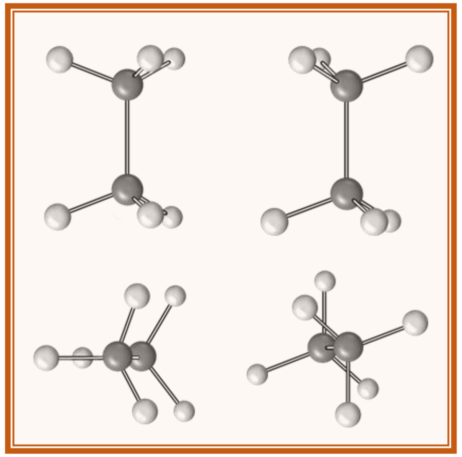
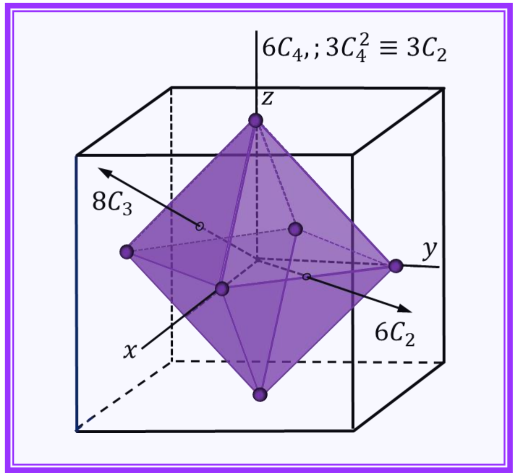
Teoria de grupos aplicada em moléculas e sólidos - PGF5261

Grupos e tensores aplicados à ciência dos materiais - 4300409



Lucy V. C. Assali

Instituto de Física
Universidade de São Paulo



Aula 7 – 18/04

1º Semestre/2023

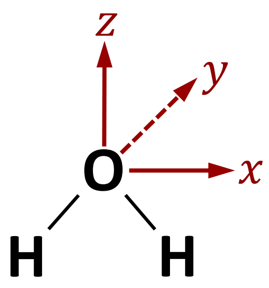
Representação matricial das operações de simetria de um grupo de ponto

- ✓ Cada operação de simetria de um grupo de ponto pode ser expressa como uma transformação matricial do tipo

Novas coordenadas = (matriz transformação) antigas coordenadas

- ✓ As matrizes devem se comportar da mesma forma que os elementos do grupo e $\boldsymbol{\Gamma}(A)\boldsymbol{\Gamma}(B) = \boldsymbol{\Gamma}(AB)$
- ✓ A representação deve estar em correspondência com a tabela de multiplicação do grupo
- ✓ A forma dessas matrizes depende da base escolhida
- ✓ Muitas representações são, em geral, possíveis e a ordem das matrizes pode variar

Exemplo ⇒ sistema: molécula de água
base: vetores cartesianos



sistema de coordenadas

$$x = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad y = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix} \quad z = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix}$$

Lucy V.C. Assali

Representação matricial das operações de simetria de um grupo de ponto

Uma representação possível do grupo $C_{2\mathrm{v}}$, associada à base (x, y, z), é formada pelas matrizes:

$$\boldsymbol{\Gamma}(\mathrm{E}) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \qquad \boldsymbol{\Gamma}(C_2) = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \boldsymbol{\Gamma}(\sigma_{\mathrm{v}}) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \boldsymbol{\Gamma}(\sigma'_{\mathrm{v}}) = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Exemplo de verificação de representações matriciais:

$$\boxed{\boldsymbol{\Gamma}(C_2)\boldsymbol{\Gamma}(\sigma_{\mathrm{v}}) = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \boldsymbol{\Gamma}(\sigma'_{\mathrm{v}})}$$

$$[\boldsymbol{\Gamma}(C_2)\,\boldsymbol{\Gamma}(\sigma'_{\mathrm{v}})]\boldsymbol{\Gamma}(\sigma_{\mathrm{v}}) = \left\{\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}\right\}\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \boldsymbol{\Gamma}(\mathrm{E})$$

$$[\boldsymbol{\Gamma}(C_2)\boldsymbol{\Gamma}(\sigma_{\mathrm{v}})]\boldsymbol{\Gamma}(\sigma'_{\mathrm{v}}) = \left\{\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}\right\}\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \boldsymbol{\Gamma}(\mathrm{E})$$

Lucy V.C. Assali

Representação matricial das operações de simetria de um grupo de ponto

As matrizes $\mathbf{\Gamma}$ obtidas que representam as operações de simetria do grupo de ponto $C_{2\mathrm{v}}$, associadas à base (x, y, z), já se encontram na forma de blocos, na forma de matrizes 1×1:

$$\mathbf{\Gamma}(\mathrm{E}) = \begin{bmatrix} [1] & 0 & 0 \\ 0 & [1] & 0 \\ 0 & 0 & [1] \end{bmatrix} \quad \mathbf{\Gamma}(C_2) = \begin{bmatrix} [-1] & 0 & 0 \\ 0 & [-1] & 0 \\ 0 & 0 & [1] \end{bmatrix} \quad \mathbf{\Gamma}(\sigma_\mathrm{v}) = \begin{bmatrix} [1] & 0 & 0 \\ 0 & [-1] & 0 \\ 0 & 0 & [1] \end{bmatrix} \quad \mathbf{\Gamma}(\sigma_\mathrm{v}') = \begin{bmatrix} [-1] & 0 & 0 \\ 0 & [1] & 0 \\ 0 & 0 & [1] \end{bmatrix}$$

$\Rightarrow$ podemos concluir que a representação matricial $\mathbf{\Gamma}$ de dimensão 3 das operações E, C_2, σ_v, σ_v' é *redutível* e as 3 representações formadas pelas matrizes 1×1:

	E	C_2	σ_v	σ_v'
1.	$[1]$,	$[-1]$,	$[1]$,	$[-1]$
2.	$[1]$,	$[-1]$,	$[-1]$,	$[1]$
3.	$[1]$,	$[1]$,	$[1]$,	$[1]$

Como este grupo possui 4 classes, então deve existir mais uma representação, além destas 3, que iremos obter mais adiante.

não podem mais ser reduzidas através de transformações do tipo $\mathbf{\Gamma}'(A) = \mathbf{S}^{-1}\mathbf{\Gamma}(A)\mathbf{S}$, ou seja, são *irredutíveis*

- Qualquer representação $\mathbf{\Gamma}$ redutível de um grupo é composta por duas ou mais representações irredutíveis.

Teoremas fundamentais

- ✓ Matriz Hermitiana: $\mathrm{H}^{\dagger} = \mathrm{H} \;\Longrightarrow \mathrm{H}^{*}_{ji} = \mathrm{H}_{ij}$

- ✓ Matriz Unitária: $\mathrm{U}^{\dagger} = \mathrm{U}^{-1} \;\Longrightarrow \mathrm{U}^{*}_{ji} = (\mathrm{U}^{-1})_{ij}$ $\Longrightarrow$ Toda representação de um grupo finito usa matrizes unitárias:

$$\boldsymbol{\Gamma}^{\dagger}(A) = \boldsymbol{\Gamma}^{-1}(A)$$

Qualquer matriz $\boldsymbol{\Lambda}$ que comuta com todas as matrizes de uma representação irredutível de um grupo finito é uma matriz *escalar* $\Longrightarrow \boldsymbol{\Lambda} = \lambda\mathbf{I}$.

Primeiro Lema de Schur: Suponha uma matriz $\mathbf{M}$ que comuta com todas as matrizes $\boldsymbol{\Gamma}^{1}(A)$ de uma representação irredutível do grupo $\mathbb{G}$ tal que $\boldsymbol{\Gamma}^{1}(A)\,\mathbf{M} = \mathbf{M}\,\boldsymbol{\Gamma}^{1}(A) \quad \forall\, A \in \mathbb{G}$, então $\mathbf{M} = c\mathbf{I}$, com $c \in \mathbb{C}$.

Corolários:

i. Se o lema se sustenta com $\mathbf{M} \neq c\mathbf{I}$, com $c \in \mathbb{C}$, então $\boldsymbol{\Gamma}^{1}(A)$ é uma RR.
ii. Todas as RI de grupos abelianos são unidimensionais.

Segundo Lema de Schur: Suponha que temos duas RI do grupo $\mathbb{G}$: $\boldsymbol{\Gamma}^{1}(A)$ de dimensão n_1 e $\boldsymbol{\Gamma}^{2}(A)$ de dimensão n_2 para cada elemento A do grupo $\mathbb{G}$, e uma matriz $\mathbf{M}$ $n_1 \times n_2$ tal que $\boldsymbol{\Gamma}^{1}(A)\,\mathbf{M} = \mathbf{M}\,\boldsymbol{\Gamma}^{2}(A) \quad \forall\, A \in \mathbb{G}$, então

i. Se $\boldsymbol{\Gamma}^{1}(A)$ e $\boldsymbol{\Gamma}^{2}(A)$ não são equivalentes então $\mathbf{M} = 0$
ii. Se $\mathbf{M} \neq 0$ então $\boldsymbol{\Gamma}^{1}(A)$ e $\boldsymbol{\Gamma}^{2}(A)$ são equivalentes

Teoremas fundamentais

O Grande Teorema da Ortogonalidade: Considere todas as RI, não equivalentes e unitárias do grupo $\mathbb{G}$, de ordem h, com elementos $\{\mathrm{E}, A, \ldots, R, \ldots, S, \ldots\}$. Se $\mathbf{\Gamma}^{\alpha}$ e $\mathbf{\Gamma}^{\beta}$ são duas dessas representações, de dimensões d_α e d_β, então, devemos ter que

$$\sum_{R} \mathbf{\Gamma}_{ij}^{*\,\alpha}(R)\, \mathbf{\Gamma}_{kl}^{\beta}(R) = \frac{h}{d_\alpha}\, \delta_{\alpha\beta}\delta_{ik}\delta_{jl},$$

cuja soma em R é efetuada sobre todos os elementos do grupo.

$\mathbf{\Gamma}^{\alpha}(R) \Rightarrow$ matriz que representa a operação R da α-ésima representação

$\mathbf{\Gamma}_{ij}^{\alpha}(R) \Rightarrow$ elemento da i-ésima linha e j-ésima coluna da matriz $\mathbf{\Gamma}^{\alpha}(R)$

Teoremas fundamentais

Caracteres de uma representação

Dado um grupo $\mathbb{G}$, de ordem h, os números

$$\chi^{\alpha}(R) = \sum_{i} \boldsymbol{\Gamma}_{ii}^{\alpha}(R) = \mathrm{tr}\,\boldsymbol{\Gamma}^{\alpha}(\mathrm{R}),$$

que expressam os valores dos traços das matrizes da representação $\boldsymbol{\Gamma}^{\alpha}$, são chamados caracteres da representação.

Consequências:

i. representações equivalentes têm os mesmos caracteres, uma vez que o traço de duas matrizes equivalentes por transformação unitária são iguais;

ii. o caracter de todos os elementos pertencentes à mesma classe são iguais, pois $\boldsymbol{\Gamma}'(A) = \mathbf{S}^{-1}\boldsymbol{\Gamma}(A)\mathbf{S} \Longrightarrow \mathrm{tr}\,\boldsymbol{\Gamma}'(A) = \mathrm{tr}\,\boldsymbol{\Gamma}(A)$;

iii. a designação de caracter da classe $\mathcal{C}_{\mu}$ é $\chi^{\alpha}(\mathcal{C}_{\mu})$;

iv. o caracter do elemento identidade E, de uma dada representação do grupo, é igual à dimensionalidade dessa representação.

Exemplo de uma *tabela* ou *tábua de caracteres* $\Rightarrow$

D_3	E	$2C_3$	$3C_2$
$\boldsymbol{\Gamma}^1$	1	1	1
$\boldsymbol{\Gamma}^2$	1	1	-1
$\boldsymbol{\Gamma}^3$	2	-1	0

Lucy V. C. Assali

Teoremas fundamentais

Caracteres de uma representação

Dado um grupo $\mathbb{G}$, de ordem h, os números

$$\chi^{\alpha}(R) = \sum_i \boldsymbol{\Gamma}_{ii}^{\alpha}(R) = \operatorname{tr} \boldsymbol{\Gamma}^{\alpha}(\mathrm{R}),$$

que expressam os valores dos traços das matrizes da representação $\boldsymbol{\Gamma}^{\alpha}$, são chamados caracteres da representação.

Consequências:

i. representações equivalentes têm os mesmos caracteres, uma vez que o traço de duas matrizes equivalentes por transformação unitária são iguais;

ii. o caracter de todos os elementos pertencentes à mesma classe são iguais, pois $\boldsymbol{\Gamma}'(A) = \mathbf{S}^{-1}\boldsymbol{\Gamma}(A)\mathbf{S} \Longrightarrow \operatorname{tr} \boldsymbol{\Gamma}'(A) = \operatorname{tr} \boldsymbol{\Gamma}(A)$;

iii. a designação de caracter da classe $\mathcal{C}_{\mu}$ é $\chi^{\alpha}(\mathcal{C}_{\mu})$;

iv. o caracter do elemento identidade E, de uma dada representação do grupo, é igual à dimensionalidade dessa representação.

D_3	E	$2C_3$	$3C_2$
$\boldsymbol{\Gamma}^1$	1	1	1
$\boldsymbol{\Gamma}^2$	1	1	-1
$\boldsymbol{\Gamma}^3$	2	-1	0

representações irredutíveis

Lucy V. C. Assali

Teoremas fundamentais

Caracteres de uma representação

Dado um grupo $\mathbb{G}$, de ordem h, os números

$$\chi^{\alpha}(R) = \sum_i \boldsymbol{\Gamma}_{ii}^{\alpha}(R) = \text{tr}\,\boldsymbol{\Gamma}^{\alpha}(\text{R}),$$

que expressam os valores dos traços das matrizes da representação $\boldsymbol{\Gamma}^{\alpha}$, são chamados caracteres da representação.

Consequências:

i. representações equivalentes têm os mesmos caracteres, uma vez que o traço de duas matrizes equivalentes por transformação unitária são iguais;

ii. o caracter de todos os elementos pertencentes à mesma classe são iguais, pois $\boldsymbol{\Gamma}'(A) = \mathbf{S}^{-1}\boldsymbol{\Gamma}(A)\mathbf{S} \Longrightarrow \text{tr}\,\boldsymbol{\Gamma}'(A) = \text{tr}\,\boldsymbol{\Gamma}(A)$;

iii. a designação de caracter da classe $\mathcal{C}_{\mu}$ é $\chi^{\alpha}(\mathcal{C}_{\mu})$;

iv. o caracter do elemento identidade E, de uma dada representação do grupo, é igual à dimensionalidade dessa representação.

D_3	E	$2C_3$	$3C_2$
$\boldsymbol{\Gamma}^1$	1	1	1
$\boldsymbol{\Gamma}^2$	1	1	-1
$\boldsymbol{\Gamma}^3$	2	-1	0

classes e # de elementos

Teoremas fundamentais

Caracteres de uma representação

Dado um grupo $\mathbb{G}$, de ordem h, os números

$$\chi^{\alpha}(R) = \sum_i \boldsymbol{\Gamma}_{ii}^{\alpha}(R) = \mathrm{tr}\,\boldsymbol{\Gamma}^{\alpha}(\mathrm{R}),$$

que expressam os valores dos traços das matrizes da representação $\boldsymbol{\Gamma}^{\alpha}$, são chamados caracteres da representação.

Consequências:

i. representações equivalentes têm os mesmos caracteres, uma vez que o traço de duas matrizes equivalentes por transformação unitária são iguais;

ii. o caracter de todos os elementos pertencentes à mesma classe são iguais, pois $\boldsymbol{\Gamma}'(A) = \mathbf{S}^{-1}\boldsymbol{\Gamma}(A)\mathbf{S} \Longrightarrow \mathrm{tr}\,\boldsymbol{\Gamma}'(A) = \mathrm{tr}\,\boldsymbol{\Gamma}(A)$;

iii. a designação de caracter da classe $\mathcal{C}_{\mu}$ é $\chi^{\alpha}(\mathcal{C}_{\mu})$;

iv. o caracter do elemento identidade E, de uma dada representação do grupo, é igual à dimensionalidade dessa representação.

D_3	E	$2C_3$	$3C_2$
$\boldsymbol{\Gamma}^1$	1	1	$\boxed{1}$ $\longrightarrow \chi^1(C_2)$
$\boldsymbol{\Gamma}^2$	1	1	-1
$\boldsymbol{\Gamma}^3$	$\boxed{2}$	-1	0

$\longrightarrow \chi^3(\mathrm{E})$

Teoremas fundamentais

Caracteres de uma representação

Dado um grupo $\mathbb{G}$, de ordem h, os números

$$\chi^{\alpha}(R) = \sum_{i} \mathbf{\Gamma}_{ii}^{\alpha}(R) = \mathrm{tr}\,\mathbf{\Gamma}^{\alpha}(\mathrm{R}),$$

que expressam os valores dos traços das matrizes da representação $\mathbf{\Gamma}^{\alpha}$, são chamados caracteres da representação.

Consequências:

i. representações equivalentes têm os mesmos caracteres, uma vez que o traço de duas matrizes equivalentes por transformação unitária são iguais;

ii. o caracter de todos os elementos pertencentes à mesma classe são iguais, pois $\mathbf{\Gamma}'(A) = \mathbf{S}^{-1}\mathbf{\Gamma}(A)\mathbf{S} \Longrightarrow \mathrm{tr}\,\mathbf{\Gamma}'(A) = \mathrm{tr}\,\mathbf{\Gamma}(A)$;

iii. a designação de caracter da classe $\mathcal{C}_{\mu}$ é $\chi^{\alpha}(\mathcal{C}_{\mu})$;

iv. o caracter do elemento identidade E, de uma dada representação do grupo, é igual à dimensionalidade dessa representação.

D_3	E	$2C_3$	$3C_2$	
$\mathbf{\Gamma}^{1}$	1	1	1	$\Rightarrow$ *unidimensional*
$\mathbf{\Gamma}^{2}$	1	1	-1	$\Rightarrow$ *unidimensional*
$\mathbf{\Gamma}^{3}$	2	-1	0	$\Rightarrow$ *bidimensional*

Teoremas fundamentais

Caracteres de uma representação

Dado um grupo $\mathbb{G}$, de ordem h, os números

$$\chi^{\alpha}(R) = \sum_i \boldsymbol{\Gamma}_{ii}^{\alpha}(R) = \mathrm{tr}\,\boldsymbol{\Gamma}^{\alpha}(\mathrm{R}),$$

que expressam os valores dos traços das matrizes da representação $\boldsymbol{\Gamma}^{\alpha}$, são chamados caracteres da representação.

Consequências:

i. representações equivalentes têm os mesmos caracteres, uma vez que o traço de duas matrizes equivalentes por transformação unitária são iguais;

ii. o caracter de todos os elementos pertencentes à mesma classe são iguais, pois $\boldsymbol{\Gamma}'(A) = \mathbf{S}^{-1}\boldsymbol{\Gamma}(A)\mathbf{S} \Longrightarrow \mathrm{tr}\,\boldsymbol{\Gamma}'(A) = \mathrm{tr}\,\boldsymbol{\Gamma}(A)$;

iii. a designação de caracter da classe $\mathcal{C}_{\mu}$ é $\chi^{\alpha}(\mathcal{C}_{\mu})$;

iv. o caracter do elemento identidade E, de uma dada representação do grupo, é igual à dimensionalidade dessa representação.

			E	$3C_2$	$2C_3$
A_1	$\Rightarrow$	$\boldsymbol{\Gamma}^1$	1	1	1
A_2	$\Rightarrow$	$\boldsymbol{\Gamma}^2$	1	-1	1
E	$\Rightarrow$	$\boldsymbol{\Gamma}^3$	2	0	-1

Todos os grupos apresentam uma RI totalmente simétrica, unidimensional, com caracteres unitários para todas as operações do grupo $\Rightarrow$ essa RI é, em geral, rotulada por A_1

Lucy V. C. Assali

Teoremas fundamentais

Relação de Ortogonalidade dos Caracteres: Os caracteres $\chi^{\alpha}(R)$ e $\chi^{\beta}(R)$ associados a duas RI $\mathbf{\Gamma}^{\alpha}$ e $\mathbf{\Gamma}^{\beta}$ de um grupo $\mathbb{G}$, de ordem h, satisfazem a relação de ortogonalidade

$$\sum_{R} \chi^{*\,\alpha}(R)\, \chi^{\beta}(R) = h\ \delta_{\alpha\beta}.$$

Note que a soma é sobre *todas* as operações do grupo.

$\Rightarrow$ Se esse grupo tem p classes, $\mathcal{C}_{\mu} = \mathrm{E}, \mathcal{C}_2, \cdots \mathcal{C}_p$, com respectivamente $1, N_2, \cdots, N_p$, elementos, podemos colecionar os elementos do grupo de acordo com as classes, em que os $\chi^{\alpha}(R)$ são iguais, e a equação acima toma a forma

$$\sum_{\mu} \chi^{*\,\alpha}(\mathcal{C}_{\mu})\, \chi^{\beta}(\mathcal{C}_{\mu}) N_{\mu} = h\, \delta_{\alpha\beta},$$

onde a soma é sobre as p *classes*.

Teorema:

$\Rightarrow$ *O número de representações irredutíveis de um grupo $\mathbb{G}$, de ordem h, é igual ao número de classes p do grupo.*

Teoremas fundamentais

Segunda Relação de Ortogonalidade dos Caracteres: Seja um grupo $\mathbb{G}$, de ordem h, com p classes. Se N_μ for o número de elementos da classe $\mathcal{C}_\mu$, então

$$\sum_\alpha \chi^{*\,\alpha}(\mathcal{C}_\mu)\,\chi^\alpha(\mathcal{C}_\nu) = \frac{h}{N_\mu}\,\delta_{\mu\nu}.$$

Teorema da dimensionalidade: Seja um grupo $\mathbb{G}$, de ordem h, com p classes. Se d_α for a dimensão da representação $\boldsymbol{\Gamma}^\alpha$, então

$$\sum_\alpha d_\alpha^2 = h.$$

Espaço dos elementos do grupo $\Longrightarrow$ pode ser interpretado como um espaço vetorial h-dimensional, cujos vetores são os elementos das matrizes das representações. Cada um desses vetores indexados pelas operações $\{\mathrm{E}, A, \ldots, R, \ldots, S, \ldots\}$ e possui h componentes.

Grande Teorema da Ortogonalidade $\Longrightarrow$ mostra que todos esses vetores são mutuamente ortogonais no espaço vetorial h-dimensional.

Uma vez que a dimensão da representação $\boldsymbol{\Gamma}^\alpha$ é d_α, as matrizes desta representação possuem d_α^2 elementos (que são os vetores desse espaço). Então, de acordo com o *Teorema da Dimensionalidade*, os vetores de todas as representações do grupo totalizam $\sum_\alpha d_\alpha^2$, que deve ser igual a h.

Aplicação dos conceitos

Exemplo ⇒ voltando à tabela mostrada anteriormente:

tabela de caracteres ⇒

D_3	E	$2C_3$	$3C_2$
$\boldsymbol{A_1}$	1	1	1
$\boldsymbol{A_2}$	1	1	− 1
$\boldsymbol{E}$	2	− 1	0

Grupo de ordem 6 (triângulo equilátero) ⇒ Grupo D_3 que possui 6 elementos de simetria e 3 classes (E , $2C_3$, $3C_2$) ⇒ 3 representações irredutíveis, duas unidimensionais ($\boldsymbol{A_1}$ e $\boldsymbol{A_2}$) e uma bidimensional ($\boldsymbol{E}$)

Relação de Ortogonalidade dos Caracteres

D_3	E	$2C_3$	$3C_2$
$\boldsymbol{A_1}$	1	1	1
$\boldsymbol{A_2}$	1	1	− 1
$\boldsymbol{E}$	2	− 1	0

$$\sum_R \chi^{*\,\alpha}(R)\,\chi^{\beta}(R) = h\;\delta_{\alpha\beta}$$

$$\Rightarrow \sum_\mu \chi^{*\,\alpha}(\mathcal{C}_\mu)\,\chi^{\beta}(\mathcal{C}_\mu)N_\mu = h\,\delta_{\alpha\beta} = 1(1)(2) + 2(1)(-1) + 3(-1)(0) \;= 0$$

RI são ortogonais entre si. A soma do produto dos caracteres, multiplicados juntos para cada classe, para qualquer par de RI é nula ⇒ ortogonalidade entre linhas da tabela de caracteres

Aplicação dos conceitos

Exemplo ⇒ voltando à tabela mostrada anteriormente:

tabela de caracteres ⇒

D_3	E	$2C_3$	$3C_2$
$\boldsymbol{A_1}$	1	1	1
$\boldsymbol{A_2}$	1	1	− 1
$\boldsymbol{E}$	2	− 1	0

Grupo de ordem 6 (triângulo equilátero) ⇒ Grupo D_3 que possui 6 elementos de simetria e 3 classes (E , $2C_3$, $3C_2$) ⇒ 3 representações irredutíveis, duas unidimensionais ($\boldsymbol{A_1}$ e $\boldsymbol{A_2}$) e uma bidimensional ($\boldsymbol{E}$)

Segunda Relação de Ortogonalidade dos Caracteres

D_3	E	$2C_3$	$3C_2$
$\boldsymbol{A_1}$	1	1	1
$\boldsymbol{A_2}$	1	1	− 1
$\boldsymbol{E}$	2	− 1	0

$$\sum_{\alpha} \chi^{*\,\alpha}(\mathcal{C}_\mu)\,\boldsymbol{\chi}^{\alpha}\,(\mathcal{C}_\nu) = \frac{h}{N_\mu}\delta_{\mu\nu} \;\Rightarrow\; (1)(1) + (1)(-1) + (2)(0) = 0$$

Para todas as RI do grupo, a soma do produto dos caracteres, para qualquer par de classes, é nula ⇒ ortogonalidade entre colunas da tabela de caracteres

Aplicação dos conceitos

Exemplo ⇒ voltando à tabela mostrada anteriormente:

tabela de caracteres ⇒

D_3	E	$2C_3$	$3C_2$
$\boldsymbol{A_1}$	1	1	1
$\boldsymbol{A_2}$	1	1	-1
$\boldsymbol{E}$	2	-1	0

Grupo de ordem 6 (triângulo equilátero) ⇒ Grupo D_3 que possui 6 elementos de simetria e 3 classes (E , $2C_3$, $3C_2$) ⇒ 3 representações irredutíveis, duas unidimensionais ($\boldsymbol{A_1}$ e $\boldsymbol{A_2}$) e uma bidimensional ($\boldsymbol{E}$)

Segunda Relação de Ortogonalidade dos Caracteres

D_3	E	$2C_3$	$3C_2$
$\boldsymbol{A_1}$	1	1	1
$\boldsymbol{A_2}$	1	1	-1
$\boldsymbol{E}$	2	-1	0

$$\sum_{\alpha} \chi^{*\,\alpha}(\mathcal{C}_\mu)\, \boldsymbol{\chi}^{\alpha}(\mathcal{C}_\nu) = \frac{h}{N_\mu}\delta_{\mu\nu} \;\Rightarrow\; (1)(1) + (1)(1) + (2)(-1) = 0$$

Para todas as RI do grupo, a soma do produto dos caracteres, para qualquer par de classes, é nula ⇒ ortogonalidade entre colunas da tabela de caracteres

Aplicação dos conceitos

Exemplo ⇒ voltando à tabela mostrada anteriormente:

tabela de caracteres ⇒

D_3	E	$2C_3$	$3C_2$
$\boldsymbol{A_1}$	1	1	1
$\boldsymbol{A_2}$	1	1	− 1
$\boldsymbol{E}$	2	− 1	0

Grupo de ordem 6 (triângulo equilátero) ⇒ Grupo D_3 que possui 6 elementos de simetria e 3 classes (E , $2C_3$, $3C_2$) ⇒ 3 representações irredutíveis, duas unidimensionais ($\boldsymbol{A_1}$ e $\boldsymbol{A_2}$) e uma bidimensional ($\boldsymbol{E}$)

D_3	E	$2C_3$	$3C_2$
$\boldsymbol{A_1}$	1	1	1
$\boldsymbol{A_2}$	1	1	− 1
$\boldsymbol{E}$	2	− 1	0

Segunda Relação de Ortogonalidade dos Caracteres

$$\sum_{\alpha} \chi^{*\,\alpha}(\mathcal{C}_\mu)\,\chi^{\alpha}(\mathcal{C}_\nu) = \frac{h}{N_\mu}\delta_{\mu\nu} \Rightarrow \sum_{\alpha}\left\{\left[\chi_\mu^\alpha(\mathcal{C}_\mu)\right]^2\right\}N_\mu = h \Rightarrow 1[(1)^2 + (1)^2 + (2)^2] = 6$$

Teorema da dimensionalidade

$$\sum_{\alpha} d_\alpha^2 = h \;\Rightarrow (1)^2 + (1)^2 + (2)^2 = 6$$

ordem do grupo

Para todas as RI do grupo, a soma do quadrado dos caracteres de uma classe, multiplicados pelo número de elementos da classe, é igual à ordem do grupo

Lucy V.C. Assali

Aplicação dos conceitos

Exemplo ⇒ voltando à tabela mostrada anteriormente:

tabela de caracteres ⇒

D_3	E	$2C_3$	$3C_2$
$\boldsymbol{A_1}$	1	1	1
$\boldsymbol{A_2}$	1	1	− 1
$\boldsymbol{E}$	2	− 1	0

Grupo de ordem 6 (triângulo equilátero) ⇒ Grupo D_3 que possui 6 elementos de simetria e 3 classes (E , $2C_3$, $3C_2$) ⇒ 3 representações irredutíveis, duas unidimensionais ($\boldsymbol{A_1}$ e $\boldsymbol{A_2}$) e uma bidimensional ($\boldsymbol{E}$)

D_3	E	$2C_3$	$3C_2$
$\boldsymbol{A_1}$	1	1	1
$\boldsymbol{A_2}$	1	1	− 1
$\boldsymbol{E}$	2	− 1	0

Segunda Relação de Ortogonalidade dos Caracteres

$$\sum_{\alpha} \chi^{*\,\alpha}(\mathcal{C}_\mu)\,\chi^{\alpha}(\mathcal{C}_\nu) = \frac{h}{N_\mu}\delta_{\mu\nu} \Rightarrow \sum_{\alpha}\left\{\left[\chi_\mu^\alpha(\mathcal{C}_\mu)\right]^2\right\} N_\mu = h \Rightarrow 3[(1)^2 + (-1)^2 + (0)^2] = 6$$

Teorema da dimensionalidade

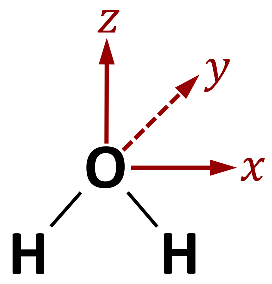
$$\sum_{\alpha} d_\alpha^2 = h \;\Longrightarrow 3[(1)^2 + (-1)^2 + (0)^2] = 6$$

ordem do grupo

Para todas as RI do grupo, a soma do quadrado dos caracteres de uma classe, multiplicados pelo número de elementos da classe, é igual à ordem do grupo

Aplicação dos conceitos

Molécula de água



$$x = \begin{bmatrix}1\\0\\0\end{bmatrix} \quad y = \begin{bmatrix}0\\1\\0\end{bmatrix} \quad z = \begin{bmatrix}0\\0\\1\end{bmatrix}$$

$$\mathbf{\Gamma}(\mathrm{E}) = \begin{bmatrix}1 & 0 & 0\\0 & 1 & 0\\0 & 0 & 1\end{bmatrix} \quad \mathbf{\Gamma}(C_2) = \begin{bmatrix}-1 & 0 & 0\\0 & -1 & 0\\0 & 0 & 1\end{bmatrix} \quad \mathbf{\Gamma}(\sigma_{\mathrm{v}}) = \begin{bmatrix}1 & 0 & 0\\0 & -1 & 0\\0 & 0 & 1\end{bmatrix} \quad \mathbf{\Gamma}(\sigma'_{\mathrm{v}}) = \begin{bmatrix}-1 & 0 & 0\\0 & 1 & 0\\0 & 0 & 1\end{bmatrix}$$

Grupo $C_{2\mathrm{v}}$ que possui 4 elementos de simetria e $\therefore$ 4 classes $\Rightarrow$ 4 representações irredutíveis unidimensionais $\Rightarrow$ grupo de ordem 4

	E	C_2	σ_{v}	σ'_{v}
1.	[1],	[−1],	[1],	[−1]
2.	[1],	[−1],	[−1],	[1]
3.	[1],	[1],	[1],	[1]

$\Rightarrow$ grupo possui 4 classes ⇨ existe mais uma representação do grupo, além destas 3.

$C_{2\mathrm{v}}$	E	C_2	σ_{v}	σ'_{v}
$\boldsymbol{A_1}$	1	1	1	1
$\boldsymbol{A_2}$	a	b	c	d
$\boldsymbol{B_1}$	1	−1	1	−1
$\boldsymbol{B_2}$	1	−1	−1	1

⇨ Utilizar as relações de ortogonalidade para obter a quarta representação irredutível

Aplicação dos conceitos

Molécula de água

Grupo C_{2v} que possui 4 elementos de simetria e $\therefore$ 4 classes $\Rightarrow$ 4 representações irredutíveis unidimensionais $\Rightarrow$ grupo de ordem 4

1. $a = 1 \Rightarrow$ caráter de E é a dimensionalidade da representação ;
2. ortogonalidade entre linhas:

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ_v'
$\boldsymbol{A_1}$	1	1	1	1
$\boldsymbol{A_2}$	a	b	c	d
$\boldsymbol{B_1}$	1	-1	1	-1
$\boldsymbol{B_2}$	1	-1	-1	1

$$a + b + c + d = 0 \quad \text{(I)}$$

$$a - b + c - d = 0 \quad \text{(II)}$$

$$a - b - c + d = 0 \quad \text{(III)}$$

$$\text{(I)} + \text{(II)} \Longrightarrow c = -a \Longrightarrow c = -1$$

$$\text{(I)} + \text{(III)} \Longrightarrow d = -a \Longrightarrow d = -1$$

$$\text{(II)} + \text{(III)} \Longrightarrow b = a \Longrightarrow b = 1$$

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

Lucy V.C. Assali

Aplicação dos conceitos

Molécula de água

Grupo C_{2v} que possui 4 elementos de simetria e ∴ 4 classes ⇒ 4 representações irredutíveis unidimensionais ⇒ grupo de ordem 4

	(I) ⇓	(II) ⇓	(III) ⇓	(IV) ⇓
C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ_v'
$\boldsymbol{A_1}$	1	1	1	1
$\boldsymbol{A_2}$	1	1	-1	-1
$\boldsymbol{B_1}$	1	-1	1	-1
$\boldsymbol{B_2}$	1	-1	-1	1

Verificação: ortogonalidade entre colunas:

(I) e (II): $1 + 1 - 1 - 1 = 0 \implies$ ortogonais ✓

(I) e (III): $1 - 1 + 1 - 1 = 0 \implies$ ortogonais ✓

(I) e (IV): $1 + 1 - 1 - 1 = 0 \implies$ ortogonais ✓

(II) e (III): $1 - 1 - 1 + 1 = 0 \implies$ ortogonais ✓

(II) e (IV): $1 - 1 + 1 - 1 = 0 \implies$ ortogonais ✓

(III) e (IV): $1 + 1 - 1 - 1 = 0 \implies$ ortogonais ✓

Decomposição de uma Representação Redutível

$\mathbf{\Gamma}(A)$ representação redutível

$$S^{-1}\mathbf{\Gamma}'(A)S = \mathbf{\Gamma}(A) = \begin{bmatrix} \mathbf{\Gamma}^1(A) & 0 & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \mathbf{\Gamma}^p(A) \end{bmatrix} = n_1\mathbf{\Gamma}^1(A) \oplus \cdots \oplus \cdots \oplus n_p\mathbf{\Gamma}^p(A)$$

representações irredutíveis

Transformações de semelhança não alteram os traços $\Rightarrow$ os caracteres das matrizes de $\mathbf{\Gamma}(A)$ são combinações lineares dos caracteres das matrizes das representações irredutíveis do grupo:

$$\chi^{\Gamma}(R) = \sum_{\alpha} n_\alpha \, \chi^{\alpha}(R)$$

Muito importante saber a natureza e o número de representações irredutíveis n_α que compõem $\mathbf{\Gamma}$:

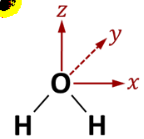
$$n_\alpha = \frac{1}{h}\sum_{R} \chi^{*\alpha}(R)\chi^{\Gamma}(R)$$

ou

$$n_\alpha = \frac{1}{h}\sum_{\mu=1}^{p} N_\mu \, \chi^{*\alpha}(\mathcal{C}_\mu)\chi^{\Gamma}(\mathcal{C}_\mu)$$

h é a ordem do grupo, p é o número de classes e N_μ é o número de elementos na μ-ésima classe

Aplicação dos conceitos



$x = \begin{bmatrix}1\\0\\0\end{bmatrix}$ $y = \begin{bmatrix}0\\1\\0\end{bmatrix}$ $z = \begin{bmatrix}0\\0\\1\end{bmatrix}$

Molécula de água

$$\boldsymbol{\Gamma}(\mathrm{E}) = \begin{bmatrix}1 & 0 & 0\\0 & 1 & 0\\0 & 0 & 1\end{bmatrix} \quad \boldsymbol{\Gamma}(C_2) = \begin{bmatrix}-1 & 0 & 0\\0 & -1 & 0\\0 & 0 & 1\end{bmatrix} \quad \boldsymbol{\Gamma}(\sigma_\mathrm{v}) = \begin{bmatrix}1 & 0 & 0\\0 & -1 & 0\\0 & 0 & 1\end{bmatrix} \quad \boldsymbol{\Gamma}(\sigma'_\mathrm{v}) = \begin{bmatrix}-1 & 0 & 0\\0 & 1 & 0\\0 & 0 & 1\end{bmatrix}$$

$$\boxed{\chi(\mathrm{E}) = 3 \qquad \chi(C_2) = -1 \qquad \chi(\sigma_\mathrm{v}) = 1 \qquad \chi(\sigma'_\mathrm{v}) = 1}$$

Como a representação $\boldsymbol{\Gamma}$ se decompõe em $\boldsymbol{A_1}$, $\boldsymbol{A_2}$, $\boldsymbol{B_1}$ e $\boldsymbol{B_2}$?

$C_{2\mathrm{v}}$	E	C_2	σ_v	σ'_v
$\boldsymbol{A_1}$	1	1	1	1
$\boldsymbol{A_2}$	1	1	− 1	− 1
$\boldsymbol{B_1}$	1	− 1	1	− 1
$\boldsymbol{B_2}$	1	− 1	− 1	1
$\boldsymbol{\Gamma}$	3	− 1	1	1

$$n_{A_1} = \frac{1}{4}\{1[(3)(1) + (-1)(1) + (1)(1) + (1)(1)]\} = 1$$

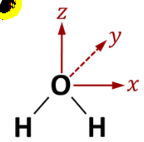
$$n_{A_2} = \frac{1}{4}\{1[(3)(1) + (-1)(1) + (1)(-1) + (1)(-1)]\} = 0$$

$$n_{B_1} = \frac{1}{4}\{1[(3)(1) + (-1)(-1) + (1)(1) + (1)(-1)]\} = 1$$

$$n_{B_2} = \frac{1}{4}\{1[(3)(1) + (-1)(-1) + (1)(-1) + (1)(1)]\} = 1$$

Lucy V.C. Assali

Aplicação dos conceitos



$x = \begin{bmatrix}1\\0\\0\end{bmatrix}$ $\quad y = \begin{bmatrix}0\\1\\0\end{bmatrix}$ $\quad z = \begin{bmatrix}0\\0\\1\end{bmatrix}$

Molécula de água

$$\boldsymbol{\Gamma}(\mathrm{E}) = \begin{bmatrix}1 & 0 & 0\\0 & 1 & 0\\0 & 0 & 1\end{bmatrix} \quad \boldsymbol{\Gamma}(C_2) = \begin{bmatrix}-1 & 0 & 0\\0 & -1 & 0\\0 & 0 & 1\end{bmatrix} \quad \boldsymbol{\Gamma}(\sigma_\mathrm{v}) = \begin{bmatrix}1 & 0 & 0\\0 & -1 & 0\\0 & 0 & 1\end{bmatrix} \quad \boldsymbol{\Gamma}(\sigma'_\mathrm{v}) = \begin{bmatrix}-1 & 0 & 0\\0 & 1 & 0\\0 & 0 & 1\end{bmatrix}$$

$$\boxed{\chi(\mathrm{E}) = 3 \qquad \chi(C_2) = -1 \qquad \chi(\sigma_\mathrm{v}) = 1 \qquad \chi(\sigma'_\mathrm{v}) = 1}$$

$C_{2\mathrm{v}}$	E	C_2	σ_v	σ'_v
$\boldsymbol{A_1}$	1	1	1	1
$\boldsymbol{A_2}$	1	1	− 1	− 1
$\boldsymbol{B_1}$	1	− 1	1	− 1
$\boldsymbol{B_2}$	1	− 1	− 1	1
$\boldsymbol{\Gamma}$	3	− 1	1	1

Como a representação $\boldsymbol{\Gamma}$ se decompõe em $\boldsymbol{A_1}, \boldsymbol{A_2}, \boldsymbol{B_1}$ e $\boldsymbol{B_2}$?

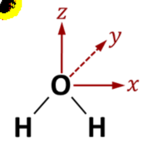
$$n_{A_1} = 1, n_{A_2} = 0, n_{B_1} = 1, n_{B_2} = 1$$

A representação $\boldsymbol{\Gamma}$ contém $\boldsymbol{A_1}$ uma vez, $\boldsymbol{B_1}$ uma vez e $\boldsymbol{B_2}$ uma vez:

$$\boldsymbol{\Gamma} = \boldsymbol{A_1} + \boldsymbol{B_1} + \boldsymbol{B_2}$$

Diz-se que (x, y, z), a base para encontrar a representação $\boldsymbol{\Gamma}$, se transforma segundo $\boldsymbol{A_1}$, $\boldsymbol{B_1}$ e $\boldsymbol{B_2}$.

Aplicação dos conceitos



$$x = \begin{bmatrix}1\\0\\0\end{bmatrix} \quad y = \begin{bmatrix}0\\1\\0\end{bmatrix} \quad z = \begin{bmatrix}0\\0\\1\end{bmatrix}$$

Molécula de água

$$\boldsymbol{\Gamma}(\mathrm{E}) = \begin{bmatrix}1 & 0 & 0\\0 & 1 & 0\\0 & 0 & 1\end{bmatrix} \quad \boldsymbol{\Gamma}(C_2) = \begin{bmatrix}-1 & 0 & 0\\0 & -1 & 0\\0 & 0 & 1\end{bmatrix} \quad \boldsymbol{\Gamma}(\sigma_\mathrm{v}) = \begin{bmatrix}1 & 0 & 0\\0 & -1 & 0\\0 & 0 & 1\end{bmatrix} \quad \boldsymbol{\Gamma}(\sigma_\mathrm{v}') = \begin{bmatrix}-1 & 0 & 0\\0 & 1 & 0\\0 & 0 & 1\end{bmatrix}$$

$$\chi(\mathrm{E}) = 3 \qquad \chi(C_2) = -1 \qquad \chi(\sigma_\mathrm{v}) = 1 \qquad \chi(\sigma_\mathrm{v}') = 1$$

$C_{2\mathrm{v}}$	E	C_2	σ_v	σ_v'
$\boldsymbol{A_1}$	1	1	1	1
$\boldsymbol{A_2}$	1	1	−1	−1
$\boldsymbol{B_1}$	1	−1	1	−1
$\boldsymbol{B_2}$	1	−1	−1	1
$\boldsymbol{\Gamma}$	3	−1	1	1

Como a representação $\boldsymbol{\Gamma}$ se decompõe em $\boldsymbol{A_1}, \boldsymbol{A_2}, \boldsymbol{B_1}$ e $\boldsymbol{B_2}$?

$$n_{A_1} = 1, n_{A_2} = 0, n_{B_1} = 1, n_{B_2} = 1$$

A representação $\boldsymbol{\Gamma}$ contém $\boldsymbol{A_1}$ uma vez, $\boldsymbol{B_1}$ uma vez e $\boldsymbol{B_2}$ uma vez:

$$\boldsymbol{\Gamma} = \boldsymbol{A_1} + \boldsymbol{B_1} + \boldsymbol{B_2}$$

Diz-se que (x, y, z), a base para encontrar a representação $\boldsymbol{\Gamma}$, se transforma segundo $\boldsymbol{A_1}$, $\boldsymbol{B_1}$ e $\boldsymbol{B_2}$.

Note que somando os caracteres correspondentes a $\boldsymbol{A_1}$, $\boldsymbol{B_1}$ e $\boldsymbol{B_2}$ obtém-se 3, -1, 1 e 1.

Lucy V.C. Assali

Aplicação dos conceitos

Γ se transforma segundo E ∴ Γ é uma *representação irredutível* bidimensional do grupo.

Exemplo $\Longrightarrow$ grupo de matrizes quadradas 2×2 que possui a mesma tabela de multiplicação do triângulo equilátero

$$\boldsymbol{\Gamma}(\mathrm{E}) = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \Rightarrow \chi(\mathrm{E}) = 2$$

$$\boldsymbol{\Gamma}(A) = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \quad \Rightarrow \chi(A) = 0$$

$$\boldsymbol{\Gamma}(B) = \begin{bmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 \\ \sqrt{3}/2 & 1/2 \end{bmatrix} \quad \Rightarrow \chi(B) = 0$$

$$\boldsymbol{\Gamma}(C) = \begin{bmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 \\ -\sqrt{3}/2 & 1/2 \end{bmatrix} \quad \Rightarrow \chi(C) = 0$$

$$\boldsymbol{\Gamma}(D) = \begin{bmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 \end{bmatrix} \quad \Rightarrow \chi(D) = -1$$

$$\boldsymbol{\Gamma}(F) = \begin{bmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 \end{bmatrix} \quad \Rightarrow \chi(F) = -1$$

D_3	E	$2C_3$	$3C_2$
$\boldsymbol{A_1}$	1	1	1
$\boldsymbol{A_2}$	1	1	−1
$\boldsymbol{E}$	2	−1	0
$\boldsymbol{\Gamma}$	2	−1	0

$\Longrightarrow$ ***Redutível?????***

$$n_\alpha = \frac{1}{h}\sum_{\mu=1}^{p} N_\mu \, \chi^{*\alpha}(\mathcal{C}_\mu)\chi^{\Gamma}(\mathcal{C}_\mu)$$

$$n_{A_1} = \frac{1}{6}\{1(1)(2) + 2(1)(-1) + 3(1)(0)\} = 0$$

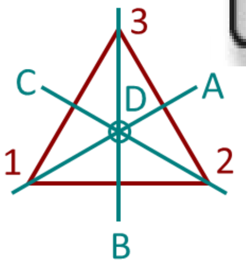
$$n_{A_2} = \frac{1}{6}\{1(1)(2) + 2(1)(-1) + 3(-1)(0)\} = 0$$

$$n_E = \frac{1}{6}\{1(2)(2) + 2(-1)(-1) + 3(0)(0)\} = 1$$

Γ se transforma segundo ***E*** ∴ **Γ** é uma ***representação irredutível*** bidimensional do grupo.

Aplicação dos conceitos

Exemplo $\Longrightarrow$ grupo de matrizes quadradas 2×2 que possui a mesma tabela de multiplicação do triângulo equilátero



$$\mathbf{\Gamma}(\mathrm{E}) = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \Longrightarrow \chi(\mathrm{E}) = 2$$

$$\mathbf{\Gamma}(A) = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \Longrightarrow \chi(A) = 0$$

$$\mathbf{\Gamma}(B) = \begin{bmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 \\ \sqrt{3}/2 & 1/2 \end{bmatrix} \Longrightarrow \chi(B) = 0$$

$$\mathbf{\Gamma}(C) = \begin{bmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 \\ -\sqrt{3}/2 & 1/2 \end{bmatrix} \Longrightarrow \chi(C) = 0$$

$$\mathbf{\Gamma}(D) = \begin{bmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 \end{bmatrix} \Longrightarrow \chi(D) = -1$$

$$\mathbf{\Gamma}(F) = \begin{bmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 \end{bmatrix} \Longrightarrow \chi(F) = -1$$

D_3	E	$2C_3$	$3C_2$
$\boldsymbol{A_1}$	1	1	1
$\boldsymbol{A_2}$	1	1	-1
$\boldsymbol{E}$	2	-1	0
$\mathbf{\Gamma}$	2	-1	0

$\Longrightarrow$ ***Redutível?????***

$$n_\alpha = \frac{1}{h} \sum_{\mu=1}^{p} N_\mu \, \chi^{*\alpha}(\mathcal{C}_\mu) \chi^{\Gamma}(\mathcal{C}_\mu)$$

$$n_{A_1} = \frac{1}{6}\{1(1)(2) + 2(1)(-1) + 3(1)(0)\} = 0$$

$$n_{A_2} = \frac{1}{6}\{1(1)(2) + 2(1)(-1) + 3(-1)(0)\} = 0$$

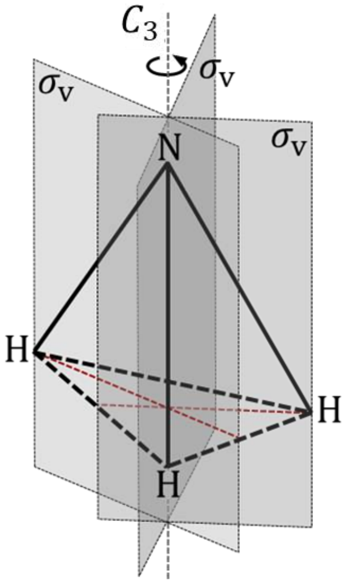
$$n_E = \frac{1}{6}\{1(2)(2) + 2(-1)(-1) + 3(0)(0)\} = 1$$

$\mathbf{\Gamma}$ se transforma segundo $\boldsymbol{E}$ $\therefore$ $\mathbf{\Gamma}$ é uma ***representação irredutível*** bidimensional do grupo.

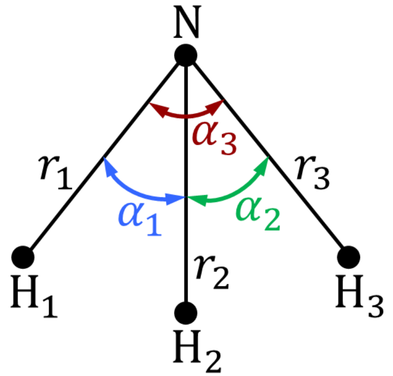
As matrizes 2×2 que representam a RI $\boldsymbol{E}$ não podem ser reduzidas por uma transformação de semelhança.

Decomposição de uma Representação Redutível

Molécula de amônia NH_3: grupo de simetria $C_{3v} \Longrightarrow \{E, \underbrace{C_3, C_3^2}, \underbrace{\sigma_v, \sigma_v', \sigma_v''}\}$



C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
$\boldsymbol{A_1}$	1	1	1
$\boldsymbol{A_2}$	1	1	-1
$\boldsymbol{E}$	2	-1	0



- descrever o sistema utilizando o conjunto das coordenadas (base): $\{r_1, r_2, r_3, \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3\}$
- determinar as RI que compõem a representação $\boldsymbol{\Gamma}$ na base das seis coordenadas

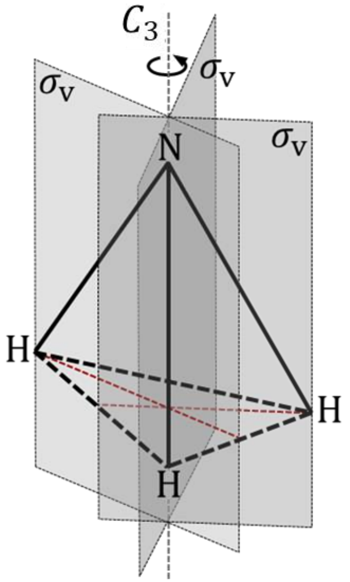
- operação E: deixa as 6 coordenadas inalterados ∴ é a matriz identidade:

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} r_1 \\ r_2 \\ r_3 \\ \alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \alpha_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} r_1 \\ r_2 \\ r_3 \\ \alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \alpha_3 \end{bmatrix} \Longrightarrow \boxed{\chi^{\Gamma}(E) = 6}$$

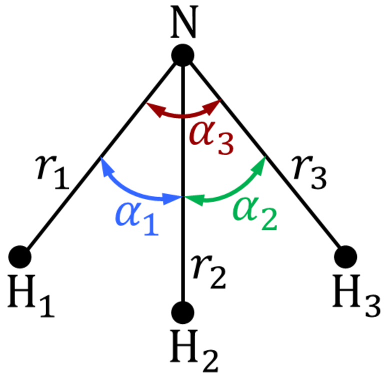
Lucy V. C. Assali

Decomposição de uma Representação Redutível

Molécula de amônia NH_3: grupo de simetria $C_{3v} \Longrightarrow \{E, \underbrace{C_3, C_3^2}, \underbrace{\sigma_v, \sigma_v', \sigma_v''}\}$



C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
$\boldsymbol{A_1}$	1	1	1
$\boldsymbol{A_2}$	1	1	-1
$\boldsymbol{E}$	2	-1	0



- descrever o sistema utilizando o conjunto das coordenadas (base): $\{r_1, r_2, r_3, \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3\}$

- determinar as RI que compõem a representação $\boldsymbol{\Gamma}$ na base das seis coordenadas

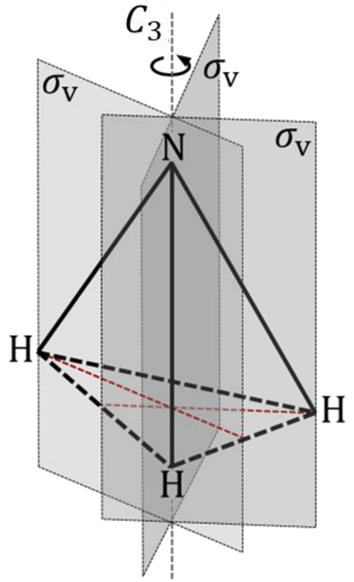
- Operações C_3: alteram todas as 6 coordenadas:

$$\begin{bmatrix} 0 & * & * & * & * & * \\ * & 0 & * & * & * & * \\ * & * & 0 & * & * & * \\ * & * & * & 0 & * & * \\ * & * & * & * & 0 & * \\ * & * & * & * & * & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} r_1 \\ r_2 \\ r_3 \\ \alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \alpha_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \end{bmatrix} \Longrightarrow \boxed{\chi^{\Gamma}(C_3) = 0}$$

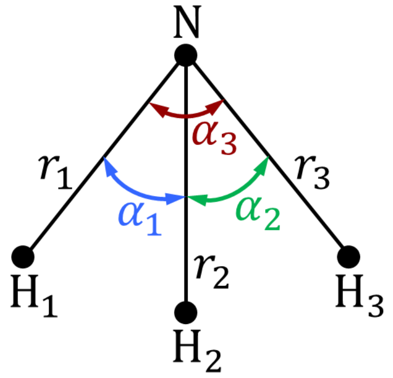
Lucy V. C. Assali

Decomposição de uma Representação Redutível

Molécula de amônia NH_3: grupo de simetria $C_{3v} \Longrightarrow \{E, \underbrace{C_3, C_3^2}, \underbrace{\sigma_v, \sigma_v', \sigma_v''}\}$



C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
$\boldsymbol{A_1}$	1	1	1
$\boldsymbol{A_2}$	1	1	− 1
$\boldsymbol{E}$	2	− 1	0



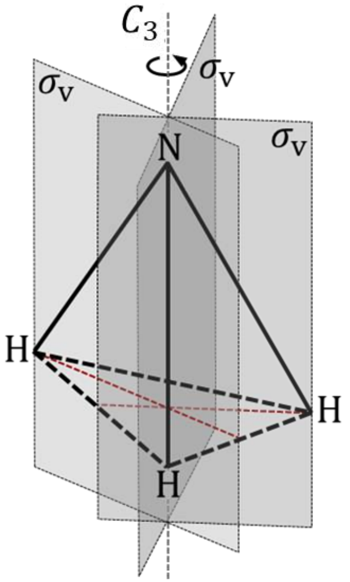
- descrever o sistema utilizando o conjunto das coordenadas (base): $\{r_1, r_2, r_3, \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3\}$
- determinar as RI que compõem a representação $\boldsymbol{\Gamma}$ na base das seis coordenadas

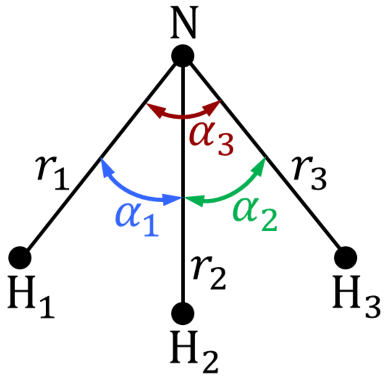
- Operações σ_v: matém inalteradas duas das coordenadas

$$\therefore \boxed{\chi^{\Gamma}(\sigma_v) = 2}$$

Decomposição de uma Representação Redutível

Molécula de amônia NH_3: grupo de simetria $C_{3v} \Longrightarrow \{E, 2C_3, C_3^2, 3\sigma_v\}$





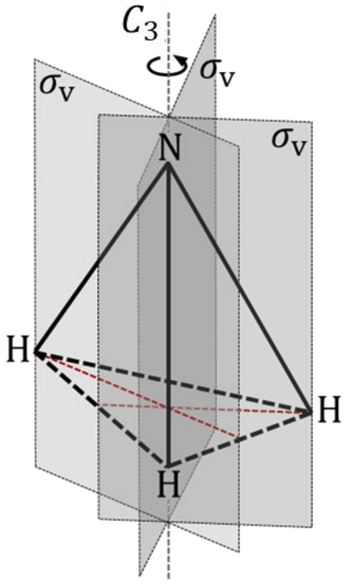
C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
$\boldsymbol{A_1}$	1	1	1
$\boldsymbol{A_2}$	1	1	− 1
$\boldsymbol{E}$	2	− 1	0
$\boldsymbol{\Gamma}$	6	0	2

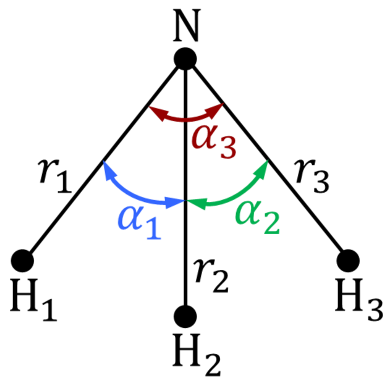
$$n_\alpha = \frac{1}{h}\sum_{\mu=1}^{p} N_\mu \ \chi^{*\alpha}(\mathcal{C}_\mu)\chi^{\Gamma}(\mathcal{C}_\mu)$$

$$\left.\begin{aligned}
n_{A_1} &= \frac{1}{6}[6(1\times 1) + 0(1\times 2) + 2(1\times 3)] = 2 \\
n_{A_2} &= \frac{1}{6}[6(1\times 1) + 0(1\times 2) + 2(-1\times 3)] = 0 \\
n_E &= \frac{1}{6}[6(2\times 1) + 0(-1\times 2) + 2(0\times 3)] = 2
\end{aligned}\right\} \boldsymbol{\Gamma} = 2\boldsymbol{A_1} + 2\boldsymbol{E}$$

Decomposição de uma Representação Redutível

Molécula de amônia NH_3: grupo de simetria $C_{3v} \Longrightarrow \{E, 2C_3, C_3^2, 3\sigma_v\}$





C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
$\boldsymbol{A_1}$	1	1	1
$\boldsymbol{A_2}$	1	1	-1
$\boldsymbol{E}$	2	-1	0
$\boldsymbol{\Gamma}$	6	0	2

$$n_{A_1} = 2;\ \ n_{A_2} = 0;\ \ n_E = 2$$

Matriz $\boldsymbol{\Gamma}$ da representação bloco-diagonalizada

$$\boldsymbol{\Gamma}(A) = \begin{bmatrix} \boldsymbol{A_1} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \boldsymbol{A_1} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \multicolumn{2}{c}{\multirow{2}{*}{$\boldsymbol{E}$}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & & & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \multicolumn{2}{c}{\multirow{2}{*}{$\boldsymbol{E}$}} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & & \end{bmatrix}$$

Lucy V.C. Assali