representants un es pregunta si amb uns pocs no n’hi hauria ja bastant i aquests que fossen matrius de poques dimensions, ja que

¹⁶Per comoditat d’impresió escrivim vectors fila en lloc de vectors columna. Això no ha de comportar cap confusió.

com més petites són les matrius més còmodes són de manejar. Pensem sobre la reducció de les representacions en aquest doble sentit, d'una banda de reducció de les dimensions de les matrius i d'altra per trobar el grup reduït de representants que cobrisca "tota aquella representació que puguem necessitar".

Per anar per aquest camí considerarem el triangle equilàter que ens va servir com a exemple, situat en l'espai juntament amb tres vectors que partint de l'origen de coordenades arriben als seus vèrtexs.



Fixem-nos que si amb 1, 2, 3 representem els vectors en lloc dels vèrtexs del triangle, les mateixes matrius que transformaven els vèrtexs ara transformaran els vectors. El conjunt d'aquests tres vectors formen una base de l'espai vectorial tridimensional on hem "pintat" el triangle. Com ben bé sabem, la base d'un espai vectorial no és única. De fet la base més usual de \mathbf{R}^3 no és aquesta, sinó la de tres "fletxes" perpendiculars entre si. Considerem aquesta base i, seguint les mateixes passes que abans (amb ajuda de la figura anterior en què s'han dibuixat els tres vectors perpendiculars) busquem quines matrius representen ara les operacions del grup C_{3v} quan actuen sobre dita base ortogonal de vectors unitaris. Les matrius que trobem són (comproveu-ho fent ús de la figura superior de la dreta):

$$E = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad C_3^1 = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos 120 & \sin 120 \\ 0 & -\sin 120 & \cos 120 \end{bmatrix}$$

$$C_3^2 = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos 240 & \sin 240 \\ 0 & -\sin 240 & \cos 240 \end{bmatrix} \quad \sigma_1 = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

etc.

Si ens adonem, les matrius que hem obtingut (es deixa com exercici comprovar que el mateix succeeix amb les representants de σ_2 i σ_3) tenen la característica comuna de trobar-se bloquejades en dues submatrius de dimensions 1x1 i 2x2. Hem observat, doncs, que un canvi de base de l'espai vectorial ha produït un bloqueig de les matrius representants de les operacions de simetria. A més, les matrius (a causa de la forma en què han estat escollides) presenten la mateixa taula de multiplicar que les operacions de simetria. I la multiplicació de matrius bloquejades equival –comproveu-ho– al producte independent de cada un dels seus blocs, ergo les submatrius trobades després del canvi de base són també representants del grup C_{3v} .

Així doncs, hem aconseguit el nostre doble objectiu: en primer lloc hem vist que hi ha representacions equivalents d'un grup. Equivalents en el sentit que si M representa la matriu de canvi de base d'un espai vectorial i G representa un automorfisme d'aquest espai (una correspondència que, a un vector li fa correspondre un altre d'aquest mateix espai. Per exemple l'operació C_3^1 que al vector columna (1 2 3) fa correspondre el vector columna (2 3 1)), la matriu $G' = M \cdot G \cdot M^{-1}$ és aquest mateix automorfisme expressat en la nova base¹⁷. En conseqüència, i en virtut del que s'ha exposat a l'apartat 3.4, G i G' són equivalents.

En segon lloc, partint d'una matriu representant de dimensió 3x3 hem obtingut altres dues representacions més petites, 1x1 i 2x2

¹⁷Servisca el següent esquema com a il·lustració:



respectivament. Aquest procés és denominat descomposició d'una representació reductible. La representació 3x3 del nostre exemple és òbviament reductible perquè hem estat capaços de descompondre-la com una suma directa de submatrius de dimensió inferior. Així mateix la matriu 1x1 obtinguda en aquest procés és òbviament irreductible. Respecte a la matriu 2x2 no és tan obvi el pronunciar-se. ¿Hi haurà algun canvi de base de l'espai bidimensional on estiga definida que permeta una ulterior reducció? La resposta és negativa. Un dels motius és que no hi ha cap vector del pla que siga invariant sota una rotació al voltant de l'eix ternari perpendicular. Per tant ja no cal buscar més.

La intuïció i els exemples ens han permès anar molt lluny però també és veritat que únicament amb l'ajuda del precís llenguatge de les matemàtiques podrem simplificar la busca de les representacions irreductibles d'un grup, tasca que, a primera vista, sembla bastant difícil i, el que és pitjor, prou atzarosa.

Encara que es pot inferir de la discussió anterior, crec que val la pena fer notar que l'interès per obtenir totes les representacions irreductibles d'un grup rau en el fet que qualsevol altra representació és equivalent a una o diverses representacions irreductibles (per exemple la representació 3x3 de l'exemple anterior és equivalent al conjunt de les dues representacions irreductibles 1x1 i 2x2 obtingudes) i per tant no presenta cap informació addicional. És més, l'anàlisi de la informació que conté la representació addicional es realitza en termes de les distintes representacions irreductibles en què pot ser descomposta.

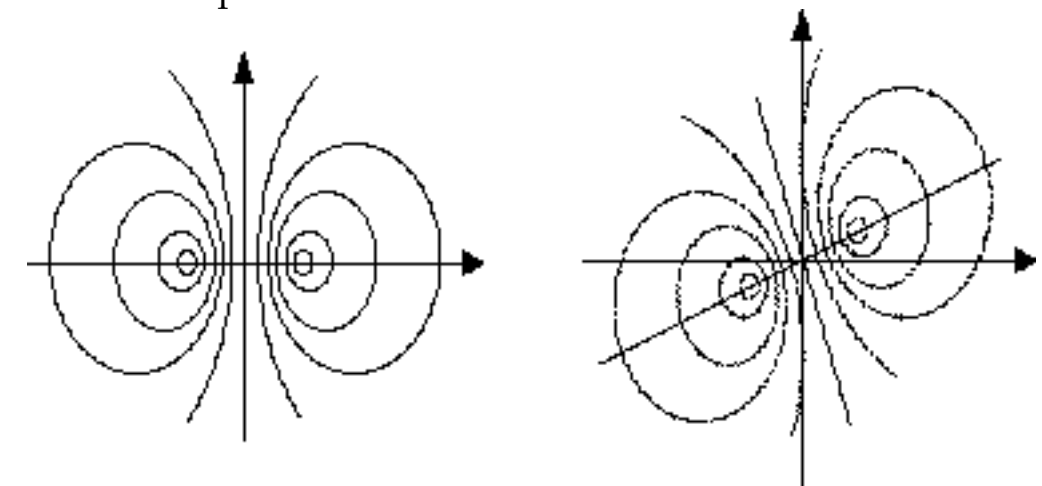
En els paràgrafs anteriors hem fet ús dels vectors lliures de l'espai ordinari com a base de representació. Els hem valorat com a "fletxes" que sabem sumar (regla del paral·lelogram) i sabem multiplicar per un número (augmentar la seua longitud tantes vegades com indique l'esmentat número). Això és, hem fet ús de l'estructura d'espai vectorial que constitueixen les "fletxes" amb el concurs de les operacions de sumar "fletxes" i multiplicar fletxes per números (escalars).

4.2. L'espai de funcions com base de representació.

El concepte d'espai vectorial és més general que el cas particular de l'espai de vectors lliures que ha permès la seua definició. Un espai vectorial és un conjunt d'elements als quals anomenem vectors entre els quals s'ha definit l'operació interna de suma de vectors (amb tota una sèrie de propietats que deriven de les propietats intuïtives de suma de vectors lliures del pla ordinari), a més d'una operació externa de multiplicació d'un vector per un escalar. En particular, un conjunt de funcions amb unes apropiades definicions de suma i producte extern poden constituir un espai vectorial. L'exemple arquetípic d'espai vectorial de funcions és l'espai de polinomis de grau menor o igual a tres (en l'apèndix es fa una breu discussió sobre l'espai de funcions i en particular s'esmenta aquest exemple arquetípic).

Després de definir l'espai de funcions, estem en posició d'introduir un nou grup homomòrfic al grup de les operacions de simetria d'un políedre de cartó, com també al grup de matrius de transformació de vectors lliures de l'espai ordinari, els elements del qual són transformacions en l'espai vectorial de funcions. En aquestes notes denotarem com \mathbf{O}_R a la transformació que volem fer correspondre amb l'operació R que actua entre vectors lliures.

Però nosaltres no podem fer cap rotació (o en general transformacions) de magnituds matemàtiques, si no és que donem una regla de com fer-ho. (¿Com faríeu la rotació de 25 graus a la funció tangent?). Hem de tenir un criteri per definir aquesta regla i el criteri ha de ser intuïtiu. Si representem una funció en uns eixos coordenats podem intuir el sentit de fer la rotació d'una funció:



A la vista del gràfic anterior definim una funció rotada com la funció que té la "pinta" de l'original quan és referida a uns eixos que han segut rotats igual magnitud però en sentit contrari.

Si escrivim $\mathbf{O}_R f = g$, i representem per x el vector de les variables independents de la funció f , d'acord amb el que s'ha esmentat anteriorment haurà de succeir que:

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

Així, doncs, tenim que existeix una estreta relació entre \mathbf{O}_R i R que escrivim de nou:

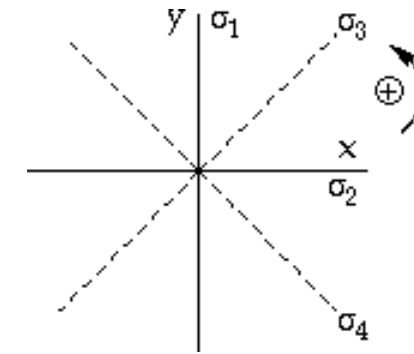
$$\mathbf{O}_R f(x) = f(R^{-1} x).$$

Una última cosa; sovint, quan es parla de funcions, es fa referència tan sols a la relació funcional (\sin , x^2 , etc.). Realment una funció és una correspondència entre un conjunt origen M i un conjunt imatge N , per la qual cosa hauríem d'escriure $f: N \rightarrow M$. Aquest petit apunt ens posa un toc d'atenció a l'hora de transformar funcions. Per exemple mentre que la funció $x^2: \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$ és simètrica respecte d'una rotació de 180° de l'eix de coordenades que transforma x en $-x$, això és: $\mathbf{O}_R(x^2) = x^2$, resulta que per a la funció $x^2: [0,1] \in \mathbb{R} \rightarrow [0,1] \in \mathbb{R}$ ni tan sols està definida dita rotació \mathbf{O}_R .

Tanquem aquest apartat remarcant la generalitat del tipus d'espais vectorials les transformacions del qual són imatge de les transformacions imaginables amb políedres de cartó. Parlem d'homomorfismes i de representacions de grups d'operacions de simetries realitzades pels esmentats espais vectorials i les seues transformacions.

Alguns exemples de funcions com base de representació

Considerem l'acció del grup $C_{4v} = \{E, 2 C_4(z), C_2(z), 2 \sigma_v, 2 \sigma_d\}$ sobre la funció de dues variables $f(x,y) = x^2y$. Calculem primer l'acció del grup sobre les coordenades. Assumim la definició del sistema de coordenades següent:



La figura anterior ens ajuda a obtenir les següents igualtats:

$$\begin{aligned} \hat{E} \begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix} & \hat{\sigma}_1 \begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} -x \\ y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix} \\ \hat{C}_4^1 \begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} y \\ -x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix} & \hat{\sigma}_2 \begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} x \\ -y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix} \\ \hat{C}_4^3 \begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} -y \\ x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix} & \hat{\sigma}_3 \begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} y \\ x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix} \\ \hat{C}_2 \begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} -x \\ -y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix} & \hat{\sigma}_4 \begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} -y \\ -x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix} \end{aligned}$$

Troblem una primera representació grup C_{4v} sobre els automorfismes de \mathbb{R}^2 (matrius reals (2×2)). Ara mitjançant la fórmula abans demostrada, $\mathbf{O}_R f(x) = f(R^{-1} x)$, podem estudiar l'acció del grup C_{4v} sobre la funció $f(x,y) = x^2y$. Tenim que:

$$\begin{aligned} \mathbf{O}_{\hat{E}} f \begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix} &= f \left(\hat{E} \begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix} \right) = f \begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix} = x^2y \equiv f \\ \mathbf{O}_{\hat{C}_4^1} f \begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix} &= f \left(\hat{C}_4^1 \begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix} \right) = f \begin{bmatrix} y \\ -x \end{bmatrix} = y^2x \equiv g \\ \mathbf{O}_{\hat{C}_4^3} f \begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix} &= f \left(\hat{C}_4^3 \begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix} \right) = f \begin{bmatrix} -y \\ x \end{bmatrix} = -y^2x \equiv -g \\ \mathbf{O}_{\hat{C}_2} f \begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix} &= f \left(\hat{C}_2 \begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix} \right) = f \begin{bmatrix} -x \\ -y \end{bmatrix} = -x^2y \equiv -f \\ \mathbf{O}_{\hat{\sigma}_1} f \begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix} &= f \left(\hat{\sigma}_1 \begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix} \right) = f \begin{bmatrix} -x \\ y \end{bmatrix} = x^2y \equiv f \\ \mathbf{O}_{\hat{\sigma}_2} f \begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix} &= f \left(\hat{\sigma}_2 \begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix} \right) = f \begin{bmatrix} x \\ -y \end{bmatrix} = -x^2y \equiv -f \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mathbf{O}_{\hat{\sigma}_3} f \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} &= f \begin{pmatrix} \hat{\sigma}_3 \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} \end{pmatrix} = f \begin{pmatrix} y \\ x \end{pmatrix} = y^2 x \equiv g \\ \mathbf{O}_{\hat{\sigma}_4} f \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} &= f \begin{pmatrix} \hat{\sigma}_4 \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} \end{pmatrix} = f \begin{pmatrix} -y \\ -x \end{pmatrix} = -y^2 x \equiv -g \end{aligned}$$

Anàlogament podem vore l'acció sobre la funció $g(x,y) = y^2x$:

$$\begin{aligned} \mathbf{O}_{\hat{E}} g &= g; \quad \mathbf{O}_{\hat{C}_4^1} g = -f; \quad \mathbf{O}_{\hat{C}_4^3} g = f; \quad \mathbf{O}_{\hat{C}_2} g = -g; \\ \mathbf{O}_{\hat{\sigma}_1} g &= -g; \quad \mathbf{O}_{\hat{\sigma}_2} g = g; \quad \mathbf{O}_{\hat{\sigma}_3} g = f; \quad \mathbf{O}_{\hat{\sigma}_4} g = -f \end{aligned}$$

De seguida ens adonem que l'espai lineal generat per la base de funcions $\{f,g\}$ és estable sota el grup C_{4v} . És a dir, $\{f,g\}$ és una base de representació del grup. En efecte:

$$\begin{aligned} \mathbf{O}_{\hat{E}} \begin{pmatrix} f \\ g \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} f \\ g \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} f \\ g \end{pmatrix} & \mathbf{O}_{\hat{\sigma}_1} \begin{pmatrix} f \\ g \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} f \\ -g \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} f \\ g \end{pmatrix} \\ \mathbf{O}_{\hat{C}_4^1} \begin{pmatrix} f \\ g \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} g \\ -f \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} f \\ g \end{pmatrix} & \mathbf{O}_{\hat{\sigma}_2} \begin{pmatrix} f \\ g \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} -f \\ g \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} f \\ g \end{pmatrix} \\ \mathbf{O}_{\hat{C}_4^3} \begin{pmatrix} f \\ g \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} -g \\ f \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} f \\ g \end{pmatrix} & \mathbf{O}_{\hat{\sigma}_3} \begin{pmatrix} f \\ g \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} g \\ f \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} f \\ g \end{pmatrix} \\ \mathbf{O}_{\hat{C}_2} \begin{pmatrix} f \\ g \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} -f \\ -g \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} f \\ g \end{pmatrix} & \mathbf{O}_{\hat{\sigma}_4} \begin{pmatrix} f \\ g \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} -g \\ -f \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} f \\ g \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Els caràcters de la representació són (vegeu secció 4.5):

$$\chi(E) = 2, \quad \chi(C_4^1) = \chi(C_4^3) = 0, \quad \chi(C_2) = -2, \quad \chi(\sigma_1) = \chi(\sigma_2) = \chi(\sigma_3) = \chi(\sigma_4) = 0$$

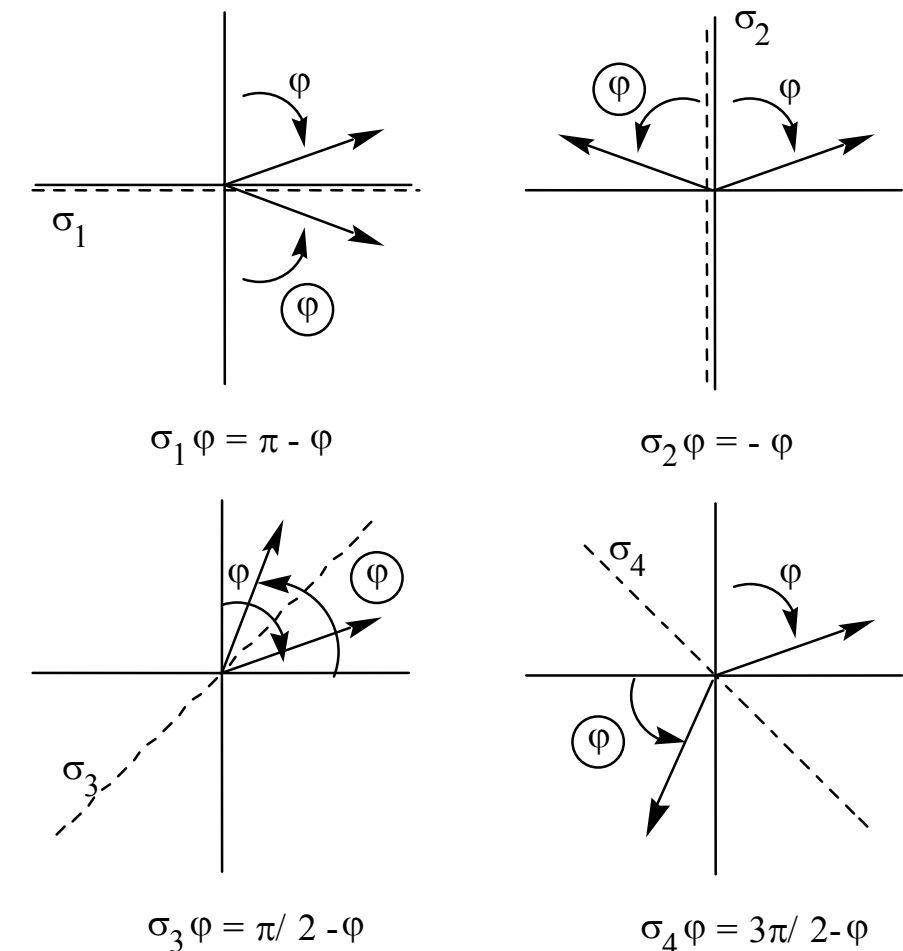
Els orbitals atòmics p com base de representació de C_{4v} .

Comencem escrivint els orbitals p en la seva forma real:

$$\begin{cases} p_x = N_x(r) \sin \theta \cos \varphi \\ p_y = N_y(r) \sin \theta \sin \varphi \\ p_z = N_z(r) \cos \theta \end{cases}$$

Les coordenades (r, θ) són invariants sota C_{4v} . Aleshores tenim, d'entrada, que l'orbital p_z formarà base d'una irrep. unidimensional i totalment simètrica A_1 del grup C_{4v} .

Mirem ara l'acció del grup sobre la variable φ :



En resum tenim que:

$$\begin{aligned} \hat{E} \varphi &= \varphi; \quad \hat{C}_4^1 \varphi = \frac{\pi}{2} + \varphi; \quad \hat{C}_4^3 \varphi = \frac{3\pi}{2} + \varphi; \quad \hat{C}_2 \varphi = \pi + \varphi; \\ \hat{\sigma}_1 \varphi &= \pi - \varphi; \quad \hat{\sigma}_2 \varphi = -\varphi; \quad \hat{\sigma}_3 \varphi = \frac{\pi}{2} - \varphi; \quad \hat{\sigma}_4 \varphi = \frac{3\pi}{2} - \varphi. \end{aligned}$$

L'aplicació de les operacions de simetria sobre l'orbital p_x és essencialment l'aplicació sobre la funció $\cos \varphi$, i sobre l'orbital p_y és essencialment l'aplicació sobre la funció $\sin \varphi$. Escrivim:

$$\begin{aligned} \mathbf{O}_{\hat{E}} \sin \varphi &= \sin \varphi; \\ \mathbf{O}_{\hat{C}_4} \sin \varphi &= \sin\left[\hat{C}_4^3 \varphi\right] = \sin\left[\frac{3\pi}{2} + \varphi\right] = -\cos \varphi; \\ \mathbf{O}_{\hat{C}_4^3} \sin \varphi &= \sin\left[\hat{C}_4^1 \varphi\right] = \sin\left[\frac{\pi}{2} + \varphi\right] = \cos \varphi; \\ \mathbf{O}_{\hat{C}_2} \sin \varphi &= \sin\left[\hat{C}_2 \varphi\right] = \sin[\pi + \varphi] = -\sin \varphi; \\ \mathbf{O}_{\hat{\sigma}_1} \sin \varphi &= \sin\left[\hat{\sigma}_1 \varphi\right] = \sin[\pi - \varphi] = \sin \varphi; \\ \mathbf{O}_{\hat{\sigma}_2} \sin \varphi &= \sin\left[\hat{\sigma}_2 \varphi\right] = \sin[-\varphi] = -\sin \varphi; \\ \mathbf{O}_{\hat{\sigma}_3} \sin \varphi &= \sin\left[\hat{\sigma}_3 \varphi\right] = \sin\left[\frac{\pi}{2} - \varphi\right] = \cos \varphi; \\ \mathbf{O}_{\hat{\sigma}_4} \sin \varphi &= \sin\left[\hat{\sigma}_4 \varphi\right] = \sin\left[\frac{3\pi}{2} - \varphi\right] = -\cos \varphi. \end{aligned}$$

Anàlogament podem calcular l'aplicació de les operacions de simetria sobre l'orbital p_x . Comprovem que el conjunt $\{\sin \varphi, \cos \varphi\}$ o, el que es el mateix, el conjunt $\{p_x, p_y\}$, és estable sota el grup considerat. L'aplicació de les operacions del grup sobre l'espai vectorial generat per la base $\{p_x, p_y\}$, queda de la següent manera:

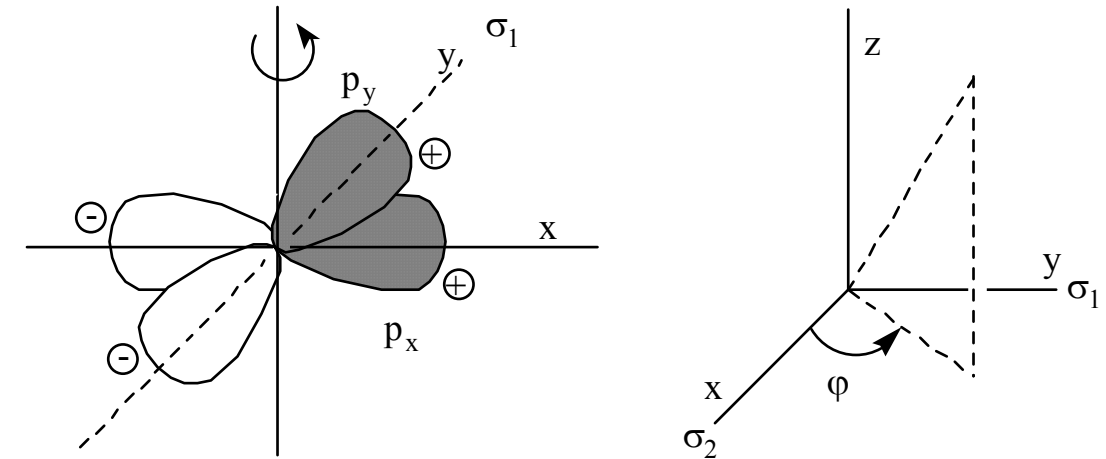
$$\begin{aligned} \mathbf{O}_{\hat{E}} \begin{bmatrix} p_x \\ p_y \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} p_x \\ p_y \end{bmatrix}; & \mathbf{O}_{\hat{\sigma}_1} \begin{bmatrix} p_x \\ p_y \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} -p_x \\ p_y \end{bmatrix}; \\ \mathbf{O}_{\hat{C}_4^1} \begin{bmatrix} p_x \\ p_y \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} p_y \\ -p_x \end{bmatrix}; & \mathbf{O}_{\hat{\sigma}_2} \begin{bmatrix} p_x \\ p_y \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} p_x \\ -p_y \end{bmatrix}; \\ \mathbf{O}_{\hat{C}_4^3} \begin{bmatrix} p_x \\ p_y \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} -p_y \\ p_x \end{bmatrix}; & \mathbf{O}_{\hat{\sigma}_3} \begin{bmatrix} p_x \\ p_y \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} p_y \\ p_x \end{bmatrix}; \\ \mathbf{O}_{\hat{C}_2} \begin{bmatrix} p_x \\ p_y \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} -p_x \\ -p_y \end{bmatrix}; & \mathbf{O}_{\hat{\sigma}_4} \begin{bmatrix} p_x \\ p_y \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} -p_y \\ -p_x \end{bmatrix}. \end{aligned}$$

Els caràcters tornen a ser:

$$\chi(E) = 2, \chi(C_4^1) = \chi(C_4^3) = 0, \chi(C_2) = -2, \chi(\sigma_1) = \chi(\sigma_2) = \chi(\sigma_3) = \chi(\sigma_4) = 0$$

Si mirem la taula de caràcters de C_{4v} observem que les funcions estudiades formen base de l'anomenada irrep. bidimensional E del grup.

Cal dir, per acabar, que si representem els orbitals p per lòbuls de distint color (o signe) i considerem l'acció de les operacions de simetria sobre les imatges bilobulars acolorides de la figura següent, arribem exactament al resultat anterior¹⁸.



4.3. Representació de grups. Formalització.

A causa que en la definició de grup no es fa cap referència a la naturalesa que hagen de tenir els seus elements constituents tindrem que els elements abstractes, com les transformacions de simetria d'un grup (rotacions i reflexions), poden substituir-se per elements concrets amb els quals operar segons unes regles matemàtiques senzilles: les matrius. Així, quan siga possible, ens serà més fàcil utilitzar les matrius que els elements abstractes, és a dir, utilitzar una representació del grup per estudiar-lo. Una

¹⁸ Cal no equivocar-se interpretant el que hem fet. No hem construït cap evidència que done suport a identificació dels orbitals (funcions matemàtiques) i les imatges lobulars. De fet, perquè tot funcione, hem hagut d'acolorir un dels dos lòbuls. En altres paraules hem dotat els dibuixos de direcció i sentit, i.e., els hem dotat de caràcter vectorial. Cal adonar-se que $\{x, y\}$ i $\{p_x, p_y\}$ es transformen exactament de la mateixa manera!

condició indispensable, evidentment, és que la taula de multiplicar dels elements abstractes i la de les matrius coincidisquen.

Tenim, doncs, que donat un grup finit $G = \{ E, A, B, C, \dots \}$ i un conjunt de matrius quadrades invertibles (que admeten inversa) totes del mateix ordre $T = \{ T(E), T(A), T(B), T(C), \dots \}$, de manera que si en G es compleix $A \cdot B = C$ aleshores en T es compleix $T(A) \cdot T(B) = T(C)$, etc., es diu que el conjunt T és una representació del grup G . L'ordre de les matrius de T és la dimensió de la representació.

De les definicions donades en anteriors apartats es dedueix, doncs, que representar un grup és establir un homomorfisme entre el grup G i un grup d'operadors $U(G)$, els quals adoptaran forma matricial en representar-los en un espai vectorial V de dimensió n . El conjunt de matrius T no té perquè ser un grup ja que elements diferents del grup G poden tenir igual representació matricial en T ; es diu aleshores que la representació és degenerada. Un exemple de representació degenerada seria la representació denominada identitat (o totalment simètrica) que tenen tots els grups, la qual està formada per matrius unitat d'ordre 1, per exemple per al grup C_{3v} :

Element:	E	C_3^1	C_3^2	σ_1	σ_2	σ_3
Representació:	1	1	1	1	1	1

La representació $T = \{ 1, 1, 1, 1, 1, 1 \}$ no és un grup (encara que sí que ho és el número 1).

Un exemple de representació no degenerada –obtinguda per un isomorfisme per tant– de dimensió dos és, per al grup C_{4v} :

Element:	E	C_4^1	C_4^2	C_4^3	σ_x	σ_y	σ_u	σ_v
Representació:	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$

S'observa que no hi ha dos matrius iguals, per la qual cosa la correspondència és un isomorfisme (correspondència un-a-un entre element del grup i matriu de la representació). Comprovem-ho:

$$C_4^1 \cdot C_4^2 = C_4^3$$

$$C_4^1 \cdot \sigma_x = \sigma_u$$

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \equiv C_4^3$$

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \equiv \sigma_u$$

etc.

4.4. Representacions equivalents. Representacions unitàries.

Donades dues representacions d'un grup G , $T_1 = \{ T_1(E), T_1(A), \dots \}$ i $T_2 = \{ T_2(E), T_2(A), \dots \}$ es diu que són representacions equivalents (o isomorfes) si existeix una matriu no singular S tal que:

$$T_1(A) = S^{-1} \cdot T_2(A) \cdot S ; T_1(B) = S^{-1} \cdot T_2(B) \cdot S ; \text{ etc.}$$

S'observa que les matrius d'una representació poden obtenir-se a partir de les matrius de l'altra representació mitjançant una transformació de semblança. Clarament és el mateix que dir que el pas d'una representació a una altra equivalent significa realitzar un canvi de base de l'espai vectorial V en el qual s'estan representant els operadors (elements) del grup. Tenim aleshores que les representacions equivalents són identificables a tots els efectes ja que passar de l'una a l'altra suposa únicament un canvi de base. Els paràgrafs que vénen a continuació poden obviar-se, almenys en una primera lectura.

D'una representació es diu que és unitària si les seues matrius són unitàries, ($A \cdot A^\dagger = 1, B \cdot B^\dagger = 1, \dots$). Com que la inversa d'una matriu unitària és simplement la seua adjunta ($A^{-1} = A^\dagger$) seria avantatjós poder treballar sempre amb representacions unitàries de grups. Doncs bé, almenys per a grups finits, existeix un teorema que ens permetrà utilitzar representacions unitàries, diu: qualsevol representació matricial d'un grup finit és equivalent a una representació unitària.

Si els elements d'un grup són operadors unitaris, la certesa del teorema és clara: passar d'una representació no unitària a una altra unitària significa passar d'una base no ortonormal a una altra que sí que ho és; i trobar una base ortonormal en un espai vectorial finit sempre és possible.

De tota manera demostrem el teorema. Per a això definim primer la matriu hermítica i definida positiva (els seus valors propis són positius).

$$H = \sum_{A \in G} T(A) \cdot T^\dagger(A)$$

Com que és hermítica serà diagonalitzable per una matriu unitària U

$$H_d = U^\dagger \cdot H \cdot U$$

i com és definida positiva es pot trobar l'arrel quadrada dels seus valors propis, amb què definim la matriu

$$V = U \cdot H_d^{1/2}$$

La matriu V transforma en unitàries les matrius T(A):

$$T'(A) = V^{-1} \cdot T(A) \cdot V, \quad T'(A) \cdot [T'(A)]^\dagger = 1$$

Comprovem-ho:

$$\begin{aligned} T'(A) \cdot [T'(A)]^\dagger &= V^{-1} \cdot T(A) \cdot V \cdot V^\dagger \cdot T^\dagger(A) \cdot [V^{-1}]^\dagger = \\ &= H_d^{-1/2} \cdot U^\dagger \cdot T(A) \cdot U \cdot H_d^{1/2} \cdot H_d^{1/2} \cdot U^\dagger \cdot T^\dagger(A) \cdot U \cdot H_d^{-1/2} \end{aligned}$$

tenint en compte que

$$U \cdot H_d^{1/2} \cdot H_d^{1/2} \cdot U^\dagger = U \cdot H_d \cdot U^\dagger = H = \sum_{B \in G} T(B) \cdot T^\dagger(B)$$

resulta

$$\begin{aligned} T'(A) \cdot [T'(A)]^\dagger &= \sum_{B \in G} H_d^{-1/2} \cdot U^\dagger \cdot T(A) \cdot T(B) \cdot T^\dagger(B) \cdot T^\dagger(A) \cdot U \cdot H_d^{-1/2} = \\ &= H_d^{-1/2} \cdot U^\dagger \cdot \sum_{C \in G} T(C) \cdot T^\dagger(C) \cdot U \cdot H_d^{-1/2} = H_d^{-1/2} \cdot U^\dagger \cdot H \cdot U \cdot H_d^{-1/2} = \\ &= H_d^{-1/2} \cdot H_d \cdot H_d^{-1/2} = 1 \end{aligned}$$

4.5. Caràcter. Representacions reductibles i irreductibles.

D'un mateix grup existeixen moltes representacions. No obstant això, gran part d'aquestes solen ser redundants: no contenen informació nova que no ens proporcione alguna altra representació. Seria desitjable aleshores algun mètode o mètodes que ens permeteren reconèixer aqueixes redundàncies.

Hem fet ja un primer pas, ja que sabem que d'un grup n'hi ha prou a estudiar les representacions que no siguin equivalents entre si (les equivalents a una donada són identificables a aquesta i per tant redundants). A més podem elegir, sempre que el grup siga finit, representacions unitàries. Però, ¿com caracteritzar representacions equivalents entre si de forma ràpida?, és a dir, seria desitjable tenir quantitats intrínseques a una representació i a totes les representacions equivalents a aquesta. Aquesta quantitat és la traça de la matriu d'una representació (per a un determinat element del grup), ja que com és sabut de l'àlgebra la traça d'una matriu és invariant sota una transformació de semblança. A aquesta traça se la denomina caràcter de la representació, corresponent a un determinat element del grup i se la sol simbolitzar per $\chi^\mu(A)$, on A és un element del grup i μ la representació considerada.

- Demostrem a continuació que el caràcter de dues representacions equivalents és el mateix. Si són equivalents les representacions estan relacionades per una transformació de semblança

$$T'(A) = S^{-1} \cdot T(A) \cdot S$$

El caràcter de $T'(A)$ és, per definició, la seua traça

$$\chi(A) = \sum_i T'_{ii}(A)$$

Tenint en compte que

$$T'_{ii}(A) = \sum_{kl} S_{ik}^{-1} \cdot T_{kl}(A) \cdot S_{li}$$

resulta

$$\begin{aligned} \chi(A) &= \sum_i \sum_{kl} S_{ik}^{-1} \cdot T_{kl}(A) \cdot S_{li} = \sum_{kl} T_{kl}(A) \sum_i S_{li} \cdot S_{ik}^{-1} \\ &= \sum_{kl} T_{kl}(A) \cdot \delta_{kl} = \sum_k T_{kk}(A) = \chi(A) \end{aligned}$$

- Un altre teorema referent als caràcters diu que el caràcter d'elements conjugats (pertanyen a la mateixa classe) en una representació és el mateix. La demostració és anàloga a l'anterior.

Un segon tipus de redundància fa referència a la mateixa forma que poden tenir les matrius de la representació d'un grup. Seria desitjable trobar alguna base de l'espai vectorial en el qual estem representant el grup de manera que les matrius de la representació tingueren l'estructura

$$T(A) = \begin{pmatrix} T^{(1)}(A) & 0 \\ 0 & T^{(2)}(A) \end{pmatrix}$$

per a tot element A del grup, és a dir, expressar les matrius com a suma directa d'altres matrius $(T(A) = T^{(1)}(A) \oplus T^{(2)}(A))$. Descompondre

les matrius d'una representació com a suma directa d'altres matrius ens interessa perquè en operar amb les primeres no obtenim nova informació que no ens proporcione ja el fet d'operar amb les segones:

$$T(A) \cdot T(B) = \begin{pmatrix} T^{(1)}(A) \cdot T^{(1)}(B) & 0 \\ 0 & T^{(2)}(A) \cdot T^{(2)}(B) \end{pmatrix}$$

Les representacions les matrius de les quals, com $T(A)$, són suma directa de dues o més matrius es denominen representacions reductibles (completament reductibles). Si no és possible realitzar dita descomposició es denominen aleshores representacions irreductibles. Una representació reductible $T(A)$ podrà, doncs, expressar-se com

$$\begin{pmatrix} T^{(1)}(A) & & & & \\ & T^{(2)}(A) & & & \\ & & T^{(3)}(A) & & \\ & & & \ddots & \\ & 0 & & & \ddots \end{pmatrix}$$

estant bloquejada en la seua diagonal per altres representacions que, si alhora no poden ser ja descompostes, són irreductibles. Tenint en compte que una mateixa representació irreductible pot estar continguda més d'una vegada (a_i vegades), podem expressar una representació reductible com

$$T(A) = a_1 D^1(A) \oplus a_2 D^2(A) \oplus \dots = \sum_{\mu} a_{\mu} D^{\mu}(A)$$

on el sumatori es comprèn com a suma directa. En la fórmula anterior hem utilitzat D per denotar representacions irreductibles. Aquesta és la notació que usarem d'ara endavant cada vegada que ens referim a representacions irreductibles.

En termes de vectors i espais vectorials, trobar les representacions irreductibles en que es descompon una

representació reductible consisteix a trobar els subespais vectorials invariants de l'espai vectorial que s'està considerant per a la representació reductible. Per subespai invariant s'entén tot subespai per al qual el producte de qualsevol dels seus vectors per qualsevol element del grup dóna com a resultat un altre vector del subespai. Es diu també que el subespai és estable o tancat sota el grup. Per exemple, el vector nul és un subespai invariant de qualsevol grup, de la mateixa manera que l'espai complet; ambdós són els denominats subespais trivials. Tindrem, doncs, que una representació d'un grup en un espai vectorial V és irreductible si no existeix ja cap espai invariant (que siga no trivial) en V respecte a dita representació. Si no és així la representació és reductible. Anàlogament al que passava amb les matrius d'una representació reductible, l'espai vectorial complet (V) corresponent a aquesta pot descompondre's com a suma directa dels diferents subespais vectorials ($V^{(1)}, V^{(2)}, \dots$) corresponents a les representacions en què es descompon la representació reductible:

$$V(A) = V^1(A) \oplus V^2(A) \oplus \dots = \sum_{\mu} V^{\mu}(A)$$

Com es deia al principi d'aquest apartat un grup pot tenir moltes representacions. Per enumerar-les interessa distingir entre les essencialment diferents de les redundants. El camí cap a aquesta diferenciació el podem, doncs, resumir així:

- A causa que tota representació és equivalent a una representació unitària (almenys per a grups finits), interessa utilitzar sols representacions unitàries.
- Encara entre les representacions unitàries d'un grup, algunes seran equivalents entre si. Com aquestes tenen igual caràcter sabrem distingir els distints conjunts de representacions equivalents i així, de cada un d'aquests, estudiarem solament una representació.
- Finalment, d'entre les escollides, n'hi ha prou a estudiar les que són irreductibles. Les reductibles poden obtenir-se com suma directa de les primeres.

Veurem, a continuació, les representacions irreductibles que pot tenir un grup¹⁹ així com la forma de descompondre una representació reductible en suma directa de representacions irreductibles d'un grup. Posteriorment es veurà la manera de recollir tota la informació sobre les representacions irreductibles d'un grup en la denominada taula de caràcters del grup.

5. Teoremes.

5.1. Teorema de la gran ortogonalitat.

Aquest teorema és fonamental en la teoria de representació de grups. La seua expressió és:

$$\sum_{A \in G} D_{nl}^{\mu}(A) \cdot [D_{km}^{\nu}(A)]^* = \frac{g}{n_{\mu}} \delta_{\mu\nu} \delta_{nk} \delta_{lm}$$

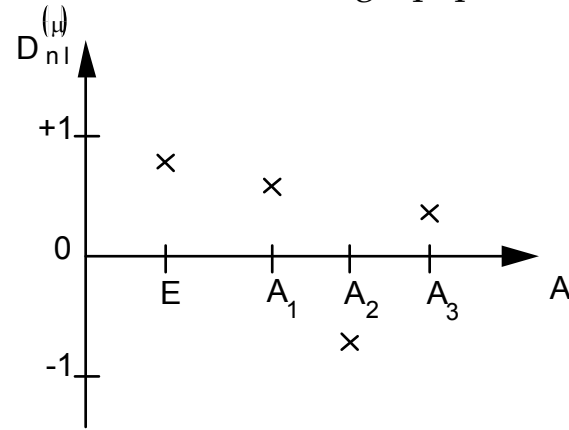
on:

- A: Elements del grup G .
- μ, ν : Etiquetes per a les representacions irreductibles, no equivalents, del grup G .
- $D_{nl}^{(\mu)}(A)$: Element "nl" de la matriu corresponent a A en la representació irreductible μ .
- g: Ordre del grup.
- n_{μ} : Dimensió de la representació μ (ordre de les seues matrius).

Cal destacar que aquest teorema sols és aplicable a representacions irreductibles i que se suma sobre tots els elements del grup.

¹⁹Avancem que el nombre de representacions irreductibles d'un grup és el mateix que el nombre de classes de l'esmentat grup.

Com el seu nom indica el teorema estableix una relació d'ortogonalitat, però ¿entre quins vectors o funcions? S'observa en la seua fórmula que el membre esquerre s'assembla a l'expressió del producte escalar de dues funcions si pensem en $D_{nl}^{(\mu)}(A)$ com en una funció dels elements A del grup G . En representar una d'aquestes funcions enfront dels elements del grup quedaria com ara:



Tenim una funció per cada valor diferent de n, l, μ . Com $1 \leq \mu \leq c$ (c és el nombre de representacions irreductibles distintes del grup) i com per cada representació irreductible μ tenim $n_\mu \cdot n_\mu = (n_\mu)^2$ funcions, en total hi haurà el número $\sum_{\mu=1}^c n_\mu^2$ de funcions ortogonals entre si.

S'observa aleshores que disposem d'un conjunt de funcions que defineixen un espai vectorial. La seua dimensió és igual al nombre d'elements del grup ja que cada una de les funcions queda determinada en especificar els seus "components", una per cada element del grup. Aquest espai vectorial es denomina espai de grup.

Com el conjunt de funcions de l'espai de grup és ortogonal, és també linealment independent, i a causa que el nombre de vectors linealment independents en un espai vectorial no pot excedir de la seua dimensió, tenim que el nombre de funcions construïdes no pot ser major que el nombre d'elements del grup:

$$\sum_{\mu=1}^c n_\mu^2 \leq g$$

cosa que limita el nombre de representacions irreductibles no equivalents d'un grup d'ordre g (posteriorment veurem quantes n'hi ha). Realment es pot demostrar que,

$$\sum_{\mu=1}^c n_\mu^2 = g$$

s'estableix, doncs, que el nombre de funcions que es poden construir és igual a l'ordre del grup. Aquesta relació d'igualtat implica que el conjunt de funcions $D_{nl}^{(\mu)}(A)$ és un conjunt complet. La completitud juntament amb la independència lineal fan d'aquest conjunt de funcions una base de l'espai de grup.

5.2. Relació d'ortogonalitat de caràcters. Nombre de representacions irreductibles d'un grup.

A partir de l'expressió general del teorema de la gran ortogonalitat es pot obtenir una relació d'ortogonalitat per als caràcters de les representacions irreductibles d'un grup. Serà d'utilitat en la posterior construcció de les taules de caràcters.

Fent $n=l, k=m$ en l'expressió del teorema de la gran ortogonalitat i sumant sobre n, k

$$\sum_A \sum_n D_{nn}^{(\mu)}(A) \cdot \sum_k [D_{kk}^{(\nu)}(A)]^* = \frac{g}{n_\mu} \delta_{\mu\nu} \sum_{nk} \delta_{nk}$$

tenint en compte la definició de caràcter resulta

$$\sum_A \chi^{(\mu)}(A) \cdot [\chi^{(\nu)}(A)]^* = \frac{g}{n_\mu} \delta_{\mu\nu} n_\mu$$

aquesta suma sobre els elements del grup la podem transformar en suma sobre les distintes classes, ja que els elements d'una mateixa

classe tenen igual caràcter. Si anomenem n_c al nombre d'elements que conté la classe c , l'expressió anterior queda

$$\sum_c n_c \chi^{(\mu)}(c) \cdot [\chi^{(\nu)}(c)]^* = g \delta_{\mu\nu}$$

on $\chi^{(\mu)}(c)$ és el caràcter de la classe c en la representació irreductible μ . Aquesta és la denominada relació d'ortogonalitat (horitzontal) per a caràcters.

Transformem un poc aquesta última expressió, per obtenir

$$\sum_c \frac{n_c}{g} \chi^{(\mu)}(c) \cdot \frac{n_c}{g} [\chi^{(\nu)}(c)]^* = \delta_{\mu\nu}$$

cosa que ens suggereix, una altra vegada, que les magnituds $\left(\frac{n_c}{g}\right)^{1/2} \chi^{(\mu)}(c)$ són funcions ortonormals que formen una base en l'anomenat espai de classes, la dimensió del qual és igual al nombre de classes del grup. Sabem que el nombre de funcions de base no serà major que la dimensió de l'espai de classes; com tenim una sola funció independent per cada representació irreductible m (per a una determinada classe c) resulta aleshores que

el nombre de representacions irreductibles d'un grup \leq el nombre de classes del grup

es pot demostrar que el signe a prendre sempre és el d'igualtat, per tant concloem que:

el nombre de representacions irreductibles d'un grup $=$ el nombre de classes del grup

5.3. Descomposició d'una representació reductible.

Ja hem vist que una representació reductible pot expressar-se com a suma directa de representacions irreductibles:

$$T(A) = a_1 D^1(A) \oplus a_2 D^2(A) \oplus \dots = \sum_{\mu} a_{\mu} D^{\mu}(A)$$

Interessa ara trobar els coeficients a_{μ} , és a dir, quantes vegades cada representació irreductible del grup intervé en una representació reductible determinada d'aquest.

És clar que per a la suma directa de matrius la traça de la matriu suma és igual a la suma de les traces de les matrius sumands. Per tant tenim per als caràcters $\chi(A)$ d'una representació reductible:

$$\chi(A) = \sum_{\mu} a_{\mu} \chi^{(\mu)}(A)$$

Per a classes aquesta expressió prendrà la forma

$$\chi(c) = \sum_{\mu} a_{\mu} \chi^{(\mu)}(c)$$

multiplicant ambdós membres per $[\chi^{(\nu)}(c)]^*$ i sumant sobre les classes, cada una de n_c elements

$$\begin{aligned} \sum_c n_c \chi(c) \cdot [\chi^{(\nu)}(c)]^* &= \sum_c \sum_{\mu} n_c a_{\mu} \chi^{(\mu)}(c) \cdot [\chi^{(\nu)}(c)]^* = \\ &= \sum_{\mu} a_{\mu} \sum_c n_c \chi^{(\mu)}(c) \cdot [\chi^{(\nu)}(c)]^* = \sum_{\mu} a_{\mu} g \delta_{\mu\nu} = g a_{\nu} \end{aligned}$$

aïllant finalment $\chi(A)$ arribem a la fórmula final,

$$a_{\nu} = \frac{1}{g} \sum_c n_c \chi(c) \cdot [\chi^{(\nu)}(c)]^*$$

5.4. Taules de caràcters.

La taula de caràcters d'un grup conté les traces de totes les seues representacions irreductibles. La taula en qüestió té una primera fila on es lligen el nom del grup i el nombre d'elements de cada una de les seues classes d'equivalència seguit d'un representant per classe. Per exemple, per al grup C_{3v} tenim:

$$C_{3v} \mid E \quad 2C_3 \quad 3\sigma_v$$

grup C_{3v} . Classe del neutre (1 element), de les rotacions (2 elements), dels plans (3 elements).

En files successives llegim el nom de la representació irreductible, els caràcters de cada classe per a dita representació i finalment alguns exemples de bases de l'esmentada representació irreductible (espais de vectors i tensors). Com a exemple escrivim la taula de caràcters del grup C_{3v} :

C_{3v}		E	$2C_3$	$3\sigma_v$				
A_1		1	1	1		z		z^2, x^2+y^2
A_2		1	1	-1				
E		2	-1	0		(x,y)		$(x^2-y^2, xy) (xz, yz)$

Però ¿com es construeix dita taula? Per a això s'utilitzen alguns dels teoremes que, en gran part, ja hem comentat anteriorment i que resumim a continuació. La demostració un a un dels teoremes va més enllà dels objectius d'aquestes notes:

1. Tots els grups contenen la representació totalment simètrica. En conseqüència la primera fila de totes les taules de caràcters serà una col·lecció d'uns. A banda d'altres possibles, qualsevol magnitud escalar és base d'aquesta representació, ja que les operacions de simetria no afecten el valor dels números (de fet una de les definicions de quantitat escalar (massa, càrrega elèctrica, etc.), enfront d'una quantitat vectorial (moment dipolar, força) o tensorial (moment quadrupolar elèctric, tensor d'elasticitat, etc.) ve donada per dita invariància. Vegeu per exemple Joshi, p.215).

2. El nombre de representacions irreductibles no equivalents d'un grup és igual al nombre de classes d'aquest.

3. La suma de quadrats de les dimensions de les representacions irreductibles no equivalents és igual al nombre d'elements del grup.

4. Teorema d'ortogonalitat horitzontal de caràcters:

$$\sum_c n_c \chi^{(\mu)}(c) \cdot [\chi^{(\nu)}(c)]^* = g \delta_{\mu\nu}$$

5. Corol·lari del teorema anterior: la suma dels quadrats dels valors absoluts dels caràcters de qualsevol representació irreductible és igual a l'ordre del grup (aquesta condició es denomina criteri d'irreductibilitat: una representació que compleix l'equació següent és irreductible):

$$\sum_c n_c |\chi^{(\mu)}(c)|^2 = g$$

6. Teorema d'ortogonalitat vertical de caràcters²⁰:

$$\sum_{\mu}^{\text{rep. irr.}} \chi^{(\mu)}(c_i) \cdot [\chi^{(\mu)}(c_j)]^* = \frac{g}{g_i} \delta(c_i, c_j)$$

on la nomenclatura és la que venim usant i g_i és el nombre d'elements de la classe i.

7. Corol·lari del teorema anterior: la suma dels quadrats dels valors absoluts dels caràcters de qualsevol columna de la taula de caràcters és igual a l'ordre del grup dividit pel nombre d'elements de la classe a què correspon la columna que estem considerant:

$$\sum_{\mu}^{\text{rep. irr.}} |\chi^{(\mu)}(c_i)|^2 = \frac{g}{g_i}$$

8. El caràcter del neutre òbviament coincideix amb la dimensió de la representació irreductible.

²⁰ Vegeu e.g. Bishop D.M., *Group Theory and Chemistry*, Dover, New York, 1993, p.149.

9. Conseqüència de 2 i 3 és que per a grups abelians totes les representacions irreductibles són monodimensionals.

Com a exemple construïm la taula del C_{3v} :

* Des d'(1) sabem que la primera fila és tot uns.

* Des de (2) inferim que hi ha tres representacions irreductibles.

* Des de (3), amb les dades anteriors, concloem que hi ha dues representacions irreductibles monodimensionals i una bidimensional. (Hi ha costum d'anomenar A o B les representacions de dimensió u, E les de dimensió dos, etc. S'envia el lector interessat a qualsevol llibre sobre grups per veure les distintes notacions que se solen emprar).

* Des de (8) sabem que la primera columna és 1,1, 2. Així, doncs, de moment tenim:

C_{3v}		E	2 C_3	3 σ_v
A_1		1	1	1
A_2		1	?	?
E		2	?	?

* Des de (4) es té que la segona fila ha de ser obligatòriament (1 1 - 1).

* Finalment, des de (7), juntament amb el resultat anterior, inferim que la darrera fila ha de ser (2 -1 0). Amb la qual cosa ja tenim la taula construïda. De manera anàloga es construeixen totes les restants taules de caràcters.

5.5. Notació de Mulliken de les representacions irreductibles.

- Representacions irreductibles unidimensionals.

Si el caràcter de la rotació $2\pi/n$ (pròpia o impròpia) al voltant de l'eix de major ordre és +1, etiquetem la irrep. amb el símbol A. Si el caràcter resulta ser -1, l'etiquetem amb el símbol B.

Per al cas del grups C_1 , C_s , C_i , que no presenten rotacions, l'etiqueta de les irreps. unidimensionals és A.

Per al cas dels grups D_2 i D_{2h} , que presenten 3 rotacions binàries pertanyents a classes distintes, etiquetem amb A la irrep. si les tres rotacions tenen caràcter +1, en qualsevol altre cas etiquetem amb B.

Per al cas dels grups D_{nd} , la notació A/B ve determinada pel caràcter +/- de l'operació S_{2n} .

- L'etiqueta de les representacions irreductibles bidimensionals és E.
- L'etiqueta de les representacions irreductibles tridimensionals és T o F; en general s'utilitza T en problemes electrònics i F en problemes vibracionals.
- Si hi ha representacions irreductibles complexes (per exemple als grups C_n i S_n), les dos irreps. recíprocament complexes conjugades són etiquetades conjuntament amb el símbol E.

- Altres detalls de notació:

Si el caràcter de les operacions C_2 efectuades al voltant d'un eix perpendicular a l'eix C_n de major ordre és +/-, afegim el subíndex 1/2 al símbol que representa la irrep.

Si el caràcter de la inversió és +/-, afegim el subíndex g/u al símbol que representa la irrep.

Si el grup conté un plànol horitzontal però no presenta inversió (per exemple els grups C_{nh} i D_{nh} amb n imparell), i el caràcter de l'esmentat plànol és +/-, afegim el superíndex (')/(") al símbol que representa la irrep.

Aquests tipus de combinacions donen lloc a irreps. com ara A_{1g} , A''_1 , etc. Per a més detalls de notació vegeu Herzberg, G., *Molecular Spectra and Molecular Structure II. Infrared and Raman Spectra of polyatomic molecules*, Van Nostrand Reinhold Company, New York 1950.

- Conveni *standard* d'ubicació i orientació d'eixos en molècules:

- L'origen es situa al cdm molecular.

- L'eix z es situa sobre l'eix principal (de major ordre) molecular. Si hi ha més d'un eix principal, l'eix z passarà pel màxim nombre possible d'àtoms. Si encara hi ha ambigüitat, obligarem que travesse el màxim nombre d'enllaços.

- En molècules planes, l'eix x ha d'ésser perpendicular al plànol molecular excepte si coincideix amb l'eix z , assignat pel criteri anterior (cosa que passa per exemple al cas del benzé).

5.6. Moviments nuclears com base de representació. Modes normals.

Cadascun dels N àtoms d'una molècula N -atòmica presenta tres moviments independents. Aleshores, el nombre total de moviments independents molecular serà $3N$. Imaginem ara que tots els àtoms de la molècula es desplacen simultàniament en la direcció z amb la mateixa velocitat. Hi haurà un desplaçament del cdm molecular en l'esmentada direcció sense que hi haja cap alteració de les dimensions internes moleculars. Es poden triar moviments anàlegs segons el altres dos eixos x i y . Diem que la molècula es trasllada. Ara considerem que tots els àtoms realitzen moviments circulars simultanis al voltant de l'eix z , de manera que no canvie cap distància relativa entre els àtoms i que el cdm estiga fix. Per a una molècula no lineal podem triar tres eixos perpendiculars al voltant dels quals realitzar aquest tipus de moviment. Si la molècula és lineal, podem triar l'eix internuclear com un dels tres eixos. La rotació al voltant de l'eix internuclear no representa, en realitat, cap moviment (considerem els nuclis com masses puntuals). Aleshores concloem que a les molècules hi ha tres rotacions independents, excepte al cas de les lineals que sols hi ha dues rotacions independents.

La resta de moviments d'una molècula comporten la modificació d'alguna distància internuclear. Els anomenem vibracions. Aleshores, hi ha $3N-6$ modes de vibracions independents ($3N-5$ per al cas de molècules lineals).

Podem triar un conjunt especial de moviments independents anomenats modes normals. En un mode normal els nuclis vibren en fase, és a dir, tots els nuclis passen per la seva posició d'equilibri simultàniament. Encara que la determinació dels modes normals serà estudiada en detall al curs d'espectroscòpia, farem ara un breu apunt.

Si considerem una molècula com un conjunt d'àtoms units mitjançant unions elàstiques, l'energia potencial (*elàstica*) molecular s'escriurà:

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i,j} k_{ij} x_i x_j ; \quad k_{ij} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right)$$

que no és més que la generalització multidimensional de la llei de Hooke per al sòlid elàstic, $V = \frac{1}{2} kx^2$, on $k = \left(\partial^2 V / \partial x^2 \right)$.

Jo puc fer ara un canvi lineal de coordenades: $\alpha_i = \sum_k a_{ki} x_k$.

Les constants de força en unes i altres coordenades vénen relacionades per l'equació:

$$k_{ij} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right) = \sum_{k,l} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial \alpha_k \partial \alpha_l} \right) \left(\frac{\partial \alpha_k}{\partial x_i} \right) \left(\frac{\partial \alpha_l}{\partial x_j} \right) = \sum_{k,l} k'_{kl} a_{ik} a_{jl}$$

Fem notar que la matriu de constants de força és una matriu simètrica, a causa de la relació de Schwarz, $k_{ij}=k_{ji}$.

Si fem que translacions i rotacions (que conjuntament denotem com τ_i , $i=1,2,\dots,5$ ó 6) formen part de les noves coordenades que hem triat, trobem que hi ha molts zeros a la matriu de constants de força, els quals deriven de la invariància de l'energia potencial respecte de les coordenades τ_i .

$$\left(\frac{\partial^2 V}{\partial \alpha_i \partial \tau_j} \right) = \frac{\partial}{\partial \alpha_i} \left(\frac{\partial V}{\partial \tau_j} \right) = \frac{\partial}{\partial \alpha_i} (0) = 0 = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial \tau_i \partial \tau_j} \right)$$

El resultat és una matriu que té un bloc de zeros:

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \begin{bmatrix} x & x & x \end{bmatrix} \\ 0 & 0 & \begin{bmatrix} x & x & x \end{bmatrix} \\ 0 & 0 & \begin{bmatrix} x & x & x \end{bmatrix} \end{bmatrix}$$

Podem triar la resta de coordenades de manera que la submatriu anterior no nul·la siga totalment diagonal²¹. Les coordenades que permeten aquesta diagonalització són anomenades *modes normals* i tenen la propietat de representar vibracions en les quals els nuclis vibren en fase, és a dir, passen per la seva posició d'equilibri simultàniament. En efecte, fent ús de coordenades normals, l'energia potencial s'escriu:

$$V = \frac{1}{2} \sum_i k'_{ii} \alpha_i^2$$

Si $\alpha_i=0$, aleshores $V=0$. Però $V=0$ implica tots els àtoms en les seves respectives posicions d'equilibri.

Podem utilitzar el conjunt de modes normals per a representar el grup de simetria molecular. Demostrarem a continuació que si dos modes normals α_i , α_j estan associats a constants de força distintes, aleshores no poden pertànyer a la mateixa representació del grup. La demostració pot ometre's en una primera lectura.

A causa que l'energia potencial és una magnitud escalar, no varia en efectuar cap transformació de simetria. Aleshores:

$$\mathbf{O}_R V(\alpha_i) = V(\alpha_i) = V(\mathbf{R}^{-1} \alpha_i)$$

Tenint en compte la definició de V , l'equació anterior es transforma en:

$$2V = \sum_i k'_{ii} \alpha_i^2 = \sum_{ijk} k'_{ij} D_{ji} D_{ki} \alpha_j \alpha_k$$

Aquesta equació és certa per a qualsevol valor d' α_i . En particular és certa per a $\alpha_i=0$ si $i \neq 0$. Cosa que converteix l'equació en:

$$k'_{00} \alpha_0^2 = \sum_i k'_{ii} D_{0i}^2 \alpha_0^2$$

i, aleshores, com que les representacions són unitàries, $\sum_i D_{0i}^2 = 1$, resulta que:

$$\sum_i \left(\frac{k'_{ii}}{k'_{00}} - 1 \right) D_{0i}^2 = 0 \rightarrow \begin{cases} k'_{ii} = k'_{00} \quad \forall i \\ D_{0i}^2 = 0 \quad \forall i \neq 0 \end{cases}$$

La primera de les possibilitats va en contra de la hipòtesi $i \neq 0$. La segona indica que α_i i α_0 no es mesclen en aplicar l'operació de simetria, això vol dir que formen bases de representacions no equivalents del grup de simetria.

Si resulta que $k_1 = k_0$, aleshores $\{\alpha_1, \alpha_0\}$ si que poden mesclar-se com a conseqüència d'una operació de simetria. És a dir, formen base d'una mateixa representació multidimensional del grup (degeneració intrínseca).

Cal aclarir que pot ocórrer que dos modes normals tinguen la mateixa constant de força i , no obstant això, no es mesclen per acció de cap operació de simetria (degeneració accidental). La degeneració accidental pot ser trencada per un canvi infinitesimal del valor numèric de les constants de força. En altres paraules, és virtualment impossible trobar una degeneració accidental *exacta*.

Si ignorem la possible ocurrència de degeneracions accidentals, podem assumir, doncs, que les representacions a què pertanyen els modes normals són irreductibles ¿per què?

Un exemple pràctic: determinació del modes normals de l'aigua

Considerem els tres vectors translació en cadascun dels àtoms que constitueixen la molècula d'aigua. En total hi ha 9 coordenades amb el que construïm una representació 9-dimensional reductible M del grup C_{2v} , els caràcters de la qual són (comproveu-ho):

$$M = \{\chi(E)=9, \chi(C_2)=-1, \chi(\sigma_v(xz))=1, \chi(\sigma_v(yz))=3\}$$

²¹Recordem que tota matriu simètrica pot diagonalitzar-se en efectuar una rotació adequada dels eixos coordenats.

Amb l'equació de la secció 5.3, la representació M pot descompondre's en una suma d'irreps:

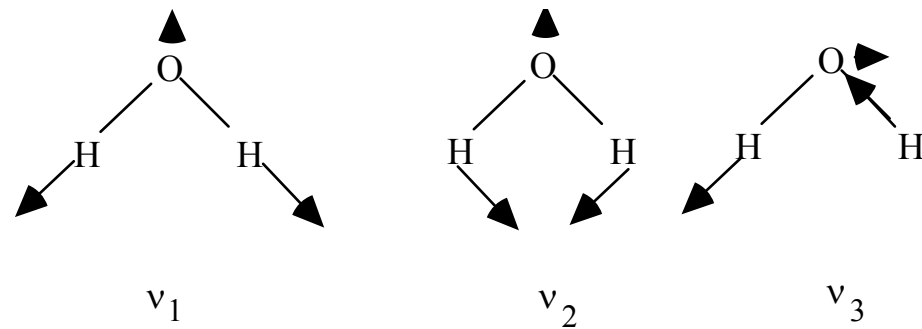
$$M = 3 A_1 + A_2 + 2B_1 + 3B_2$$

La taula de caràcters de C_{2v} ens diu que les translacions pertanyen a les representacions $T = A_1 + B_1 + B_2$, i les rotacions a $R = A_2 + B_1 + B_2$. És immediat comprovar que els esmentats moviments pertanyen a les irreps. indicades. La comprovació es deixa també com a exercici.

Per substracció ens queden les tres vibracions de la molècula d'aigua:

$$V = 2 A_1 + B_2$$

Les representacions dels modes normals són:

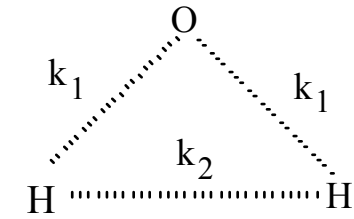


Els modes 1 i 2 són de simetria A_1 , mentre que el tercer és de simetria B_2 .

L'espectre IR experimental de l'aigua presenta dues transicions molt pròximes entre si, $\nu_1 = 3651,5 \text{ cm}^{-1}$ (A_1) i $\nu_3 = 3755,8 \text{ cm}^{-1}$ (B_2) respectivament, anomenades d' *stretching*, i una transició $\nu_2 = 1595,0 \text{ cm}^{-1}$ (A_1) anomenada de *bending*.

El perquè dels noms és fàcil d'endevinar a partir dels modes normals: mentre el primer i tercer són fonamentalment un estirament de l'enllaç OH (*stretching*), el segon essencialment canvia l'angle HOH (*bending*).

Una visió simplista de la molècula d'aigua ens ho fa vore millor:



Si imaginem independents les molles, hi hauria tres freqüències de vibració, dos de les quals serien idèntiques i grans (suposarien l'estirament de l'enllaç OH), mentre que la tercera seria menor (variació de les distàncies entre els hidrògens no enllaçats, és a dir, obertura de l'angle HOH). L'espectre tindria dues transicions, una doble intensa que l'altra, cosa molt pròxima a l'espectre real, el qual està en perfecta consonància amb l'anàlisi de modes normals.

Cal dir que en casos més complexos hi ha modes normals on simultàniament hi ha estirament, doblament, torsió, etc, de manera que és difícil poder assignar el mode normal a un estirament, una torsió, etc.

Exercicis: Trobeu els modes normals de la molècula de BF_3 .
Trobeu els modes normals de la molècula de l'etilè.

5.7. Producte de representacions.

Suposem que tenim una funció o un vector²² f_α que pertany a un espai n -dimensional estable sota les operacions de cert grup G que no continga cap subespai estable sota el grup esmentat.

Recordem que el concepte d'estabilitat significa que, donada una funció arbitràriament escollida en dit espai, aquesta es transforma sota qualsevol operació del grup G en una altra funció pertanyent a aqueix mateix espai. En conseqüència qualsevol base d'un espai estable és alhora base d'una representació del grup G . Si, a més, aquest espai no conté subespais estables, aleshores aquesta representació és irreductible ¿per què?²³.

²²En cas de necessitat, repasseu el concepte d'espai de funcions en l'apèndix 1.

²³Si no existeixen subespais estables òbviament és impossible trobar-los mitjançant cap canvi de base. Això implica la impossibilitat de bloquejar les matrius que representen les operacions del grup, cosa que significa

Siga \mathbf{R} una operació del grup i f_α pertany a la base de representació irreductible i . Tenim que:

$$\mathbf{R} f_\alpha = \sum_{\mu} D_{\mu\alpha}^i(\mathbf{R}) f_\mu$$

Siga g_β una altra funció pertanyent a un altre espai m -dimensional també estable sota G . Imagineu que g_β pertany a la base de la representació irreductible j de dit grup. Anàlogament tenim que,

$$\mathbf{R} g_\beta = \sum_{\nu} D_{\nu\beta}^j(\mathbf{R}) g_\nu$$

Construïm la funció producte $f_\mu g_\nu$. Apliquem-hi l'operació \mathbf{R} . Haurà de passar que:

$$\mathbf{R}(f_\alpha g_\beta) = \mathbf{R}(f_\alpha) \mathbf{R}(g_\beta) = \sum_{\mu} \sum_{\nu} D_{\mu\alpha}^i(\mathbf{R}) D_{\nu\beta}^j(\mathbf{R}) f_\mu g_\nu$$

Considerem l'espai $n \times m$ -dimensional la base del qual és el conjunt de funcions producte $\{f_\mu g_\nu\}$. L'expressió anterior demostra que aquest espai és estable sota G . Pot succeir que la representació de G que expandisca la base producte siga reductible o irreductible. Això s'haurà de comprovar a posteriori. Posat el cas de ser reductible es podrà descompondre, com sabem, en suma directa de representacions irreductibles.

Anomenem h_σ, h_ρ els productes $f_\mu g_\nu, f_\alpha g_\beta$. Aquest conveni ens permet escriure l'element $\sigma\rho$ de la representació producte en termes del producte de representacions:

$$D_{\sigma\rho}^{i \otimes j}(\mathbf{R}) = D_{\mu\alpha}^i(\mathbf{R}) D_{\nu\beta}^j(\mathbf{R})$$

en conseqüència, la traça del producte de representacions serà el producte de traces. En efecte:

ahora que estem davant d'un conjunt irreductible de matrius. És a dir, davant d'una representació irreductible del grup.

$$\chi^{i \otimes j}(\mathbf{R}) = \sum_{\sigma} D_{\sigma\sigma}^{i \otimes j}(\mathbf{R}) = \sum_{\mu} \sum_{\nu} D_{\mu\mu}^i(\mathbf{R}) D_{\nu\nu}^j(\mathbf{R}) = \chi^i(\mathbf{R}) \chi^j(\mathbf{R}).$$

Concloem, doncs, que el caràcter de la representació obtinguda com a producte de dues representacions és igual al producte dels caràcters de dites representacions.

És un bon exercici la demostració del següent teorema:

La descomposició del producte de dues irreps. conté la representació totalment simètrica A_1 si ambdues irreps. són idèntiques (excepte per conjugació, en cas de irreps. complexes)²⁴.

5.8. Usos de les taules de caràcters: integrals que s'anul·len.

Podem saber que una integral definida estesa a tot l'espai és zero sense necessitat de calcular-la. Siga la integral definida següent,

$$\mathbf{I} = \int f_\mu^\Gamma(x) dx$$

Suposem que f_μ^Γ siga la μ -èssima funció de base de la representació irreductible Γ del grup G de simetria²⁵. Suposem que Γ no siga la representació totalment simètrica. Això significa que f_μ^Γ **no** és invariant respecte a alguna operació del grup ¿per què?²⁶.

Com que una integral definida \mathbf{I} és simplement un número, és a dir, un escalar, és invariant respecte de qualsevol operació de simetria. Com a conseqüència la integral ha de ser zero. (Una

²⁴Ajuda: Hi ha prou en considerar que:

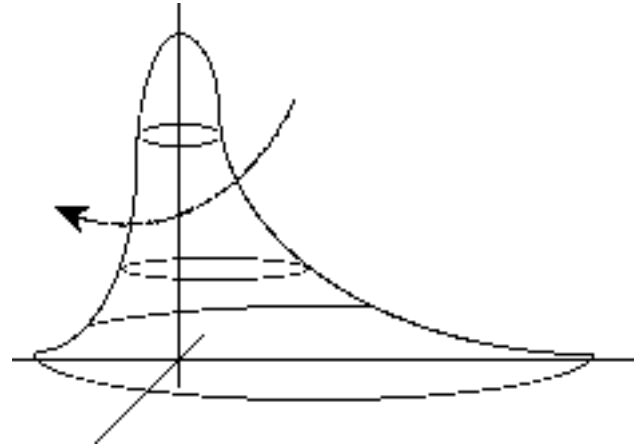
$$a_1 = \frac{1}{g} \sum_c n_c [\chi^\nu(c) \chi^\mu(c)^*](1) = \delta_{\mu\nu}$$

²⁵Encara que una funció $f(x)$ pogués no pertànyer a cap representació irreductible del grup G sempre es podrà expressar com una combinació lineal de funcions que pertanyen a representacions irreductibles de dit grup. La discussió que segueix s'aplicaria, en tal cas, a cada una de les seues components.

²⁶Perquè en cas d'ésser invariant la funció es comportaria com a base de la representació totalment simètrica, en contra del que se suposa.

definició detallada del caràcter escalar, vectorial etc. d'una magnitud en funció del comportament de dita magnitud enfront de les operacions de simetria pot veure's en A. W. Joshi, *Elements of Group Theory for Physicists*, Wiley 1984, p.215 ss).

Abans de demostrar aquesta afirmació, dibuixem aquesta funció f_{μ}^{Γ} (el volum davall de la corba serà el valor de la integral):



La figura ens ajuda a entendre intuïtivament el significat de la invariància de la integral sota una rotació. Veiem que malgrat que fem la rotació de la funció de l'integrand, i com que la integral s'estén a tot l'espai, el volum i, per tant, el valor de la integral, no varia.

Per demostrar l'afirmació anterior partim de la mencionada invariància de la integral sota les operacions de simetria.

Per ser la integral I un invariant, donada qualsevol operació R del grup G s'obté que $RI = I$, i per tant que,

$$\frac{1}{g} \sum_{R} RI = I$$

Reescriuem aquesta equació:

$$I = \frac{1}{g} \sum_{R} RI = \frac{1}{g} \sum_{R} \int \mathbf{O}_R f_{\mu}^{\Gamma}(x) dx = \frac{1}{g} \sum_{R} \int \sum_{\nu} D_{\nu\mu}^{\Gamma}(\mathbf{R}) f_{\nu}^{\Gamma}(x) dx$$

$$I = \sum_{\nu} \left(\frac{1}{g} \sum_{R} D_{\nu\mu}^{\Gamma}(\mathbf{R}) \right) \int f_{\nu}^{\Gamma}(x) dx = \sum_{\nu} \delta_{\Gamma A_1} \delta_{\mu\nu} \delta_{\mu 1} \int f_{\mu}^{\Gamma}(x) dx$$

com que per a la representació totalment simètrica, A_1 , la matriu representació de qualsevol operació coincideix amb el caràcter que val la unitat ($D_{1,1}^{A_1}(\mathbf{R}) = 1$). Tenim, doncs, que

$$I = I \delta_{\Gamma A_1} \delta_{\mu 1}$$

cosa que és igual a zero, a causa que en l'expressió anterior apareix $\delta_{\Gamma A_1}$, i, per hipòtesi, Γ és distinta de la representació totalment simètrica, A_1 . Així, doncs, hem demostrat que si l'integrand d'una integral definida no pertany a la representació totalment simètrica, dita integral ha de ser zero.

5.9 Aplicació del producte directe a la obtenció de regles de selecció.

Com a aplicació directa d'aquest resultat podem determinar les **regles de selecció espectroscòpiques**, que estan determinades per la següent integral.

$$\int \psi_i^*(r) \vec{r} \psi_f(r) dr$$

Com que es pot comprovar que l'única manera d'obtenir almenys una component en la representació totalment simètrica, en fer producte de dues representacions irreductibles, és que ambdues siguin la mateixa representació, s'infereix que perquè l'anterior integral siga no nul·la (i per tant siga permesa la transició espectroscòpica) ha de passar que el producte $\psi_i^*(r) \psi_f(r)$ tinga alguna component de la mateixa simetria que el vector de posició r . Això permet fins i tot determinar quina direcció de polarització està permesa i quina està prohibida. Noteu que la integral anterior és en realitat suma de tres integrals, a causa que el vector de posició es pot expressar com una suma: $r = x \mathbf{i} + y \mathbf{j} + z \mathbf{k}$. Segons siga nul·la o no la integral que multiplica cada un dels vectors unitaris direm que l'esmentada direcció de polarització està prohibida o no. Vegem alguns casos concrets de càlcul de regles de selecció.

- Regles de selecció de molècules diatòmiques en microones.

Anomenem microones a la radiació electromagnètica de número d'ones entre 1 i 100 cm⁻¹. L'espectroscòpia de microones es coneix també com espectroscòpia de rotació pura, perquè les molècules, estimulades per aquesta radiació, efectuen transicions entre estats rotacionals. Per a estudiar aquesta espectroscòpia és habitual idealitzar la molècula mitjançant l'anomenat model de rotor rígid, les funcions d'estat del qual són els harmònics esfèrics $Y_{JM}(\theta\phi)$ ²⁷.

Si acudim a la taula de caràcters del grup de l'esfera trobem que el conjunt de (2J+1) funcions $\{Y_{JM}, M=-J, \dots, 0, \dots, J\}$ formen base de les irreps. del grup de l'esfera²⁸. En particular, si J és parell, i.e., $\epsilon(J)=1$, el conjunt de funcions $\{Y_{JM}\}$ forma base de D_{Jg} . Si J és imparell, i.e., $\epsilon(J)=-1$, aleshores $\{Y_{JM}\}$ forma base de D_{Ju} .

Abordem en primer lloc l'espectroscòpia d'absorció. La probabilitat de transició entre els estats $|JM\rangle$ i $|J'M'\rangle$ és proporcional al quadrat de la integral $\langle Y_{JM} | \vec{\mu} | Y_{J'M'} \rangle$.

Com que el moment dipolar forma base de la representació D_{1u} , per a estimar si la integral serà nul·la per raons de simetria, cal considerar el producte d'irreps. $D_{J,\epsilon(J)} \otimes D_1 \otimes D_{J',\epsilon(J')}$.

El producte de dos irreps. del grup de l'esfera dóna lloc a una representació reductible, la qual es pot descompondre com a suma d'irreps. d'aquest grup d'una manera particularment simple (sèrie de Clebsch-Gordan). Avancem el resultat de la descomposició del producte de dues irreps. del grup de l'esfera que estudiarem més detalladament a la lliçó 9:

$$D_J \otimes D_{J'} = D_{J+J'} \oplus D_{J+J'-1} \oplus D_{J+J'-2} \oplus \dots \oplus D_{|J-J'|}$$

²⁷ L'estudi quàntic d'aquest problema és desenvolupat a l'assignatura de Química Quàntica. Allí remetem el lector per a més detalls.

²⁸ A la lliçó 9 estudiarem el grup de l'esfera amb cert deteniment. Ara com ara avancem simplement aquest resultat. No és gens difícil comprovar-lo en les irreps. de menor dimensió.

Per tal de trobar les regles de selecció reescrivim el triple producte anterior de la forma:

$$(D_{J,\epsilon(J)} \otimes D_{J',\epsilon(J')}) \otimes D_1$$

Aquest producte contindrà la representació totalment simètrica D_0 si el parèntesi conté la representació D_1 (vegeu el teorema de la secció 5.7).

Per tal d'estudiar el que pot resultar del producte del parèntesi, particularitzem la sèrie de Clebsch-Gordan per a diversos casos concrets: (si $J>0$)²⁹

$$D_J \otimes D_J = D_{2J} \oplus D_{2J-1} \oplus \dots \oplus D_1 \oplus D_0$$

$$D_J \otimes D_{J+1} = D_{2J+1} \oplus D_{2J} \oplus \dots \oplus D_1$$

$$D_J \otimes D_{J+K} = D_{2J+K} \oplus D_{2J+K-1} \oplus \dots \oplus D_K$$

Respecte al centre d'inversió:

$$g \otimes g = u \otimes u = g ; g \otimes u = u \otimes g = u$$

Amb tot açò concloem la coneguda regla de selecció rotacional:

$$\boxed{\Delta J = \pm 1}$$

Considerem la regla de selecció per a Raman rotacional de molècules diatòmiques. En aquest cas la transició entre els estats $|JM\rangle$ i $|J'M'\rangle$ és possible si $\langle Y_{JM} | \alpha | Y_{J'M'} \rangle \neq 0$, on α és la polaritzabilitat.

El tensor de polaritzabilitat és un tensor simètric, per això sols té sis components independents. Aquestes es transformen entre si sota el grup de l'esfera com ho fan les funcions $x^2, xy, xz, y^2, yz, z^2$. Conjuntament generen una representació reductible d'ordre sis, la descomposició de la qual dóna lloc a $D_{0g} \oplus D_{2g}$. És a dir, hi ha una component (traça del tensor de polaritzabilitat o polaritzabilitat isotròpica α_0), combinació lineal de les sis inicials, que és invariant sota qualsevol simetria del grup de l'esfera (D_{0g}). I un segon

²⁹ Si $J=0$, $D_1 \notin D_0 \otimes D_0 = D_0$.

sumand (D_{2g}) que és un tensor de cinc components i traça nul·la (polaritzabilitat anisotròpica α_A).

Per tal de trobar les regles de selecció considerem el producte:

$$(D_{J,\varepsilon(J)} \otimes D_{J',\varepsilon(J')}) \otimes (D_{0g} \oplus D_{2g})$$

Considerem primer la simetria g/u. Cal que la diferència $|J - J'|$ siga parell. Aleshores considerem les següents particularitzacions de la sèrie de Clebsch-Gordan:

$$D_J \otimes D_J = D_{2J} \oplus D_{2J-1} \oplus \dots \oplus D_1 \oplus D_0$$

$$D_J \otimes D_{J+2} = D_{2J+2} \oplus D_{2J+1} \oplus \dots \oplus D_2$$

$$D_J \otimes D_{J+2K} = D_{2J+2K} \oplus D_{2J+2K-1} \oplus \dots \oplus D_{2K}$$

Amb tot açò concloem la coneguda regla de selecció Raman rotacional:

$$\Delta J = 0 \pm 2$$

- Regles de selecció en IR.

Anomenem infraroig (IR) a la radiació electromagnètica de número d'ones entre 100 i 10.000 cm^{-1} . L'espectroscòpia de IR es coneix també com espectroscòpia vibracional, perquè, estimulades per aquesta radiació, les molècules efectuen transicions entre estats vibracionals.

Per a estudiar aquesta espectroscòpia el moviment vibracional es descompon com a suma de modes normals independents. Cada mode normal és considerat com un oscil·lador harmònic.

A temperatura ambient únicament l'estat fonamental de l'oscil·lador harmònic està apreciablement poblat, perquè la distància energètica entre l'estat fonamental vibracional i el primer estat excitat és apreciable. Aleshores, la espectroscòpia d'absorció IR és l'espectroscòpia de la transició vibracional $\Psi_0 \rightarrow \Psi_1$. La regla de selecció implica la integral $\langle \Psi_0 | \vec{\mu} | \Psi_1 \rangle$.

Com que l'estat fonamental és totalment simètric, i el primer estat excitat té la mateixa simetria que el mode normal³⁰, hi haurà transició si la simetria del moment dipolar i el mode normal coincideixen.

Exercici: les primeres transicions registrades a l'espectre vibracional del BF_3 són:

cm^{-1}	IR	Raman
482,0	Fort	Mitjà
719,5	Fort	-
888,0	-	Fort

Determineu a partir d'aquestes dades si la molècula és plana o piramidal.

Per a resoldre l'exercici assumim primer la geometria plana (D_{3h}) i calculem l'espectre teòric. A continuació assumim la geometria piramidal (C_{3v}) i calculem l'espectre teòric. Finalment comparem amb les dades experimentals.

a) Geometria piramidal. Els modes normals resulten ser (comproveu-ho) $\Gamma_v = 2A_1 \oplus 2E$. En aquest grup el moment dipolar pertany a ($A_1 \oplus E$). Aleshores tots els modes són *actius* en IR. La polaritzabilitat pertany a ($A_1 \oplus E$). Aleshores tots els modes són *actius* en Raman. Definitivament la geometria no pot ser piramidal.

b) Geometria plana. Els modes normals resulten ser (comproveu-ho) ($A'_1 \oplus A''_2 \oplus 2E'$). En aquest grup el moment dipolar pertany a ($A''_2 \oplus E'$). Aleshores els modes *actius* en IR són A''_2 i E' . La polaritzabilitat pertany a ($A'_1 \oplus E' \oplus E''$). Aleshores els modes *actius* en Raman són A'_1 i E' . És possible la geometria plana. Es poden

³⁰ L'estudi quàntic d'aquest problema és desenvolupat a l'assignatura de Química Quàntica. Allí remetem el lector per a la demostració d'aquestes afirmacions.

aventurar les següents assignacions: A'_1 (888 cm^{-1} , *stretching*) A''_2 (719 cm^{-1} , *stretching+bending*), E' (482 cm^{-1} , *bending*).

Exercici: Compareu els espectres de la diimida (NH-NH) cis i trans.

6. Desenvolupament de funcions en termes de bases de representacions irreductibles.

6.1. Operadors de projecció i intercanvi.

La resposta a molts problemes de física es troba després de resoldre una equació diferencial i imposar les anomenades condicions de contorn a les seues solucions. Imaginem, com a exemple, que en resoldre certa equació diferencial hem obtingut un conjunt de solucions $\{f_i(x,y,z)\}$ i que les condicions de contorn que s'hagin d'imposar siguin, entre altres, les següents:

- $f(x,y,z)$ no varia en efectuar rotacions de 90, 180 i 240° al voltant de l'eix z.
- $f(x,y,z)$ canvia de signe en efectuar el canvi $x \rightarrow -x$, $y \rightarrow y$, $z \rightarrow z$.
- $f(x,y,z)$ canvia de signe en efectuar el canvi $x \rightarrow x$, $y \rightarrow -y$, $z \rightarrow z$.
- $f(x,y,z)$ canvia de signe en efectuar el canvi $x \rightarrow y$, $y \rightarrow x$, $z \rightarrow z$.
- $f(x,y,z)$ canvia de signe en efectuar el canvi $x \rightarrow -y$, $y \rightarrow -x$, $z \rightarrow z$.

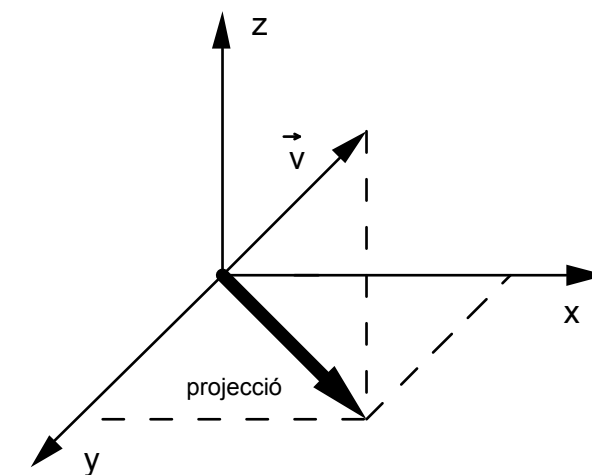
Caldrà buscar ara combinacions lineals en el conjunt $\{f_i(x,y,z)\}$ que donen compliment a les condicions anteriors. No existeix, d'entrada, cap criteri d'elecció, per la qual cosa la tasca a realitzar sembla, almenys *a priori*, bastant enutjosa i entretinguda.

Tanmateix adonem-nos que el conjunt de condicions indicades més amunt equivalen a dir que les solucions que busquem s'han de comportar com a pertanyents a la representació A_2 del grup de simetria C_{4v} (vegeu la corresponent taula de caràcters). ¿Comporta això algun avantatge?

Retornem sobre el conjunt inicial de solucions particulars trobades $\{f_i(x,y,z)\}$. Sabem, pel càlcul diferencial, que qualsevol solució d'una equació diferencial es pot expressar com a combinació lineal del conjunt complet de les seues solucions particulars. Això significa que el conjunt $\{f_i(x,y,z)\}$ actua com a base d'un espai vectorial de funcions. L'esmentat espai expandirà, en principi, alguna representació reductible de qualsevol grup, en particular del grup de simetria C_{4v} . Aquesta representació podrà, per la seua banda, descompondre's com a suma de representacions irreductibles, cosa que equival a dividir l'espai vectorial inicial en una suma directa de subespais base de les distintes representacions irreductibles de simetria C_{4v} . D'entre els distintes subespais, finalment, n'hi haurà alguns de base d' A_2 . Aquests i sols aquests són la solució del problema físic.

Abans d'imposar-se les condicions de contorn, les funcions-solució trobades en resoldre una equació diferencial no tenen perquè pertànyer a algun dels subespais que són base de representacions irreductibles. Però el que sempre podem pensar és que poden ser escrites, en particular, com a combinació lineal de bases de dits subespais. Per consegüent, imposar les condicions anteriors de contorn sobre dites funcions equival a fer zero entre els seus components aquelles que no pertanyen als subespais de simetria adequada i mantenir les altres.

La geometria ens dóna un mètode senzill per imposar aquestes condicions de contorn: l'ús dels operadors de projecció.



Definirem operadors de projecció sobre espais base de representacions irreductibles dels grups de simetria. (En una primera lectura pot ometre's tot allò que ve a continuació referent als operadors de *shift*, ja que en la majoria d'aplicacions a què farem referència al llarg del curs es farà ús dels operadors de projecció sobre representacions irreductibles). Vegem aquestes definicions.

Operadors d'intercanvi (*shift operators*). Aquests operadors no són operadors de projecció en sentit estricte encara que són, fins i tot, més útils que aquells perquè, com veurem més endavant en algun exemple, poden proporcionar directament els vectors de base de les representacions irreductibles a partir de vectors arbitraris, cosa que no és tan directa si es fa ús dels operadors de projecció pròpiament dits. La seua definició:

$$\hat{\mathbf{P}}_{ij}^{\mu} = \frac{l_{\mu}}{g} \sum_{\mathbf{R}} D_{ij}^{\mu}(\mathbf{R})^* \mathbf{R}$$

on l_{μ} és la dimensió de la representació irreductible μ i la resta de nomenclatura és l'habitual. En particular si $i = j$, l'operador de *shift* és un vertader operador de projecció:

$$\hat{\mathbf{P}}_{ii}^{\mu} = \frac{l_{\mu}}{g} \sum_{\mathbf{R}} D_{ii}^{\mu}(\mathbf{R})^* \mathbf{R}$$

Demostrem en els següents exercicis que els operadors definits anteriorment són operadors de projecció.

Exercicis

- (a) Demostreu que $\hat{\mathbf{P}}_{ij}^{\mu} \vec{v} = c_j^{\mu} v_i^{\mu}$, on v_i^{μ} és la i -èsima component en el subespai base de la representació irreductible μ del vector arbitrari \vec{v} .
- (b) Demostreu igualment que $\hat{\mathbf{P}}_{ii}^{\mu} \vec{v} = c_i^{\mu} v_i^{\mu}$.

Finalment, l'operador de projecció sobre una representació irreductible és la suma de tots els projectors sobre cada un dels vectors de la base de l'esmentada representació. Tenint en compte la definició del caràcter d'una representació, dita suma condueix a la següent fórmula, que pot prendre's com a pròpia definició:

$$\hat{\mathbf{P}}^{\mu} = \frac{l_{\mu}}{g} \sum_{\mathbf{R}} \chi^{\mu}(\mathbf{R})^* \mathbf{R}$$

En el següent exercici veurem com actua aquest operador, cosa que en justifica la definició.

Exercici (c). Anomenem v^{μ} a la projecció de \vec{v} sobre el subespai corresponent a μ . Demostreu que:

$$\hat{\mathbf{P}}^{\mu} \vec{v} = \sum_i c_i^{\mu} v_i^{\mu} = v^{\mu}.$$

La comparació dels exercicis (a), (b) i (c) posa de manifest que l'operador de projecció sobre una representació irreductible no ens proporciona directament un element particular de la base de dita representació. Simplement proporciona la projecció del vector en dit subespai. Els operadors de *shift*, com que projecten sobre elements particulars de dites bases, sí que ens ho proporciona de manera directa.

Hom podria pensar que, com que la utilitat d'ambdós tipus de projector és similar i com que els operadors *shift* semblen mostrar algun avantatge enfront dels projectors sobre representacions irreductibles, el més còmode seria oblidar-nos dels segons i treballar sempre amb els primers. Desafortunadament, mentre que en l'expressió dels projectors sobre representacions irreductibles apareixen els caràcters de la representació sobre la qual s'està projectant, en la dels operadors de *shift* apareixen elements de matriu de les representacions en qüestió. Mentre els caràcters són únics i estan tots recollits en les taules de caràcters, les representacions no ho són (hi ha infinitat de representacions equivalents distintes) i, per tant, no hi ha taules. Com a

conseqüència, mentre construir un operador de projecció és una tasca trivial, construir els *shift* implica construir prèviament les representacions irreductibles...

$$E = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \quad C_3^1 = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix} \quad C_3^2 = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}$$

$$\sigma_1 = \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \sigma_2 = \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix} \quad \sigma_3 = \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}$$

6.2. Aplicació al càlcul d'orbitals híbrids.

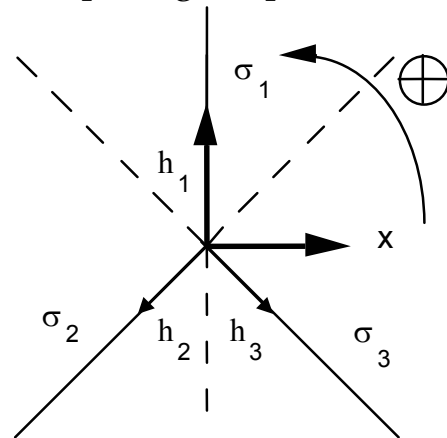
Com a exemple de l'ús d'aquests operadors calcularem l'expressió dels orbitals híbrids sp^2 . El conjunt dels tres orbitals híbrids forma una representació reductible del grup C_{3v} . Es fàcil comprovar que els seus caràcters són:

$$\begin{array}{c|ccc} C_{3v} & E & 2C_3 & 3\sigma_v \\ \hline & 3 & 0 & 1 \end{array}$$

Aplicant la fórmula deduïda en l'apartat 5.3, la descomponem com a suma directa de representacions irreductibles (una d'aquestes monodimensional i totalment simètrica de la qual és base l'orbital $2s$, i una altra de bidimensional, una de les bases de la qual la formen el parell d'orbitals p_x, p_y –vegeu-ho a les taules–):

$$h = A_1 \oplus E$$

Adoptem el criteri següent per a girs i plans de reflexió:



Deixem com a exercici comprovar que, amb aquest criteri, la representació irreductible E consta de les matrius següents:

En conseqüència, els operadors de *shift* de les representacions A_1 i E són, incloent-hi els respectius elements de matriu en les seues definicions,

$$P_{11}^{A_1} = \frac{1}{6} (E + C_3^1 + C_3^2 + \sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3)$$

$$P_{11}^E = \frac{2}{6} (E - \frac{1}{2} C_3^1 - \frac{1}{2} C_3^2 - \sigma_1 + \frac{1}{2} \sigma_2 + \frac{1}{2} \sigma_3) \quad P_{12}^E = \frac{2}{6} (\frac{\sqrt{3}}{2} C_3^1 - \frac{\sqrt{3}}{2} C_3^2 + \frac{\sqrt{3}}{2} \sigma_2 - \frac{\sqrt{3}}{2} \sigma_3)$$

$$P_{21}^E = \frac{2}{6} (-\frac{\sqrt{3}}{2} C_3^1 + \frac{\sqrt{3}}{2} C_3^2 + \frac{\sqrt{3}}{2} \sigma_2 - \frac{\sqrt{3}}{2} \sigma_3) \quad P_{22}^E = \frac{2}{6} (E - \frac{1}{2} C_3^1 - \frac{1}{2} C_3^2 + \sigma_1 - \frac{1}{2} \sigma_2 - \frac{1}{2} \sigma_3)$$

Prenguem un orbital híbrid qualsevol, per exemple h_1 , i apliquem-hi aquests operadors de *shift*. El resultat que obtenim és el següent:

$$P_{11}^{A_1} h_1 = \frac{1}{3} (h_1 + h_2 + h_3) \quad P_{11}^E h_1 = 0 \quad P_{12}^E h_1 = 0$$

$$P_{21}^E h_1 = \frac{\sqrt{3}}{3} (h_3 - h_2) \quad P_{22}^E h_1 = \frac{1}{3} (2h_1 - h_2 - h_3)$$

Com que els orbitals s, p_x, p_y són base de les representacions irreductibles A_1 i E que estem considerant, després de normalitzar les projeccions obtingudes, podem escriure les següents identitats:

$$s = \frac{1}{\sqrt{3}} (h_1 + h_2 + h_3) \quad p_x = \frac{1}{\sqrt{2}} (h_3 - h_2) \quad p_y = \frac{1}{\sqrt{6}} (2h_1 - h_2 - h_3)$$

que escrites en forma matricial queda com:

$$\begin{bmatrix} s \\ p_y \\ p_x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1/\sqrt{3} & 1/\sqrt{3} & 1/\sqrt{3} \\ 2/\sqrt{6} & -1/\sqrt{6} & -1/\sqrt{6} \\ 0 & -1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} h_1 \\ h_2 \\ h_3 \end{bmatrix}$$

La matriu inversa ens dona l'expressió dels orbitals híbrids en funció dels orbitals atòmics:

$$\begin{bmatrix} h_1 \\ h_2 \\ h_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1/\sqrt{3} & 2/\sqrt{6} & 0 \\ 1/\sqrt{3} & -1/\sqrt{6} & -1/\sqrt{2} \\ 1/\sqrt{3} & -1/\sqrt{6} & 1/\sqrt{2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} s \\ p_y \\ p_x \end{bmatrix}$$

En lloc dels operadors de *shift* podem fer ús dels operadors de projecció, que per al nostre exemple són:

$$P^{A_1} = \frac{1}{6} (E + C_3^1 + C_3^2 + \sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3)$$

$$P^E = \frac{2}{6} (2E - C_3^1 - C_3^2)$$

A causa que per a representacions monodimensionals els dos tipus d'operadors són iguals ($P^{A_1} = P_{11}^{A_1}$ en el nostre exemple), en aplicar el primer operador sobre h_1 i comparar amb la base de la representació irreductible obtenim, com més amunt:

$$s = \frac{1}{\sqrt{3}} (h_1 + h_2 + h_3)$$

En aplicar el P^E sobre aquest mateix híbrid obtenim

$$P^E h_1 = \frac{1}{3} (2h_1 - h_2 - h_3)$$

Ja hem esgotat els projectors i ens falta un vector de base de la representació E. Prenem un altre híbrid, per exemple h_2 i li apliquem el projector. Obtenim

$$P^E h_2 = \frac{1}{3} (2h_2 - h_3 - h_1)$$

Els dos vectors obtinguts són linealment independents per la qual cosa formen una base d'E. Tanmateix no són ortogonals entre si. Per a poder comparar-los amb el parell (p_x, p_y) caldria que ho foren. En conseqüència hem d'ortogonalitzar aquesta base prèviament a fer l'esmentada comparació. L'ortogonalització ens porta al resultat previ³¹:

$$\frac{1}{\sqrt{6}} (2h_1 - h_2 - h_3) ; \frac{1}{\sqrt{2}} (h_2 - h_3)$$

La resta és idèntica al que ja havíem vist anteriorment.

Exercicis:

Trobeu els orbitals híbrids sp^3 (utilitzeu el grup T).

Trobeu els orbitals híbrids dsp^3 (utilitzeu el grup D_3).

6.3. Aplicació al càlcul d'orbitals moleculars.

L'aproximació Hückel-MO és el mètode químic-quàntic d'estudi de l'estructura π -electrònica més simple de tots. En aquest mètode l'obtenció d'orbitals moleculars i energies orbitals passa per la solució de l'equació:

$$|H_{ij} - \epsilon \delta_{ij}| = 0; \text{ on } \begin{cases} H_{ii} = \alpha \\ H_{ij} = \beta \text{ si } (i, j) \text{ són veïns} \\ H_{ij} = 0 \text{ si } (i, j) \text{ no són veïns} \end{cases}$$

δ_{ij} és el delta de Kronecker. Amb el canvi de variable $x = (\alpha - \epsilon) / \beta$, i particularitzada per al benzè, l'equació anterior queda:

³¹En realitat existeixen infinites possibles maneres d'escollir una base ortogonal en un espai bidimensional (n-dimensional). El que varia és l'orientació dels eixos. Dita elecció és arbitrària. Com a conseqüència existeix una arbitrarietat en la definició dels orbitals híbrids. L'elecció d'una base ortogonal o d'una altra es tradueix en una o altra orientació dels orbitals híbrids en l'espai.

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

cosa que dóna lloc a una equació polinòmica de grau sis, les solucions de la qual són $x = \pm 1, \pm 1, \pm 2$. La substitució de cadascuna de les quals en l'equació de valors propis $(\mathbf{H} - \epsilon_k \mathbf{I})\mathbf{C}_k = 0$, ens dóna els coeficients \mathbf{C}_k del k-èssim MO.

L'esmentat exemple posa de relleu la dificultat pràctica en l'aplicació del mètode Hückel. Fins i tot per a sistemes de pocs electrons la solució requereix l'ús d'ordinadors.

La simetria simplifica el procés (fins i tot de vegades es pot obtenir directament el resultat final sense fer càlculs). En el cas del benzè, el grup de simetria molecular és el grup D_{6h} . De vegades resulta més senzill fer ús d'algun subgrup. Com a exemple invoquem tot seguit el grup D_6 en el cas del benzè.

El conjunt de 6 orbitals atòmics p_z situats sobre els nuclis de carboni constitueixen la base d'una representació reductible de D_6 .

D_6	E	$2 C_6$	$2 C_3$	C_2	$3 C'_2$	$3 C''_2$
Γ	6	0	0	0	-2	0

La descomposició de Γ com a suma d'irreps. és:

$$\Gamma = A_2 \oplus B_2 \oplus E_1 \oplus E_2$$

Els operadors de projecció sobre les esmentades irreps. són:

$$P^{A_2} = E + C_6^1 + C_6^5 + C_3^1 + C_3^2 + C_2 - C'_2(1) - C'_2(2) - C'_2(3) - C''_2(1) - C''_2(2) - C''_2(3)$$

$$P^{B_2} = E - C_6^1 - C_6^5 + C_3^1 + C_3^2 - C_2 - C'_2(1) - C'_2(2) - C'_2(3) + C''_2(1) + C''_2(2) + C''_2(3)$$

etc.

Els MOs $\{\varphi_i\}$ adaptats a la simetria molecular els obtenim projectant els orbitals atòmics AOs $\{\phi_i\}$:

$$P^{A_2} \phi_1 = 2 (\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_6) = \varphi_1$$

$$P^{B_2} \phi_1 = 2 (\phi_1 - \phi_2 + \phi_3 - \phi_4 + \phi_5 - \phi_6) = \varphi_2$$

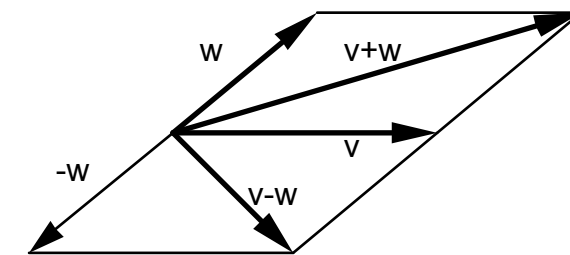
$$P^{E_1} \phi_1 = 2 \phi_1 + \phi_2 - \phi_3 - 2 \phi_4 - \phi_5 + \phi_6 = \varphi_3$$

$$P^{E_1} \phi_2 = \phi_1 + 2 \phi_2 + \phi_3 - \phi_4 - 2 \phi_5 - \phi_6 = \varphi_4$$

$$P^{E_2} \phi_1 = 2 \phi_1 - \phi_2 - \phi_3 + 2 \phi_4 - \phi_5 - \phi_6 = \varphi_5$$

$$P^{E_2} \phi_2 = -\phi_1 + 2 \phi_2 - \phi_3 - \phi_4 + 2 \phi_5 - \phi_6 = \varphi_6$$

Cal dir que el mètode de projecció no ens assegura l'ortogonalitat de les projeccions efectuades sobre un mateix subespai. Així φ_3 no és ortogonal a φ_4 . Tampoc φ_5 ho és a φ_6 . En general si un vector v no és ortogonal a un vector w podem definir $w' = w - \langle v | w \rangle v$ el qual sí que és ortogonal a v (amb $\langle v | w \rangle$ denotem el producte escalar dels vectors v i w). Aquest mètode d'ortogonalització s'anomena de Smith. Hi ha també l'anomenada ortogonalització simètrica que substitueix dos vectors no ortonormals de norma unitat per la seva semisuma i semidiferència, que són ortogonals:



Finalment, cal imposar la normalització als MOs. Amb tot açò els MOs adaptats a la simetria del benzè resulten ser:

$$\Psi_1(A_2) = \frac{1}{\sqrt{6}} (\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_6)$$

$$\Psi_2(B_2) = \frac{1}{2\sqrt{3}} (\phi_1 - \phi_2 - 2\phi_3 - \phi_4 + \phi_5 + 2\phi_6)$$

$$\Psi_3(E_1) = \frac{1}{2} (\phi_1 + \phi_2 - \phi_4 - \phi_5)$$

$$\Psi_4(E_2) = \frac{1}{2\sqrt{3}} (\phi_1 + \phi_2 - 2\phi_3 + \phi_4 + \phi_5 - 2\phi_6)$$

$$\Psi_5(E_2) = \frac{1}{2} (\phi_1 - \phi_2 + \phi_4 - \phi_5)$$

$$\Psi_6(B_2) = \frac{1}{\sqrt{6}} (\phi_1 - \phi_2 + \phi_3 - \phi_4 + \phi_5 - \phi_6)$$

Aquests MOs diagonalitzen la matriu hamiltoniana, els elements diagonals de la qual ens proporcionen directament les energies orbitals. Es proposa com exercici que comproveu que:

$$\begin{aligned} H_{11} &= \langle \Psi_1 | H | \Psi_1 \rangle = \alpha + 2\beta \\ H_{22} = H_{33} &= \langle \Psi_3 | H | \Psi_3 \rangle = \alpha + \beta \\ H_{44} = H_{55} &= \langle \Psi_5 | H | \Psi_5 \rangle = \alpha - \beta \\ H_{66} &= \langle \Psi_6 | H | \Psi_6 \rangle = \alpha - 2\beta \end{aligned}$$

Cal assenyalar que, en general, la simetria permet bloquejar la matriu hamiltoniana en blocs corresponents a les distintes simetries. La diagonalització de la matriu es resumeix, doncs, a la diagonalització dels blocs separatament. El que és un gran avantatge des del punt de vista computacional.

Exercicis: Feu ús del grup D_3 en la obtenció del MOs del ciclopropè.
Feu ús del grup C_{2v} en l'obtenció del MOs del radical al·lil.

7. Grup simètric S_n .

El grup simètric S_n és el grup de les permutacions de n objectes. La seva importància en física deriva del fet que el grup de simetria de l'hamiltonià de sistemes de partícules idèntiques conté el grup S_n com a un subgrup. (Si etiquetem 1,2...n als electrons d'un sistema atòmic o molecular, el conjunt de les seves permutacions forma un grup finit d'ordre $n!$ que anomenem S_n).

S_n és especialment important (també) des d'un punt de vista matemàtic en virtut de l'anomenat teorema de Cayley que diu que "qualsevol grup finit d'ordre n és isomorf a un subgrup de S_n ". L'esmentat teorema limita enormement la tasca de trobar estructures independents del grup d'ordre n . Però no és el nostre objectiu fer ací matemàtica formal; per a això remetem el lector interessat en aquests aspectes matemàtics a la pàgina 16 del Hamermesh i a les referències que s'hi indiquen.

7.1. Permutacions.

Comencem per representar una permutació de quatre elements 1,2,3,4, on s'intercanvien 1 per 4, 2 per 1 i 4 per 2, mitjançant:

$$\begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 \\ 4 & 1 & 3 & 2 \end{pmatrix}$$

Cal notar que (142) (3) podria ser una notació alternativa i més compacta de la mateixa permutació. Per una altra banda sembla natural simplificar aquesta segona notació eliminant els índexs que no permuten (cicles de dimensió 1). D'aquesta forma escrivim:

$$\begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 \\ 4 & 1 & 3 & 2 \end{pmatrix} = (1\ 4\ 2)(3) = (142)$$

Anomenem **transposició** a l'intercanvi de 2 objectes d'un conjunt de n objectes. Una transposició es podrà, doncs, representar mitjançant un cicle de dimensió 2. Així, (12) és una transposició, ja que canvia 1 per 2 i 2 per 1 deixant 3,4...n fixos.

Si sobre l'expressió $A = x_1^2 x_2 x_3 + 2 x_2^2 x_3^4$ fem actuar la transposició (12) resulta:

$$(12) A = x_2^2 x_1 x_3 + 2 x_1^2 x_3^4$$

Considerem ara la permutació (123) (45). Com que els cicles que la componen no tenen cap element comú es fàcil comprovar que (123) (45) = (45) (123). També podem veure fàcilment que (123) = (231) = (312).

Qualsevol cicle pot descompondre's com a producte de transposicions. Considerem el producte (23) (12) actuant sobre un conjunt $[a_1 a_2 a_3 a_4 \dots]$

$$(23) (12) [a_1 a_2 a_3 a_4 \dots] = (23) [a_2 a_1 a_3 a_4 \dots] = [a_3 a_1 a_2 a_4 \dots]$$

Cosa que equival a fer actuar el cicle (132). En efecte:

$$(132) [a_1 a_2 a_3 a_4 \dots] = [a_3 a_1 a_2 a_4 \dots]$$

Reordenant adequadament s'observa l'equivalència:

$$(23)(12) = (32)(21) = (321) = (132)$$

El producte de permutacions inverses generen l'element neutre. Així comprovem que:

$$(12)(21) = e$$

$$(123)(321) = (12)(23)(32)(21) = (12)e(21) = e$$

Altres exemples de permutacions i la seva descomposició en cicles:

$$(12)(23)(12) = (123)(12) = (312)(21) = (31) = (13)$$

també

$$(12)(23)(12) = (12)(32)(21) = (12)(321) = (12)(213) = (12)(21)(13) = (13)$$

Un cicle d'ordre n es pot descompondre com a producte de $(n-1)$ transposicions. Així:

$$(12345) = (51234) = (51)(1234) = (15)(4123) = (15)(41)(123) = (15)(14)(312) = (15)(14)(31)(12) = (15)(14)(13)(12)$$

En general: $(12\dots n) = (1n)\dots(13)(12)$.

Aquest conjunt de $(n-1)$ transposicions poden ser considerades com generadors del grup S_n .

Si existeixen elements repetits en els cicles sempre podrem reescriure'ls de forma més compacta. Per exemple:

$$(12)(324) = (12)(243) = (12)(24)(43) = (124)(43) = (1243)$$

Podríem afegir, per acabar, un parell de definicions relatives a les permutacions:

- Una permutació s'anomena parell si es pot descompondre com a producte d'un nombre parell de transposicions.

- Una permutació s'anomena imparell si es pot descompondre com a producte d'un nombre imparell de transposicions.

Així, la identitat és parell: $(2) = (121) = (12)(21)$. També és parell la permutació $(123)(45)(67) = (12)(13)(45)(67)$.

7.2 Classes.

La relació d'equivalència entre elements d'un grup G s'estableix de la manera següent: siguen p i q dos elements de l'esmentat grup. L'element p està relacionat amb q (és conjugat o pertany a la mateixa classe) si existeix un element t que pertany també a G , de manera que es compleix

$$q = t p t^{-1}$$

En aquesta relació diem que q és conjugat de p sota t . També pot dir-se que q és el transformat de p per t . N'hi ha prou a agafar t com la identitat per adonar-se que q és el conjugat de si mateix.

L'anterior relació entre elements compleix, de fet, tots els requeriments per ser una relació d'equivalència:

(1) Reflexiva: $a \sim a$

$$\text{En efecte: } e a e^{-1} = e a e = e a = a$$

(2) Recíproca: Si $a \sim b$, aleshores, $b \sim a$

$$\text{En efecte: } t^{-1} a t = t^{-1} t b t^{-1} t = b$$

(3) Transitiva: Si $a \sim b$ i $b \sim c$, aleshores, $a \sim c$

Una relació d'equivalència permet separar un conjunt en classes disjunes d'elements conjugats.

Sabem que en un grup abelià cada element forma una classe per si mateix, ja que per a qualsevol a, b , succeeix que $b a b^{-1} = a$. Tanmateix, l'element identitat de qualsevol grup forma classe per si mateix.

En el cas de S_n pot comprovar-se que totes les permutacions que pertanyen a una mateixa classe presenten la mateixa estructura de cicles.

Descomponem una permutació b en cicles, de manera que en la descomposició trobem v_1 cicles d'1, v_2 cicles de 2... v_n cicles de n . L'estructura seria:

$$(v) \equiv (1^{v_1} 2^{v_2} \dots n^{v_n})$$

Si anomenem C_i els cicles de la permutació b , aleshores escrivim que³² $b = C_1 C_2 \dots C_{b'}$, on $b' = v_1 + v_2 + \dots + v_n$.

Sabem que una permutació de S_n opera amb n símbols. Si escrivim la permutació com a producte de cicles independents (sense elements comuns), hi haurà v_1 cicles d'1 element, v_2 cicles de 2 elements, etc., de manera que:

$$v_1 + 2v_2 + \dots + n v_n = n. \quad v_i \in \mathbb{Z}^+$$

Les distintes solucions senceres d'aquesta equació es corresponen amb **les distintes particions del número n que etiqueten, doncs, les distintes classes**. En efecte, si escrivim:

$$\begin{aligned} v_1 + v_2 + \dots + v_n &= \lambda_1 \\ v_2 + \dots + v_n &= \lambda_2 \\ &\dots \\ v_n &= \lambda_n \end{aligned}$$

tenim que $\lambda_1 + \lambda_2 + \dots + \lambda_n = n$; $\lambda_1 \geq \lambda_2 \geq \dots \geq \lambda_n \geq 0$. L'explicitació de la corresponent partició $[\lambda]$ de n , $[\lambda_1 \lambda_2 \dots \lambda_n]$, és una forma alternativa i equivalent d'expressar la classe $(v) \equiv (1^{v_1} 2^{v_2} \dots n^{v_n})$.

Vegem diversos exemples del que hem vist fins ara.

1. Elements conjugats $t b t^{-1} = a$:

³²Cal remarcar que els índexs $1, 2, \dots, b'$ **no** fan referència al nombre d'elements del cicle, tan sols es compten els cicles que hi surten: primer, segon, tercer... cicle de la permutació.

$$(12) (23) (21) = (123) (21) = (312) (21) = (31)$$

tenim que (23) és conjugat de (13)

Un altre exemple més complex:

$$(24135) (12) (345) (53142) = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 \\ 3 & 4 & 5 & 1 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 \\ 2 & 1 & 4 & 5 & 3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 \\ 4 & 5 & 1 & 2 & 3 \end{pmatrix} =$$

$$\begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 \\ 3 & 4 & 5 & 1 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 4 & 5 & 1 & 2 & 3 \\ 5 & 3 & 2 & 1 & 4 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 \\ 4 & 5 & 1 & 2 & 3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 \\ 3 & 4 & 5 & 1 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 \\ 5 & 3 & 2 & 1 & 4 \end{pmatrix} =$$

$$\begin{pmatrix} 5 & 3 & 2 & 1 & 4 \\ 2 & 5 & 4 & 3 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 \\ 5 & 3 & 2 & 1 & 4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 \\ 2 & 5 & 4 & 3 & 1 \end{pmatrix} = (125) (34)$$

2. Classes $[\lambda]$ d'un grup (S_3)

[3]. El neutre és classe per si mateix	$e: (1) (2) (3)$	1 element
[2 1]. Transposicions:	$(12); (23); (13)$	3 elements
[1 ³]. Cicles de tres:	$(123); (132)$	2 elements

total 3 classes

Les classes $[\lambda]$ de S_4 són:

[4].-	$e: (1) (2) (3) (4)$	1
[3 1].-	Cicles de 2: $(12); (13); (14); (23); (24); (34)$	6
[2 ²].-	$(12) (34); (13) (24); (14) (23)$	3
[2 1 ²].-	$(123); (132); (124); (142); (134); (143); (234); (243)$	8
[1 ⁴].-	$(1234); (1243); (1324); (1342); (1423); (1432)$	6

total : 5 classes.

Per calcular el nombre de permutacions d'una classe, considerem l'estructura de cicles:

$$v_1 = (\cdot) (\cdot) \dots (\cdot), \quad v_2 = (\cdot) (\cdot) \dots (\cdot), \dots$$

Amb n elements poden fer-se $n!$ ordenacions.

- Totes les ordenacions ($v_1!$) dels cicles d'ordre 1 són equivalents.

- Totes les ordenacions ($v_2!$) dels cicles d'ordre 2 són equivalents.

L'ordenació (12) és equivalent a (21). Si hi ha v_2 cicles d'ordre 2, hi haurà 2^{v_2} ordenacions equivalents. Per exemple:

$$\left\{ \begin{array}{l} (12)(34)(56) \quad (12)(43)(56) \quad (21)(34)(56) \quad (21)(43)(56) \\ (12)(34)(65) \quad (12)(43)(65) \quad (21)(34)(65) \quad (21)(43)(65) \end{array} \right\} 2 \times 2 \times 2 = 2^3$$

- Totes les ordenacions ($v_3!$) dels cicles d'ordre 3 són equivalents.

Cada cicle d'ordre 3 presenta rotacions cícliques equivalents .

$$(123) \sim (231) \sim (312) \quad 3 \text{ equivalents.}$$

Si hi ha n_3 cicles de 3, hi haurà $3 \times 3 \times 3 \dots = 3^{n_3}$ ordenacions equivalents. Així doncs, el nombre d'elements de cada classe serà:

$$\frac{n!}{1^{v_1} v_1! 2^{v_2} v_2! \dots n^{v_n} v_n!} = \frac{n!}{\prod_i i^{v_i} v_i!}$$

Per exemple S_4 :

$$(1^4) \quad \frac{4!}{4!} = 1$$

$$(2 \ 1^2) \quad \frac{4!}{2! 2! 1!} = 6$$

$$(3 \ 1) \quad \frac{4!}{1! 3! 1!} = 8$$

$$(4) \quad \frac{4!}{4! 1!} = 6$$

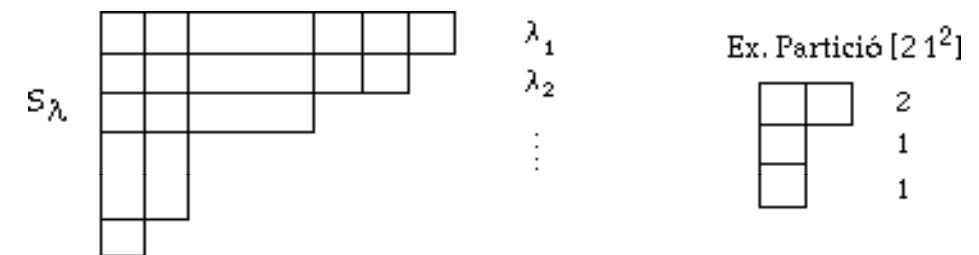
En resum:

Partició	Estructura de cicles	Cardinal classe	Exemple
[4]	(1 ⁴)	1	e
[1 ⁴]	(4 ¹)	6	(1432)
[2 ²]	(2 ²)	3	(14)(32)
[2 1 ²]	(1 ¹ 3 ¹)	8	(132)
[3 1]	(1 ² 2 ¹)	6	(12)

7.3. Diagrames de Young.

El número de classes conjugades de S_n és igual al número de particions de n , també és igual al nombre de representacions irreductibles del grup. Existeix una construcció diagramàtica (*tableaux* de Young) que permet determinar les dimensions de cada classe.

En correspondència amb cada partició $[\lambda] = [\lambda_1 \ \lambda_2 \dots \ \lambda_n]$ pot construir-se un gràfic regular S_λ consistent en λ_1 cel·les en la primera línia, λ_2 en la segona... fins a λ_n cel·les en l'última. Com és obvi (per la forma de realitzar la partició) el nombre de cel·les en cada línia ha d'ésser igual o menor a la immediatament superior:



Si ara escrivim els números 1,2...n en les cel·les, s'obté un diagrama $T^{[\lambda]}$ de Young estàndard. La regla fonamental per a la seva construcció és que els números es col·loquen de forma que s'incrementen en baixar en una columna i en avançar en una fila.

En l'exemple anterior tenim les següents possibilitats d'aplicacions regulars:

$$1 \ 2 \qquad \qquad \qquad 1 \ 3 \qquad \qquad \qquad 1 \ 4$$

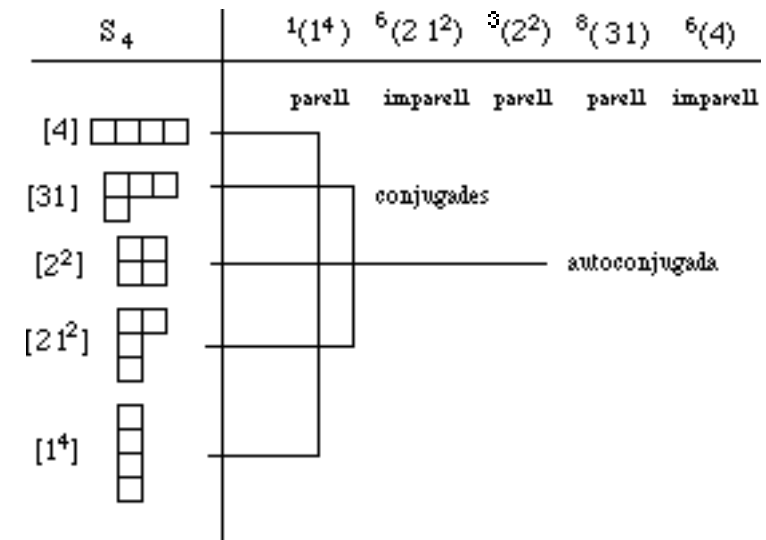
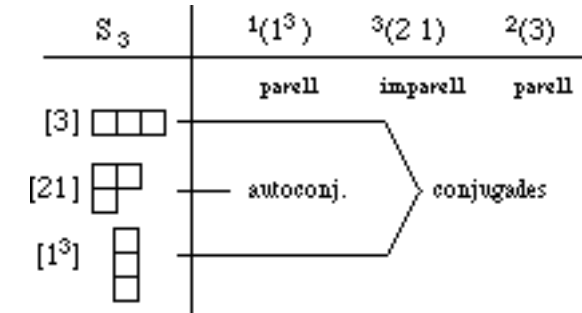
3	2	2
4	4	3

El **teorema de Young** diu que la dimensió n_λ de la representació irreductible (IR) denotada per la partició $[\lambda]$ ve donada pel número de diagrames de Young estàndard $T_1^{[\lambda]}, \dots, T_{n_\lambda}^{[\lambda]}$ que poden ser construïts sobre els *tableaux* S_λ .

Sabem que en grups finits, el nombre de classes coincideix amb el nombre de representacions irreductibles. Els diagrames de Young etiquetaran les esmentades representacions irreductibles. Com a exemple construïm els diagrames del grup S_4 .

IR	Diagrames de Young	Dimensió
[4]		1
[31]		3
[2²]		2
[2 1²]		3
[1⁴]		1

És important remarcar la connexió que existeix entre particions associades o conjugades. Dues particions que s'obtenen mitjançant intercanvi de files i columnes del diagrama de Young, per exemple [4] i [1⁴], [31] i [2 1²], són conjugades entre si, i tenen idèntica dimensió. La partició com [2²] és autoconjugada.



7.4. Taules de caràcters.

Per construir les taules de caràcters apliquem les regles que deriven del teorema d'ortogonalitat (vegeu l'apartat de representacions de grups i teoremes d'ortogonalitat).

Comencem per S_2 : hi ha dues classes \rightarrow hi haurà dues representacions irreductibles. El nombre d'elements g d'un grup ha d'ésser igual a la suma dels quadrats de les dimensions de les representacions irreductibles. Aleshores $2 = \alpha^2 + \beta^2 \rightarrow \alpha = \beta = 1$. Tenim dues representacions unidimensionals, la totalment simètrica $\square\square = [2]$ i la totalment antisimètrica $\square = [1^2]$. Les ortogonalitats verticals i horitzontals donen lloc a :

$$1 \cdot a + 1 \cdot b = 0; 1(1 \cdot a) + 1(1 \cdot b) = 0.$$

En conseqüència la taula que resulta és:

S_2	$1(1^2)$	$1(2)$
[2]	1	1
[1 ²]	1	-1

Considerem ara S_3 :

Des de $g = 6 = 1^2 + 1^2 + 2^2$, inferim que hi ha dues representacions irreductibles (irreps.) d'ordre 1, i una d'ordre 2.

Sempre hi ha la totalment simètrica (1 1 1).

Per ortogonalitat, l'antisimètrica ha de ser (1, -1, 1).

Com que el caràcter de la identitat coincideix amb la dimensió de la representació → la identitat de [2 1] és 2.

Considerem l'ortogonalitat de files i columnes:

$$1 \cdot 1 + 2x + 1(-1) = 0 \rightarrow x = 0 \quad \text{columna 1} \cdot \text{columna 2}$$

$$1 \cdot 1 + 2y + 1 \cdot 1 = 0 \rightarrow y = -1 \quad \text{columna 1} \cdot \text{columna 3}$$

Amb tot açò tenim:

S_3	$1(1^3)$	$3(2 1)$	$2(3)$
[3]	1	1	1
[21]	2	0	-1
[1 ³]	1	-1	1

Dels resultats precedents es pot inferir que:

1. Les representacions d'igual dimensió (conjugades) tenen idèntics caràcters en las permutacions parelles, i són de signe oposat en les imparelles.

2. Les representacions autoconjugades tenen caràcter nul en permutacions imparelles.

Considerem ara el cas més complex del grup S_4 .

S_4	$1(1^4)$	$6(2 1^2)$	$3(2^2)$	$8(3 1)$	$6(4)$
[4]	1	1	1	1	1
[31]	3	x	y	z	k
[2 ²]	2	0	a	b	0
[21 ²]	3	-x	y	z	-k
[1 ⁴]	1	-1	1	1	-1

$$g = 24 = 1^2 + 3^2 + 2^2 + 3^2 + 1^2$$

$$2 \cdot 1 + 3(a \cdot 1) + 8(b \cdot 1) = 0 \rightarrow 2 + 3a + 8b = 0 \rightarrow a, b < 3 \rightarrow a = 2, b = -1$$

$$1 \cdot 1 + 3y + 2a + 3y + (1 \cdot 1) = 0 \rightarrow 6(1 + y) = 0 \rightarrow y = -1$$

$$1 \cdot 1 + 3z + 2b + 3z + (1 \cdot 1) = 0 \rightarrow 6z = 0 \rightarrow z = 0$$

$$3 + 6x + 3y + 8z + 6k = 0 \rightarrow 6x + 6k = 0 \rightarrow x = -k$$

$$1 \cdot 1 + kx + kx + (-1)(-1) = 0 \rightarrow 2(1 + kx) = 0 \rightarrow |x| = |k| = 1$$

per exemple. $x=1, k=-1$

Per tant:

S_4	$1(1^4)$	$6(2 1^2)$	$3(2^2)$	$8(3 1)$	$6(4)$
	1	1	1	1	1
	3	1	-1	0	-1
	2	0	2	-1	0
	3	-1	-1	0	1
	1	-1	1	1	-1

↔
 Conjugades

↔
 Autoconjugada

El mètode que hem seguit per construir les taules de caràcters resulta cada volta més complex. Al final del tema donem unes regles per a la construcció de las taules basades en l'ús dels diagrames de Young. (Per a més detalls vegeu Coleman, A.J. "The Symmetric Group Made Easy", Advances in Quantum Chemistry, vol. 4, p.83).

7.5. Producte de representacions irreductibles de S_n .

A la secció 5.7 vam demostrar que per al cas de qualsevol grup finit amb caràcters reals, el producte tensorial de dues irreps. distintes donen lloc a una representació reductible, la descomposició de la qual conté la representació totalment simètrica si i tan sols si es multiplica tensorialment una representació per ella mateixa.

Aquest teorema general també s'aplica, òbviament, al cas del grup simètric. Però addicionalment aquest grup respecta un segon teorema que té, en particular, molta utilitat en mecànica quàntica de sistemes fermiònics:

La descomposició del producte tensorial de dues irreps. del grup simètric conté la irrep. totalment antisimètrica $[1^n]$ si i tan sols si ambdues són duals. Si aquest és el cas, la multiplicitat en què apareix $[1^n]$ és 1.

Per demostrar-ho recordem que:

- El caràcter de la representació reductible producte tensorial de les irreps. μ i ν és: $\chi^{\mu \otimes \nu}(P) = \chi^\mu(P) \chi^\nu(P)$
- El caràcter de l'irrep. $[1^n]$ és: $\chi^{[1^n]}(P) = (-1)^p$
- Les irreps. duals tenen els caràcters relacionats: $\chi^{\tilde{\mu}}(P) = (-1)^p \chi^\mu(P)$

Açò, juntament amb l'equació de la secció 5.3, demostra el teorema:

$$\begin{aligned}
 a_{[1^n]} &= \frac{1}{n!} \sum_P \chi^{\mu \otimes \nu}(P) \chi^{[1^n]}(P) \\
 &= \frac{1}{n!} \sum_P \chi^\mu(P) \chi^\nu(P) (-1)^p \\
 &= \frac{1}{n!} \sum_P \chi^\mu(P) \chi^{\tilde{\nu}}(P) = \delta_{\mu\tilde{\nu}}
 \end{aligned}$$

on la darrera igualtat deriva del teorema d'ortogonalitat de caràcters.

7.6. Funcions d'espín com a base de representacions del grup S_n .

Per a un electró hi ha dues funcions d'espín $\{\alpha, \beta\}$. Dos electrons poden estar amb espíns paral·lels ($\alpha\alpha$ (*up*) i $\beta\beta$ (*down*)), o antiparal·lels ($\alpha\beta$ i $\beta\alpha$). No hi ha més possibilitats. En total hi ha quatre funcions $\{\alpha\alpha, \alpha\beta, \beta\alpha, \beta\beta\}$ que generen un espai tetradimensional. Espai construït com la segona potència tensorial de l'espai d'espín monoelèctrònic generat per $\{\alpha, \beta\}$.

Podem utilitzar aquest espai com base d'una representació del grup simètric de permutacions de dues partícules S_2 . Els operadors de projecció sobre la representació simètrica $[2]$ i antisimètrica $[1^2]$ d'aquest grup ens permeten trobar les funcions adaptades permutacionalment. Obtenim 3 funcions simètriques (triplet) i una antisimètrica (singlet):

$$[2] \rightarrow \{\alpha\alpha, (\alpha\beta + \beta\alpha), \beta\beta\} \quad S = 1$$

$$[1^2] \rightarrow \{\alpha\beta - \beta\alpha\} \quad S = 0$$

on S representa el moment total d'espín.

Per 3 electrons la base és $\{\alpha\alpha\alpha, \alpha\alpha\beta, \alpha\beta\alpha, \beta\alpha\alpha, \alpha\beta\beta, \beta\alpha\beta, \beta\beta\alpha, \beta\beta\beta\}$. Els operadors de projecció ens permeten adaptar-la a S_3 :

$$[3] \rightarrow \{\alpha\alpha\alpha, (\alpha\alpha\beta + \alpha\beta\alpha + \beta\alpha\alpha), (\alpha\beta\beta + \beta\alpha\beta + \beta\beta\alpha), \beta\beta\beta\} \quad S = 3/2$$

$$[21] \rightarrow \{(2\alpha\alpha\beta - \alpha\beta\alpha - \beta\alpha\alpha), (2\alpha\beta\beta - \beta\alpha\beta - \beta\beta\alpha)\} \quad S = 1/2$$

$$\rightarrow \{(\alpha\beta\alpha - \beta\alpha\alpha), (\beta\alpha\beta - \beta\beta\alpha)\} \quad S = 1/2$$

obtenim un quadruplet i dos doblets. Noteu que:

a) Les irreps. representades per *tableaux* de Young de més de dos files no han aparegut.

b) El nombre de multiplets ha resultat igual a la dimensió de la irrep.

e.g. (3 electrons) simetria [3] hi ha 1 quadruplet (S=3/2).

simetria [21] hi ha 2 doblets (S=1/2).

e.g. (4 electrons) simetria [4] hi ha 1 quintuplet (S=2).

simetria [31] hi ha 3 triplets (S=1).

simetria [2²] hi ha 2 singlets (S=0).

Aquests són dos resultats generals.

Per inducció també podem demostrar que el conjunt de funcions d'espín $\{|SMk\rangle, k=1,2,\dots,f\}$ són base de la irrep. [a,b] del grup de permutacions de N electrons, on: f és el nombre de multiplets d'espín total S, $a - b = 2S$, $a + b = N$ (nombre d'electrons).

Per exemple són bases de [21] :

$$\{(2\alpha\alpha\beta - \alpha\beta\alpha - \beta\alpha\alpha), (\alpha\beta\alpha - \beta\alpha\alpha)\} = \{|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1\rangle, |\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 2\rangle\} \text{ base}_1$$

$$\{(2\alpha\beta\beta - \beta\alpha\beta - \beta\beta\alpha), (\beta\alpha\beta - \beta\beta\alpha)\} = \{|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, 1\rangle, |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, 2\rangle\} \text{ base}_2$$

Com que resulta que $\{\Theta_{SMk}(\sigma) \equiv |SMk\rangle, k=1,2,\dots,f\}$ és una base completa a l'espai de funcions d'espín, qualsevol funció $\Phi_{SM}(r, \sigma)$ pròpia de S^2 i S_z , podrà expressar-se en funció d'aquesta base amb coeficients que depenen de la posició (r):

$$\Phi_{SM}(r, \sigma) = \sum_k^f \chi_{SM}(r) \cdot \Theta_{SMk}(\sigma)$$

Aquesta conclusió té una conseqüència pràctica interessant: com el principi de Pauli diu que $\Phi_{SM}(r, \sigma)$ ha d'ésser antisimètrica, aleshores les funcions $\Theta_{SMk}(\sigma)$ i $\chi_{SMk}(r)$ han d'ésser duals.

¿Què vol dir açò? Considerem el cas de dos electrons i fixem-nos en la part orbital. Imaginem que tenim una base orbital de funcions $\{\phi_i(r), i=1,2,\dots,M\}$.

Els electrons poden ocupar el mateix orbital, $\Psi = \phi_i(1)\phi_i(2)$, o estar en orbitals diferents, $\Psi = \phi_i(1)\phi_j(2)$.

La funció Ψ , per al cas de dos electrons a un mateix orbital, és simètrica respecte de l'intercanvi d'electrons. La funció d'espín associada ha de ser la dual. En aquest cas, l'antisimètrica, que per a dos electrons és la funció singlet (S=0). Aquest resultat està d'acord amb el fet que dos electrons no poden tenir els quatre números quàntics iguals, de la qual cosa inferim que els electrons han d'estar antiparalels (i.e., S=0). La funció d'ona completa serà:

$$\Psi_{00}(1, 2) = [\phi_i(1)\phi_i(2)] \cdot [(\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2))]$$

Considerem ara el cas d'electrons en orbitals diferents. Aquesta funció orbital no té simetria permutacional. Amb l'ajuda dels operadors de projecció $P^{[\pm]} = (e) \pm (12)$, obtenim les combinacions simètrica i antisimètrica. El principi de dualitat ens permet escriure les funcions d'ona completes:

a) singulet:

$$\Psi_{00}(1, 2) = [\phi_i(1)\phi_j(2) + \phi_j(1)\phi_i(2)] \cdot [(\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2))]$$

b) triplet:

$$\Psi_{1M}(1, 2) = [\phi_i(1)\phi_j(2) - \phi_j(1)\phi_i(2)] \cdot \begin{cases} \alpha(1)\alpha(2) & M = 1 \\ \alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2) & M = 0 \\ \beta(1)\beta(2) & M = -1 \end{cases}$$

Com a exemple complementari escrivim les components +1/2 dels doblets per a un sistema de 3 electrons. (Ometem els factors de normalització). L'obtenció dels següents resultats fent ús dels corresponents operadors de *shift* és un magnífic exercici (els elements de matriu que fan falta poden trobar-se en Hamermesh p. 224ss.).

Funcions d'espín:

$$\Theta_1 = | \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1 \rangle = 2\alpha\alpha\beta - \alpha\beta\alpha - \beta\alpha\alpha$$

$$\Theta_2 = | \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 2 \rangle = \alpha\beta\alpha - \beta\alpha\alpha$$

Funcions orbitals (ijk representa $\phi_i(1)\phi_j(2)\phi_k(3)$):

$$\chi_1 = ijk + jik - \frac{1}{2} ikj - \frac{1}{2} kji - \frac{1}{2} jki - \frac{1}{2} kij$$

$$\chi_2 = ikj - kji + jki - kij$$

$$\xi_2 = ijk - jik + \frac{1}{2} ikj + \frac{1}{2} kji - \frac{1}{2} jki - \frac{1}{2} kij$$

$$\xi_1 = ikj - kji - jki + kij$$

Funcions d'ona total ($\Psi = \sum \chi_k \Theta_k$):

$$\Psi_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}1}(1, 2, 3) = (\chi_1 \Theta_1 + \chi_2 \Theta_2)$$

$$\Psi_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}2}(1, 2, 3) = (\xi_1 \Theta_1 + \xi_2 \Theta_2)$$

7.7. Reducció de simetria.

Considerem les permutacions de tres objectes {(abc); (ab) (c) ; (a) (b) (c)}. Si fixem un objecte generarem les permutacions de dos únics objectes. Per exemple fixem c:

$$\begin{array}{ll} (a b c) & \neq \text{ en aquest cas, impossible} \\ (a b) (c) & \rightarrow (ab) \\ (a) (b) (c) & \rightarrow (a) (b) \end{array}$$

És a dir: $S_3 \rightarrow S_2$

$$(3) \neq$$

$$\begin{array}{ll} (2 1) & \rightarrow (2) \\ (1^3) & \rightarrow (1^2) \end{array}$$

operacions que es mantenen

En fixar un objecte, les permutacions de S_4 baixen a S_3 :

$$\begin{array}{ll} (abcd) & \neq \\ (abc) (d) & \rightarrow (abc) \\ (ab) (cd) & \neq \\ (ab) (c) (d) & \rightarrow (ab) (c) \\ (a) (b) (c) (d) & \rightarrow (a) (b) (c) \end{array}$$

Podem escriure que:

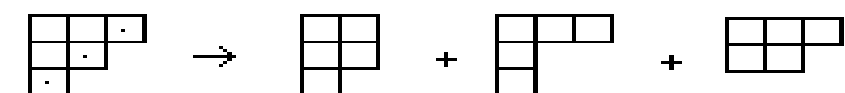
$$\begin{array}{ll} S_4 & S_3 \\ (4) & \neq \\ (3 1) & \rightarrow (3) \\ (2^2) & \neq \\ (2 1^2) & \rightarrow (2 1) \\ (1^4) & \rightarrow (1^3) \end{array}$$

Vegem com es descompon una representació irreductible en baixar en simetria. Considerem el cas de la irrep. $\Gamma=[2 1^2]$: per inspecció tenim que $[2 1^2]$ és reductible en S_3 , i, sense que calga aplicar les fórmules de descomposició, és fàcil veure que:

$$\Gamma = [2 1] \oplus [1^3]$$

Hi ha una forma ràpida de calcular la reducció de simetria amb l'ajut dels *tableaux* de Young. La regla que apliquem és que:

"En reduir simetria, eliminem un quadre, el més baix i més a la dreta":



L'exemple anteriorment resolt, $[2 1^2]$ de $S_4 \rightarrow S_3$:

$$\begin{array}{|c|c|} \hline \square & \square \\ \hline \square & \\ \hline \end{array} \rightarrow \begin{array}{|c|c|} \hline \square & \square \\ \hline \square & \\ \hline \end{array} + \begin{array}{|c|} \hline \square \\ \hline \square \\ \hline \end{array}$$

Podem anar baixant successivament de simetria, mitjançant l'aplicació reiterada de la regla:

$$\begin{array}{|c|c|} \hline \square & \square \\ \hline \square & \\ \hline \end{array} \rightarrow \begin{array}{|c|c|} \hline \square & \square \\ \hline \square & \\ \hline \end{array} \rightarrow \begin{array}{|c|} \hline \square \\ \hline \square \\ \hline \end{array} + \begin{array}{|c|} \hline \square \\ \hline \square \\ \hline \end{array}$$

$$[2\ 1^2] S_4 \rightarrow 2[1^2] + [2] \text{ en } S_2$$

$$S_4 \rightarrow S_3 \rightarrow S_2$$

7.8. Productes externs.

Per entendre el significat del producte extern de representacions considerem que tenim dos sistemes separats. El primer conté les partícules 1,2,3 i el segon les partícules 4,5,6. Si els sistemes són independents, classificarem els estats dels sistemes separadament, segons les irreps. de S_3 . Imaginem que tenim un nivell d'energia degenerat [2,1]. Suposem que els sistemes interaccionen. Cal classificar els estats del sistema global segons les irreps. de S_6 . El producte extern de les bases (bidimensionals) dona lloc a una nova base (tetradimensional). La base producte inclou sis coordenades i pertany, doncs, a S_6 , però no hi ha cap raó per ser base d'una irrep., sinó que en general l'espai que genera serà descomponible com a suma directa d'espais estables sota S_6 . Cal adonar-se que el que estem fent ací és un poc l'inrevés de l'apartat anterior. Per a detalls concrets sobre el producte extern vegeu Hamermesh p. 249 ss).

8. Potències de representacions irreductibles.

8.1. Segona potència. Parts simètrica i antisimètrica.

En l'apartat 5.6 vam abordar l'estudi del producte de representacions. Hi vam veure, en particular, que si el conjunt de funcions $\{f_i; i=1,2,\dots,l_\mu\}$ constitueix una base de la representació irreductible μ i el conjunt de funcions $\{g_j; j=1,2,\dots,l_\nu\}$ constitueix una base de la representació irreductible ν , el conjunt format pels productes d'aquestes funcions $\{f_i g_j; i=1,2,\dots,l_\mu, j=1,2,\dots,l_\nu\}$ són base d'una representació *a priori* reductible que pot ser descomposta com a suma de representacions irreductibles. ¿Però què passa si considerem el producte del conjunt de funcions $\{f_i; i=1,2,\dots,l_\mu\}$ per si mateix, és a dir, la seua segona potència?

Considerem-ne un exemple. Siga el parell de funcions (x,y) que són base de la representació irreductible E del grup C_{3v} . Els seus caràcters, juntament amb els de la seua segona potència, (que, d'acord amb el que vam veure en l'apartat 16, són simplement el quadrat dels caràcters de la representació E) vénen donats a continuació:

C_{3v}		E	$2C_3$	$3\sigma_v$
E		2	-1	0
$E \otimes E$		4	1	0

Podem descompondre aquesta última representació reductible –fent ús de la fórmula deduïda en l'apartat 5.3– com a suma d'irreductibles:

$$E \otimes E = A_1 \oplus A_2 \oplus E$$

Hem descompost l'espai tetradimensional (vegeu el caràcter de la identitat de la representació producte $E \otimes E$) com a suma de dos espais monodimensionals i un bidimensional estables i irreductibles.

Vegem ara què succeeix amb les funcions de base. Els productes ordenats, base de la representació $E \otimes E$ són els següents:

$$\{xx, xy, yx, yy\}$$

Si x i y són números o en general magnituds el producte de les quals és commutatiu, es té que $x y = y x$, per la qual cosa sols tres d'aquestes funcions són linealment independents i, per tant, el conjunt de funcions de la clau anterior expandeix un espai tridimensional.

Si en lloc de considerar el producte d'un espai per si mateix, jo hagués considerat el producte de dos espais distints de la mateixa simetria, (E_x, E_y) i (B_x, B_y) l'espai producte seria tetradimensional.

Com veiem existeix una diferència radical entre la multiplicació d'una base per si mateixa i la multiplicació de bases distintes de la mateixa simetria. Dita diferència apareix quan l'ordenació dels factors de la base producte no és significativa, és a dir, quan es presenta simetria permutacional.

Les operacions de permutació que afecten dos objectes (hi ha dos elements en els productes xx, xy, yx, yy) són la identitat i la transposició. El conjunt d'aquestes dues operacions $\{E, P_{12}\}$ juntament amb la llei "aplicació successiva de permutacions" té estructura de grup. Aquest grup és, a més, isomorf al grup de simetria puntual C_2 (format pel neutre i la inversió), cosa per la qual ambdós presentaran la mateixa taula de caràcters. L'esmentada taula és la següent:

S_2	$1(1^2)$	$1(2)$
$[2]$	1	1
$[1^2]$	1	-1

On simbolitzem la representació totalment simètrica com $[2]$ (a vegades s'usa $[+]$ per referir-se a aquesta representació) i la antisimètrica com a $[1^2]$ (a vegades usarem $[-]$ en el seu lloc).

Assumim de moment que $x y \neq y x$ (e.g. que segons la seua posició en el producte es referisquen a coordenades de mòbils distints: $x(1)y(2) \neq y(1)x(2)$). Descomponguem aquest espai en una part simètrica i en una altra antisimètrica amb ajuda dels operadors de projecció de S_2 :

$$P^\pm = \frac{1}{2}(E \pm P_{12})$$

El resultat a què arribem és el següent: l'espai simètric és expandit per les funcions $\{x^2, xy + yx, y^2\}$. L'espai antisimètric és expandit per la funció $\{xy - yx\}$.

Fem ara ús dels operadors de projecció del grup C_{3v} , P^{A_1} , P^{A_2} , P^E per subdividir cada un d'aquests subespais. El resultat on s'arriba és (comproveu-ho):

simètrica	$x^2 + y^2$	\rightarrow	A_1
	$x^2 - y^2$	\rightarrow	E
	$xy + yx$	\rightarrow	E
antisimètrica	$xy - yx$	\rightarrow	A_2

A manera de resum dels resultats obtinguts escriurem el següent:

$$E \otimes E = A_1 \oplus [A_2] \oplus E$$

on tots els subespais inclosos dins de $[]$ són antisimètrics respecte de la permutació de factors de la base producte. La resta de subespais (no inclosos entre claudàtors) són simètrics respecte de dit intercanvi.

En resum, hem vist un exemple on és possible descompondre la segona potència d'una representació irreductible en dos subespais estables sota la simetria permutacional (simètric i antisimètric). Cada un d'aquests subespais es descomponible, alhora, en subespais estables sota simetries espacials. És a dir, existeix una doble i **simultània** descomposició. A l'apèndix 3 de Herzberg (1966) hi ha taules dels productes de representacions irreductibles, en particular dels quadrats. Aquests es presenten separant la seua part simètrica i [antisimètrica].

En l'apartat següent (que es pot obviar en una primera lectura) es demostra que dita partició sempre és possible. A més s'aborda el problema de n-èsimes potències de representacions irreductibles.

8.2. Potències superiors de representacions irreductibles.

Segona potència

Siga $\{\phi_n^\mu\}$ una base de la representació irreductible μ del grup $(G,*)$ i siga $R \in G$. Anomenarem (ϕ_i^μ, ϕ_k^μ) al producte tensorial³³ dels vectors ϕ_i^μ, ϕ_k^μ .

Si (ϕ_i^μ, ϕ_k^μ) és un tensor, el resultat d'aplicar-li l'operador \mathbf{R}_{μ^2} serà:

$$\hat{\mathbf{R}}_{\mu^2}(\phi_i^\mu, \phi_k^\mu) = \sum_{jl} (\phi_j^\mu, \phi_l^\mu) \mathbf{D}_{ji}^\mu(R) \mathbf{D}_{lk}^\mu(R)$$

i al seu simètric

$$\hat{\mathbf{R}}_{\mu^2}(\phi_k^\mu, \phi_i^\mu) = \sum_{jl} (\phi_j^\mu, \phi_l^\mu) \mathbf{D}_{jk}^\mu(R) \mathbf{D}_{li}^\mu(R)$$

ja que \mathbf{R}_{μ^2} és lineal, la igualtat es manté per a la suma i la resta de les expressions:

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{R}}_{\mu^2}[(\phi_i^\mu, \phi_k^\mu) \pm (\phi_k^\mu, \phi_i^\mu)] &= \sum_{jl} (\phi_j^\mu, \phi_l^\mu) \{ \mathbf{D}_{ji}^\mu(R) \mathbf{D}_{lk}^\mu(R) \pm \mathbf{D}_{jk}^\mu(R) \mathbf{D}_{li}^\mu(R) \} \\ &= \sum_{jl} (\phi_l^\mu, \phi_j^\mu) \{ \mathbf{D}_{li}^\mu(R) \mathbf{D}_{jk}^\mu(R) \pm \mathbf{D}_{lk}^\mu(R) \mathbf{D}_{ji}^\mu(R) \} \end{aligned}$$

(ja que els índexs l, j són índexs muts).

Sumant les dues expressions i reordenant:

$$2\hat{\mathbf{R}}_{\mu^2}[(\phi_i^\mu, \phi_k^\mu) \pm (\phi_k^\mu, \phi_i^\mu)] = \sum_{jl} \{ (\phi_j^\mu, \phi_l^\mu) \pm (\phi_l^\mu, \phi_j^\mu) \} \{ \mathbf{D}_{ji}^\mu(R) \mathbf{D}_{lk}^\mu(R) \pm \mathbf{D}_{jk}^\mu(R) \mathbf{D}_{li}^\mu(R) \}$$

³³Si es tracta de funcions d'ona monoelèctriques, $(\phi_i^\mu, \phi_k^\mu) = \phi_i^\mu(1) \phi_k^\mu(2)$, el producte tensorial representarà el producte de les dues funcions aplicades sobre la partícula 1 i 2 respectivament. És clar que aquest producte en general no és commutatiu.

L'expressió ens demostra que el subespai generat pels tensors del tipus $(\phi_i^\mu, \phi_k^\mu) + (\phi_k^\mu, \phi_i^\mu)$ –simètrics a les permutacions de subíndexs– resulta invariant a les operacions del grup, així com aquell generat pels $(\phi_i^\mu, \phi_k^\mu) - (\phi_k^\mu, \phi_i^\mu)$ –antisimètrics. Cada un d'aquests subespais correspon a una representació irreductible de S_2 . Això vol dir que hi ha una base de $\mu^2 = \mu \times \mu$ (segona potència tensorial de la representació μ) els elements de la qual són també base de les representacions irreductibles de S_2 . La representació μ^2 quedarà partida en dues representacions adaptades a S_2 .

Recordant la taula de caràcters, a partir de l'expressió anterior, obtindrem els caràcters per a cada una de les representacions adaptades:

$$\chi_{\mu^2}(R) = \sum_{ik} \{ \mathbf{D}_{ii}^\mu(R) \mathbf{D}_{kk}^\mu(R) \pm \mathbf{D}_{ik}^\mu(R) \mathbf{D}_{ki}^\mu(R) \} = \frac{1}{2} [\chi_\mu^2(R) \pm \chi_\mu(R^2)]$$

d'on obtenim el següent resultat

$$\chi_{\mu^2}^{[2]}(R) = \frac{1}{2} [\chi_\mu^2(R) + \chi_\mu(R^2)]$$

$$\chi_{\mu^2}^{[1^2]}(R) = \frac{1}{2} [\chi_\mu^2(R) - \chi_\mu(R^2)]$$

Cas general

L'expressió general per a la potència n -èsima d'una representació irreductible μ adaptada a S_n serà :

$$\chi_{\mu^n}^{[\lambda]}(R) = \frac{f[\lambda]}{n!} \sum_{C \in S_n} \chi^{[\lambda]}(C) m_C \prod_{i=1}^n \chi^{\nu_i}(R^i)$$

on	n	és la potència.
	$[\lambda]$	representació irreductible de S_n .
	$l_{[\lambda]}$	dimensió de $[\lambda]$.
	C	classes de S_n .
	m_C	nombre d'elements de la classe C .
	$\chi^{[\lambda]}(C)$	traces de representació irreductible $[\lambda]$ de S_n .
	$\chi(R)$	traça de la representació μ del grup puntual.
	$\forall i$	nombre de cicles de i elements de C .

Exemple de l'aplicació d'aquesta fórmula en un cas particular:

$$\chi_{\mu^3}^{[21]}(R) = \frac{2}{6} \left\{ 2 \cdot 1 \chi^3(R) \chi^0(R^2) \chi^0(R^3) + 0 \cdot 3 \chi(R) \chi(R^2) \chi^0(R^3) + (-1) \cdot 2 \chi^0(R) \chi^0(R^2) \chi(R^3) \right\}$$

$$\chi_{\mu^3}^{[21]}(R) = \frac{1}{3} \left\{ 2 \chi^3(R) - 2 \chi(R^3) \right\}$$

La demostració d'aquesta fórmula general pot trobar-se en J. Planelles and C. Zicovich-Wilson, *Int. J. Quantum Chem.* 47 (1993) 319. L'aplicació d'aquesta fórmula pot arribar a ser enutjosa, per la qual cosa és útil disposar dels resultats de potències de grups tabulats (Taules molt completes de potències de grups poden trobar-se en L.L. Boyle, *Int. J. Quantum Chem.* 6 (1972) 725).

9. Grups de Lie.

9.1. Grup de la línia (C_∞). Grup SO(2). Generador infinitesimal.

Fins ara hem considerat grups amb un nombre finit d'operacions de simetria. Hi ha objectes però, com per exemple la molècula de CO, que presenten una col·lecció infinita d'operacions de simetria. Al grup de simetria d'aquesta molècula lineal se

l'anomena $C_{\infty v}$ ³⁴. Les operacions d'aquest grup són $\{E, C_z^\phi, \sigma_v^{\phi/2}, \dots\}$, on $\phi \in [0, 2\pi)$.

Com que ϕ pot assumir el valor de qualsevol número real de l'interval $[0, 2\pi)$, és immediat que a $C_{\infty v}$ hi ha infinites operacions de simetria. Ens trobem, doncs, enfront d'un grup infinit. Aquests grups presenten algunes particularitats que caldria breument comentar. En primer lloc subratllem l'estructura de grup que l'operació * "aplicació successiva d'operacions de simetria" dota la col·lecció d'elements de $C_{\infty v}$.

A més a més hi ha implícites unes certes relacions de veïnat entre els elements de $C_{\infty v}$. Més enllà de precisions matemàtiques, és indubtable que intuïm com veïnes dues rotacions $C(\phi_1)$, $C(\phi_2)$ sempre que ϕ_1, ϕ_2 siguin veïnes a $[0, 2\pi)$, és a dir, sempre que ϕ_2 pertanyi a un interval de radi infinitesimal centrat en ϕ_1 . Però cal també remarcar que mentre que 0 i $(2\pi - \epsilon)$ ³⁵ no són veïnes a $[0, 2\pi)$, "intuïm" que la rotació $C(\phi=0)$ és veïna de la rotació $C(\phi=2\pi - \epsilon)$. En altres paraules, a partir de relacions de veïnat a la recta real (topologia dels intervals de l'esmentada recta) i de certes identifications que assumim ($0 \neq 2\pi$, en aquest cas) construïm unes noves relacions de veïnat per als elements del nostre grup. És a dir, dotem el grup d'una determinada topologia³⁶.

Aquest és el motiu pel qual anomenem grups topològics a aquest tipus de grups. Sovint a la bibliografia hom pot trobar l'apel·latiu de grups continus per a referir-se a aquests grups de la línia, l'esfera, etc. I és que una volta establerta la topologia podem parlar de continuïtat de la llei *, entesa aquesta llei com una aplicació, $*$: $G * G \rightarrow G$, la qual assigna un element $c \in G$ a cada parell d'elements $a, b \in G$. És a dir: $*(a, b) = a * b = c \in G$. De la mateixa forma podem parlar de continuïtat de la inversió i , entenent per inversió l'aplicació i : $G \rightarrow G$, que li assigna l'invers a cada element del grup G : $i(a) = a^{-1} \in G$.

³⁴ A aquest grup se l'anomena també $O(2)$, encara que, com veurem més tard, $O(2)$ fa referència en realitat a un grup isomorf al grup de la línia $C_{\infty v}$.

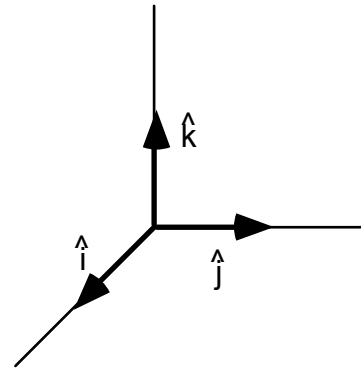
³⁵ ϵ és un infinitèsim.

³⁶ Deixem a banda de moment la formalització matemàtica de tots aquests conceptes.

Doncs bé, si un grup topològic presenta continuïtat en $*$ i en i se l'anomena grup continu o grup de Lie.

Una formalització matemàtica del que hem comentat escapa als objectius d'aquestes notes. Tan sols indicarem ací que els grups que ara estudiarem de la línia i l'esfera són grups de Lie. I sense més preàmbuls tornem al fil inicial de la qüestió que és l'estudi del grup $C_{\infty V} = \{E, C_Z^\phi, C_Z^{-\phi}, \sigma_V^\phi, \phi \in [0, \pi)\}$.

Per tal de realitzar un estudi d'aquest grup ara el representarem, (com hem fet habitualment al llarg dels temes anteriors), fent ús de les transformacions de vectors de l'espai euclidià tridimensional.



De seguida veiem que el vector k és estable sota $C_{\infty V}$, ja que,

$$C_Z^\phi \hat{k} = \sigma_V^\theta \hat{k} = \hat{k}$$

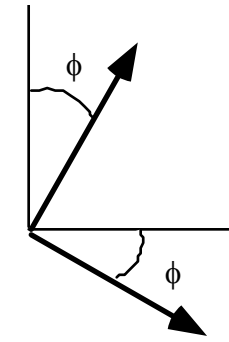
El vector k és, doncs, base d'una irrep. unidimensional de $C_{\infty V}$ (representació trivial, en la qual la matriu unidimensional (1) representa totes i cadascuna de les operacions del grup).

Podem ara representar el grup sobre la base bidimensional de vectors $\{i, j\}$. És immediat constatar l'isomorfisme:

$$E \rightarrow \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} C_Z^\phi \rightarrow \begin{pmatrix} \cos \phi & \sin \phi \\ -\sin \phi & \cos \phi \end{pmatrix} \sigma_V^\theta \rightarrow \begin{pmatrix} \cos 2\theta & -\sin 2\theta \\ -\sin 2\theta & -\cos 2\theta \end{pmatrix}$$

¿Com hem establert les correspondències? Les gràfiques següents ens ajudaran a veure-ho:

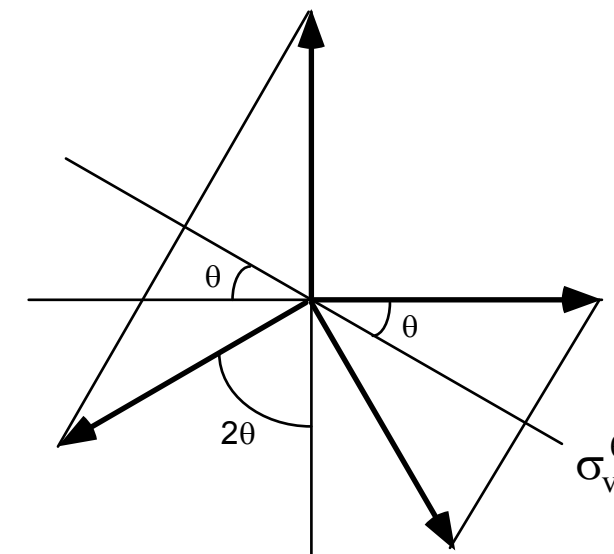
a) rotació:



tenim que:

$$\left. \begin{array}{l} M \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \phi \\ -\sin \phi \end{bmatrix} \\ M \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sin \phi \\ \cos \phi \end{bmatrix} \end{array} \right\} \Rightarrow M = \begin{pmatrix} \cos \phi & \sin \phi \\ -\sin \phi & \cos \phi \end{pmatrix}$$

b) reflexió:

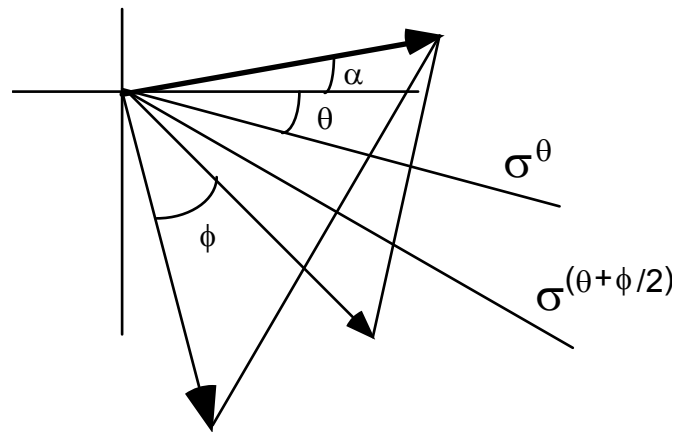


Tenim ara que:

$$\left. \begin{array}{l} M \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos 2\theta \\ -\sin 2\theta \end{bmatrix} \\ M \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\sin 2\theta \\ -\cos 2\theta \end{bmatrix} \end{array} \right\} \Rightarrow M = \begin{pmatrix} \cos 2\theta & -\sin 2\theta \\ -\sin 2\theta & -\cos 2\theta \end{pmatrix}$$

Pot ser interessant comprovar que la correspondència respecta la llei de multiplicar del grup, i ens trobem, doncs, enfront d'un isomorfisme entre grups.

Com a il·lustració efectuem el producte $C_Z^\phi \sigma_V^\theta = \sigma_V^{(\theta+\frac{\phi}{2})}$. Aquesta operació pot visualitzar-se fàcilment al següent gràfic:



La imatge d'açò mateix però en llenguatge de matrius és:

$$\begin{pmatrix} \cos \phi & \sin \phi \\ -\sin \phi & \cos \phi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos 2\theta & -\sin 2\theta \\ -\sin 2\theta & -\cos 2\theta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos(2\theta + \phi) & -\sin(2\theta + \phi) \\ -\sin(2\theta + \phi) & -\cos(2\theta + \phi) \end{pmatrix} \equiv \sigma_V^{(\theta+\frac{\phi}{2})}$$

Hem establert, doncs, un *isomorfisme* entre els elements del grup $C_{\infty V}$ i el grup $O(2)$ de matrius ortogonals 2×2 . Queda sols per demostrar que qualsevol matriu ortogonal 2×2 és de la forma de les escrites adés. Proposem al lector que efectue la demostració com un exercici, abans de consultar el peu de plana³⁷.

És interessant notar que podem fer una partició d' $O(2)$ entre la classe de matrius amb determinant +1 (a què pertanyen el neutre i les rotacions pròpies) i la classe de matrius amb

³⁷ Recordem que la matriu $\begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix}$ és ortogonal si les seves columnes (files) considerades com vectors són ortogonals. És a dir, si succeeix que la suma de productes $ab + cd = ac + bd = 0$. Si considerem vectors de norma unitat tenim, addicionalment, $a^2 + c^2 = b^2 + d^2 = a^2 + b^2 = c^2 + d^2 = 1$. A causa de les darreres equacions, els elements de la matriu α_i satisfan $-1 \leq \alpha_i \leq 1$, cosa que permet proposar el canvi de variable següent: $a = \cos \theta$. Hi ha (comproveu-ho) dues solucions no equivalents compatibles amb el conjunt anterior d'equacions.

Solució 1: $a = \cos \theta$, $b = \sin \theta$, $c = -\sin \theta$, $d = \cos \theta$.

Solució 2: $a = \cos \theta$, $b = -\sin \theta$, $c = -\sin \theta$, $d = -\cos \theta$. Amb açò queda demostrada la darrera afirmació i confirmat l'establiment de l'isomorfisme $C_{\infty V} \sim O(2)$.

determinant -1 (a què pertanyen els plànols de simetria). La primera de les classes,

$$\left\{ \begin{pmatrix} \cos \phi & \sin \phi \\ -\sin \phi & \cos \phi \end{pmatrix}, \phi \in [0, 2\pi) \right\},$$

conjuntament amb l'operació de multiplicació de matrius, presenta estructura de grup. A aquest subgrup d' $O(2)$ se l'anomena $SO(2)$ (*Special Orthogonal 2-dimensional group*) i és òbviament isomorf a $C_\infty = \{E, C_Z^\phi, \phi \in [0, 2\pi)\}$.

La segona de les classes no conté l'element neutre, per això no presenta estructura de grup³⁸.

El grup $SO(2)$ (C_∞) és el més simple dels grups de Lie. Presenta unes interessants propietats topològiques com per exemple la infinita multiconnexió. Remetem el lector interessat en aspectes matemàtics al Joshi p. 177ss i referències allí citades. No és objecte de les notes presents aprofundir aquests aspectes matemàtics.

Ara abordarem l'estudi de $C_\infty \equiv SO(2)$ a partir de la determinació del seu generador infinitesimal³⁹. Considerem oportú, per raons didàctiques, abordar l'estudi d'aquest grup després d'efectuar la seva representació sobre les transformacions d'espais de funcions. Representació que assolirem des de dos punts de partida diferents: (a) representant C_∞ (b) representant $SO(2)$. L'espai de funcions que considerem és el de funcions $f(x, y, z)$. Per motiu de simplicitat, assumirem un canvi de variables a coordenades esfèriques $f(r, \theta, \phi)$ per a la realització de la primera representació.

Recordem l'equació bàsica que utilitzem per definir l'acció de les operacions de simetria sobre funcions:

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

³⁸ Cal remarcar que la relació d'equivalència ací implícita és "tenir el mateix determinant que" (no es tracta de la relació de conjugació, la qual fa que el neutre forme classe per ell mateix).

³⁹ $SO(2)$ és un cas particularment simple on hi ha prou amb un sol generador infinitesimal per a determinar el grup. En general calen diversos generadors per a determinar un grup de Lie (un per cada paràmetre continu del grup).

Considerem la representació de C_∞ sobre transformacions de les funcions $f(r, \theta, \phi)$. L'equació anterior es tradueix en:

$$\mathbf{O}_\phi f(\mathbf{r}) = \mathbf{O}_\phi f(r, \theta, \phi) = f(C_\phi^{-1} \mathbf{r}) = f(r, \theta, (\phi - \phi))$$

Considerem ara una rotació infinitesimal $d\phi$. Desenvolupant per sèrie de Taylor fins a primer ordre tenim:

$$\mathbf{O}_{d\phi} f(r, \theta, \phi) = f(r, \theta, (\phi - d\phi)) = f(r, \theta, \phi) - \left(\frac{\partial f}{\partial \phi} \right) d\phi$$

Aleshores podem escriure que:

$$\mathbf{O}_{d\phi} f = \left(1 - d\phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right) f$$

Açò ho podem reescriure, amb l'ajut de la fórmula de la component z del moment angular, $\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}$, com:

$$\boxed{\mathbf{O}_{d\phi} = \left(1 - i \frac{d\phi}{\hbar} \hat{L}_z \right)}$$

Ara trobarem una expressió per a una rotació finita en termes de la component z del moment angular. Per a això tindrem en compte que l'aplicació successiva de dues rotacions equival a una única rotació d'angle igual a la suma d'angles, $C_z^{\phi_1} C_z^{\phi_2} = C_z^{\phi_1 + \phi_2}$ i que, formalment, podem escriure l'infinitèsim $d\phi$ com $d\phi = \phi/N$ on ϕ és un número finit i N un infinit ($N \rightarrow \infty$). Tenim en primer lloc,

$$\mathbf{O}_z^\phi = \left(\mathbf{O}_z^{\frac{\phi}{N}} \right)^N = \left(\mathbf{O}_z^{d\phi} \right)^N$$

Si substituïm l'expressió de la rotació infinitesimal en termes de moment angular, tenim,

$$\mathbf{O}_z^\phi = \left(\mathbf{O}_z^{d\phi} \right)^N = \left(1 - i \frac{d\phi}{\hbar} \hat{L}_z \right)^N = \left(1 - \frac{\phi}{N} \frac{i}{\hbar} \hat{L}_z \right)^N$$

Recordant la definició del número e, $e = \lim_{N \rightarrow \infty} \left(1 + \frac{1}{N} \right)^N$, escrivim⁴⁰:

$$\mathbf{O}_z^\phi = \left(1 - \frac{\phi}{N} \frac{i}{\hbar} \hat{L}_z \right)^N = \left[\left(1 + \frac{1}{\left(\frac{-N}{i \phi \hat{L}_z} \right)} \right)^{\frac{-N \hbar}{i \phi \hat{L}_z}} \right]^{\frac{-i \phi \hat{L}_z}{\hbar}} = e^{-i \frac{\phi}{\hbar} \hat{L}_z}$$

d'on trobem: $\boxed{\mathbf{O}_z^\phi = e^{-i \frac{\phi}{\hbar} \hat{L}_z}}$.

Representarem ara $SO(2)$, grup de matrius (2x2) ortogonals de determinant +1, que consta d'elements M que satisfan l'equació $M \cdot M^\dagger = I$. Imaginem que M represente una rotació infinitesimal. Escriurem:

$$M_{d\phi} = \begin{pmatrix} \cos(d\phi) & \sin(d\phi) \\ -\sin(d\phi) & \cos(d\phi) \end{pmatrix} \approx \begin{pmatrix} 1 & d\phi \\ -d\phi & 1 \end{pmatrix}$$

$$M_{d\phi} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & d\phi \\ -d\phi & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x + dx \\ y + dy \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x + y d\phi \\ y - x d\phi \end{pmatrix}$$

és a dir: $\boxed{\begin{matrix} dx = y d\phi \\ dy = -x d\phi \end{matrix}}$.

Per tal de construir la representació de $SO(2)$ considerem ara les funcions $f(x, y)$ i el conjunt de les seves transformacions,

$$\mathbf{O}_z^{d\phi} f(x, y) = f(M_{-d\phi}(x, y)) = f(x + dx, y + dy) =$$

⁴⁰ Cal dir que l'expressió exponencial que havem "deduït" heurísticament no és altra cosa que una representació compacta de la N-èssima potència del binomi, la qual està ben definida (sabem que el límit ($N \rightarrow \infty$) existeix, ja que la fórmula $\mathbf{O}_R f(\vec{r}) = f(\mathbf{R}^{-1} \vec{r})$ ens garanteix l'existència).

$$\begin{aligned}
&= f(x, y) + \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy = \\
&= f(x, y) + d\phi \left[+y \left(\frac{\partial}{\partial x}\right)_y - x \left(\frac{\partial}{\partial y}\right)_x \right] f = \\
&= f(x, y) - d\phi \left[-y \left(\frac{\partial}{\partial x}\right)_y + x \left(\frac{\partial}{\partial y}\right)_x \right] f = \\
&= \left(1 - \frac{i}{\hbar} d\phi \hat{L}_z \right) f
\end{aligned}$$

És a dir,

$$\mathbf{O}_z^\phi = e^{-i \frac{\phi}{\hbar} \hat{L}_z}$$

que és el que havíem determinat just adés.

Determinarem ara les representacions irreductibles de $SO(2)$, per a la qual cosa començarem escrivint l'equació de valors propis de l'operador \hat{L}_z :

$$\hat{L}_z \Psi = \lambda \Psi \Rightarrow \lambda = m\hbar; \Psi = e^{im\phi}, m = 0 \pm 1 \pm 2 \pm \dots$$

Considerem ara l'acció de \mathbf{O}_z^ϕ sobre les funcions pròpies de \hat{L}_z :

$$\mathbf{O}_z^\phi \Psi = \mathbf{O}_z^\phi e^{im\phi} = e^{-i \frac{\phi}{\hbar} \hat{L}_z} e^{im\phi} = e^{-i \frac{\phi}{\hbar} m\hbar} e^{im\phi}$$

$$\rightarrow \mathbf{O}_z^\phi \Psi = e^{-im\phi} \Psi.$$

Veiem que les funcions pròpies de \hat{L}_z són estables sota C_∞ . En conseqüència són base d'irreps. unidimensionals de C_∞ . Els caràcters respectius són $e^{-im\phi}$. Hi trobem infinites irreps. unidimensionals etiquetades pel valor $m=0\pm 1\pm 2\pm \dots$. Per una altra banda tenim que C_∞ és abelià ($C_z^\phi C_z^\theta = C_z^\theta C_z^\phi = C_z^{\theta+\phi}$). Això vol dir

que, efectivament, totes les irreps. són unidimensionals. La taula de caràcters serà doncs:

C_∞		E	C_z^ϕ
$m = 0$	Σ	1	1
$m = \pm 1$	Π_+	1	$e^{i\phi}$
	Π_-	1	$e^{-i\phi}$
$m = \pm 2$	Δ_+	1	$e^{2i\phi}$
	Δ_-	1	$e^{-2i\phi}$
...

9.2. Grup de simetria $C_{\infty v}$.

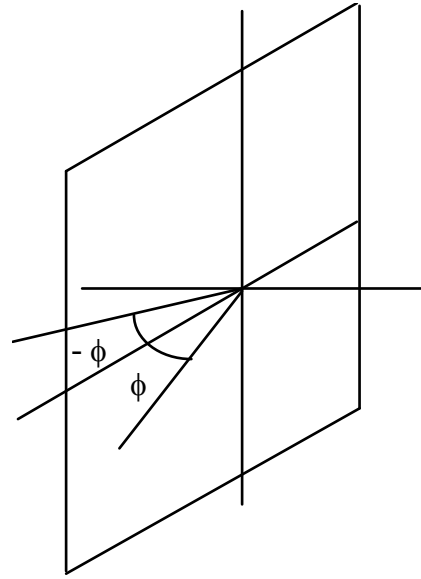
El grup $C_{\infty v}$ pot considerar-se com el producte del plànol de simetria σ_v pel grup C_∞ , $C_{\infty v} = \sigma_v \otimes C_\infty$. La pregunta que se suscita és com realitzem el "producte" de taules de caràcters. Abans de contestar aquesta pregunta acudim a un cas semblant però més senzill: el producte $C_{nv} = \sigma_v \otimes C_n$. Considerem en particular el producte $C_{3v} = \sigma_v \otimes C_3$.

La taula de caràcters de C_3 és, amb $\varepsilon = \exp(2\pi i/3)$, la següent:

C_3		E	C_3^+	C_3^-	
A		1	1	1	z, R_z
E	$\left\{ \begin{array}{l} + \\ - \end{array} \right.$	1	ε	ε^*	$e^{i\phi}$
		1	ε^*	ε	$e^{-i\phi}$

Les operacions de C_{3v} , agrupades en classes, són $\{E, 2C_3, 3\sigma_v\}$. Per a construir la taula de caràcters de C_{3v} començarem utilitzant com a base de representació les funcions que són estables sota C_3 (cosa que no vol dir que ho seran també sota C_{3v}). La màxima atenció caldrà centrar-la en les noves operacions, és a dir, en els plànols de simetria σ_v . Com estem interessats a calcular els caràcters i sabem que tots els elements d'una mateixa classe tenen el mateix caràcter, triarem un qualsevol dels plànols (de fet triarem aquell plànol amb què ens siga més fàcil treballar). La figura

següent mostra el plànol triat, que és aquell que, actuant sobre la coordenada ϕ , la fa canviar de signe, $\sigma_v \phi = -\phi$:



Comencem considerant l'acció de σ_v sobre la coordenada z . Tenim que $\sigma_v z = z$. Com que z és base de la irrep. unidimensional trivial de C_3 i també és estable sota σ_v , concloem que z és estable sota C_{3v} , constituint la base de la irrep. trivial d'aquest altre grup. En efecte, a causa que $\{E z = z; C_3 z = z; \sigma_v z = z\}$ els caràcters de les representacions del grup C_{3v} sobre z són la unitat en tots els casos.

L'acció del plànol de simetria inverteix el sentit de la rotació de R_z , és a dir la canvia de signe, $\sigma_v R_z = -R_z$. El caràcter de σ_v és, doncs, -1 . Aleshores concloem que R_z és base d'una irrep. monodimensional de C_{3v} , els caràcters de la qual són $\{1, 1, -1\}$. D'acord amb la notació de Mulliken aquesta irrep. és anomenada A_2 .

Considerem ara l'acció de σ_v sobre les funcions $e^{\pm i\phi}$:

$$\sigma_v e^{\pm i\phi} = e^{\mp i\phi}$$

Veiem que σ_v mescla les dues funcions. Açò implica la **no** estabilitat dels espais monodimensionals expandits respectivament per cadascuna d'aquestes funcions i la consegüent presència de irreps. bidimensionals en C_{3v} . Considerem l'acció de les operacions del grup C_{3v} (una operació de cada classe) sobre la base

bidimensional formada per aquestes dues funcions. Podem fàcilment construir la següent representació matricial:

$$E = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}; C_3^+ = \begin{pmatrix} \varepsilon & 0 \\ 0 & \varepsilon^* \end{pmatrix}; \sigma_v = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

Els caràcters són, respectivament, $\{2; 2\cos(2\pi/3); 0\}$. Com que l'ordre del grup C_{3v} és 6, i sabem que la suma de quadrats de les dimensions de les irreps. ha de ser igual a l'ordre del grup, concloem que hem exhaurit totes les representacions del grup, per la qual cosa el nou grup presenta la següent taula de caràcters:

C_{3v}		E	$2C_3$	$3\sigma_v$
A	$\left\{ \begin{array}{l} A_1 \\ A_2 \end{array} \right.$	1	1	1
		1	1	-1
$E\left\{ \begin{array}{l} + \\ - \end{array} \right.$	E	2	$2\cos 2\pi/3$	0

Veiem que la representació trivial de C_3 dóna lloc a dues representacions en C_{3v} que difereixen únicament en el signe del caràcter dels plànols de simetria, mentre que les dues representacions complex-conjugades donen lloc a una irrep. bidimensional real.

Els mateixos trets els trobem en altres induccions de C_{nv} a partir de C_n . Concloem, doncs, que la taula de caràcters de $C_{\infty v}$ serà:

$C_{\infty v}$	E	$2C_\phi$	$\infty\sigma_v$
Σ^+	1	1	1
Σ^-	1	1	-1
Π	2	$2\cos \phi$	0
Δ	2	$2\cos 2\phi$	0
...

De manera semblant podem trobar la taula de caràcters del grup de la molècula de CO_2 , $D_{\infty h}$. Aquest grup pot considerar-se com el següent producte: $D_{\infty h} = C_{\infty v} \otimes C_i$. La seva taula de caràcters resulta ser:

$D_{\infty h}$	E	$2C_{\infty}^{\phi}$	σ_v	i	$2S_{\infty}^{\phi}$	∞C_2	
Σ_g^+	1	1	1	1	1	1	$z^2, x^2 + y^2$
Σ_u^+	1	1	1	-1	-1	-1	z
Σ_g^-	1	1	-1	1	1	-1	R_z
Σ_u^-	1	1	-1	-1	-1	1	$z \cdot R_z$
Π_g	2	$2\cos\phi$	0	2	$-2\cos\phi$	0	(R_x, R_y) (xz, yz)
Π_u	2	$2\cos\phi$	0	-2	$2\cos\phi$	0	(x, y)
Δ_g	2	$2\cos 2\phi$	0	2	$2\cos 2\phi$	0	$(x^2 - y^2, xy)$
Δ_u	2	$2\cos 2\phi$	0	-2	$-2\cos 2\phi$	0	

Cal afegir per a finalitzar, que els teoremes d'ortogonalitat que hem demostrat per a grups finits (i tot el que se'n deriva), no poden aplicar-se "tal qual" a grups de Lie. Notem que el simple fet que aquests grups presenten un nombre infinit d'operacions ja impossibilita, d'entrada, la realització pràctica dels sumatoris que apareixen en aquelles fórmules. Hi ha diverses propostes de com abordar l'estudi d'aquests aspectes matemàtics en el cas de grups de Lie tot defugint un formalisme matemàtic complex (Alvariño⁴¹, Flurry⁴², Lie⁴³, Alvariño i Chamorro⁴⁴). Cal dir, però, que si volem treballar de manera "no heurística" cal acudir a conceptes genuïns dels grups topològics, distingir entre les operacions del grup i els paràmetres dels quals aquestes operacions depenen, introduir el concepte de pes o densitat d'operacions, etc. (Tel i Pérez-Romero⁴⁵). No és aquest un dels objectius que volem cobrir en aquest curs introductor, per això remetem el lector interessat a obres especialitzades com ara Hamermesh, Joshi, Chisholm, etc.

⁴¹ J.M. Alvariño, *J. Chem. Educat.* 55 (1978) 307.

⁴² R.L. Flurry Jr., *J. Chem. Educat.* 56 (1979) 638.

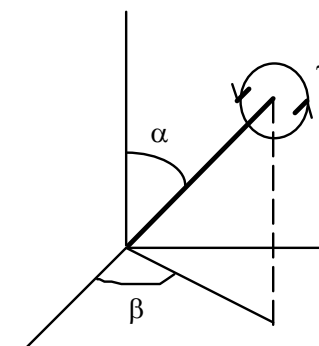
⁴³ G.C. Lie, *J. Chem. Educat.* 56 (1979) 636.

⁴⁴ J.M. Alvariño & A. Chamorro, *J. Chem. Educat.* 57 (1980) 785.

⁴⁵ L.M. Tel & E. Pérez-Romero, *J. Chem. Educat.* 65 (1988) 585.

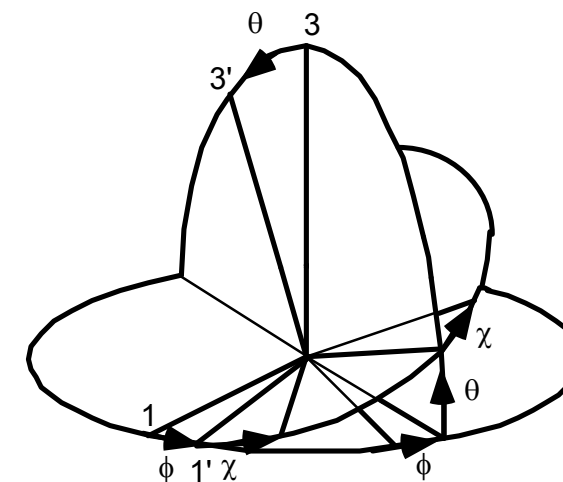
9.3. Grup K. Angles d'Euler. Rotacions infinitesimals. Generadors.

El grup de l'esfera és el grup de les rotacions d'angle γ , $\mathbf{O}_{\alpha, \beta}^{\gamma}$, al voltant de l'eix de rotació definit per (α, β) .



Un conjunt de tres paràmetres (α, β, γ) , defineixen tots i cadascun dels elements de K. Direm que K és un grup triparamètric.

Hi ha, però, infinites maneres de triar tres paràmetres que, conjuntament, defineixen una rotació. Les dues més comunament emprades són l'esmentada just adés i la determinada pels tres angles d'Euler (θ, ϕ, χ) :



El criteri usual de definició d'angles d'Euler és el següent

$$R(\theta, \phi, \chi) = R_{3'}(\chi) R_{1'}(\theta) R_3(\phi)$$

Per a efectes de càlcul és més convenient reexpressar $R(\theta, \phi, \chi)$ en termes de rotacions efectuades al voltant d'eixos fixos. Per a fer el pas a eixos fixos cal, prèviament, adonar-se que si $R_u(\chi)$,

$R_w(\chi)$ són dues rotacions d'angle χ al voltant d'eixos definits pels vectors polars \hat{u} , \hat{w} , tals que $R_{\hat{w}} = \hat{u}$, aleshores,

$$R_u(\chi) = R R_w(\chi) R^{-1}$$

és a dir, primer ens traslladem amb R^{-1} des d' \hat{u} fins \hat{w} , sobre \hat{w} realitzem una rotació d'angle χ i tornem a \hat{u} des de \hat{w} amb l'operació R^{46} .

Aleshores podem escriure:

$$R_{3'}(\chi) = R_{1'}(\theta) R_3(\chi) R_{1'}^{-1}(\theta) = R_{1'}(\theta) R_3(\chi) R_{1'}(-\theta)$$

$$R_{1'}(\theta) = R_3(\phi) R_1(\theta) R_3^{-1}(\phi) = R_3(\phi) R_1(\theta) R_3(-\phi)$$

Aleshores per substitució directa, i tenint en compte que $R(0)=1$,

$$R(\theta, \phi, \chi) = R_{3'}(\chi) R_{1'}(\theta) R_3(\phi) =$$

$$R_3(\phi) R_1(\theta) R_3(-\phi + \chi + \phi) R_1(-\theta) R_3(-\phi + \phi) R_1(\theta) R_3(-\phi + \phi)$$

$$\rightarrow \boxed{R(\theta, \phi, \chi) = R_3(\phi) R_1(\theta) R_3(\chi)}$$

amb una representació de R_i en l'espai euclidià tridimensional (x, y, z) :

$$R_1(\phi) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \phi & -\sin \phi \\ 0 & \sin \phi & \cos \phi \end{pmatrix}$$

$$R_2(\phi) = \begin{pmatrix} \cos \phi & 0 & \sin \phi \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \phi & 0 & \cos \phi \end{pmatrix}$$

⁴⁶El que l'equació anterior indica, per una altra banda, és que les dues rotacions $R_u(\chi)$, $R_w(\chi)$ són equivalents mitjançant una relació de conjugació. Açò immediatament implica la igualtat de caràcters de les seves representacions. En altres paraules, hem trobat que per al grup de rotacions en tres dimensions, K , els caràcters de les representacions seran funció de l'angle girat però **no** de l'eix al voltant del qual es realitza la rotació.

$$R_3(\phi) = \begin{pmatrix} \cos \phi & -\sin \phi & 0 \\ \sin \phi & \cos \phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Representem K sobre el grup de les transformacions dels vectors de l'espai euclidià tridimensional. Una operació $O_{\alpha, \beta}^\gamma$ provoca una rotació des de la base ortogonal $(\hat{i} \hat{j} \hat{k})$ fins una altra base ortogonal $(\hat{i}' \hat{j}' \hat{k}')$:

$$O_{\alpha, \beta}^\gamma \begin{pmatrix} \hat{i} \\ \hat{j} \\ \hat{k} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \hat{i}' \\ \hat{j}' \\ \hat{k}' \end{pmatrix} = \underbrace{\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix}}_M \begin{pmatrix} \hat{i} \\ \hat{j} \\ \hat{k} \end{pmatrix}$$

Estudiem la forma més general de la matriu M . Com que fem un canvi des de base ortogonal fins a base ortogonal, ha de succeir que (relacions d'ortonormalitat):

$$\langle i | i \rangle = \langle j | j \rangle = \langle k | k \rangle = \langle i' | i' \rangle = \langle j' | j' \rangle = \langle k' | k' \rangle = 1$$

$$\langle i | j \rangle = \langle i | k \rangle = \langle j | k \rangle = \langle i' | j' \rangle = \langle i' | k' \rangle = \langle j' | k' \rangle = 0$$

A més a més, una rotació no canvia l'orientació intrínseca d'eixos. És a dir, no canvia el caràcter "dextrogir" de la base $(\hat{i} \hat{j} \hat{k})$, reflectida pel determinant:

$$\det\{\hat{i} \hat{j} \hat{k}\} = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} = +1$$

En altres paraules: $\det\{\hat{i}' \hat{j}' \hat{k}'\} = \det M = +1$.

Des de les relacions d'ortonormalitat tenim que $M M^\dagger = I \rightarrow M^{-1} = M^\dagger$. A partir de $M M^\dagger = I$ tenim que $\det M \det M^\dagger = 1$. Però com que $\det M = \det M^\dagger$ concloem que $\det M = \pm 1$.

Únicament les matrius de determinant positiu representen rotacions pròpies. Rotacions impròpies, inversió, etc. presenten determinant -1.

Val la pena dir que mentre el grup $SO(3)$ de matrius $M(3 \times 3)$ tals que $\{M^{-1} = M^\dagger, \det M = +1\}$ és isomorf al grup K de rotacions sobre una esfera, el grup $O(3)$, que inclou també les rotacions impròpies, és isomorf a K_h . Notem que $O(3) = SO(3) \otimes C_i$.

Finalment el conjunt $\{M(3 \times 3)/M^{-1} = M^\dagger, \det M = -1\}$ **no** presenta estructura de grup per no incloure l'element neutre.

Angles d'Euler vs. rotacions al voltant d'un eix.

Considerem el grup $SO(3)$. Considerem el problema de trobar autovalors i autovectors d'una matriu arbitrària M de $SO(3)$. Escrivim $M \hat{u} = \lambda \hat{u} \Rightarrow |M - \lambda I| = 0$. Com M és unitària tenim que,

$$\langle \hat{u} | \hat{u} \rangle = \langle M \hat{u} | M \hat{u} \rangle = \langle \lambda \hat{u} | \lambda \hat{u} \rangle = |\lambda|^2 \langle \hat{u} | \hat{u} \rangle$$

de manera que $|\lambda| = 1$, on λ és qualsevol autovalor de qualsevol matriu de $SO(3)$. Com que l'equació d'autovalors condueix a una equació cúbica, hi haurà tres solucions per a λ , totes tres de mòdul unitat. És a dir: $\lambda = 1; e^{i\phi}; e^{-i\phi}$.

Triem l'autovector $u^{(1)}$ associat amb $\lambda=1$. Per ser $u^{(1)}$ vector propi de la matriu M amb valor propi 1, concloem que $u^{(1)}$ no es veu afectat per la rotació M . Consegüentment, aquesta rotació ha d'efectuar-se obligatòriament al voltant de l'eix que conté el vector $u^{(1)}$.

Tenim simultàniament que

$$\left. \begin{aligned} M \hat{u}^{(1)} &= \hat{u}^{(1)} \\ M^\dagger M \hat{u}^{(1)} &= \hat{u}^{(1)} = M^\dagger \hat{u}^{(1)} \end{aligned} \right\} \Rightarrow (M^\dagger - M) \hat{u}^{(1)} = 0$$

amb la qual cosa,

$$\Rightarrow \begin{cases} (a_{12} - a_{21}) \hat{u}_2^{(1)} + (a_{13} - a_{31}) \hat{u}_3^{(1)} = 0 \\ (a_{21} - a_{12}) \hat{u}_1^{(1)} + (a_{23} - a_{32}) \hat{u}_3^{(1)} = 0 \\ (a_{31} - a_{13}) \hat{u}_1^{(1)} + (a_{32} - a_{23}) \hat{u}_2^{(1)} = 0 \end{cases}$$

$$\hat{u}_1^{(1)} : \hat{u}_2^{(1)} : \hat{u}_3^{(1)} = (a_{23} - a_{32}) : (a_{31} - a_{13}) : (a_{12} - a_{21})$$

equació que determina la direcció de l'eix de rotació en termes dels elements de la matriu de transformació.

L'angle de rotació ϕ el derivem de la condició d'invariància de la traça de la matriu:

$$a_{11} + a_{22} + a_{33} = \text{suma d'autovalors} = 1 + e^{i\phi} + e^{-i\phi} = 1 + 2 \cos \phi$$

Per a més detalls remetem el lector a Hamermesh p.326 ss.

Rotacions infinitesimals. Generadors. Representació de K en una base de funcions.

Considerem una rotació infinitesimal $M = I+B$, on considerem que B és una matriu infinitesimal. Tenim:

$$M M^\dagger = I \Rightarrow I = (I+B)(I+B^\dagger) = I + B + B^\dagger + BB^\dagger$$

rebutjant l'infinitèsim d'ordre superior tenim que $B = -B^\dagger$, cosa que equival a dir que B ha de ser antisimètrica. Escrivim:

$$B = \begin{pmatrix} 0 & \zeta & -\eta \\ -\zeta & 0 & \xi \\ \eta & -\xi & 0 \end{pmatrix} \quad \text{on } \zeta, \eta, \xi \text{ són infinitèsims.}$$

La rotació infinitesimal és $M = I+B$. De l'apartat anterior veiem que M representa una rotació (infinitesimal) al voltant d'un eix que conté al vector infinitesimal $2(\xi, \eta, \zeta)$ i també, doncs, al també vector infinitesimal $\hat{u} = (\xi, \eta, \zeta)$.

Considerem l'acció de M sobre les coordenades:

$$(I+B) \hat{r} = \hat{r} + d\hat{r} \Rightarrow B \hat{r} = d\hat{r} \begin{cases} dx = \zeta y - \eta z \\ dy = -\zeta x + \xi z \\ dz = \eta x - \xi y \end{cases}$$

Considerem ara l'acció sobre funcions. La diferencial de $F(x,y,z)$ és:

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_{yz} dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_{xz} dy + \left(\frac{\partial F}{\partial z}\right)_{xy} dz =$$

$$= \left\{ \underbrace{\xi \left(z \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial z} \right)}_{-\frac{i}{\hbar} \hat{L}_x} + \underbrace{\eta \left(x \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial x} \right)}_{-\frac{i}{\hbar} \hat{L}_y} + \underbrace{\zeta \left(y \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial y} \right)}_{-\frac{i}{\hbar} \hat{L}_z} \right\} F$$

$$= -\frac{i}{\hbar} (\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z) \begin{pmatrix} \xi \\ \eta \\ \zeta \end{pmatrix} F = -\frac{i}{\hbar} d\phi (\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z) \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \\ u_3 \end{pmatrix} F = -\frac{i}{\hbar} d\phi \hat{L} \hat{u} F$$

$$\Rightarrow dF = -\frac{i}{\hbar} d\phi \hat{L} \hat{u} F \Rightarrow \mathcal{O}_{R_{\hat{u}} \phi} F = F + dF = \left(1 - \frac{i}{\hbar} d\phi \hat{L} \hat{u} \right) F$$

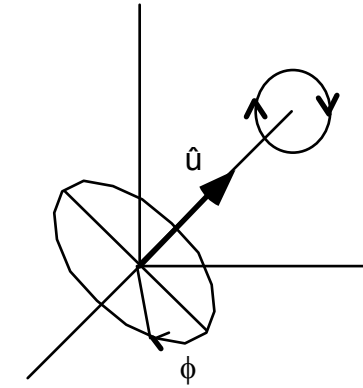
Per analogia amb el que es va fer amb $SO(2)$, concloem que:

$$\boxed{\mathcal{O}_{R_{\hat{u}} \phi} = \exp(-i\phi \hat{L} \hat{u} / \hbar)}$$

On hem representat $SO(3)$ o K en l'espai d'automorfismes de funcions de tres variables.

Els components del moment angular s'anomenen generadors de rotacions i constitueixen una àlgebra amb la regla de commutació cíclica $[L_x, L_y] = L_z$, etc. Deixem al lector interessat la referència de Hamermesh o Joshi per a un major aprofundiment matemàtic.

La fórmula anterior pot ser obtinguda d'una manera relativament senzilla com una generalització del resultat que obtinguérem amb el grup $SO(2)$.



La rotació al voltant de l'eix definit pel vector unitari \hat{u} ve donat per la component del moment angular en eixe eix $\hat{L} \hat{u}$:

$$\mathcal{O}_{R_{\hat{u}} \phi} = \exp(-i\phi \hat{L} \hat{u} / \hbar)$$

on

$$\hat{L} \hat{u} = -i \hbar \frac{\partial}{\partial \phi}$$

Notem que si elegim els eixos de manera que \hat{u} estiga ubicat sobre l'eix z (i remarquem ací l'arbitrarietat que suposa l'elecció dels eixos de coordenades) tenim que $\hat{L} \hat{u} \equiv \hat{L}_z$ i retrobem el que demostrarem per a $SO(2)$.

La component $\hat{L} \hat{u}$ de \hat{L} en la direcció del vector unitari \hat{u} és precisament la seva projecció sobre l'esmentat vector, $\hat{L} \hat{u} = \hat{L} \hat{u}$. En conseqüència redemostrem la fórmula abans demostrada:

$$\boxed{\mathcal{O}_{R_{\hat{u}} \phi} = \exp(-i\phi \hat{L} \hat{u} / \hbar)}$$

Els harmònics esfèrics Y_{lm} base de representació del grup K .

Les funcions pròpies de \hat{L}^2 , $\{Y_{lm}, l=0,1,2,\dots; m=-1,\dots,(l-1),l\}$, són bones candidates per a representar el grup $SO(3)$ perquè enfront dels operadors de moment angular es comporten de la següent manera⁴⁷:

⁴⁷ Aquestes equacions poden trobar-se en qualsevol llibre elemental de Mecànica Quàntica.

$$\begin{cases} \hat{L}_z Y_{lm} = m\hbar Y_{lm} \\ \hat{L}_x = \frac{1}{2}(\hat{L}_+ + \hat{L}_-) \Rightarrow \hat{L}_x Y_{lm} = \frac{1}{2}\hbar(Y_{l,m+1} + Y_{l,m-1}) \\ \hat{L}_y = -\frac{i}{2}(\hat{L}_+ - \hat{L}_-) \Rightarrow \hat{L}_y Y_{lm} = -\frac{i}{2}\hbar(Y_{l,m+1} - Y_{l,m-1}) \end{cases}$$

Concloem de seguida que el conjunt $\{Y_{lm}, m=-l, -(l-1), \dots, (l-1), l\}$ és base d'una irrep. de K.

Per al càlcul de caràcters tenim en compte que $R_u(\phi) = R R_w(\phi) R^{-1}$. És a dir, que el caràcter és independent de l'eix de rotació i sols depèn de l'angle rotat. Aleshores elegim l'eix z per al càlcul de caràcters. Des de l'equació de valors propis de L_z concloem que:

$$\mathbf{O}_{R_\phi^z} Y_{lm} = \exp(-i\phi \hat{L}_z / \hbar) Y_{lm} = e^{-im\phi} Y_{lm}$$

aleshores,

$$\mathbf{O}_{R_\phi^z} \begin{pmatrix} Y_{l,l} \\ Y_{l,(l-1)} \\ \dots \\ Y_{l,-l} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{-il\phi} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & e^{-i(l-1)\phi} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e^{il\phi} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} Y_{l,l} \\ Y_{l,(l-1)} \\ \dots \\ Y_{l,-l} \end{pmatrix}$$

amb la qual cosa el caràcter és, simplement:

$$\chi(\phi) = \sum_{m=-l}^{m=l} e^{im\phi}$$

Ara particularitzarem aquesta equació per a diversos valors del número quàntic l:

$$l=0 \quad \chi(\phi) = 1$$

$$l=1 \quad \chi(\phi) = 1 + e^{i\phi} + e^{-i\phi} = 1 + 2 \cos \phi$$

$$l=2 \quad \chi(\phi) = 1 + e^{i2\phi} + e^{i\phi} + e^{-i\phi} + e^{-i2\phi} = 1 + 2 \cos \phi + 2 \cos 2\phi$$

etc.

Amb tot açò la taula de caràcters queda:

K	E	∞C_∞^ϕ	bases
D ₀	1	1	s, escalar
D ₁	3	1 + 2 cos φ	(p _{x'} , p _{y'} , p _{z'}), (x, y, z)
D ₂	5	1 + 2 cos φ + 2 cos 2φ	(5 AOs d), (xy, yz, ...)
...

9.4. Producte directe. Sèries de Clebsch-Gordan.

Considerem el producte directe $D^{l_1} \otimes D^{l_2}$ de dues irreps. D^{l_1} i D^{l_2} . Sabem que el caràcter del producte directe és el producte dels caràcters de les dues representacions que es multipliquen. Aleshores:

$$\chi^{l_1 \otimes l_2}(\phi) = \sum_{m_1=-l_1}^{l_1} e^{im_1\phi} \sum_{m_2=-l_2}^{l_2} e^{im_2\phi} = \sum_{\substack{m_1=-l_1 \\ m_2=-l_2}}^{l_1, l_2} e^{i(m_1+m_2)\phi}$$

si fem un canvi en la variable sobre la qual se suma, $M = m_1 + m_2$, tenim que:

$$\chi^{l_1 \otimes l_2}(\phi) = \sum_{J=|l_1-l_2|}^{|l_1+l_2|} \sum_{M=-J}^J e^{iM\phi} = \sum_{J=|l_1-l_2|}^{|l_1+l_2|} \chi^J(\phi)$$

ja que el terme entre parèntesis és el caràcter en la representació J.

A partir d'aquest resultat podem establir una fórmula general denominada sèrie de Clebsch-Gordan,

$$D^{l_1} \otimes D^{l_2} = D^{l_1+l_2} \oplus D^{l_1+l_2-1} \oplus \dots \oplus D^{|l_1-l_2|}$$

Exemples:

$$\text{sp} \text{ ----> } D_0 \otimes D_1 = D_1$$

$$\text{pd} \text{ ----> } D_1 \otimes D_2 = D_3 \oplus D_2 \oplus D_1$$

$$\text{p}^2 \text{ ----> } D_1 \otimes D_1 = D_2 \oplus D_1 \oplus D_0$$

9.4.2. Part simètrica i antisimètrica de segones potències de K

A la subsecció 8.2 s'ha demostrat que:

$$\chi_{\mu^2}^{[\pm]}(\mathbb{R}) = \frac{1}{2} \left[\chi_{\mu}^2(\mathbb{R}) \pm \chi_{\mu}(\mathbb{R}^2) \right]$$

La particularització d'aquesta equació per al cas del producte $D^1 \otimes D^1$ del grup K resulta ser:

$$\begin{aligned} \chi_{D^1 \otimes D^1}^{[\pm]}(\mathbb{C}_{\phi}) &= \frac{1}{2} \left[\chi_{D^1}^2(\mathbb{C}_{\phi}) \pm \chi_{D^1}(\mathbb{C}_{2\phi}) \right] \\ &= \frac{1}{2} \left\{ \sum_{m_1=-1}^1 e^{im_1\phi} \sum_{m_2=-1}^1 e^{im_2\phi} \pm \sum_{m=-1}^1 e^{im2\phi} \right\} \end{aligned}$$

Amb les identitats següents (comproveu-les):

$$\sum_{m_1=-1}^1 \sum_{m_2=-1}^1 e^{i(m_1+m_2)\phi} = \sum_{J=0}^{2l} \sum_{M=-J}^J e^{iM\phi} = \sum_{J=0}^{2l} \chi^J(\phi)$$

$$\sum_{m=-1}^1 e^{im2\phi} = \sum_{J=0}^{2l} (-1)^J \sum_{M=-J}^J e^{iM\phi} = \sum_{J=0}^{2l} (-1)^J \chi^J(\phi)$$

tenim que:

$$\chi_{D^1 \otimes D^1}^{[\pm]}(\mathbb{C}_{\phi}) = \frac{1}{2} \sum_{J=0}^{2l} \left(\chi^J(\phi) \pm (-1)^J \chi^J(\phi) \right)$$

és a dir:

$$\begin{cases} D_{1 \otimes 1}^{[+]} = D^{2l} \oplus D^{2l-2} \oplus D^{2l-4} \oplus \dots \\ D_{1 \otimes 1}^{[-]} = D^{2l-1} \oplus D^{2l-3} \oplus D^{2l-5} \oplus \dots \end{cases}$$

o, el que és el mateix:

$$D^1 \otimes D^1 = D^{2l} \oplus [D^{2l-1}] \oplus D^{2l-2} \oplus [D^{2l-3}] \oplus D^{2l-4} \oplus \dots$$

9.5. El grup $K_n(O_3)$.

$O(3)$ és el producte directe de $SO(3) \otimes C_i$. La inclusió de la inversió, de la mateixa manera que succeïa amb $SO(2)$, dobla el nombre de representacions irreductibles. Així tenim: $D_0 \rightarrow D_{0g} \oplus D_{0u}$; $D_1 \rightarrow D_{1g} \oplus D_{1u}$, etc. És important fer notar que els harmònics esfèrics formen bases de $D_{0g}, D_{1u}, D_{2g}, D_{3u}$...

10. Funcions de moment angular fraccionari. Grups dobles.

Quan estudiàrem el grup de l'esfera vam demostrar que el conjunt d'harmònics esfèrics $\{Y_{lm}, m=-l, -(l-1), \dots, (l-1), l\}$ constitueixen base de la irrep D_l de l'esmentat grup. La funció Y_{lm} és un producte de dues funcions, $\Theta_{lm}(\theta)$ i $\Phi_m(\phi)$. En particular, $\Phi_m(\phi) = \exp(-im\phi)$. Una rotació d'angle 2π al voltant de l'eix z , deixa $\Phi_m(\phi)$ invariant si el número quàntic m és sencer, cosa que succeeix amb les funcions de moment angular orbital. Al contrari, si considerem la funció de moment angular d'espín electrònic, $l = 1/2$, $m = \pm 1/2$, observem que una rotació d'angle 2π no és la identitat si no que canvia la funció de signe. Podem imaginar una operació R de manera que R^2 siga precisament la identitat E . Tenim que la identitat és una rotació d'angle 4π , mentre que R representa una rotació d'angle 2π . Si considerem el producte de totes les operacions del grup de l'esfera per l'esmentada "nova" operació R , *doblem* el número d'operacions del grup. El nou grup format s'anomena *grup doble de l'esfera* i la seva taula de caràcters quedarà ampliada respecte de la taula de caràcters del grup de l'esfera, essent les funcions d'espín base de les representacions D_l amb l fraccionari.

K	E	∞C_{∞}^{ϕ}	$\infty C_{\infty}^{2\phi}$	R	$\infty RC_{\infty}^{\phi}$	$\infty RC_{\infty}^{2\phi}$
D ₀	1	1	1	1	1	1
D ₁	3	1 + 2 cos φ	1 + 2 cos 2φ	3	1 + 2 cos φ	1 + 2 cos 2φ
D ₂	5	1 + 2 cos φ + 2 cos 2φ	1 + 2 cos 2φ + 2 cos 4φ	5	1 + 2 cos φ + 2 cos 2φ	1 + 2 cos 2φ + 2 cos 4φ
D _{1/2}	2	2 cos φ / 2	...	-2	-2 cos φ / 2	...
D _{3/2}	4	2 cos φ / 2 + 2 cos 3φ / 2	...	-4	-2 cos φ / 2 - 2 cos 3φ / 2	...
D _{5/2}

Veiem que el concepte de grup doble s'origina del fet que certs sistemes no tornen al seu estat original després de realitzada una rotació d'angle 2π al voltant de qualsevol eix. Cal distingir, però, entre l'efecte d'una rotació d'angle 2π en un sistema de coordenades i l'efecte sobre una funció d'ona. El sistema de coordenades sí que retroba l'estat original després d'una rotació d'angle 2π al voltant de qualsevol eix que passe per l'origen. Tanmateix, una funció d'ona *espínorial* corresponent a una partícula de moment angular d'espín fraccionari, com ara l'electró, queda canviada de signe després d'efectuada una rotació d'angle 2π . Aleshores, torna a assolir el seu valor original després de repetir l'operació, és a dir, després de rotar un angle total de 4π radians. Contemplada com una operació sobre les funcions d'ona *espínorials*, l'operació R de rotació d'angle 2π al voltant d'un eix **no** és l'element identitat.

El mateix que hem fet amb el grup de l'esfera podem fer amb qualsevol altre grup puntual i aconseguir així el seu *grup doble* (cal no oblidar que els harmònics esfèrics poden usar-se com base de representació d'aquests grups, per la qual cosa el procediment a seguir seria formalment idèntic al seguit abans amb el grup de l'esfera).

Remarcarem ara l'*artificialitat* del concepte de grup doble G' del grup G . Cal dir, en primer lloc, que G **no** és un subgrup de G' . De fet els elements de G **no** constitueixen un grup perquè els seus elements **no** són tancats sota l'operació del grup.

Podem pensar que estem enfront d'un contrasentit. No és així. Per tal de fixar idees ens referirem a continuació al grup K o $SO(3)$ de l'esfera, encara que el raonament siga de caire general així com també ho són les conclusions a què s'arribarà. El raonament és simple: *en la mesura* que una rotació de 2π radians *no* equival a la

identitat si no a multiplicar per -1, dues rotacions consecutives de π radians equivalen a l'operació $R \notin SO(3)$ i no al neutre $E \in SO(3)$. Aleshores la col·lecció d'elements de $SO(3)$ **no** és tancada sota l'operació $*$, i concloem que l'esmentada col·lecció d'elements de $SO(3)$ conjuntament amb la llei $*$ **no** presenta estructura de grup. Per una altra banda, una rotació de 2π radians *equivale* a fer no res (la identitat), per la qual cosa la col·lecció d'elements de $SO(3)$ és tancada sota l'operació $*$ i presenta estructura de grup. No hi ha contrasentit.

¿On rau la clau de la qüestió? Rau en el fet que $C(\phi)$ de $SO(3)$ i l'element $C(\phi)$ de $SO(3)'$ **no** són la mateixa cosa. Les funcions de moment angular són funcions de variable complexa $F(\theta, i\phi)$. Parlar de les simetries de l'espai de coordenades és parlar de les transformacions unitàries de l'espai de vectors bidimensionals sobre el cos de números complexos. Aquestes transformacions vénen representades per matrius unitàries complexes de 2×2 .

Les matrius esmentades juntament amb la llei de multiplicar matrius constitueixen l'anomenat grup $SU(2)$ (*Special Unitary two-dimensional group*). Aquest, $SU(2)$, és el grup doble de $SO(3)$. O, si volem, $SU(2)$, és isomorf al grup doble de $SO(3)$.

¿Què és el que passa si $m \in \mathbb{Z}$? Passa (vegeu la taula de caràcters del grup doble de l'esfera) que els caràcters apareixen repetits dues voltes, i ens cal tan sols "mig grup doble" per a poder treballar. És a dir, podem acudir al grup simple.

Podríem oblidar el concepte de grup doble i considerar $SO(3)$ per a moments angulars orbitals i $SU(2)$ per a moments angulars fraccionaris. I de manera semblant amb altres grups. De fet, la introducció dels grups dobles ens permet, d'una manera un tant artificial si es vol, pensar en transformacions d'espais reals però treballar en transformacions complexes. Val la pena, doncs, mantenir aquest concepte de grup doble.

Vegem alguns exemples d'utilització dels grups dobles. Considerem el càlcul dels termes de la configuració p^2 de l'àtom carboni, dins d'un acoblament espín-òrbita dèbil (Russell-Saunders).

$$\begin{aligned} \text{part espacial:} & \quad D_1 \otimes D_1 = D_2 \oplus [D_1] \oplus D_0 \quad \rightarrow S, P, D \\ \text{part d'espín} & \quad D_{1/2} \otimes D_{1/2} = D_1 \oplus [D_0] \quad \rightarrow 3, 1 \end{aligned}$$

Com la funció d'ona ha de ser antisimètrica els termes espectroscòpics són 1D , 3P , 1S . El desdoblament per acoblament espín-orbita dèbil (Russell-Saunders):

$$\begin{aligned} D_2 \otimes D_0 &= D_2 & ^1D_2 \\ D_1 \otimes D_1 &= D_2 \oplus D_1 \oplus D_0 & ^3P_2, ^3P_1, ^3P_0 \\ D_0 \otimes D_0 &= D_0 & ^1S_0 \end{aligned}$$

Amb la qual cosa els valors possibles de J són: 0,0,1,2,2.

Considerem el càlcul dels termes de la configuració p^2 de l'àtom plom, dins d'un acoblament espín-òrbita fort (j-j):

1) acoblament LS de cada electró:

$$D_1 \otimes D_{1/2} = D_{3/2} \oplus D_{1/2}$$

2) acoblament j-j, $[(D_{3/2} \oplus D_{1/2}) \otimes (D_{3/2} \oplus D_{1/2})]_{AS}$:

$$[D_{3/2} \otimes D_{3/2}]_{AS} = D_2 \oplus D_0$$

$$D_{1/2} \otimes D_{3/2} = D_2 \oplus D_1$$

$$[D_{1/2} \otimes D_{1/2}]_{AS} = D_0$$

Per la qual cosa els valors possibles de J són: 0,0,1,2,2, resultat, per a J, idèntic al que s'obté amb l'acoblament LS, com calia que fos.

11. Reducció de simetria.

Un dels teoremes bàsics sobre operadors, que podem trobar pels primers capítols de qualsevol llibre que parli de teoria quàntica diu que *sempre que dos operadors commuten és possible trobar un conjunt de funcions pròpies comunes. Si les funcions d'aquest conjunt satisfan, a més a més, les condicions de contorn del sistema, les magnituds associades a aquests operadors són compatibles, és a dir, poden ser conegudes de manera exacta i simultània.*

Si un sistema de partícules és invariant sota un grup de simetria ha de succeir que també les equacions que descriuen el seu moviment ho siguen. En particular ho serà el seu hamiltonià. El teorema adés esmentat es tradueix en el fet que les funcions pròpies de l'hamiltonià (els estats estacionaris) formaran bases d'irreps. del grup en qüestió.

Moltes voltes acudim a la teoria de pertorbacions per a resoldre, de manera aproximada, equacions d'autovalors. I això ho fem quan és possible fer una partició de l'hamiltonià:

$$H = H^0 \text{ (no pertorbat)} + H' \text{ (pertorbació)}$$

de manera que $H' \ll H^0$ i, a més a més, les solucions de H^0 siguen conegudes.

Imaginem que hem resolt H^0 i que els estats trobats formen bases d'irreps. d'un determinat grup sota el qual H^0 és estable. La qüestió és què passa si H no és estable sota totes les operacions d'aquest grup i tan sols ho és sota un subgrup (o sota cap operació, és a dir que sols siga estable sota el subgrup trivial format tan sols pel neutre).

Considerem per exemple que H^0 siga estable sota C_{3v} i que H siga estable sols sota el subgrup C_s . Les respectives taules de caràcters són:

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

C_s	E	σ_v
A'	1	1
A''	1	-1

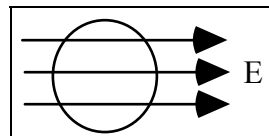
La pura inspecció de les taules anteriors ens permet afirmar que si una funció és base d' A_1 ho serà d' A' ; si una funció és base d' A_2 ho serà d' A'' . Si un parell de funcions són base d'E seran base d'una representació bidimensional Γ del subgrup amb caràcters (2, 0). Aquesta ha de ser reductible. De fet la seva descomposició en termes d'irreps. del subgrup és: $\Gamma = A' \oplus A''$.

Arribem doncs a la següent taula de correlació⁴⁸:

C_{3v}	C_s
A_1	A'
A_2	A''
E	$A' \oplus A''$

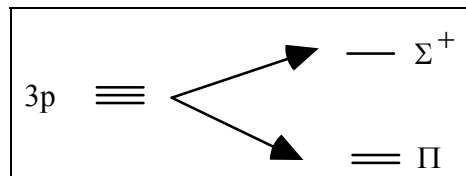
Des d'un punt de vista físic el que concloem és que l'existència de pertorbacions pot provocar el desdoblament (*splitting*) dels estats degenerats d'un sistema. Vegem alguns exemples de pertorbacions sobre un àtom lliure.

a) Efecte Stark (Aplicació d'un camp elèctric uniforme).



Passem de l'esfera a la línia i dins de la línia conservem les operacions $\{E, C_\infty^\phi, \infty \sigma_v\}$. És a dir passem a $C_{\infty v}$.

Considerem els tres orbitals p que formen base de la irrep. D_{1u} de K_h . La taula de caràcters ens diu que els tres orbitals p formen base de dues irreps. de $C_{\infty v}$: $\Sigma^+ \oplus \Pi$. L'efecte Stark produeix un desdoblament del tres estats p de l'hidrogen (el que no ens diu la teoria de grups es l'ordenació per energies):

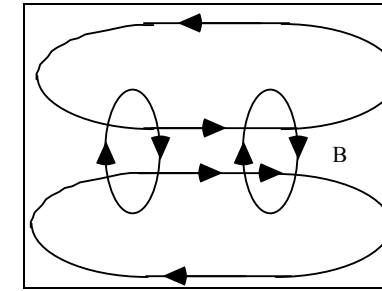


b) Efecte Zeeman (Aplicació d'un camp magnètic).

Passem de l'esfera a la línia i dins de la línia conservem les operacions $\{E, C_\infty^\phi\} = C_\infty$ (Notem que el camp B no és invariant sota el plànol σ_v). Com C_∞ és abelià, totes les seves irreps. són

⁴⁸Una col·lecció completa de taules de correlació de tots el subgrups de l'esfera pot trobar-se a l'apèndix 4 de "Molecular Spectra and Molecular Structure. III Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules" de G. Herzberg. Van Nostrand Reinhold Company NY 1966.

unidimensionals. L'efecte Zeeman provoca un desdoblament total d'estats.



c) Camp cristal·lí.

El camp elèctric de simetria octaèdrica o tetraèdrica suposa una reducció de simetria des de l'esfera al grup O_h o T_d . Els cinc orbitals d formen base de la representació D_{2g} de K_h però també (vegeu les taules de caràcters) de les representacions $(T_{2g} \oplus E_g)$ d' O_h o de les representacions $(T_2 \oplus E)$ de T_d , conseqüència de la qual cosa és l'anomenat desdoblament del camp cristal·lí.

12. Altres aplicacions de la teoria de representacions lineals de grups de simetria.

12.1 Termes electrònics.

Quan estudiarem el grup simètric vam demostrar que el conjunt de funcions d'espín d'un sistema de N electrons acoblats a un espín total S, $\{\Theta_{SMk}, k=1,2,\dots,f\}$, constitueixen una base de la representació irreductible [ab] del grup S_N , amb $(a+b) = N$; $(a-b) = 2S$. Cal dir que de vegades el número quàntic S s'utilitza com etiqueta d'irreps.

Açò vol dir que qualsevol funció N-electrònica amb espín total S i component M segons l'eix z, Ξ_{SM} , pot expandir-se com una combinació lineal d'aquesta base amb coeficients χ_k ,

$$\Xi_{SM} = \sum_k^f \chi_k \Theta_{SMk}$$

L'acció d'una permutació de les coordenades d'espín \hat{P}_σ sobre Ξ_{SM} resulta,

$$\hat{P}_\sigma \Xi_{SM} = \sum_k^f \chi_k \hat{P}_\sigma \Theta_{SMk} = \sum_{k,l}^f \chi_k D_{lk}^S(\hat{P}_\sigma) \Theta_{SMl}$$

on $D_{lk}^S(\hat{\mathbf{P}}_\sigma)$ és l'element (lk) de la S-irrep. de S_N corresponent a la permutació $\hat{\mathbf{P}}_\sigma$.

Podríem considerar una funció d'ona $\Psi_{SM}(r, \sigma)$ corresponent a un sistema de N electrons acoblats a un espín total S. Si fixem el valor de $r=r_0$, aleshores, $\Psi_{SM}^{r=r_0}(\sigma)$ és, en realitat, una funció d'espín que podrà expandir-se en termes de la base $\{\Theta_{SMk}\}$:

$$\Psi_{SM}^{r=r_0}(\sigma) = \sum_k^f \chi_k^{r_0} \Theta_{SMk}$$

Podríem fixar ara $r=r_1$, amb la qual cosa tindríem una nova funció d'espín:

$$\Psi_{SM}^{r=r_1}(\sigma) = \sum_k^f \chi_k^{r_1} \Theta_{SMk}$$

Si col·leccionem tots els possibles valors de la variable r obtenim la següent expansió de la funció d'ona:

$$\Psi_{SM}(r, \sigma) = \sum_k^f \chi_k(r) \Theta_{SMk}(\sigma)$$

Ara el principi de Pauli ens diu que la funció d'ona ha d'ésser antisimètrica. Aleshores si Θ_{SMk} pertany a la irrep. S, necessàriament $\chi_k(r)$ ha de pertànyer a la irrep. dual \tilde{S} , d'acord amb el teorema de la secció 7.5.

Aquests raonaments ens aprofiten en el càlcul dels termes associats a una configuració electrònica. Comencem considerant els termes de la configuració p^2 .

Hi ha tres funcions p (p_x, p_y, p_z) base de la representació D_1 del grup de l'esfera. Les funcions bielectròniques es construeixen com potència tensorial d'aquesta base. Tenim:

$$\{p_x(1) p_x(2); p_x(1) p_y(2); p_x(1) p_z(2); \dots p_z(1) p_z(2)\}$$

Podem adaptar aquestes funcions a S_2 (simètrica/antisimètrica):

$$\{D_1 \otimes D_1 \mid [2]\} = \{p_x(1) p_x(2); (p_x(1) p_y(2) + p_y(1) p_x(2))/\sqrt{2}; (p_x(1) p_z(2) + p_z(1) p_x(2))/\sqrt{2}; p_y(1) p_y(2); (p_y(1) p_z(2) + p_z(1) p_y(2))/\sqrt{2}; p_z(1) p_z(2)\}$$

$$\{D_1 \otimes D_1 \mid [1^2]\} = \{(p_x(1) p_y(2) - p_y(1) p_x(2))/\sqrt{2}; (p_x(1) p_z(2) - p_z(1) p_x(2))/\sqrt{2}; (p_y(1) p_z(2) - p_z(1) p_y(2))/\sqrt{2}\}$$

Hom pot comprovar que les funcions [2] formen base de la representació $(D_2 \oplus D_0)$ i que les funcions [1²] formen base de la representació D_1 . Cosa que està d'acord amb la descomposició:

$$D_1 \otimes D_1 = D_2 \oplus [D_1] \oplus D_0$$

Les dues funcions d'espín $\{\alpha, \beta\}$ formen base de la irrep. $D_{1/2}$ del grup doble de l'esfera. Les funcions d'espín de dos electrons podem construir-les com segona potència tensorial d'aquesta base i després adaptar-les a S_2 (vegeu la secció 7.6). Tenim que:

$$\{D_{1/2} \otimes D_{1/2} \mid [2]\} = \{\alpha(1)\alpha(2); (\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2))/\sqrt{2}; \beta(1)\beta(2)\}$$

$$\{D_{1/2} \otimes D_{1/2} \mid [1^2]\} = \{\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2))/\sqrt{2}\}$$

$$\text{Cosa que està d'acord amb: } D_{1/2} \otimes D_{1/2} = D_1 \oplus [D_0]$$

Com la funció ha d'ésser antisimètrica l'espai ha d'ésser dual de l'espín:

orbital		spin
$\{D_2 \oplus D_0 \mid [2]\}$	\Leftrightarrow	$\{D_0 \mid [1^2]\}$
$\{D_1 \mid [1^2]\}$	\Leftrightarrow	$\{D_1 \mid [2]\}$

En la part orbital la nomenclatura és,

D_0	D_1	D_2	D_3	...
\Downarrow	\Downarrow	\Downarrow	\Downarrow	\Downarrow
S	P	D	F	...

En la part d'espín la nomenclatura és la multiplicitat $(2S+1)$:

$$\begin{array}{cccccc}
D_0 & D_{1/2} & D_1 & D_{3/2} & \dots & D_S \\
\Downarrow & \Downarrow & \Downarrow & \Downarrow & & \Downarrow \\
1 & 2 & 3 & 4 & \dots & 2S+1
\end{array}$$

Amb tot açò, els termes ^{2S+1}X de la configuració p^2 són: $^3P, ^1D, ^1S$.

De manera semblant, calculem els termes de la configuració p . La part orbital és D_1 i la part d'espín és $D_{1/2}$. Hi ha un sol terme: 2P .

Les taules de Boyle (*Int. J. Quantum Chem.* VI (1972) 725) ens proporcionen les distintes potències de representacions del grup de l'esfera descompostes per simetria permutacional (aquestes taules podrien, en principi, obtenir-se per aplicació de la fórmula de Planelles & Zicovich (*Int. J. Quantum Chem.* 47, (1993) 319). Amb aquestes taules resulta obvi calcular els termes espectroscòpics.

Calculem, per exemple, la configuració p^3 . De les taules tenim que:

$$D_1^3 = \{D_1 \oplus D_3 | [3]\} \oplus \{D_0 | [1^3]\} \oplus \{D_1 \oplus D_2 | [21]\}$$

$$D_{1/2}^3 = \{D_{3/2} | [3]\} \oplus \{D_{1/2} | [21]\}$$

La dual de $[3]$ és $[1^3]$, i la dual de $[21]$ és ella mateixa. Amb açò els termes són: $^2P, ^2D, ^4S$.

Comptem el nombre d'estats que hi ha: $^2P (2 \times 3), ^2D(2 \times 5), ^4S(4 \times 1)$. Total: hi ha 20 estats.

U podria efectuar els productes:

$$D_1 \otimes D_1 \otimes D_1 = D_3 \oplus 2D_2 \oplus 3D_1 \oplus D_0$$

$$D_{1/2} \otimes D_{1/2} \otimes D_{1/2} = D_{3/2} \oplus 2D_{1/2}$$

i comparar en les dades de la taula de Boyle escrita mes amunt. ¿Falta $D_1 \oplus D_2$? ¿Falta $D_{1/2}$? NO. El que passa és que l'irrep. $[21]$ és bidimensional i, amb $\{D_1 | [21]\}$, representem, en realitat, un conjunt de 2 funcions $\{\chi_1(D_1^{(1)}); \chi_2(D_1^{(2)})\}$. De la mateixa manera amb $\{D_{1/2} | [21]\}$ representem, en realitat, també un conjunt de 2 funcions $\{\Theta_1(D_{1/2}^{(1)}); \Theta_2(D_{1/2}^{(2)})\}$. La funció d'ona corresponent a 2P s'escriu:

$$\Psi = \chi_1 \Theta_1 + \chi_2 \Theta_2$$

En efecte, sols aquesta funció Ψ , i no cadascuna de les seves parts, és antisimètrica respecte a la permutació d'electrons.

Si anomenem $\hat{p}, \hat{p}_\sigma, \hat{p}_r$ als operadors que permuten, respectivament, les coordenades d'un grup d'electrons, les coordenades d'espín d'un grup d'electrons i les coordenades orbitals d'un grup d'electrons, tenim que:

$$\hat{p} \Psi = \sum_i \hat{p}_r \chi_i \hat{p}_\sigma \Theta_i = \sum_{ijk} V_{ji}(\hat{p}_r) U_{ki}(\hat{p}_\sigma) \chi_j \Theta_k$$

amb V i U duals, és a dir: $V_{ij}(\hat{p}) = (-1)^P U_{ij}(\hat{p})$. Aleshores:

$$\hat{p} \Psi = \sum_{ijk} V_{ji}(\hat{p})(-1)^P V_{ik}^+(\hat{p}) \chi_j \Theta_k = (-1)^P \sum_{jk} \left(\sum_i V_{ji} V_{ik}^+ \right) \chi_j \Theta_k$$

Com V és unitària, $V V^+ = 1$,

$$\hat{p} \Psi = (-1)^P \sum_{jk} \delta_{ij} \chi_j \Theta_k = (-1)^P \sum_j \chi_j \Theta_j = (-1)^P \Psi$$

En resum: $\hat{p} \Psi = (-1)^P \Psi$, com volíem demostrar.

Finalment considerem la determinació dels termes corresponents a configuracions amb electrons no equivalents (pertanyents a capes o subcapes diferents). Per exemple la configuració sp^3d . La novetat a ser considerada ací és que el principi de Pauli (o d'antisimetria) no té cap efecte sobre electrons no equivalents. Aleshores, considerem primer l'acoblament entre electrons equivalents (on el principi de Pauli hi juga un paper) per a realitzar després els reacoblaments sense cap restricció més. A l'exemple sp^3d tenim que: $s \rightarrow ^2S$; $p^3 \rightarrow ^2P \oplus ^2D \oplus ^4S$; $d \rightarrow ^2D$. Aleshores, els termes de la configuració sp^3d són:

$$\begin{aligned}
^2S \otimes (^2P \oplus ^2D \oplus ^4S) \otimes ^2D = & ^6D \oplus ^4G \oplus ^4F(2) \oplus ^4D(4) \oplus ^4P(2) \oplus ^4S \\
& \oplus ^2G(2) \oplus ^2F(4) \oplus ^2D(5) \oplus ^2P(4) \oplus ^2S(2).
\end{aligned}$$

12.2 Diagrames de Tanabe Sugano.

Són diagrames de correlació d'estats atòmics sotmesos a un camp elèctric creixent, des d'un camp dèbil on hom pot reconèixer els termes electrònics, fins a un camp tan fort que les interaccions interelectròniques poden ser rebutjades enfront del camp extern.

Desenvoluparem en primer lloc un cas senzill, els estats corresponents a la configuració d^2 en presència d'un camp de simetria octaèdrica.

a) Camp extern nul. Calculem els termes electrònics:

$$D_2 \otimes D_2 = D_4 \oplus [D_3] \oplus D_2 \oplus [D_1] \oplus D_0$$

$$D_{1/2} \otimes D_{1/2} = D_1 \oplus [D_0].$$

Els termes electrònics són doncs: 1G , 1D , 1S , 3F , 3P . L'ordenació energètica dels termes NO pot ser determinada a partir de consideracions de simetria. *Cal fer càlculs*. El resultat per a d^2 resulta ser: $^3F < ^1D < ^3P < ^1G < ^1S$.

b) Camp octaèdric dèbil: en absència de camp la simetria dels àtoms és esfèrica. La presència del camp provoca una reducció de simetria. Les corresponents taules de reducció de simetria $K_h \rightarrow O_h$ ens donen el resultat dels desdoblaments d'estats per efecte del camp extern. Dins de cada grup d'estats desdoblats hi ha una ordenació energètica que segueix generalment la regla següent⁴⁹

Dins dels estats de la mateixa multiplicitat d'espín, són més estables aquells que presenten major moment angular orbital.

Per al cas considerat, hi ha els següents desdoblaments pel camp elèctric:

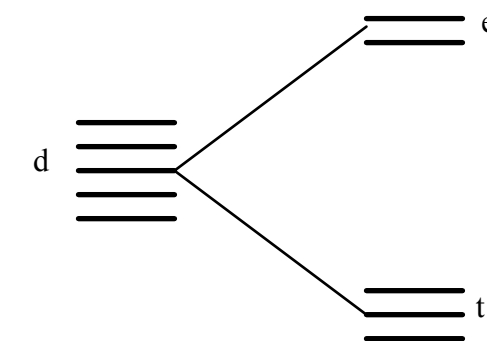
$$F \rightarrow T_1 < T_2 < A_2; D \rightarrow T_2 < E; P \rightarrow T_1$$

$$G \rightarrow T_1 < T_2 < E < A_1; S \rightarrow A_1$$

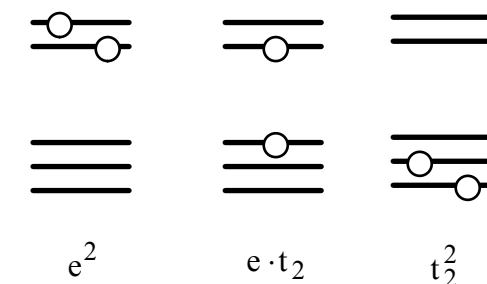
⁴⁹ Aquesta regla és similar a la més coneguda regla de màxima multiplicitat (de Hund) que diu que són més estables els estats de major multiplicitat d'espín, és a dir, aquells que presenten major moment angular total d'espín.

c) Camp extern molt fort (aproximació d'ordre zero).

Com havíem dit abans, si el camp és molt fort, podem considerar com a aproximació d'ordre zero que els termes de repulsió interelectrònica són completament rebutjables en front del camp extern. Açò vol dir que estem davant d'un problema de partícules independents sotmeses a un camp octaèdric. Considerem l'efecte del camp sobre un electró que ocupava inicialment un orbital atòmic d (recordeu que hi ha 5 orbitals d degenerats). La reducció de simetria $K_h \rightarrow O_h$ ens diu que els 5 AOs d donen lloc a 2 AOs de simetria e i 3 de simetria t_2 . L'ordenació $t_2 < e$ (per a un camp octaèdric) escapa de nou a consideracions de simetria⁵⁰. El resultat és:



Si hi ha 2 electrons, hi ha 3 configuracions electròniques possibles:



L'ordenació energètica de les quals és: $t_2^2 < e \cdot t_2 < e^2$.

⁵⁰El model de camp cristal·lí format per càrregues puntuals situades en els vèrtexs d'un octaedre, juntament amb la consideració de la posició dels núvols de càrrega derivats dels AOs, donen una interpretació qualitativa senzilla d'aquesta ordenació.

d) Camp extern fort (els termes de repulsió no són exactament zero).

Els electrons no són completament independents. Hi ha un acoblament dèbil (tipus Russell-Saunders). Considerem, d'acord amb aquest esquema d'acoblament, acoblament orbital i acoblament d'espín separatament. Els moments angulars totals orbital i d'espín finalment s'acoblaríen entre ells.

part orbital:

$$t_2 \otimes t_2 = A_1 \oplus E \oplus [T_1] \oplus T_2$$

$$e \otimes e = A_1 \oplus [A_2] \oplus E$$

$$t_2 \otimes e = T_1 \oplus T_2$$

part d'espín: $D_{1/2} \otimes D_{1/2} = D_1 \oplus [D_0]$.

L'obtenció dels termes passa per la consideració simultània de les parts orbitals i d'espín més el principi d'antisimetria de Pauli. Fem l'ordenació energètica dels termes d'acord amb les regles de màxima multiplicitat i màxim moment angular orbital:

$$t_2 \otimes t_2 \rightarrow {}^3T_1 < {}^1T_2 < {}^1E < {}^1A_1$$

$$t_2 \otimes e \rightarrow {}^3T_1 < {}^3T_2 < {}^1T_1 < {}^1T_2$$

$$e \otimes e = {}^3A_2 < {}^1E < {}^1A_1$$

Tots aquests resultats parcials ens permeten dibuixar el diagrama de correlació. Les versions quantitatives d'aquest tipus de diagrames de correlació s'anomenen diagrames de Tanabe-Sugano i ens proporcionen una racionalització dels espectres visibles dels complexos dels elements de transició enllaçats a diferents tipus de lligands⁽⁵¹⁾.

Desenvoluparem per a finalitzar un cas un poc més complex: la construcció del diagrama de correlació dels termes corresponents a una configuració d^3 en presència d'un camp octaèdric.

⁵¹Hi ha una correlació entre els lligands i la intensitat de camp elèctric a què l'ió central es veu sotmès (sèrie espectroquímica).

a) Camp extern nul.

$$D_2^3 = \{D_0 \oplus D_2 \oplus D_3 \oplus D_4 \oplus D_6 | [3]\} \\ \oplus \{D_1 \oplus D_2(2) \oplus D_3 \oplus D_4 \oplus D_5 | [21]\} \\ \oplus \{D_1 \oplus D_3 | [1^3]\}$$

$$D_{1/2}^3 = \{D_{3/2} | [3]\} \oplus \{D_{1/2} | [21]\}.$$

Els termes electrònics (ordenats per energies) són: ${}^4F < {}^4P < {}^2G < {}^2H < {}^2P < {}^2D(a) < {}^2F < {}^2D(b)$. (Cal recordar que l'ordenació energètica dels termes NO pot ser determinada a partir de consideracions de simetria i que cal fer càlculs mecanoquàntics per a determinar-lo).

b) Camp octaèdric dèbil: Les taules de reducció de simetria $K_h \rightarrow O_h$ ens proporcionen els següents desdoblaments:

$${}^4F \rightarrow {}^4A_2 + {}^4T_1 + {}^4T_2$$

$${}^4P \rightarrow {}^4T_1$$

$${}^2G \rightarrow {}^2A_1 + {}^2E + {}^2T_1 + {}^2T_2$$

$${}^2F \rightarrow {}^2A_2 + {}^2T_1 + {}^2T_2$$

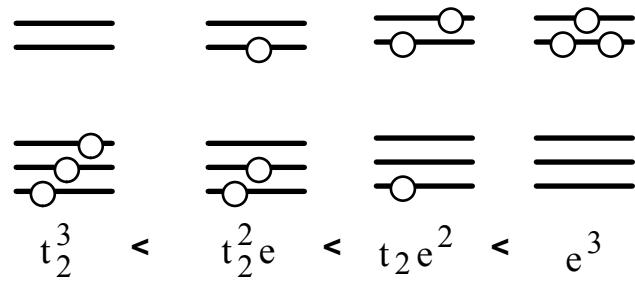
$${}^2D \rightarrow {}^2E + {}^2T_2$$

$${}^2P \rightarrow {}^2T_1$$

A les taules de reducció de Herzberg no hi apareix el desdoblament d'irreps de dimensió major que 9. No obstant això, podem, en aquest cas, determinar els termes que resulten de la reducció de la representació H (dim=11) per comparació amb els termes que apareixen a camp fort (Més endavant, a l'apartat d, trobarem la reducció de simetria ${}^2H \rightarrow {}^2E + {}^2T_1(2) + {}^2T_2$).

c) Camp extern molt fort (aproximació d'ordre zero).

Si hi ha 3 electrons, hi ha 4 configuracions electròniques possibles:



d) Camp extern fort. Acoblament de Russell-Saunders.

d.1) configuració t_2^3 :

$$t_2^3 = \{A_1 + T_1 + 2T_2 | [3]\} \oplus \{A_2 | [1^3]\} \oplus \{E + T_1 + T_2 | [21]\}$$

$$D_{1/2}^3 = \{D_{3/2} | [3]\} \oplus \{D_{1/2} | [21]\}$$

Els termes electrònics són, doncs: $^4A_2 + ^2E + ^2T_1 + ^2T_2$.

d.2) configuració $t_2^2 e$:

$$t_2^2 = A_1 + E + [T_1] + T_2$$

$$D_{1/2}^2 = D_1 \oplus [D_0]$$

Acoblament intermedi: $^3T_1 + ^1T_2 + ^1E + ^1A_1$

L'altre acoblament intermedi deriva de la subconfiguració $e: ^2E$

Termes de la configuració $t_2^2 e$: $(^3T_1 + ^1T_2 + ^1E + ^1A_1) \otimes ^2E = ^4T_1 + ^4T_2 + ^2T_1(2) + ^2T_2(2) + ^2A_1 + ^2A_2 + ^2E(2)$

d.3) configuració $t_2 e^2$:

$$e^2 = A_1 + [A_2] + E$$

$$D_{1/2}^2 = D_1 \oplus [D_0]$$

Acoblament intermedi: $^3A_2 + ^1E + ^1A_1$

L'altre acoblament intermedi deriva de la subconfiguració $t_2: ^2T_2$

Termes de la configuració $t_2 e^2$: $^4T_1 + ^2T_1(2) + ^2T_2(2)$.

d.4) configuració e^3 :

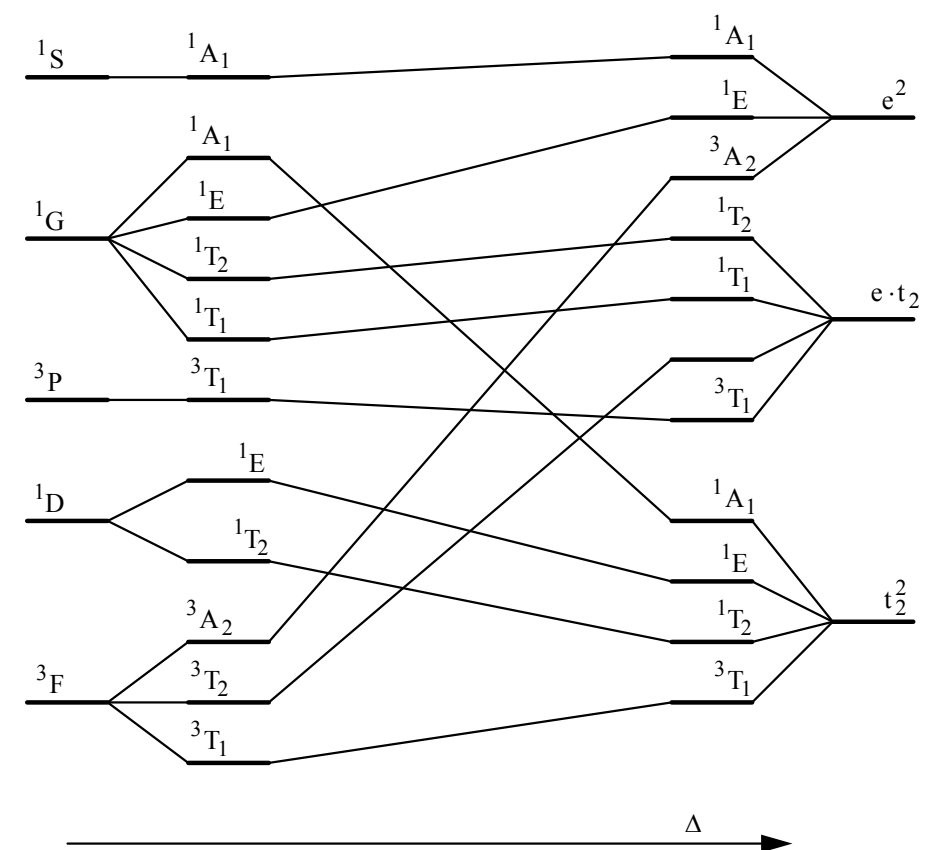
$$e^3 = \{A_1 + A_2 + E | [3]\} \oplus \{E | [21]\}$$

$$D_{1/2}^3 = \{D_{3/2} | [3]\} \oplus \{D_{1/2} | [21]\}$$

Termes de la configuració $e^3: ^2E$.

La comparació d'aquests resultats amb els de l'apartat b ens permeten determinar el desdoblament del terme 2H en presència d'un camp dèbil.

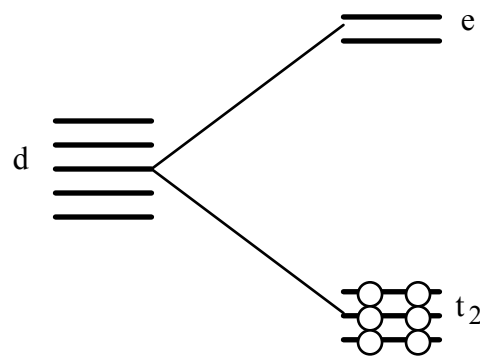
Estem ara en condicions de dibuixar el diagrama de correlació. Hi ha prou a unir els termes de la mateixa simetria, tot respectant la regla de no creuament de termes amb la mateixa simetria. A continuació s'explicita el diagrama corresponent a la configuració d^2 en un camp octaèdric.



12.3 Estudi del complex $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{+3}$.

a) Teoria del camp cristal·lí

És un model simple de complex en el qual es considera per una banda els 5 orbitals d de l'ió central els quals estan ocupats per un nombre d'electrons d'acord amb el seu índex d'oxidació. Els lligands són substituïts per càrregues puntuals. Es considera l'efecte del camp elèctric que trancant la degeneració orbital. Per al cas considerat, $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{+3}$, el model de camp cristal·lí mostra doble ocupació orbital dels 3 orbitals degenerats més baixos i, separats per un gap d'energia Δ , els dos orbitals vacants. Aleshores prediu un comportament diamagnètic per al complex:



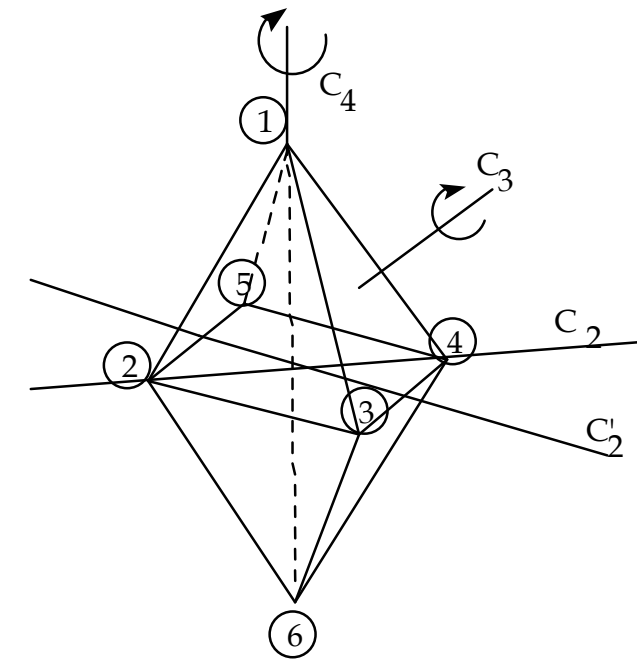
b) Construcció del diagrama de MOs

Els orbitals moleculars, MOs, són combinacions lineals d'orbitals atòmics, AOs, que, en particular, constitueixen bases d'irreps del grup de simetria puntual molecular.

Considerarem el conjunt d'orbitals dels lligands i formarem combinacions adaptades a la simetria molecular. Considerarem l'àtom central i classificarem els seus orbitals segons la simetria molecular. Els MOs hauran d'ésser necessàriament combinacions lineals d'orbitals d'un i d'altre conjunt amb idèntica simetria.

- Obtenció dels orbitals adaptats a la simetria dels lligands

El grup puntual de simetria del complex és O_h . Aleshores és aquest grup el que cal considerar. Per tal de simplificar el procés, i atès que $O_h = O \otimes C_i$, considerarem separatament les operacions de simetria d'un grup i d'un altre (instem el lector, però, a seguir pel seu compte el camí O_h més costós però instructiu). Esquematzem orbitals i eixos de simetria al següent esquema:



Les operacions del grup O són $\{E, 8C_3, 6C_2, 6C_4, 3C_2'\}$. El conjunt del 6 orbitals dels lligands formen una representació reductible Γ del grup amb caràcters $\{6,0,0,2,2\}$ respectivament. L'aplicació de la fórmula de descomposició de representacions reductibles en termes d'irreps, secció 5.3, ens diu que: $\Gamma = A_1 \oplus T_1 \oplus E$.

Les operacions del grup C_i són $\{E, i\}$. El conjunt del 6 orbitals dels lligands formen una representació reductible Γ del grup amb caràcters $\{6,0\}$ respectivament. L'aplicació de la fórmula de descomposició de representacions reductibles en termes d'irreps, secció 5.3, ens diu que: $\Gamma = 3g + 3u$.

A la vista dels dos resultats anteriors, podem intentar classificar els orbitals segons O_h . Compatible amb aquests resultats són les dues solucions següents: $\Gamma = A_{1g} \oplus T_{1u} \oplus E_g$ i $\Gamma = A_{1u} \oplus T_{1g} \oplus E_u$.

En projectar sobre A_1 obtenim necessàriament un orbital que a la vegada és de simetria g, per la qual cosa descartem la segona solució amb el resultat de que sota O_h , $\Gamma = A_{1g} \oplus T_{1u} \oplus E_g$.

Per a obtenir les fórmules dels orbitals de simetria del lligand fem ús dels operadors de projecció:

$$\phi_1 \quad \hat{p}_{A_1} \chi_1 \Rightarrow (\chi_1 + \chi_2 + \chi_3 + \chi_4 + \chi_5 + \chi_6) / \sqrt{6}$$

$$\phi'_2 \quad \hat{p}_{E} \chi_2 \Rightarrow (2\chi_2 + 2\chi_4 - \chi_1 - \chi_6 - \chi_3 - \chi_5) / \sqrt{12}$$

$$\phi'_3 \quad \hat{p}_{E} \chi_3 \Rightarrow (2\chi_3 + 2\chi_5 - \chi_1 - \chi_2 - \chi_4 - \chi_6) / \sqrt{12}$$

$$\phi_4 \quad \hat{p}_{T_1} \chi_1 \Rightarrow (\chi_1 - \chi_6) / \sqrt{2}$$

$$\phi_5 \quad \hat{p}_{T_1} \chi_2 \Rightarrow (\chi_2 - \chi_4) / \sqrt{2}$$

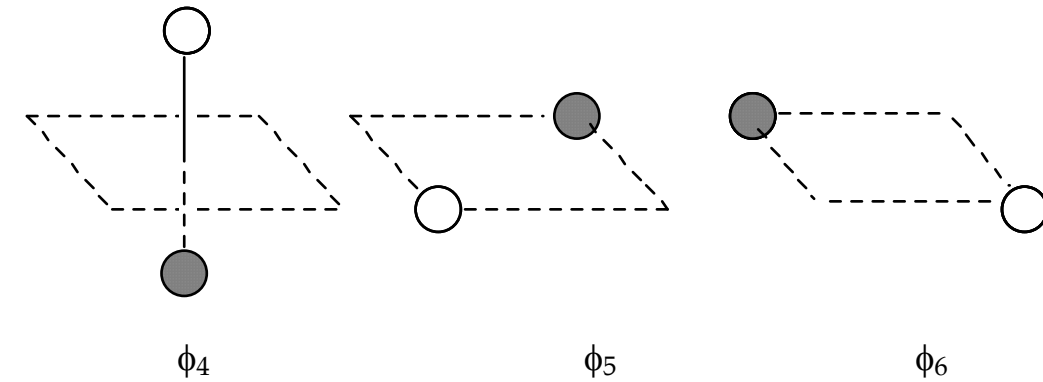
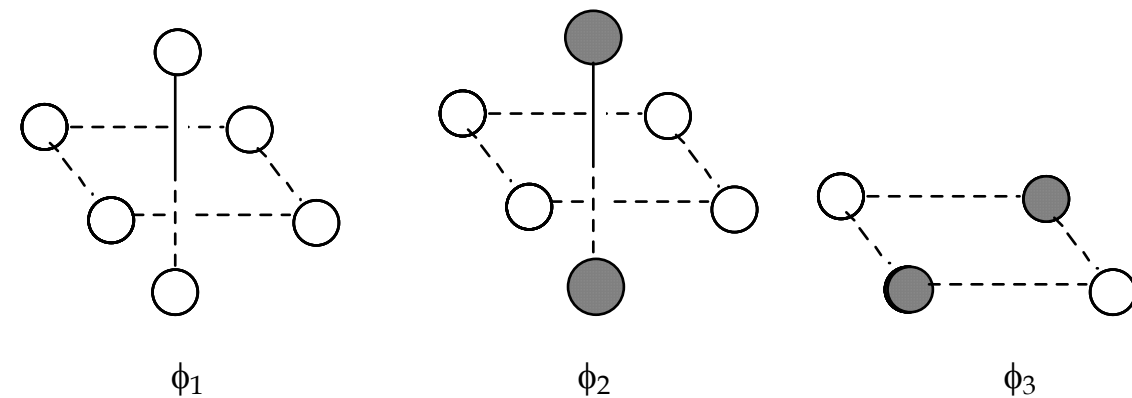
$$\phi_6 \quad \hat{p}_{T_1} \chi_3 \Rightarrow (\chi_3 - \chi_5) / \sqrt{2}$$

Per inspecció ens adonem que les tres projeccions sobre la representació T_1 són ortogonals, però les dues projeccions sobre E no ho són⁵², per això considerem la seva semisuma i semidiferència:

$$\phi_2 \quad \hat{p}_{E} \chi_3 + \hat{p}_{E} \chi_2 \Rightarrow (-2\chi_6 - 2\chi_1 + \chi_2 + \chi_3 + \chi_4 + \chi_5) / \sqrt{12}$$

$$\phi_3 \quad \hat{p}_{E} \chi_3 - \hat{p}_{E} \chi_2 \Rightarrow (\chi_3 + \chi_5 - \chi_2 - \chi_4) / 2$$

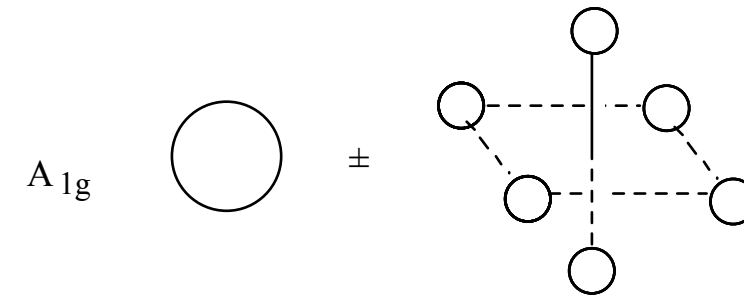
La representació d'aquests orbitals:



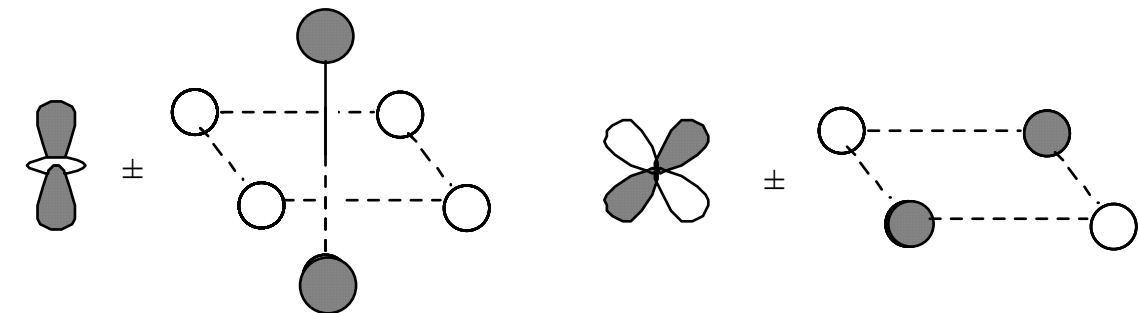
- Orbitals adaptats a la simetria de l'àtom central

La taula de caràcters del grup O_h ens proporciona directament aquesta informació: $\{5d \rightarrow E_g \oplus T_{2g}; 3p \rightarrow T_{1u}; s \rightarrow A_{1g}\}$.

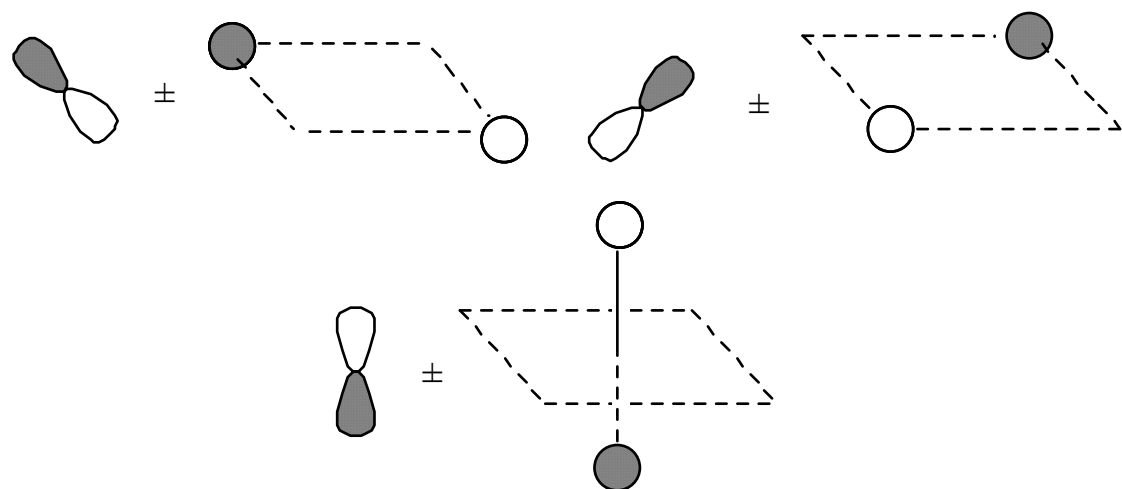
- Orbitals moleculars: combinem orbitals de la mateixa simetria. Representem pictòricament la combinació:



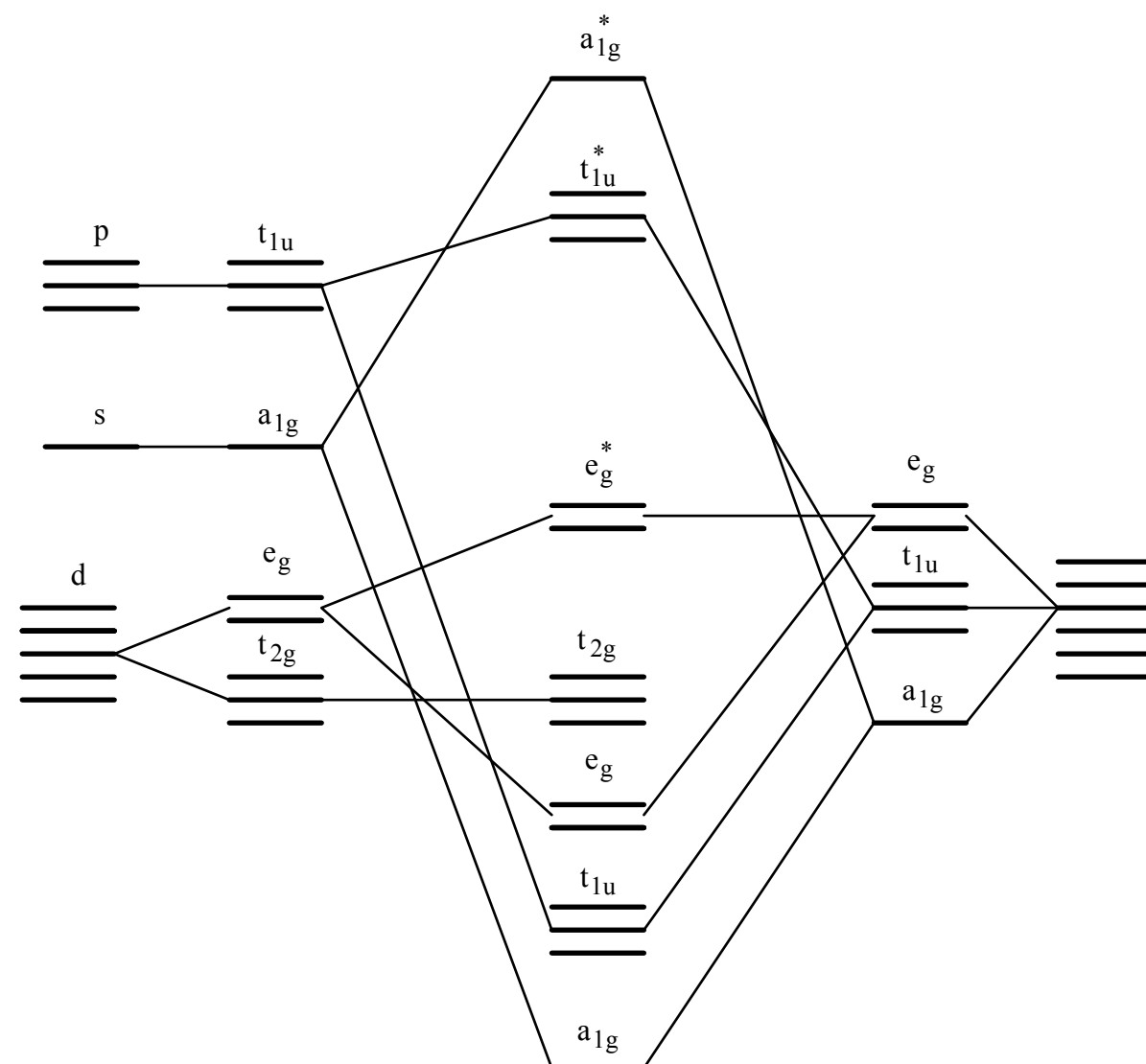
La combinació (+) és l'orbital enllaçant a_{1g} i la combinació (-) és l'orbital antienllaçant a_{1g}^* . Anàlogament amb les altres simetries. Orbitals de simetria E_g (2 enllaçants (+) i 2 antienllaçants (-)) i de simetria T_{1u} (3 enllaçants(+) i 3 antienllaçants (-)).



⁵² Hi ha implícita la consideració que els orbitals dels lligands són ortogonals.

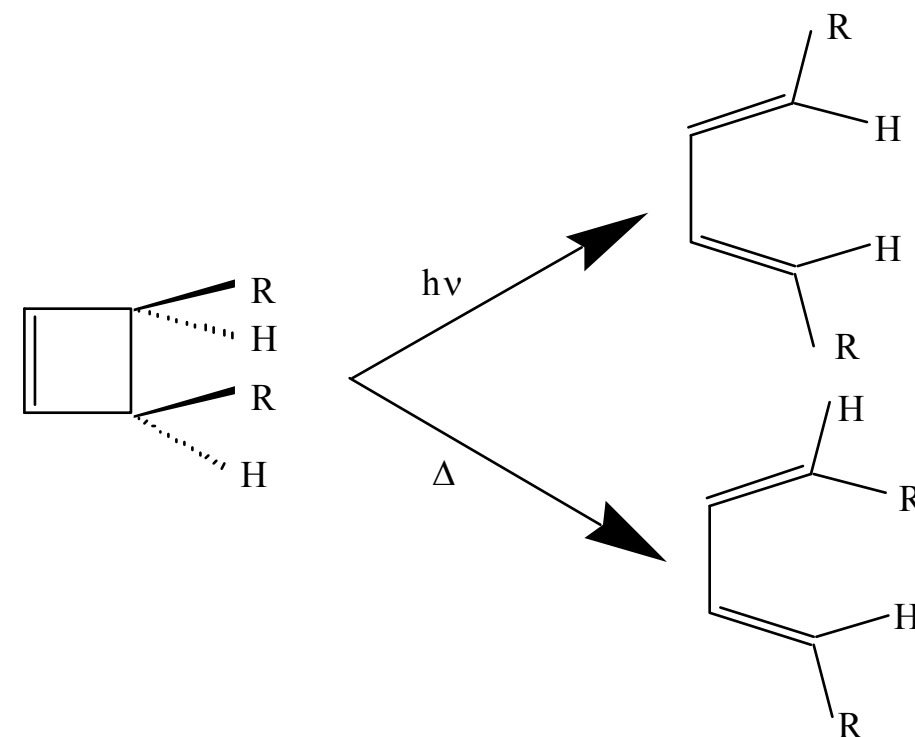


Presentem finalment el diagrama d'energies d'orbitals moleculars (l'ordenació energètica dels orbitals dels lligands s'ha fet d'acord amb un augment en el nombre de nodes).

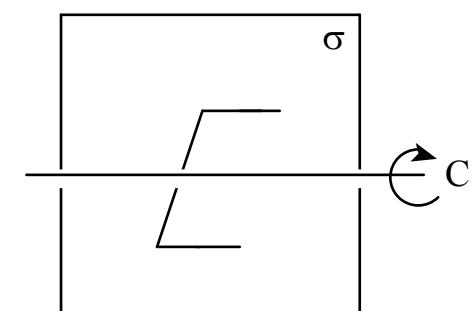


12.4 Reaccions de cicla-addició.

És conegut de la química orgànica que les reaccions tèrmiques i fotoquímiques electrocícliques (aquelles en les que un compost no saturat es converteix en un diè acíclic conjugat) donen lloc a productes isòmers:

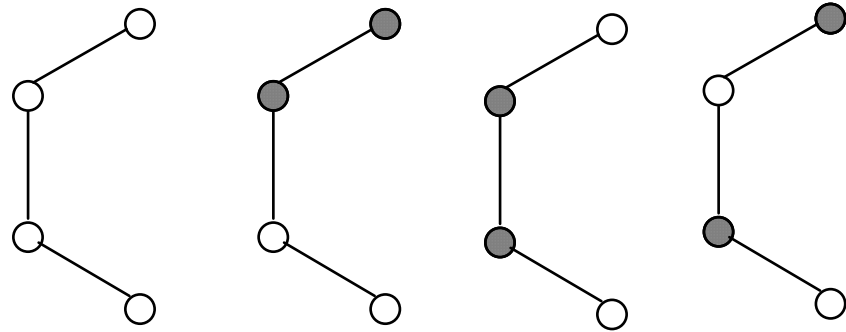


Les reaccions químiques implicades són processos concertats d'obertura conrotatòria (en aquest cas un eix binari de simetria persisteix al llarg de tot el procés) o disrotatòria (en aquest cas un plànol de simetria persisteix al llarg de tot el procés). Segons tinga lloc d'una manera o d'un altra obtenim un isòmer o un altre.



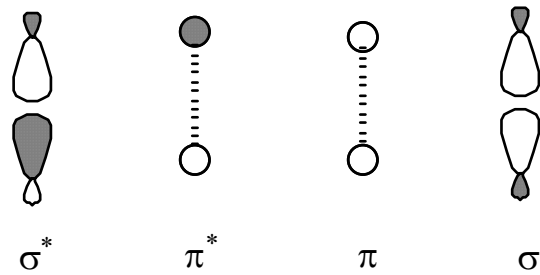
La pregunta és ¿per què un procés d'obertura o un altre? La construcció dels diagrames de correlació de simetria dels orbitals directament implicats en el procés ens permet donar una interpretació senzilla a aquest fet.

Podem classificar els MOs π del producte (butadié) en simètric, s , i antisimètric, a , segons la simetria que es conserva en cada procés (C_2 o σ):



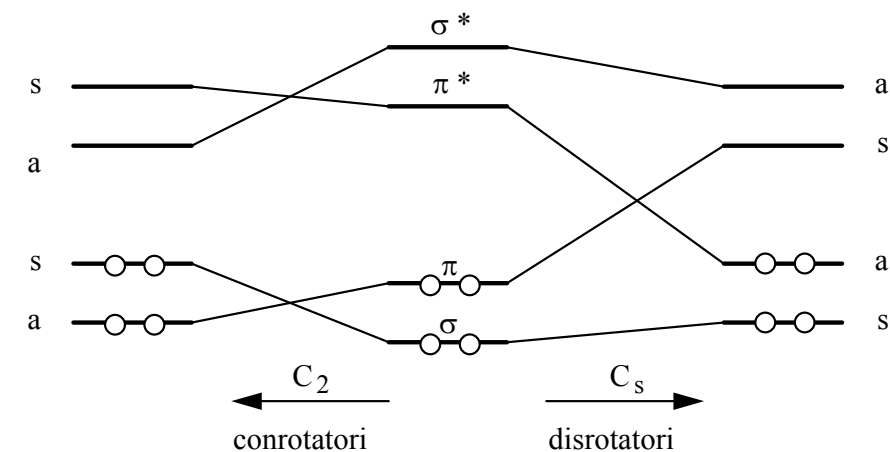
C_2	a	s	a	s
σ	s	a	s	a

Podem fer el mateix amb els orbitals implicats del reactiu (ciclebuté):



C_2	a	s	a	s
σ	a	a	s	s

Finalment construïm el diagrama de correlació orbital:



El diagrama ens diu que l'obertura conrotatòria és fàcil per la via tèrmica. En la via disrotatòria l'estat fonamental del cicle correlaciona amb un estat excitat del butadié, per aquesta raó el camí és difícil. Però si abans de començar el procés d'obertura promocionem els dos electrons que ocupen l'orbital π fins a l'orbital π^* (via fotoquímica), l'obertura disrotatòria per a donar l'estat fonamental del butadié és fàcil.

El mateix tipus d'anàlisi ens permet comprendre perquè l'hexatriè es comporta de manera oposada: obertura disrotatòria fàcil per via tèrmica i obertura conrotatòria fàcil per via fotoquímica.

En general, quan una olefina conjugada cíclica amb N electrons π sofreix una obertura per a donar lloc a una poliolefina de cadena lineal amb $N+2$ electrons π succeeix que (regla de Woodward i Hoffman): si $N=4n+2$ ($n=0,1,2,\dots$) l'obertura de l'anell és tèrmicament conrotatòria i fotoquímicament disrotatòria (cas del butadié estudiat). Si $N=4n$ ($n=1,2,\dots$) l'obertura de l'anell és tèrmicament disrotatòria i fotoquímicament conrotatòria (cas de l'hexatriè).

12.5 Efecte Jahn-Teller.

Fins ara hem partit del coneixement de la simetria molecular i hem aplicat la maquinària de la teoria de representacions lineals de grups a l'obtenció de propietats físiques de molècules. Hi ha coses, però, en què la teoria de grups ens dóna fins i tot informació sobre la pròpia simetria que una molècula necessàriament ha de tenir.

Podem contestar preguntes com ara ¿per què el benzè presenta una geometria regular a l'estat fonamental mentre que el radical ciclepentadié no té forma de pentàgon regular?

La resposta a aquest tipus de preguntes es fonamenta en l'anomenat Teorema de Jahn-Teller

Una molècula simètrica no lineal en un estat electrònic degenerat es distorsiona, reduint la seva simetria, fins a trencar la degeneració.

El teorema és conseqüència del fet que l'aproximació de Born-Oppenheimer resulta especialment burda en alguns casos. Per tal

d'aconseguir una descripció satisfactòria del comportament molecular en aquests casos, cal considerar l'existència de l'acoblament vibrònic.

L'hamiltonià electrònic depèn paramètricament de les coordenades nuclears. Si els nuclis estan fora de la seva posició d'equilibri perquè estan efectuant una vibració seguint un mode normal Q, podem escriure una primera aproximació (fins al terme lineal) a aquest hamiltonià \mathbf{H} :

$$\mathbf{H}_e = \mathbf{H}_e^0 + \left[\frac{\partial \mathbf{H}_e}{\partial Q} \right]_0 Q$$

On \mathbf{H}_e^0 és l'hamiltonià electrònic corresponent als nuclis en la posició d'equilibri (Q=0) i Q és el mode normal actiu.

Atès que \mathbf{H}_e és invariant a les transformacions de simetria existents, $\left[\frac{\partial \mathbf{H}_e}{\partial Q} \right]_0$ ha de tenir la mateixa simetria que el mode normal Q.

Si la molècula està en un estat *aproximat* $|i\rangle$, propi de l'hamiltonià aproximat \mathbf{H}_e^0 , i considerem que el terme $\left[\frac{\partial \mathbf{H}_e}{\partial Q} \right]_0 Q$ com un operador de pertorbació, la correcció a l'energia electrònica serà (fins a primer ordre)⁵³

$$E^{(1)} = \langle i | \left[\frac{\partial \mathbf{H}_e}{\partial Q} \right]_0 | i \rangle.$$

El lector s'haurà fet, en llegir l'enunciat del teorema de Jahn-Teller, la següent pregunta ¿per què el teorema exclou específicament el cas de molècules lineals?

Com dèiem, l'efecte Jahn-Teller (per a ser més precisos, la inestabilitat Jahn-Teller de primer ordre) va associat amb un valor no nul de la integral que defineix en l'energia $E^{(1)}$. Aquesta integral podrà ser diferent de zero si la representació Γ de $\left[\frac{\partial \mathbf{H}_e}{\partial Q} \right]_0$ (que, pel que hem dit adés, és precisament la del mode normal Q) està inclosa en la descomposició del producte de les representacions de

⁵³ Cal notar que l'estat vibrònic d'ordre zero (electrònic + vibracional) seria, en realitat, $|i\rangle|v\rangle$, i que la integral implica les coordenades dels electrons, però no les dels nuclis, per la qual cosa Q pot eixir fora de l'integrand.

les funcions $|i\rangle$ que hi ha a la integral. Hi ha, però, un detall addicional. Resulta que les dues funcions que hi ha a la integral són la mateixa funció. Açò introdueix la simetria de permutació (simètric/antisimètric) addicionalment a la simetria puntual. Cal que la integral siga totalment simètrica. En altres paraules, cal que la representació Γ del mode normal Q estiga inclosa en la part simètrica de la segona potència de la irrep. a que pertany la funció $|i\rangle$.

En el cas del grup de la línia, únicament les irreps Σ són no degenerades, la resta Π, Δ, Φ etc. són doblement degenerades. El producte de les irreps degenerades per elles mateixes són:

$$\Pi \otimes \Pi = \Sigma^+ \oplus [\Sigma^-] \oplus \Delta$$

$$\Delta \otimes \Delta = \Sigma^+ \oplus [\Sigma^-] \oplus \Gamma$$

$$\Phi \otimes \Phi = \Sigma^+ \oplus [\Sigma^-] \oplus I$$

etc.

Per una altra banda, en una molècula lineal tots els modes normals de vibració són de simetria Σ i Π ⁵⁴. Resulta que els modes tipus Σ no trenquen la linealitat de la molècula i que la simetria Π no apareix en la segona potència de les irreps. Aleshores, la simetria de la integral que defineix $E^{(1)}$ per al cas de molècules lineals, mai pot ser Σ (totalment simètrica). Vol dir que serà sempre zero i que les molècules lineals no presenten efecte Jahn-Teller de primer ordre. Açò no vol dir, però, que els estats electrònics degenerats de molècules poliatómiques lineals siguin necessàriament estables. El singlet del CH_2 amb una configuració $(\pi_u)^2$ a la geometria lineal té una geometria angular originada per un efecte Jahn-Teller de segon ordre. La molècula d'aigua, que no presenta un estat electrònic degenerat en la geometria lineal, també és angular pel mateix motiu.

⁵⁴ Els caràcters de la representació reductible d'una molècula lineal de K àtoms són $\{ \chi(E) = 3K ; \chi(C^\phi) = K + 2K \cos \phi \}$. Si restem els caràcters de les 3 translacions i les 2 rotacions ($\Sigma \oplus 2 \Pi$), ens queda una representació reductible amb caràcters: $\Gamma = \{ \chi(E) = 3K - 5 ; \chi(C^\phi) = K - 1 + 2(K - 2) \cos \phi \}$ per la qual cosa és immediata la seva descomposició com $\Gamma = (K - 1) \Sigma \oplus (K - 2) \Pi$.

Vegem l'efecte Jahn-Teller del radical cicle-C₅H₅. L'aplicació del mètode Hückel-MO ens dona els següents orbitals que ordenem per energies creixents: $a''_2 < e''_1(2) < e''_2(2)$. La configuració de l'estat fonamental (doblet) és: $(a''_2)^2(e''_1)^3$. Acudint a les taules de potències de representacions tenim que:

$$(e''_1)^3 = \{e''_1 \oplus e''_2 | [3]\} + \{e''_1 | [21]\}$$

$$(D_{1/2})^3 = \{D_{3/2} | [3]\} + \{D_{1/2} | [21]\}$$

La simetria dels doblets és, doncs, ${}^2E''_1$. Com es tracta d'un estat degenerat és segur que hi haurà efecte Jahn-Teller (comproveu que E''_1 és la simetria d'un mode normal del cicle-C₅H₅). La reducció de simetria $D_{5h} \rightarrow C_{2v}$ implica l'eliminació de la degeneració:

$${}^2E''_1 \rightarrow {}^2A_2 \oplus {}^2B_1$$

Un exemple arquetípic d'un Jahn Teller de segon ordre és el cas del cicle-butadiè (D_{4h}). Els Hückel-MOs ordenats per energia són: $a_{2u} < e_g(2) < b_{2u}$. La configuració de l'estat fonamental és $(a_{2u})^2(e_g)^2$. Les taules de potències d'irreps ens diu que:

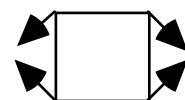
$$(e_g)^2 = a_{1g} \oplus [a_{2g}] \oplus b_{1g} \oplus b_{2g}$$

$$(D_{1/2})^2 = D_1 \oplus [D_0]$$

Els estats són, doncs, ${}^3A_{2g}; {}^1A_{1g}; {}^1B_{1g}; {}^1B_{2g}$. Algun d'aquests és l'estat fonamental. No hi ha degeneració. No hi ha, doncs, Jahn-Teller de primer ordre.

La distorsió Jahn-Teller de segon ordre afecta estats provinents d'una mateixa configuració electrònica (estats energèticament molt pròxims), sempre que, conjuntament amb el mode normal de vibració que distorsiona la molècula, tinguen les simetries adequades per a poder interaccionar entre ells.

Considerem la possible reducció $D_{4h} \rightarrow D_{2h}$ (quadrat \rightarrow rectangle) causada pel mode normal B_{1g} :



Aquest mode permet acoblar A_{1g} amb B_{1g} per una banda i A_{2g} amb B_{2g} per una altra, ja que $A_{1g} \otimes B_{1g} = A_{2g} \otimes B_{2g} = B_{1g}$. En altres paraules, hi haurà distorsió Jahn-Teller de segon ordre causada pel mode normal B_{1g} .

Ara veurem açò mateix d'un altre punt de vista. Considerem de cap nou la reducció $D_{4h} \rightarrow D_{2h}$ (quadrat \rightarrow rectangle). La taula de reducció de simetria ens dona les següents correlacions:

D_{4h}	A_{1g}	A_{2g}	B_{1g}	B_{2g}
D_{2h}	A_g	B_{1g}	A_g	B_{1g}

Estats energèticament pròxims i de simetria distinta passen a tenir la mateixa simetria com a conseqüència de la distorsió. Es produeix, aleshores, una quasidegeneració accidental que la més mínima pertorbació por trencar (i trenca de fet).

APÈNDIXS

1. Espai de funcions.

Ara farem un breu repàs dels espais de funcions distingint conceptes que de vegades es mesclen i confonen, per exemple:

Espai mètric. Un espai mètric és un conjunt on s'ha introduït la noció de distància que verifica unes propietats inspirades en les que són intuïtives de la distància habitual de l'espai ordinari.

Espai vectorial. Aquest concepte deriva del de vectors lliures en el pla ordinari. Un espai vectorial és un conjunt d'elements que anomenem vectors. En aquests s'ha definit l'operació interna de suma de vectors amb tota una sèrie de propietats que deriven de les propietats intuïtives de suma de vectors lliures del pla ordinari. A més, s'ha definit una operació externa, la multiplicació d'un vector per un escalar.

Espai normat. La possibilitat de definir el concepte de distància entre els elements d'un espai vectorial fa derivar la noció de norma o "longitud d'un vector" i, per tant, la d'espai normat. Un espai normat és un espai vectorial on s'ha definit la norma o longitud dels seus vectors.

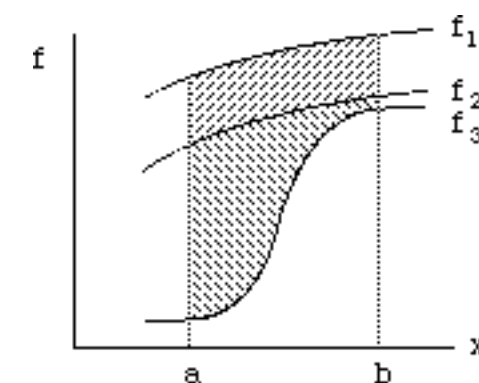
Espai de Hilbert. Finalment, la introducció en un espai vectorial de la noció d'angle de vectors, cosa que va lligat al concepte de producte escalar, condueix a la noció d'espai de Hilbert.

Així doncs, en parlar de funcions considerarem en primer lloc la possibilitat de sumar funcions i multiplicar-les per números, és a dir, intentar estructurar el conjunt de funcions com a un espai vectorial. Després veurem si té sentit parlar de distància i com definir aquesta sense ambigüitat i parlar així de l'espai mètric de les funcions. Finalment farem el mateix amb el concepte d'angle fins arribar al concepte d'espai de Hilbert de funcions.

Considerem l'exemple dels polinomis de grau menor o igual a n . Coneixem les operacions de suma de polinomis i producte de

polinomis per números reals. ¿Presenten els polinomis de grau menor o igual a n estructura d'espai vectorial sobre els números reals amb el concurs d'aquestes dues operacions? Particularitzem, per exemple $n \leq 3$. Escriguem dos polinomis qualsevol $P_1(x) = a_1 + b_1x + c_1x^2$; $P_2(x) = a_2 + b_2x + c_2x^2$. Notem que cada polinomi queda perfectament determinat sols especificant els coeficients de cada un dels monomis. Així podem escriure que $P_1(x) \neq (a_1, b_1, c_1)$ i $P_2(x) \neq (a_2, b_2, c_2)$. La suma de polinomis i el producte de polinomis per números reals queden reflectits per sumes d'aquests coeficients i per productes d'aquests coeficients per números reals. És a dir, veiem que els coeficients dels polinomis actuen a manera de coordenades. D'altra banda, treballant amb coordenades no trobem cap diferència entre els polinomis de grau menor o igual a 3 i els vectors de l'espai ordinari de tres dimensions. La diferència rau en el fet que la base que implícitament usem en \mathbb{R}^3 és $\{i, j, k\}$ (els tres vectors unitaris segons els eixos) mentre que la base que implícitament usem en l'espai de polinomis de grau menor o igual a tres són els monomis $\{1, x, x^2\}$. En conseqüència no necessitem comprovar que els polinomis, juntament amb les operacions de suma de polinomis i el producte d'un polinomi per un número real, compleixen totes les propietats que defineixen un espai vectorial. De segur que les compleixen, ja que la seua representació matricial ho fa. D'altra banda la comprovació és molt senzilla.

Provem d'introduir el concepte de distància entre polinomis i, en general, entre funcions. La idea consisteix a traduir la idea de "major o menor proximitat entre funcions" a números reals, és a dir, en alguna cosa quantitativa. ¿Tenim alguna idea intuïtiva de major o menor proximitat entre funcions? Vegem la figura següent on representem tres funcions d'una variable.



D'una banda tenim que f_2 és més pròxima a f_1 que a f_3 en $x = a$ mentre que succeeix el contrari en $x=b$. En realitat, la idea intuïtiva de major o menor proximitat global entre les corbes ens la proporciona l'àrea que existeix entre aquestes. És obvi que, malgrat que per a alguns valors de x , f_2 és més pròxima a f_3 que a f_1 , no és menys cert que és intuïtiu expressar que globalment en l'interval $[a,b]$, f_2 és més pròxima a f_1 que a f_3 . Així, doncs, hem trobat una manera de traduir la nostra idea intuïtiva de proximitat entre funcions en un criteri quantitatiu, és a dir, en números. Però hem de concretar més la nostra definició de distància entre funcions. Assumim intuïtivament que la distància és sempre positiva, per tant hem d'atendre que no apareguen signes negatius. Per aquesta raó definirem el quadrat de la distància com el quadrat de l'àrea.

$$d^2(f_1; f_2) = \int_a^b (f_1 - f_2)^2 dx$$

I la distància com l'arrel quadrada positiva d'aquesta. D'aquesta manera comptem sempre àrees positives encara que dues corbes s'encreuen.

Hem definit així l'espai mètric de funcions. Dèiem que la distància ens indueix el mode de normar l'espai vectorial. Per a això anomenem h a la funció que resulta de restar f_1 i f_2 . En perfecta analogia amb la connexió que existeix entre l'espai de punts (mètric) i l'espai de vectors (vectorial normat) anomenem norma de h , i la representem com $\|h\|$, l'arrel quadrada positiva de la corresponent integral.

$$\|h\|^2 = \int_a^b h^2 dx$$

Si tractem amb funcions de variable complexa, considerem números complexos en lloc de números reals. Com que els conceptes de distància i norma els intuïm com a números reals (¿qui pot imaginar una distància entre dos punts de $(3+4i)$ metres?) hem de generalitzar un poc les nostres definicions de distància i norma per tal d'englobar funcions de variable complexa. Així diem que la norma de h ve donada per:

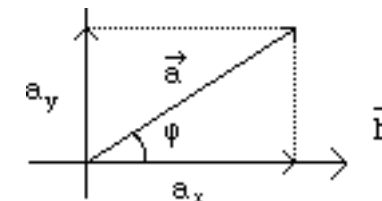
$$\|h\|^2 = \int_a^b h^* h dx ,$$

i procedim de manera anàloga amb el concepte de distància.

Finalment desitgem definir l'espai de Hilbert de funcions. Aquest tipus d'estructura preveu l'existència d'angles entre vectors i lligat al concepte d'angle entre vectors, la definició de producte escalar. En R^n , el concepte de producte escalar i angle entre vectors és conseqüència de la següent desigualtat:

$$\left(\sum_i a_i b_i\right)^2 \leq \sum_i a_i^2 \sum_i b_i^2$$

Vegem-ne un exemple en R^2 :



La trigonometria ens defineix $\cos\phi = a_x/\|a\|$ i $\sin\phi = a_y/\|a\|$. A la vista de l'esquema anterior tenim que:

$$(a_x b_x + a_y b_y)^2 = (a \cos\phi b + a \sin\phi 0)^2 = a^2 b^2 \cos^2\phi \leq a^2 b^2$$

ja que la funció cosinus és sempre menor o igual que la unitat.

La quantitat a^2 és el quadrat de la norma del vector \mathbf{a} , de la mateixa manera b^2 ho és de \mathbf{b} . Veiem que l'angle entre dos vectors es pot expressar per la relació entre la suma del producte ordenat dels seus components i les seues normes. El parèntesi $(a_x b_x + a_y b_y)$, l'anomenem producte escalar dels vectors \mathbf{a} i \mathbf{b} i el representem per $(\mathbf{a} \cdot \mathbf{b})$. Generalitzem de seguida aquest resultat a R^n :

$$\frac{\bar{\mathbf{a}} \cdot \mathbf{b}}{\|\mathbf{a}\| \|\mathbf{b}\|} = \frac{\sum_i a_i b_i}{\sqrt{\sum_i a_i^2} \sqrt{\sum_i b_i^2}}$$

Hom es pregunta si en l'espai de funcions pot trobar-se un tipus de desigualtat similar al considerat. La resposta és afirmativa. En efecte desenvolupem la quantitat definida positiva (1.7).

$$\int_a^b \int_a^b [f(x)g(y) - f(y)g(x)]^* [f(x)g(y) - f(y)g(x)] dx dy \geq 0$$

desenvolupant els productes i simplificant arribem a

$$\int_a^b |f|^2 dx \int_a^b |g|^2 dy - \int_a^b f^* g dx \int_a^b f g^* dy \geq 0$$

$$|\int_a^b f^* g dx|^2 \leq \int_a^b |f|^2 dx \int_a^b |g|^2 dy$$

Així, doncs, definim l'angle entre funcions i, per tant, el seu producte escalar de forma anàloga al cas de vectors cartesianes:

$$\cos \varphi = \frac{\int_a^b f^* g dx}{\sqrt{\int_a^b |f|^2 dx} \sqrt{\int_a^b |g|^2 dy}}$$

$$(f g) = \int_a^b f^* g dx$$

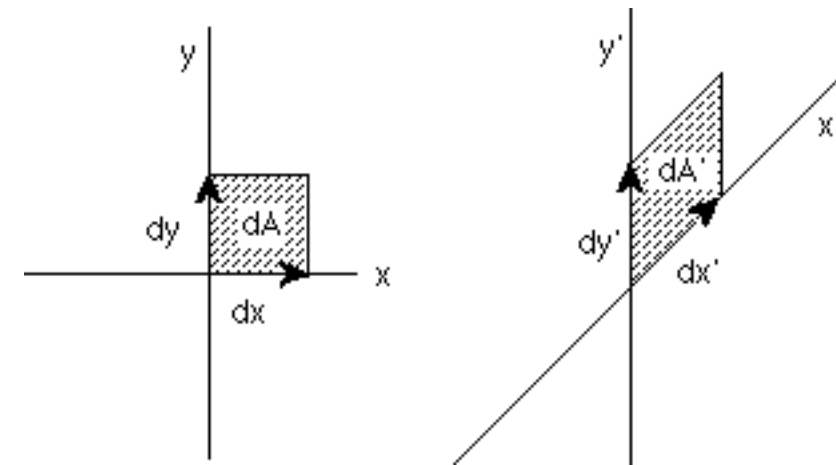
i amb tot això hem arribat a la noció d'espai de funcions de Hilbert.

Realment, quan parlem d'espai de funcions existeixen certes condicions de convergència que han de tenir-se en compte (convergència de les sèries de Cauchy) però que no entrarem a discutir. El nostre objectiu va ser arribar des d'un punt de vista intuïtiu a l'espai de funcions de Hilbert i ho continua sent. Per a més detalls matemàtics seria aconsellable la consulta d'un text de matemàtiques. Hi ha un llibret (les mides del qual no corresponen a l'ampli i rigorós contingut) que està traduït al castellà per editorial Teide, titulat "Introducción a l'espacio de Hilbert" de S. K. Berberian, on es pot trobar resposta a la majoria de les preguntes que es poden formular sobre l'espai de Hilbert.

2. Canvi de variable de l'element de volum.

Ara desplegarem el cas de dues variables, encara que el procediment i les conclusions a què arribarem són aplicables a qualsevol nombre de variables.

Començarem considerant el valor dels elements d'àrea de la figura adjunta. Anomenem (e_1, e_2) els vectors unitat segons els eixos perpendiculars de la primera figura i (e'_1, e'_2) els no ortogonals de la segona, els quals formen un angle θ .



Els elements d'àrea són $dA = dx dy$; $dA' = dx' dy' \sin\theta$, respectivament. Si escrivim $dx = dx e_1$; $dy = dy e_2$; $dx' = dx e'_1$; $dy' = dy e'_2$; podem reescriure que $dA = |dx \wedge dy|$; $dA' = |dx' \wedge dy'|$. Expandint els elements d'àrea tenim que:

$$dA = |dx \wedge dy| = |dx dy (e_1 \wedge e_2)| = dx dy |e_3| = dx dy.$$

$$dA' = |dx' \wedge dy'| = |dx' dy' (e'_1 \wedge e'_2)| = dx' dy' |(e'_1 \wedge e'_2)|$$

Anomenem J a la matriu de transformació o de canvi de coordenades:

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} J_{11} & J_{12} \\ J_{21} & J_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}$$

Per diferenciació obtenim,

$$\begin{pmatrix} dx' \\ dy' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} J_{11} & J_{12} \\ J_{21} & J_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} dx \\ dy \end{pmatrix}$$

D'altra banda, especificant la transformació per al cas (x=1, y=0) obtenim el vector transformat \mathbf{e}'_1 del vector columna $\mathbf{e}_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$.

$$\mathbf{e}'_1 = \begin{pmatrix} J_{11} & J_{12} \\ J_{21} & J_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} J_{11} \\ J_{21} \end{pmatrix} = J_{11} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + J_{21} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = J_{11} \mathbf{e}_1 + J_{21} \mathbf{e}_2$$

Anàlogament s'obté \mathbf{e}'_2 en el cas (x=0, y=1), de manera que podem escriure també que:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{e}'_1 \\ \mathbf{e}'_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} J_{11} & J_{12} \\ J_{21} & J_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{e}_1 \\ \mathbf{e}_2 \end{pmatrix}$$

Amb tot això reescrivim dA' :

$$\begin{aligned} dA' &= dx' dy' |(\mathbf{e}'_1 \wedge \mathbf{e}'_2)| = dx' dy' |(J_{11}\mathbf{e}_1 + J_{12}\mathbf{e}_2) \wedge (J_{21}\mathbf{e}_1 + J_{22}\mathbf{e}_2)| = \\ &= dx' dy' |J_{11}J_{22}(\mathbf{e}_1 \wedge \mathbf{e}_2) + J_{12}J_{21}(\mathbf{e}_2 \wedge \mathbf{e}_1) + J_{11}J_{22}(\mathbf{e}_1 \wedge \mathbf{e}_2) + J_{12}J_{22}(\mathbf{e}_2 \wedge \mathbf{e}_2)| = \\ &= dx' dy' |(J_{11}J_{22} - J_{12}J_{21})(\mathbf{e}_1 \wedge \mathbf{e}_2)| = dx' dy' \det \mathbf{J} |\mathbf{e}_3| \end{aligned}$$

Per tant concloem que:

$$dA' = dx' dy' \det \mathbf{J}$$

I, en general, si l'element de volum és $d\tau = dx_1 dx_2 \dots dx_n$, i la matriu de transformació entre les coordenades x i x' és \mathbf{J} , tindrem que,

$$d\tau' = dx'_1 dx'_2 \dots dx'_n \det \mathbf{J}.$$

3. L'orbital d_{z^2} .

L'expressió de la part angular de l'orbital d_{z^2} en coordenades esfèriques resulta ser $(3 \cos^2 \theta - 1)$. Si utilitzem coordenades cartesianes aquesta expressió se'ns converteix en:

$$d_{z^2} = 3 \frac{z^2}{r^2} - 1 = \frac{1}{r^2} (2z^2 - x^2 - y^2)$$

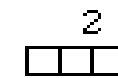
on r és el mòdul d'un vector, per la qual cosa és invariant sota qualsevol operació de simetria. En conseqüència, l'orbital d_{z^2} s'hauria d'escriure:

$$d(2z^2 - x^2 - y^2)$$

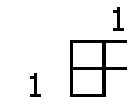
Tanmateix, en la major part de grups z^2 i $(x^2 + y^2)$ es transformen de la mateixa manera, per la qual cosa z^2 i $(2z^2 - x^2 - y^2)$ es transformaran de la mateixa manera. Per això és habitual usar la notació "curta" d_{z^2} en lloc de $d(2z^2 - x^2 - y^2)$, malgrat no ser rigorós en alguns grups (T_d , O_h , per exemple).

4. Regla de Young per a construir les taules de caràcters de S_n .

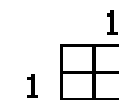
Associem a cada quadre del diagrama un número igual al nombre de quadres de la seva dreta més els que té davall, més 1.



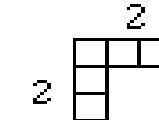
$$2 + 1 = 3$$



$$1 + 1 + 1 = 3$$



$$1 + 1 + 1 = 3$$



$$2 + 2 + 1 = 5$$

Aquests diagrames construïts sobre els *tableaux* de Young d'aquesta manera s'anomenen "hams" ("hook"). Hi ha un primer teorema que presentem sense demostració: "La dimensió d'una representació irreductible de S_n és igual a $n!$ dividit pel producte dels hams".

Comprovació en S_3 :

$$\begin{array}{|c|c|c|} \hline 3 & 2 & 1 \\ \hline \end{array} \quad \frac{3!}{3 \cdot 2 \cdot 1} = 1$$

$$\begin{array}{|c|c|} \hline 3 & 1 \\ \hline 1 & \\ \hline \end{array} \quad \frac{3!}{3 \cdot 1 \cdot 1} = 2$$

$$\begin{array}{|c|} \hline 3 \\ \hline 2 \\ \hline 1 \\ \hline \end{array} \quad \frac{3!}{3 \cdot 2 \cdot 1} = 1$$

Per al càlcul de caràcters definim la "longitud principal de l'ham" com els números de la seva primera columna. Vegem un exemple del procés per calcular el caràcter classe (31) a la representació [22]:

$$\begin{array}{|c|c|} \hline 3 & 2 \\ \hline 2 & 1 \\ \hline \end{array} \quad \begin{array}{l} \text{Números de la primera columna} \\ 3 \\ 2 \end{array}$$

i l'escrivim com un "determinant": $|3 \ 2| = -|2 \ 3|$. Aleshores fem ús del següent procediment: "apliquem" primer el "3" de la classe (3 1) que vol dir restar 3 de cada número de la longitud:

$$3 |3 \ 2| = |0 \ 2| + |3 \ -1| = |0 \ 2| = -|2 \ 0|$$

En aparèixer un número negatiu (o repetit), el "determinant" s'anul·la. Ara apliquem l'1 de classe (3 1) que vol dir restar 1 de cada número de la longitud dels determinants resultants de l'operació anterior:

$$1[|0 \ 2| + |3 \ -1|] = 1[-|2 \ 0|] = -|1 \ 0| = (-1)|1 \ 0|$$

Cal notar que al final hi ha sols determinants del tipus $|1 \ 0|$; diem que el número que el multiplica és el caràcter. En aquest cas el caràcter és -1.

De manera resumida simplement escrivim tot aquest procés com:

$$(31) |3 \ 2| = 1[|0 \ 2| + |3 \ -1|] = 1[-|2 \ 0|] \rightarrow \chi = -1$$

Vegem-ne un altre exemple per a la classe (1⁴) de la irrep. [3 1]:

$$\begin{array}{|c|c|c|} \hline 4 & 2 & 1 \\ \hline 1 & & \\ \hline \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} 4 \\ 1 \end{array} \rightarrow |4 \ 1|$$

$$\begin{aligned} 1^4 |4 \ 1| &= 1^3[|3 \ 1| + |4 \ 0|] = 1^2[|3 \ 0| + |2 \ 1| + |3 \ 0| + |4 \ -1|] = \\ &= 1^2[|2 \ 1| + 2 \cdot |3 \ 0|] = 1[|1 \ 1| + |2 \ 0| + 2 \cdot |2 \ 0| + 2 \cdot |3 \ -1|] \\ &= |1 \ 0| + |2 \ -1| + 2 \cdot |1 \ 0| + 2 \cdot |2 \ -1| = 3|1 \ 0| \rightarrow \chi = 3 \end{aligned}$$

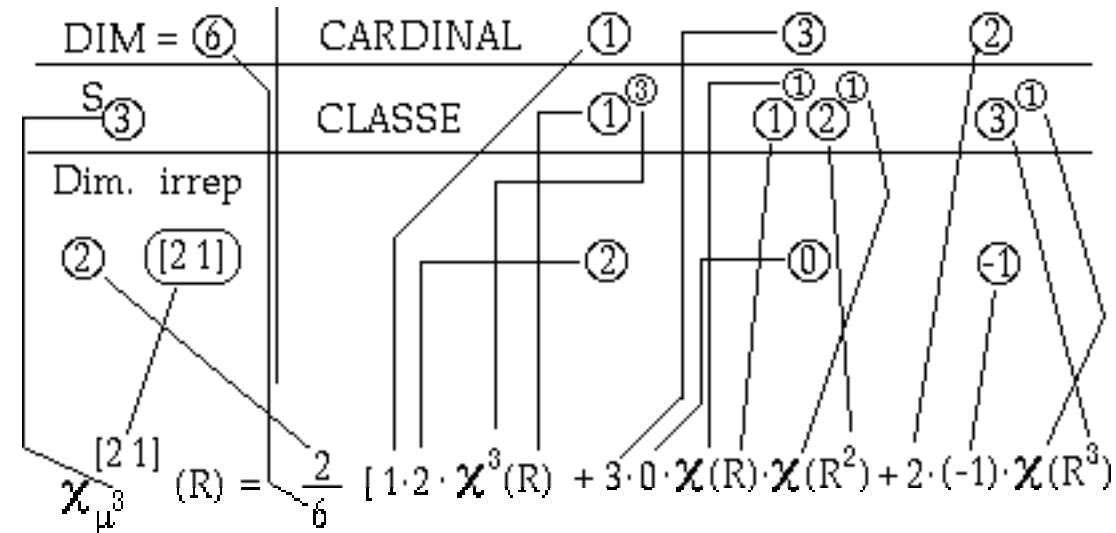
Caràcter en la classe (2 1²) de la irrep. [2 1²]:

$$\begin{array}{|c|c|} \hline 4 & 1 \\ \hline 2 & \\ \hline 1 & \\ \hline \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} 4 \\ 2 \\ 1 \end{array} \rightarrow |4 \ 2 \ 1|$$

$$\begin{aligned} (2 \ 1^2) |4 \ 2 \ 1| &= 1^2[|4 \ 0 \ 1| + |2 \ 2 \ 1| + 0] = 1[|4 \ 0 \ 0| + |3 \ 0 \ 1|] \\ &= |3 \ 0 \ 0| + |2 \ 0 \ 1| = -|2 \ 1 \ 0| \rightarrow \chi = -1 \end{aligned}$$

5. Potències simetritzades de representacions irreductibles de SO(3).

Abans d'atacar el grup SO(3) farem alguns exemples amb grups finits. En primer lloc presentem, en la figura adjunta, un esquema mnemotècnic per a construir el caràcter de la n-èsima potència d'una representació irreductible μ d'un grup qualsevol adaptada a la simetria definida per la representació irreductibles del grup simètric (o grup de permutacions) S_N (vegeu la secció 8.2). En particular, es presenta l'adaptació a la tercera potència de la representació μ a la simetria definida per la representació irreductible bidimensional [2 1] de S_3 :



Per al cas de segones potències cal acudir al grup simètric S_2 i la fórmula que s'obté és simplement:

$$\chi_{\mu^2}^{\pm}(R) = \frac{1}{2} [\chi^2(R) \pm \chi(R^2)]$$

Considerem ara la segona potència de la representació bidimensional "e" de C_{3v} . Tenim que:

$$\chi_{e^2}^{\pm}(E) = \frac{1}{2} [\chi^2(E) \pm \chi(E^2)] = \frac{1}{2} [\chi^2(E) \pm \chi(E)] = \frac{1}{2} [4 \pm 2]$$

$$\chi_{e^2}^{\pm}(C_3^1) = \frac{1}{2} [\chi^2(C_3^1) \pm \chi((C_3^1)^2)] = \frac{1}{2} [\chi^2(C_3^1) \pm \chi(C_3^2)] = \frac{1}{2} [1 \pm (-1)]$$

$$\chi_{e^2}^{\pm}(\sigma_v) = \frac{1}{2} [\chi^2(\sigma_v) \pm \chi(\sigma_v^2)] = \frac{1}{2} [\chi^2(\sigma_v) \pm \chi(E)] = \frac{1}{2} [0 \pm 2]$$

Amb tot açò obtenim:

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
$(e \otimes e)_+$	3	0	1
$(e \otimes e)_-$	1	1	-1

La descomposició d'aquestes representacions reductibles com a sumes d'irreductibles (irreps) de C_{3v} (amb l'ajut de la fórmula de la secció 5.3) dona lloc a: $(e \otimes e)_+ = A_1 \oplus e$, i $(e \otimes e)_- = A_2$. És a dir:

$$e \otimes e = A_1 \oplus [A_2] \oplus e,$$

on amb [] representem la part antisimètrica del producte.

Considerem ara la tercera potència d'aquesta mateixa irrep bidimensional de C_{3v} . Ara cal considerar el grup simètric S_3 . Grup que presenta tres irreps: [3], [2 1] i [1³]. Els caràcters de les potències adaptades a la simetria permutacional es calculen amb la fórmula general de la secció 8.2 o amb l'ajut d'un esquema mnemotècnic com el de la figura anterior:

$$\chi_{e^3}^{[3]}(R) = \frac{1}{6} [\chi^3(R) + 3 \chi(R) \chi(R^2) + 2 \chi(R^3)]$$

$$\chi_{e^3}^{[1^3]}(R) = \frac{1}{6} [\chi^3(R) - 3 \chi(R) \chi(R^2) + 2 \chi(R^3)]$$

$$\chi_{e^3}^{[21]}(R) = \frac{2}{3} [\chi^3(R) - \chi(R^3)]$$

Substituint adientment els caràcters de C_{3v} arribem a:

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	
$e_{[3]}^3$	4	1	0	$\Rightarrow A_1 \oplus A_2 \oplus e$
$e_{[21]}^3$	4	-2	0	$\Rightarrow 2e$
$e_{[1^3]}^3$	0	0	0	

Amb tot açò escrivim:

$$e^3 = \{A_1 \oplus A_2 \oplus e \parallel [3]\} + \{e \parallel [21]\}$$

Cal notar que la nomenclatura utilitzada (Boyle) sobreentén que [21] és bidimensional i que hi ha, doncs, una irrep e per cada component de [21]. Per aquest motiu escrivim $\{e \parallel [21]\}$ en lloc d'escriure $\{2e \parallel [21]\}$, tot i que hem trobat que e apareix dues voltes.

Exercici: Considereu el grup de l'octaedre. Calculeu e^3 .

Resultat:

O	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2'(C_4^2)$	
e	2	-1	0	0	2	
$e^3_{[3]}$	4	1	0	0	4	$\Rightarrow A_1 \oplus A_2 \oplus e$
$e^3_{[1^3]}$	0	0	0	0	0	$\Rightarrow 2e$
$e^3_{[21]}$	4	-2	0	0	4	

Abordem ara el grup de l'esfera SO(3):

K	E	...	∞C_ϕ	...
D_0	1	...	1	...
D_1	3	...	$1 + 2 \cos \phi$...
D_2	5	...	$1 + 2 \cos \phi + 2 \cos 2\phi$...
...
$D_{1/2}$	2	...	$2 \cos \theta$...
$D_{3/2}$	4	...	$2 \cos \theta + 2 \cos 3\theta$...
$D_{5/2}$

on $\theta = \phi/2$.

La notació exponencial complexa és altament simplificadora a l'hora de calcular potències, atès que evita la trigonometria. D'ara endavant substituïrem, doncs, $2 \cos \alpha$ per $(e^{i\alpha} + e^{-i\alpha})$.

Comencem calculant segones potències de $D_{1/2}$. Aquest és un problema del qual sabem la solució (vegeu la subsecció 9.4.2).

Tenim que $D_{1/2} \otimes D_{1/2} = D_1 \oplus [D_0]$. Comprovem, per exemple, els caràcters de C_∞^ϕ :

$$\begin{aligned} \chi_{D_{1/2}^2}^\pm(C_\infty^\phi) &= \frac{1}{2} [\chi^2(C_\infty^\phi) \pm \chi(C_\infty^{2\phi})] = \frac{1}{2} [(e^{i\theta} + e^{-i\theta})^2 \pm (e^{2i\theta} + e^{-2i\theta})] \\ &= \frac{1}{2} [(e^{2i\theta} + e^{-2i\theta} + 2) \pm (e^{2i\theta} + e^{-2i\theta})] = 1 + \frac{1}{2} [(e^{i\phi} + e^{-i\phi}) \pm (e^{i\phi} + e^{-i\phi})] \end{aligned}$$

Aleshores, $\chi^+ = 1 + 2 \cos \phi (\Rightarrow D_1)$ i $\chi^- = 1 (\Rightarrow D_0)$, d'acord amb el que calia esperar.

Exercici: Calculeu $\chi_{D_1^2}^\pm(C_\infty^\phi)$.

$$\text{Resultat: } \chi_{D_1^2}^+(C_\infty^\phi) = 1 + (1 + (e^{i\phi} + e^{-i\phi}) + (e^{2i\phi} + e^{-2i\phi}))$$

$$\chi_{D_1^2}^-(C_\infty^\phi) = (1 + (e^{i\phi} + e^{-i\phi}))$$

És a dir: $D_1 \otimes D_1 = D_2 \oplus [D_1] \oplus D_0$.

Abordem ara el càlcul de terceres potències, e.g., $\chi_{D_{1/2}^3}^{[21]}(C_\infty^\phi)$:

$$\begin{aligned} \chi_{D_{1/2}^3}^{[21]}(C_\infty^\phi) &= \frac{2}{3} [\chi^3(C_\infty^\phi) - \chi(C_\infty^{3\phi})] = \frac{2}{3} [(e^{i\theta} + e^{-i\theta})^3 - (e^{3i\theta} + e^{-3i\theta})] \\ &= \frac{2}{3} [(e^{3i\theta} + e^{-3i\theta}) + 3(e^{i\theta} + e^{-i\theta}) - (e^{3i\theta} + e^{-3i\theta})] = 2(e^{i\theta} + e^{-i\theta}) \\ &= 4 \cos \frac{\phi}{2} (\Rightarrow 2 D_{1/2}). \end{aligned}$$

Exercici: Calculeu $\chi_{D_{1/2}^3}^{[3]}(C_\infty^\phi)$

$$\text{Resultat: } \chi_{D_{1/2}^3}^{[3]}(C_\infty^\phi) = \chi_{D_{3/2}}(C_\infty^\phi)$$

Cal notar que (Secció 9.4) $D_{1/2} \otimes D_{1/2} \otimes D_{1/2} = D_{3/2} \oplus 2 D_{1/2}$.

Els resultats anteriors permeten precisar que:

$$D_{1/2}^3 = \{D_{3/2} \parallel [3]\} + \{D_{1/2} \parallel [21]\},$$

on tornem a fer notar que quan una irrep μ d'un grup de simetria apareix en la descomposició d'una potència adaptada a la irrep s del grup simètric S_N , la seua multiplicitat serà múltiple de la dimensió de s . L'equació anterior utilitza la nomenclatura de Boyle la qual sobreentén, atesa la bidimensionalitat de [21], que hi ha dues $D_{1/2}$.

Moltes voltes el caràcter del neutre juntament amb la sèrie de Clebsch-Gordan són prou per a determinar la descomposició de la potència d'una irrep adaptada a S_N i no cal acudir al caràcter de la rotació C_∞^ϕ . Per exemple:

$$D_{1/2} \otimes D_{1/2} \otimes D_{1/2} = D_{3/2} \oplus 2 D_{1/2}$$

dimensions 4 2 · 2

$$\chi_{D_{1/2}}^{[3]}(E) = \frac{1}{6}[8 + 3 \cdot 4 + 2 \cdot 2] = 4$$

$$\chi_{D_{1/2}}^{[1^3]}(E) = \frac{1}{6}[8 - 3 \cdot 4 + 2 \cdot 2] = 0$$

$$\chi_{D_{1/2}}^{[21]}(E) = \frac{2}{3}[8 - 2] = 4$$

Com resulta que $D_{3/2}$ sols apareix una volta (multiplicitat 1) no pot pertànyer a [21]. Podria pertànyer a [1³], però el caràcter del neutre calculat per a [1³] és zero, cosa que vol dir que no hi ha component totalment antisimètrica⁵⁵. Aleshores, concloem que $D_{3/2}$ pertany a [3]. Com a conseqüència, $D_{1/2}$ (que presenta multiplicitat 2) pertany a [21], d'acord amb el resultat anterior derivat de l'anàlisi del caràcter de C_∞^ϕ .

Com un darrer exemple calcularem D_1^3 . Tenim en primer lloc que:

$$D_1 \otimes D_1 \otimes D_1 = D_3 \oplus 2 D_2 \oplus 3 D_1 \oplus D_0$$

$$3 \times 3 \times 3 = 7 + 2 \cdot 5 + 3 \cdot 3 + 1 = 27$$

Calculem el caràcter del neutre:

$$\chi_{D_1^3}^{[3]}(E) = \frac{1}{6}[27 + 3 \cdot 9 + 2 \cdot 3] = 10$$

$$\chi_{D_1^3}^{[1^3]}(E) = \frac{1}{6}[27 - 3 \cdot 9 + 2 \cdot 3] = 1$$

$$\chi_{D_1^3}^{[21]}(E) = \frac{2}{3}[27 - 3] = 16$$

Com que D_0 és l'única irrep monodimensional que hi apareix, aleshores, necessàriament, $\{D_1^3 \parallel [1^3]\} = D_0$. Com que la dimensió de la part simètrica és 10 i la dimensió de D_3 és 7, queden 3 dimensions per a assignar a [3] que cal que es corresponguen amb D_1 . D'aquesta manera ens queda per assignar 2 ($D_2 \oplus D_1$). Açò té dimensió 16 i presenta una multiplicitat concordant amb [21]. En efecte, podem comprovar que:

$$\chi_{D_1^3}^{[21]}(C_\infty^\phi) = \frac{2}{3}[(1 + e^{i\phi} + e^{-i\phi})^3 - (1 + e^{3i\phi} + e^{-3i\phi})]$$

$$= 2\left\{ [1 + (e^{i\phi} + e^{-i\phi})] + [1 + (e^{i\phi} + e^{-i\phi}) + (e^{2i\phi} + e^{-2i\phi})] \right\}$$

$$\Rightarrow 2(D_1 \oplus D_2).$$

⁵⁵Aquest és un resultat esperable: A partir d'una base bidimensional (α, β) no es pot construir cap funció tercera potència (e.g. $\alpha\alpha\beta$) totalment antisimètrica. En altres paraules, no pot haver un tensor totalment antisimètric que presente índexs repetits. Si projectem $\alpha\alpha\beta$ sobre [1³] de S_3 comprovarem que dona lloc a zero.

BIBLIOGRAFIA

Albright T, and Burdett J.
"Problems in Molecular Orbital Theory", Oxford University Press, New York, 1992.

Alvariño, J.M.
"On the complete reduction of representations of finite point groups"
J. Chem. Educat. 55 (1978) 307.

Alvariño, J.M. and Chamorro, A.
"Continuous point groups", J. Chem. Educat. 57 (1980) 785.

Atkins, P.W.
"Molecular Quantum Mechanics", 2^o ed., Oxford University Press 1986.

Altman, S.L.
"Rotations, Quaternions and Double Groups", Clarendon Press, Oxford 1986.

Barchewitz, P.
"Spectroscopie Infrarouge I. Vibrations Moleculaires", Gauthier-Villars, Paris 1969.

Bishop, D. M.
"Group Theory and Chemistry", Dover, New York, 1993.

Boyle, L.L.
"The symmetrized powers of group representations"
Int. J. Quantum Chem. 6 (1972) 725.

Burns, G.
"Elements of Group theory with applications", Academic, New York 1977.

Chisholm, C.D.H.
"Group Theoretical Techniques in Quantum Chemistry", Academic Press, London, 1976.

Coleman, A.J.
"The Symmetric Group Made Easy",
Advances in Quantum Chemistry, vol. 4, p.83.

Cotton, F. A.
"Teoria de Grupos aplicada a la Química", 2^a Ed., Limusa, Mexico, 1977.

Davidson, G.
"Introducción a la Teoria de Grupos para Químicos", Reverté, Barcelona, 1979.

Ellis, R.L. and Jaffé, H.H.
"The simetries and multiplicities of electronic states in poliatomic molecules"
J. Chem. Educat. 48 (1971) 92.

Flurry Jr., R.L.
"On the characters and representations of continuous point groups"
J. Chem. Educat. 56 (1979) 638.

Gaydon, A. G.
"Dissociation Energies and Spectra of Diatomic Molecules", Chapman and Hall, Londres 1968.

Hammermesh, M.
"Group Theory and its Applications to Physical Problems",
Dover, New York, 1989.

Herzberg, G.
"Molecular Spectra and Molecular Structure I. Spectra of Diatomic Molecules", Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1950.

Herzberg, G.
"Molecular Spectra and Molecular Structure II. Infrared and Raman Spectra of polyatomic molecules", Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1950.

Herzberg, G.
"Molecular Spectra and Molecular Structure III. Electronic Spectra and Electronic Structure of Poliatomics Molecules", Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1966.

Jean, Y., Volatron, F. and Burdett J.
"An Introduction to Molecular Orbitals", Oxford University Press, New York, 1993.

Joshi, A.W.
"Elements of Group Theory for Physicists", Wiley Eastern Limited, New Delhi, 1977.

Kaplan I.G.
"Symmetry of Many-electron Systems", Academic, New York 1975.

Lie, G.C.
On the reduction of representations of $C_{\infty v}$ and $D_{\infty h}$ "
J. Chem. Educat. 56 (1979) 636.

McWeeny, R. and Jones, H.
"Symmetry: Introduction to Group Theory and its Applications",
Pergamon Press, Oxford, 1963.

Orchin, M. and Jaffé, H.H.
"Simetria, Orbitales y Espectros" Ediciones Bellaterra, Barcelona 1971.

Planelles, J and Zicovich-Wilson, C.
"A simple proof for the formula to get symmetrized powers of group
representations"
Int. J. Quantum Chem. 47 (1993) 319.

Salthouse, J.A. and Ware M.J.
"Point Group Character Tables and Related Data", Cambridge University
Press, 1972.

Sannigrahi, A.B.
"Projection operators and their simple applications in chemistry"
J. Chem. Educat. 52 (1975) 307.

Serre, J.P.
"Representaciones Lineales de Grupos Finitos", Omega, Barcelona, 1970.

Strommen, D.P.
"A pedagogical approach to the direct product"
J. Chem. Educat. 56 (1979) 248.

Tel, L.M. and Pérez-Romero E.
"Density of elements in continuous point groups"
J. Chem. Educat. 65 (1988) 585.

Tinkman M.
"Group Theory and Quantum Mechanics", McGraw-Hill, New York, 1964.

Tung, Wu-Ki
"Group Theory in Physics", World Scientific, Philadelphia, 1985.

Wilson, E.B., Decius, J. C. and Cross, P.C.
"Molecular Vibrations. The Theory of Infrared and Raman Vibrational
Spectra", McGraw-Hill, New York, 1955.

Wybourne, B. G.
"Classical Groups for Physicists", Wiley-Interscience, New York, 1974.

Wybourne, B. G.
"Symmetric Principles and Atomic Spectroscopy", Wiley-Interscience,
New York, 1970.