Abbiamo visto: Formula di ortogonalità tra i coefficienti delle matrici di rappresentazioni irriducibili:

$$(1) \quad \sum_{j=1}^{h} \Gamma_i(R_j)_{rs} \, \Gamma_{i'}(R_j)_{r's'} = \frac{h}{l_i} \delta_{ii', rr', ss'}$$

dove $G = \{R_1, \dots, R_h\}$ è un gruppo di ordine h,

$\Gamma_i : G \to GL_{l_i}(\mathbb{R})$ ($\mathbb{C}$) è la i-sima rappresentazione irriducibile, che ha ordine l_i.

La formula dice che i **vettori** h-dimensionali:

$$\vec{v}_{(irs)} = \left(\Gamma_i(R_1)_{rs}, \Gamma_i(R_2)_{rs}, \dots, \Gamma_i(R_h)_{rs}\right)$$

sono a 2 a 2 ortogonali (rispetto al prodotto scalare canonico).

Se Γ_i ha dimensione l_i, le posizioni (r,s) possibili sono l_i^2. Quindi se $\Gamma_1, \dots, \Gamma_m$ sono le rappresentazioni irriducibili del gruppo G, allora

$$l_1^2 + \dots + l_m^2 \leq h$$

perché in uno spazio di dim h non ci sono più di h vettori a 2 a 2 ortogonali. Si può dimostrare che vale l'uguaglianza:

$$\boxed{l_1^2 + \cdots + l_m^2 = h}$$

esempio: C_{3v} $\quad h = 6 = 1+1+4$

C_{2v} $\quad h = 4 = 1+1+1+1 \quad = 2^2 = 4$ } quale di queste?

Considerando che la rappresentazione banale con $l_1 = 1$ è sempre presente, deve essere la prima possibilità.

Carattere: $\quad \chi : G \longrightarrow \mathbb{R}$ ($\mathbb{C}$) $\qquad \Gamma : G \to GL_m(\mathbb{R})$ ($\mathbb{C}$)

$$\chi(R_j) = \mathrm{tr}(\Gamma(R_j))$$

Se $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3, \dots$ sono le rappresentazioni irriducibili indico con $\chi_1, \chi_2, \chi_3, \dots$ i loro caratteri

$$\chi_i(R_j) = \mathrm{tr}(\Gamma_i(R_j))$$

Formule di ortogonalità tra i caratteri delle rappresentazioni irriducibili:

$$(2) \qquad \boxed{\sum_{j=1}^{h} \chi_i(R_j)\, \chi_{i'}(R_j) = \delta_{ii'} \cdot h}$$

C_{3v}	E	A	B	C	D	F
χ_1	1	1	1	1	1	1
χ_2	1	-1	-1	-1	1	1
χ_3	2	0	0	0	-1	-1

<u>OSS</u>. Elementi coniugati hanno lo stesso carattere:

se $\quad g' = \ell^{-1} g \ell$

$$\Gamma(g') = \Gamma(\ell^{-1} g \ell) = \Gamma(\ell^{-1})\,\Gamma(g)\,\Gamma(\ell) =$$

[$\Gamma(\ell^{-1}) = (\Gamma(\ell))^{-1}$ (vale in generale per $\Gamma: G \to G'$ omomorfismo. Infatti: $1_G = \ell \cdot \ell^{-1}$, applico Γ: $1_{G'} = \Gamma(1_G) = \Gamma(\ell \cdot \ell^{-1}) = \Gamma(\ell) \cdot \Gamma(\ell^{-1})$ quindi $\Gamma(\ell^{-1})$ è l'inverso di $\Gamma(\ell)$. Qui naturalmente abbiamo indicato con 1_G e $1_{G'}$ gli elementi neutri di G e G' rispettivamente.]

$$= (\Gamma(\ell))^{-1}\,\Gamma(g)\,\Gamma(\ell)$$

quindi le matrici $\Gamma(g)$ e $\Gamma(g')$ sono simili e quindi hanno la stessa traccia.

$\vec{v}_i = \left(\chi_i(R_1), \chi_i(R_2), \dots, \chi_i(R_h)\right)$ questi vettori sono a 2 a 2 ortogonali.

La formula (2) si dimostra a partire dalla (1)

$$\sum_{j=1}^{h} \chi_i(R_j)\,\chi_{i'}(R_j) = \sum_{j=1}^{h} tr\left(\Gamma_i(R_j)\right) tr\left(\Gamma_{i'}(R_j)\right)$$

$$= \sum_{j=1}^{h} \left(\sum_{m=1}^{l_i} \Gamma_i(R_j)_{mm}\right)\left(\sum_{n=1}^{l_{i'}} \Gamma_{i'}(R_j)_{nn}\right) =$$

$$= \sum_j \left(\Gamma_i(R_j)_{11} + \dots + \Gamma_i(R_j)_{l_i l_i}\right)\left(\Gamma_{i'}(R_j)_{11} + \dots + \Gamma_{i'}(R_j)_{l_{i'} l_{i'}}\right)$$

$$= \underbrace{\sum_j \left(\Gamma_i(R_j)_{11}\,\Gamma_{i'}(R_j)_{11}\right)}_{=\delta_{ii'}\frac{h}{l_i}} + \underbrace{\sum_j \Gamma_i(R_j)_{11}\,\Gamma_{i'}(R_j)_{22}}_{=0} + \cdots$$

se $i \neq i'$ viene 0 per la (1). Se $i = i'$ ancora per (1)

rimane $\displaystyle\sum_j \left(\Gamma_i(R_j)_{11}\,\Gamma_i(R_j)_{11}\right) + \sum_j \left(\Gamma_i(R_j)_{22}\,\Gamma_i(R_j)_{22}\right) +$

$$\dots + \sum_j \left(\Gamma_i(R_j)_{l_i l_i}\,\Gamma_i(R_j)_{l_i l_i}\right) = l_i \cdot \frac{h}{l_i} = h$$

$$\sum_i \chi_i(R_j)\,\chi_{i'}(R_j) =$$ raggruppiamo gli elementi coniugati

$C_1, \cdots, C_K$ sono le classi di coniugio

[es. C_{3v} $\quad C_1 = \{E\}$, $C_2 = \{A, B, C\}$, $C_3 = \{D, F\}$
$g_1 = 1$ $\quad$ riflessioni $g_2 = 3$ $\quad$ rotazioni $g_3 = 2$

$g_1, \cdots, g_K$ sono $g_i = \# C_i$]

$$= \sum_{g=1}^{K} \chi_i(C_g)\,\chi_{i'}(C_g)\,g_g = h\,\delta_{ii'} \qquad (3)$$

dove ho indicato con $\chi_i(C_g) = \chi_i(R_j)$ con $R_j \in C_g$

nell'esempio C_{3v} : $\chi_1(E) + 3\,\chi_2(A) + 2\,\chi_3(D)$

$$\vec{w}_i = \left(\chi_i(C_1)\sqrt{g_1},\ \chi_i(C_2)\sqrt{g_2}, \cdots, \chi_i(C_K)\sqrt{g_K}\right)$$

es C_{3v}: $\quad \left(\chi_i(C_1),\ \chi_i(C_2)\sqrt{3},\ \chi_i(C_3)\sqrt{2}\right)$

La formula (3) ci dice che i $\vec{w}_i$ sono ortogonali a 2 a 2. Siamo in uno spazio di dim $= K =$ n° delle classi di coniugio. Ne segue:

il n° delle rappresentazioni irriducibili $\leq$ n° classi di coniugio.

Si dimostra:

$$\boxed{\text{n° delle rappresentazioni irriducibili} = \text{n° classi di coniugio.}}$$

Es di C_{2v}: è un gruppo abeliano: ho tante classi di coniugio quanti sono gli elementi del gruppo.

<u>**Osservazione**</u>. In un gruppo <u>abeliano</u> di ordine h ci sono h classi di coniugio, quindi ho h rappresentazioni irriducibili.

Da: $l_1^2 + \cdots + l_h^2 = h$ segue: $l_i = 1$, $\forall i = 1, \ldots, h$.

[esercizio: se G, di ordine h, ha h rappresentazioni irriducibili $\Rightarrow G$ è abeliano. Equivale a dire: se le classi di coniugio sono fatte dai singoli $\{g\}$, $g \in G$, allora G è abeliano]

Sia $\Gamma : G \longrightarrow GL_n(\underset{\mathbb{C}}{\mathbb{R}})$ una rappresentazione.

Se $\Gamma_1, \ldots, \Gamma_K$ sono tutte le rappresentazioni irriducibili di G, in generale

$$\Gamma = a_1 \Gamma_1 + a_2 \Gamma_2 + \dots + a_k \Gamma_k \qquad \text{con } a_i \in \mathbb{Z},\ a_i \geq 0$$

$$\left(\Gamma(R_j) = \begin{bmatrix} \underbrace{\square\ \square\ \square}_{a_1 \text{ blocchi di tipo } \Gamma_1 = \Gamma_1(R_j)} & & \\ & \underbrace{\square\ \square}_{a_2 \text{ blocchi di tipo } \Gamma_2 = \Gamma_2(R_j)} & \\ & & \ddots \end{bmatrix} \right)$$

la matrice $\Gamma(R_j)$ si decompone in blocchi diagonali: ci sono a_1 blocchi uguali a $\Gamma_1(R_j)$, a_2 blocchi uguali a $\Gamma_2(R_j)$, ..., a_k blocchi uguali a $\Gamma_k(R_j)$

Conoscendo solo χ_Γ, possiamo determinare i coefficienti a_i

$$\chi_\Gamma(R_j) = a_1 \chi_1(R_j) + a_2 \chi_2(R_j) + \dots + a_k \chi_k(R_j)$$

$$\chi_\Gamma(R_j)\chi_1(R_j) = a_1 \chi_1(R_j)\chi_1(R_j) + a_2 \chi_2(R_j)\chi_1(R_j) + \dots + a_k \chi_k(R_j)\chi_1(R_j)$$

faccio la somma sugli elementi del gruppo:

$$\sum_{j=1}^{h} \chi_\Gamma(R_j)\chi_1(R_j) = a_1 \sum_{j=1}^{h} \chi_1(R_j)\chi_1(R_j) + a_2 \underbrace{\sum_{j=1}^{h} \chi_2(R_j)\chi_1(R_j)}_{=0} + \dots + a_k \underbrace{\sum_{j=1}^{h} \chi_k(R_j)\chi_1(R_j)}_{=0}$$

per l'ortogonalità tra caratteri (2)

$$= a_1 h$$

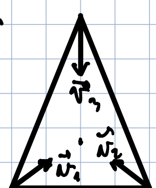
Quindi

$$a_1 = \frac{1}{h} \sum_{j=1}^{h} \chi_r(R_j)\, \chi_1(R_j)$$

In generale:

$$\boxed{a_i = \frac{1}{h} \sum_{j=1}^{h} \chi_r(R_j)\, \chi_i(R_j)}$$

es.



3 versori che puntano verso il baricentro.

$$\Gamma(E) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \qquad \Gamma(C_2) = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$\Gamma(\sigma_v) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \qquad \Gamma(\sigma_v') = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Tabella caratteri per C_{2v}:

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ_v'
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1

	E	C_2	σ_v	σ_v
$\chi_p =$	3	1	3	1

$$\chi_p = a_1 A_1 + a_2 A_2 + a_3 B_1 + a_4 B_2$$

$$a_1 = \frac{1}{4}\left(3\cdot 1 + 1\cdot 1 + 3\cdot 1 + 1\cdot 1\right) = 2$$

$$a_2 = \frac{1}{4}\left(3\cdot 1 + 1\cdot 1 + 3\cdot(-1) + 1\cdot(-1)\right) = 0$$

$$a_3 = \frac{1}{4}\left(3\cdot 1 + 1\cdot(-1) + 3\cdot 1 + 1\cdot(-1)\right) = 1$$

$$a_4 = \frac{1}{4}\left(3\cdot 1 + 1\cdot(-1) + 3\cdot(-1) + 1\cdot 1\right) = 0$$

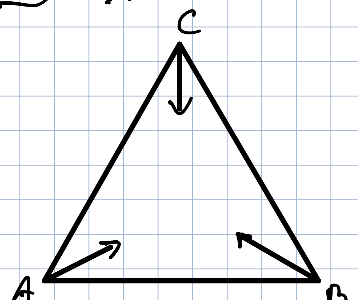
$$\begin{bmatrix} \boxed{1} & & \\ & \boxed{1} & \\ & & \boxed{} \end{bmatrix}$$

2 rapp. banale

di tipo B_1

con similitudine simultanea sulle 4 matrici

es C_{3v}



triangolo equilatero, 3 versori che puntano verso il baricentro.

$$C_{3v} = \{E,\ \underbrace{A,\ B,\ C}_{\text{riflessioni}},\ \underbrace{D,\ F}_{\text{rotazioni}}\}$$

$$\Gamma(E) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \qquad \Gamma(A) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \qquad \Gamma(B) = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$\Gamma(C) = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \qquad \Gamma(D) = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \qquad \Gamma(F) = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

C_{3v}	E	A	B	C	D	F
χ_1	1	1	1	1	1	1
χ_2	1	-1	-1	-1	1	1
χ_3	2	0	0	0	-1	-1

	E	A	B	C	D	F
χ_Γ	3	1	1	1	0	0

$$a_1 = \frac{1}{6}\left(3\cdot 1 + 1\cdot 1 + 1\cdot 1 + 1\cdot 1 + 0\cdot 1 + 0\cdot 1\right) = 1$$

$$a_2 = \frac{1}{6}\left(3\cdot 1 + 1(-1) + 1(-1) + 1(-1) + 0\cdot 1 + 0\cdot 1\right) = 0$$

$$a_3 = \frac{1}{6}\left(3\cdot 2 + 1\cdot 0 + 1\cdot 0 + 1\cdot 0 + 0(-1) + 0(-1)\right) = 1$$

Si trova la tabella C_{3v}

C_{3v}	E	$2C_2$	$3\sigma_v$
A_1	1	1	1

A_2	1	1	-1
E	2	-1	0

es. Decomporre rappresentazione totale di C_{2v} per il triangolo equilatero.

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ_v'
θ	0	π	0	0
$2\cos\theta \pm 1$	3	-1	1	1
u_n	3	1	3	1
$\chi(\Gamma)$	9	-1	3	1

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ_v'
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1

$$\Gamma = a_1 A_1 + a_2 A_2 + a_3 B_1 + a_4 B_2$$

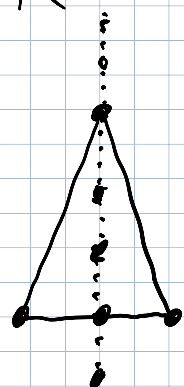
$$a_1 = \frac{1}{4}(9 - 1 + 3 + 1) = 3$$

$$a_2 = \frac{1}{4}\left(9 - 1 - 3 - 1\right) = 1$$

$$a_3 = \frac{1}{4}\left(9 + 1 + 3 - 1\right) = 3$$

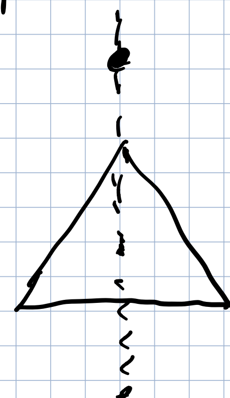
$$a_4 = \frac{1}{4}\left(9 + 1 - 3 + 1\right) = 2$$

esercizio:



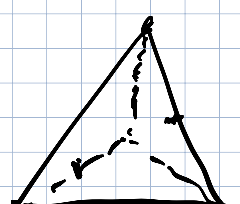
C_{2v} posso aggiungere atomi sull'altezza.
-- -- oppure sull'asse ortogonale al triangolo nel baricentro, simmetricamente rispetto al piano del triangolo.

C_{3v} nello spazio :



triangolo equilatero ha un gruppo di 12 elementi

<u>esempio</u>



Tetraedro regolare T_d 24 elementi

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

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6\sigma_d$	$6S_4$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1

E	2	-1	2	0	0
F_1	3	0	-1	1	-1
F_2	3	0	-1	-1	1

Decomporre rappresentazione totale (molecola con 4 atomi)

	E	$8C_3$	$3C_2$	$6\sigma_d$	$6S_4$
θ	0	$\frac{2\pi}{3}$	π	0	$\pi/2$
$2\cos\theta \pm 1$	3	0	-1	1	-1
u_m	4	1	0	2	0
χ	12	0	0	2	0

$$a_1 = \frac{1}{24}\left(12 \cdot 1 + 8\ 0 \cdot 1 + 3\ 0 \cdot 1 + 6\ 2 \cdot 1 + 6\ 0 \cdot 1\right) = 1$$

$a_2 =$

$a_3 =$

$a_4 =$

$a_5 =$

$$\Gamma = a_1 A_1 + a_2 A_2 + a_3 E + a_4 F_1 + a_5 F_2$$

Anche qui, posso avere lo stesso gruppo di simmetria T_d

per una molecola con più di 4 atomi.