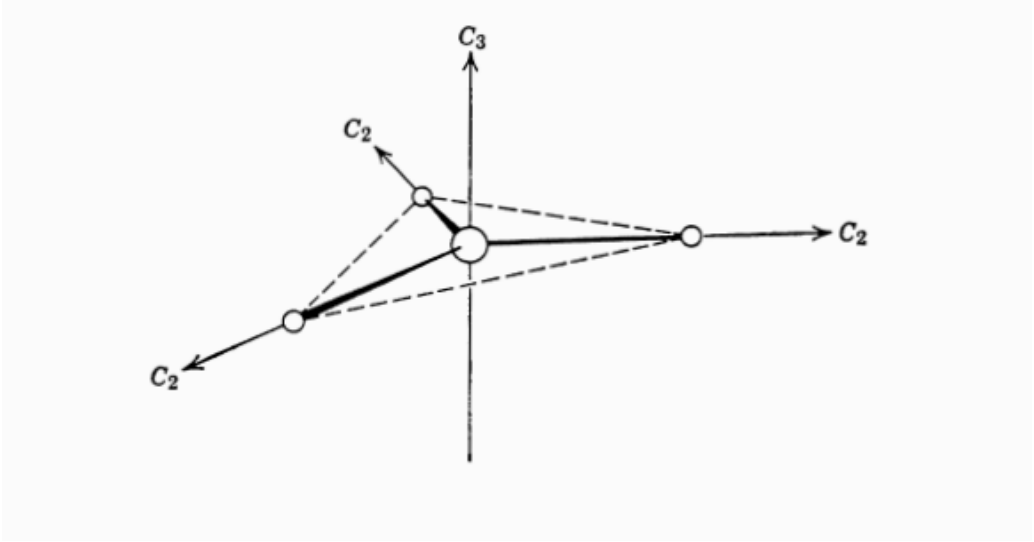
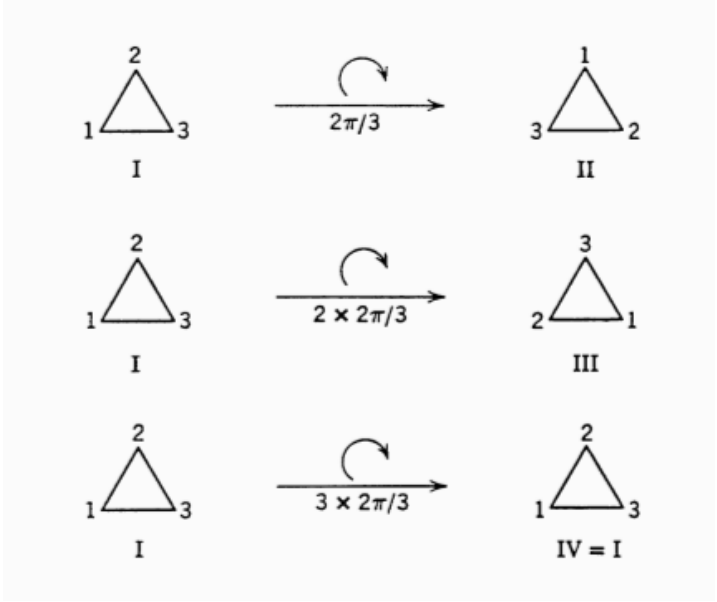
Richiami di Teoria dei Gruppi

CHEMICAL APPLICATIONS OF GROUP THEORY

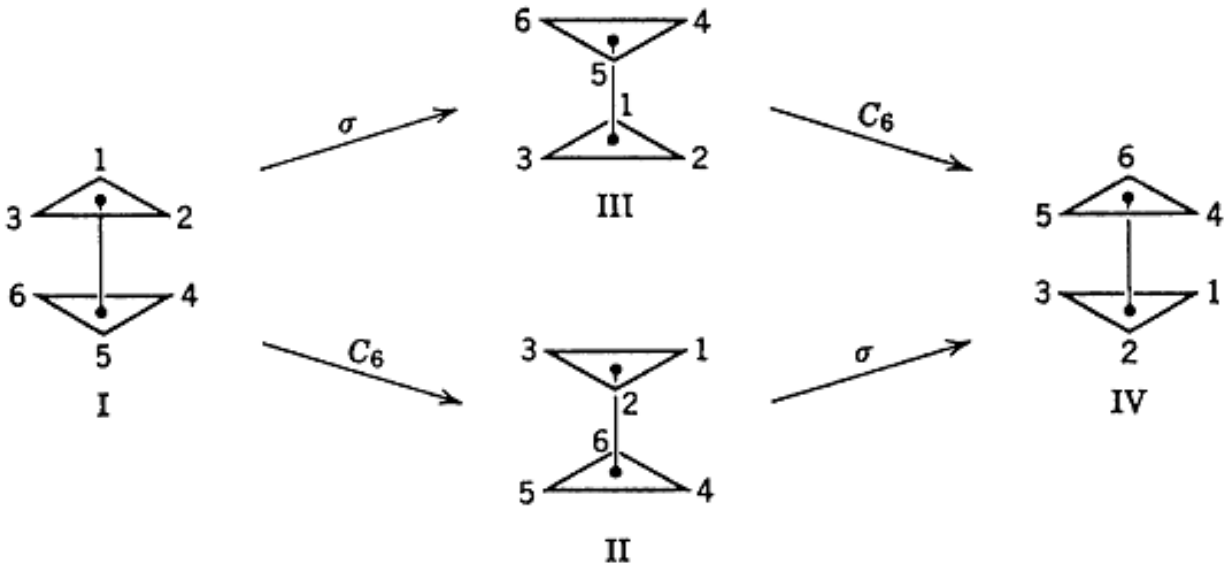
F. Albert Cotton
Department of Chemistry, Texas A&M University
College Station, Texas





D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$		
A_1'	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2'	1	1	−1	1	1	−1	R_z	
E'	2	−1	0	2	−1	0	(x, y)	(x^2-y^2, xy)
A_1''	1	1	1	−1	−1	−1		
A_2''	1	1	−1	−1	−1	1	z	
E''	2	−1	0	−2	1	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)

Asse di rotazione impropria (o rotoriflessione)



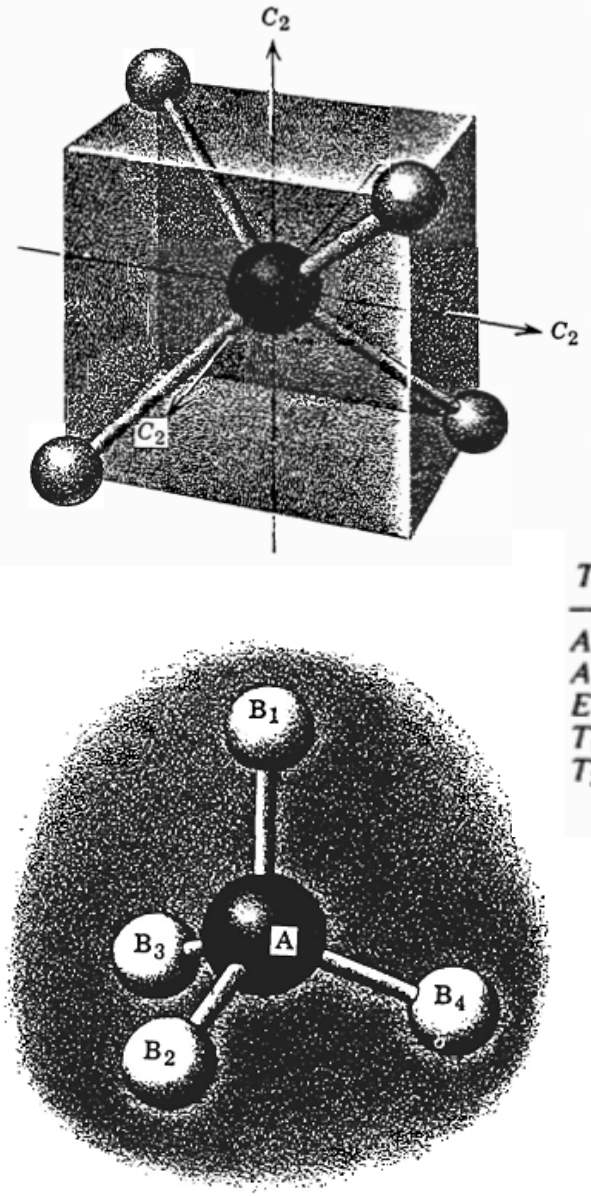


Figure 3.1 A tetrahedral AB_4 molecule.

(i) Three S_4 axes coinciding with the x, y, and z axes. Each of these generates the operations S_4, $S_4^2 = C_2$, and S_4^3.

(ii) Three C_2 axes coinciding with the x, y, and z axes, each of which generates an operation C_2. These operations have already been generated, however, by the S_4's.

(iii) Four C_3 axes, each of which passes through one apex and the center of the opposite face. Each of these generates C_3 and C_3^2 operations, that is, eight operations in all.

(iv) Six planes of symmetry, each of which generates a symmetry operation.

The entire set of operations thus consists of the following 24, which are listed by classes (as will be explained in Section 3.13):

$$E,\ 8C_3,\ 3C_2,\ 6S_4,\ 6\sigma_d$$

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2 + z^2$
A_2	1	1	1	−1	−1		
E	2	−1	2	0	0		$(2z^2 - x^2 - y^2,\ x^2 - y^2)$
T_1	3	0	−1	1	−1	(R_x, R_y, R_z)	
T_2	3	0	−1	−1	1	(x, y, z)	(xy, xz, yz)

AB_1B_2, AB_1B_3, AB_1B_4, AB_2B_3, AB_2B_4, AB_3B_4

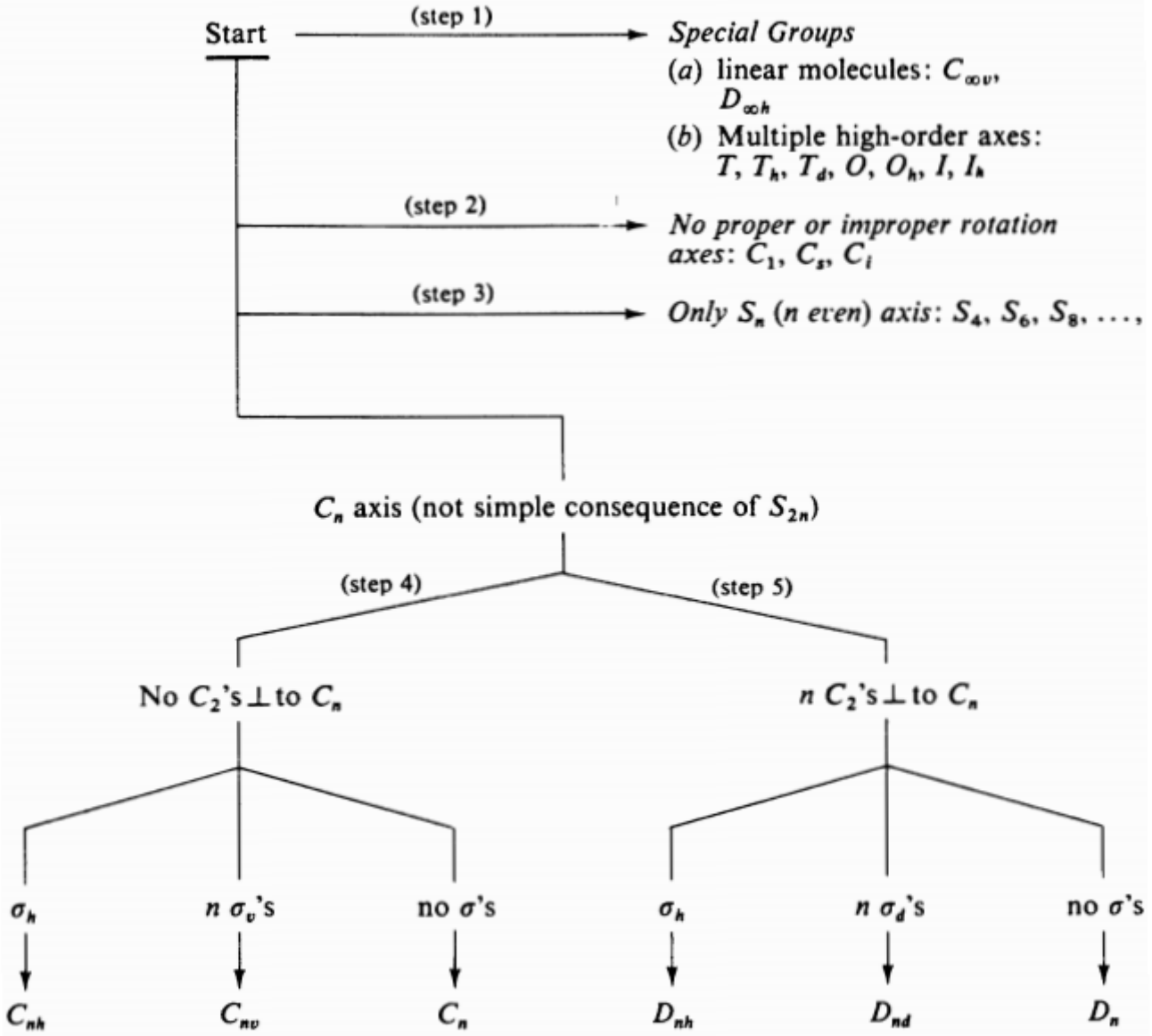


Figure 3.10 A five-stage procedure for the symmetry classification of molecules.

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	−1	−1	R_z	xy
B_1	1	−1	1	−1	x, R_y	xz
B_2	1	−1	−1	1	y, R_x	yz

Il numero delle rappresentazioni irriducibili è uguale al numero delle classi del gruppo.

Nel gruppo C2v abbiamo 4 classi corrispondenti a operazioni di simmetria distinte, quindi abbiamo 4 rappresentazioni irriducibili.

L'ordine del gruppo (h) corrisponde alla somma delle dimensioni delle rappresentazioni Irriducibili.

$$h = \sum_i l^2{}_i$$

Teorema di grande ortogonalità

$$\sum_R [\Gamma_i(R)_{mn}][\Gamma_j(R)_{m'n'}]^* = \frac{h}{\sqrt{l_i l_j}} \delta_{ij}\delta_{mm'}\delta_{nn'}.$$

Gli elementi di matrice delle rappresentazioni sommate Sulle operazioni del gruppo di comportano come vettori ortonormali.

Conseguenza

$$\sum_R \chi_i(R)\chi_j(R) = 0$$

Le rappresentazioni irriducibili sono ortogonali

$$\sum_{p=1}^{k} \chi_i(R_p)\chi_j(R_p)g_p = h\delta_{ij}$$

Dove g_p è il numero di elementi nella classe

Otteniamo le rappresentazioni del gruppo C_{3v}

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

Per esempio il guppo C_{3v} ha 3 classi di operazioni, deve quindi avere 3 rappresentazioni. Una sarà sicuramente l'identità (ovvero la rappresentazione total simmetrica)

L'ordine del gruppo è quindi 1 x1 + 1X2 + 1X 3 = 6

Quindi dobbiamo avere $l_2^2 + l_3^2 = 5$. Questo è possibile solo se una rappresentazione è monodimensionale (A_2) e l'altra è bidimensionale (E).

E' anche possibile scrivere le rappresentazioni da considerazioni geometriche,
Osservando le trasformazioni di particolari funzioni, che sono riportate a destra della tavola

Il teorema di ortogonalità consente di stabilire la composizione di una rappresentazione Riducibile $\chi(R)$, calcolando quante volte una rappresentazione irriducibile $\chi_i(R)$ compare in essa secondo la formula

$$a_i = \frac{1}{h} \sum_R \chi(R)\chi_i(R)$$

Operatori di Proiezione

$$\hat{R}\phi_t^i = \sum_s \phi_s^i \Gamma(R)_{st}^i \qquad \phi_1^i, \phi_2^i, \ldots,$$

Sono basi per le rappresentazioni Irriducibili

$$\sum_R [\Gamma(R)_{s't'}^j]^* \hat{R}\phi_t^i = \sum_R \sum_s \phi_s^i \Gamma(R)_{st}^i [\Gamma(R)_{s't'}^j]^*$$

Ricordando il G.O.T.

$$\sum_R \Gamma(R)_{st}^i [\Gamma(R)_{s't'}^j]^* = \frac{h}{\sqrt{l_i l_j}} \delta_{ij}\delta_{ss'}\delta_{tt'}$$

Si ha per i =J

$$\sum_R [\Gamma(R)_{s't'}^j]^* \hat{R}\phi_t^i = \left(\frac{h}{l_j}\right) \phi_{s'}^i \delta_{ij}\delta_{tt'} \longrightarrow \hat{P}_{s't'}^j = \frac{l_j}{h} \sum_R [\Gamma(R)_{s't'}^j]^* \hat{R}$$

$$\hat{P}_{s't'}^j \phi_t^i = \phi_{s'}^i \delta_{ij}\delta_{tt'}$$

Operatori di Proiezione di uso più comodo

$$\hat{P}^{j}_{i'i'} = \frac{l_j}{h} \sum_R [\Gamma(R)^{j}_{i'i'}]^* \hat{R}$$

$$\hat{P}^{j} = \sum_{i'} \hat{P}^{j}_{i'i'} = \frac{l_j}{h} \sum_{i'} \sum_R [\Gamma(R)^{j}_{i'i'}]^* \hat{R}$$

$$= \frac{l_j}{h} \sum_R \left\{ \sum_{i'} [\Gamma(R)^{j}_{i'i'}]^* \right\} \hat{R}$$

$$\hat{P}^{j} = \frac{l_j}{h} \sum_R \chi(R)^{j} \hat{R}$$

E’ sufficiente conoscere la traccia delle rappresentazioni, ovvero i caratteri, per proiettare la funzione di base scelta in una delle rappresentazioni irriducibili del gruppo di simmetria