

## Παράρτημα III. Χρήσιμες αποδείξεις

### 1. Οι Εκπροσωπήσεις Μητρώων των Γινομένων Συναρτήσεων

Ας υποθέσουμε ότι τα δύο σύνολα συναρτήσεων  $(f_1, f_2, \dots, f_n)$  και  $(g_1, g_2, \dots, g_m)$  αποτελούν βάσεις για τις εκπροσωπήσεις μητρώων της ομάδας,  $R^f(O\Sigma)$  και  $R^g(O\Sigma)$  με διαστάσεις  $n$  και  $m$  αντίστοιχα και τις (οι) εκπροσωπήσεις χαρακτήρων  $\Gamma^f(O\Sigma)$  και  $\Gamma^g(O\Sigma)$  αντίστοιχως. Μια διεργασία  $X$  της ομάδας σημείου μετατρέπει κάθε συνάρτηση  $f_i$  σε γραμμικό συνδυασμό των  $(f_1, f_2, \dots, f_n)$  και κάθε συνάρτηση  $g_j$  σε γραμμικό συνδυασμό των  $(g_1, g_2, \dots, g_m)$ , και εκπροσωπείται από τις μήτρες  $R^f(X)$  και  $R^g(X)$  αντίστοιχα, δηλαδή:

$$X f_i = \sum_k^n R^f(X)_{ik} f_k, i=1,2,\dots,n \Leftrightarrow X \begin{pmatrix} f_1 \\ f_2 \\ \vdots \\ f_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_{11}^f & x_{12}^f & \cdots & x_{1n}^f \\ x_{21}^f & x_{22}^f & \cdots & x_{2n}^f \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ x_{n1}^f & x_{n2}^f & \cdots & x_{nn}^f \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f_1 \\ f_2 \\ \vdots \\ f_n \end{pmatrix} \Leftrightarrow R^f(X) = \begin{pmatrix} x_{11}^f & x_{12}^f & \cdots & x_{1n}^f \\ x_{21}^f & x_{22}^f & \cdots & x_{2n}^f \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ x_{n1}^f & x_{n2}^f & \cdots & x_{nn}^f \end{pmatrix}$$

$$X g_j = \sum_l^m R^g(X)_{jl} g_l, j=1,2,\dots,m \Leftrightarrow X \begin{pmatrix} g_1 \\ g_2 \\ \vdots \\ g_m \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_{11}^g & x_{12}^g & \cdots & x_{1m}^g \\ x_{21}^g & x_{22}^g & \cdots & x_{2m}^g \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ x_{m1}^g & x_{m2}^g & \cdots & x_{mm}^g \end{pmatrix} \begin{pmatrix} g_1 \\ g_2 \\ \vdots \\ g_m \end{pmatrix} \Leftrightarrow R^g(X) = \begin{pmatrix} x_{11}^g & x_{12}^g & \cdots & x_{1m}^g \\ x_{21}^g & x_{22}^g & \cdots & x_{2m}^g \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ x_{m1}^g & x_{m2}^g & \cdots & x_{mm}^g \end{pmatrix}$$

Από το συνδυασμό των δύο παρακάτω εξισώσεων προκύπτει ότι:

$$X f_i g_j = X f_i X g_j = \sum_k^n \sum_l^m R^f(X)_{ik} R^g(X)_{jl} f_k g_l, i=1,2,\dots,n \text{ και } j=1,2,\dots,m$$

Αν  $F$  είναι η μήτρα στήλη ( $n \times 1$ ) των συναρτήσεων  $(f_1, f_2, \dots, f_n)$  και  $G$  η μήτρα σειρά ( $1 \times m$ ) των συναρτήσεων  $(g_1, g_2, \dots, g_m)$ , η μήτρα  $FG$  έχει διαστάσεις  $(n \times m)$  και στοιχεία όλα τα δυνατά δυαδικά γινόμενα των συναρτήσεων  $f_i g_j$  για  $i=1,2,\dots,n$  &  $j=1,2,\dots,m$  και η τελευταία σχέση γράφεται με τη μορφή μητρώων ως:

$$X \begin{pmatrix} f_1 \\ f_2 \\ \vdots \\ f_n \end{pmatrix} (g_1 \ g_2 \ \cdots \ g_m) = X \begin{pmatrix} f_1 g_1 & f_1 g_2 & \cdots & f_1 g_m \\ f_2 g_1 & f_2 g_2 & \cdots & f_2 g_m \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ f_n g_1 & f_n g_2 & \cdots & f_n g_m \end{pmatrix} =$$

$$\begin{pmatrix} x_{11}^f x_{11}^g & \cdots & x_{11}^f x_{1m}^g & x_{12}^f x_{11}^g & \cdots & x_{12}^f x_{1m}^g & \cdots & x_{1n}^f x_{11}^g & \cdots & x_{1n}^f x_{1m}^g \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ x_{11}^f x_{m1}^g & \cdots & x_{11}^f x_{mm}^g & x_{12}^f x_{m1}^g & \cdots & x_{12}^f x_{mm}^g & \cdots & x_{1n}^f x_{m1}^g & \cdots & x_{1n}^f x_{mm}^g \\ x_{21}^f x_{11}^g & \cdots & x_{21}^f x_{1m}^g & x_{22}^f x_{11}^g & \cdots & x_{22}^f x_{1m}^g & \cdots & x_{2n}^f x_{11}^g & \cdots & x_{2n}^f x_{1m}^g \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ x_{21}^f x_{11}^g & \cdots & x_{21}^f x_{mm}^g & x_{22}^f x_{11}^g & \cdots & x_{22}^f x_{mm}^g & \cdots & x_{2n}^f x_{11}^g & \cdots & x_{2n}^f x_{mm}^g \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ x_{n1}^f x_{11}^g & \cdots & x_{n1}^f x_{1m}^g & x_{n2}^f x_{11}^g & \cdots & x_{n2}^f x_{1m}^g & \cdots & x_{nn}^f x_{11}^g & \cdots & x_{nn}^f x_{1m}^g \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ x_{n1}^f x_{11}^g & \cdots & x_{n1}^f x_{mm}^g & x_{n2}^f x_{11}^g & \cdots & x_{n2}^f x_{mm}^g & \cdots & x_{nn}^f x_{11}^g & \cdots & x_{nn}^f x_{mm}^g \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f_1 g_1 & f_1 g_2 & \cdots & f_n g_m \\ f_2 g_1 & f_2 g_2 & \cdots & f_2 g_m \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ f_n g_1 & f_n g_2 & \cdots & f_n g_m \end{pmatrix} \Leftrightarrow$$

$$XFG = R^{nm}(X)FG$$

Συνεπώς το σύνολο των δυαδικών γινομένων  $f_{ij}$  αποτελεί βάση για εκπροσώπηση της διεργασίας  $X$ , όπως και κάθε άλλης διεργασίας της ομάδας σημείου. Η μήτρα που εκπροσωπεί τη διεργασία  $X$  είναι η  $R^{nm}(X)$ , η οποία αποτελεί το άμεσο γινόμενο των εκπροσωπήσεων  $R^n(X)$  και  $R^m(X)$ ,

$$R^{nm}(X) = R^n(X) \otimes R^m(X)$$

## 2. Ιδιότητες Συμμετρίας των Μοριακών Κυματοσυναρτήσεων

Στα πλαίσια της θεωρίας των μοριακών τροχιακών η επίλυση της εξίσωσης Schrödinger οδηγεί σε μια σειρά ιδιοτιμών,  $E_i$ , και αντιστοίχων ιδιοσυναρτήσεων,  $\Psi_i$ , για τις οποίες ισχύει:

$$\hat{H}\Psi_i = E_i\Psi_i$$

Η ιδιοτιμή  $E_i$  είναι η ενέργεια του μοριακού τροχιακού  $\Psi_i$ . Το σύνολο των μοριακών τροχιακών  $\Psi_i$  που προκύπτουν από την επίλυση της εξίσωσης είναι *ορθοκανονικό*, δηλαδή:

$$\int \Psi_i^* \Psi_j = \delta_{ij}, \forall i, j$$

Συνήθως σε κάθε ιδιοτιμή  $E_i$  αντιστοιχεί μια ιδιοσυνάρτηση  $\Psi_i$  και στην περίπτωση αυτή έχουμε μια *μη εκφυλισμένη* ιδιοτιμή ή ιδιοσυνάρτηση. Πολλές φορές όμως σε μια ιδιοτιμή  $E_i$  αντιστοιχούν μια σειρά από ιδιοσυναρτήσεις  $\Psi_i^j, j=1,2,\dots,k$ . Στην περίπτωση αυτή έχουμε μια *εκφυλισμένη* ιδιοτιμή με *βαθμό εκφυλισμού*  $k$  που αντιστοιχεί σε ένα *πλήρες σύνολο  $k$  γραμμικώς ανεξάρτητων* ιδιοσυναρτήσεων που ικανοποιούν τις  $k$  εξισώσεις:

$$\hat{H}\Psi_i^j = E_i\Psi_i^j, j = 1, 2, \dots, k$$

Το σύνολο αυτό των  $k$  ιδιοσυναρτήσεων είναι *πλήρες* διότι οποιαδήποτε ιδιοσυνάρτηση  $\Psi_i^l$  που δεν ανήκει στο σύνολο και αντιστοιχεί στην ιδιοτιμή  $E_i$ , δηλαδή ικανοποιεί την εξίσωση:

$$\hat{H}\Psi_i^l = E_i\Psi_i^l$$

αποτελεί γραμμικό συνδυασμό των  $\Psi_i^j$ , δηλαδή:

$$\Psi_i^l = \sum_j a_{ij} \Psi_i^j \text{ και } \hat{H} \sum_j a_{ij} \Psi_i^j = E_i \sum_j a_{ij} \Psi_i^j$$

ο οποίος πρέπει να είναι κανονικοποιημένος, δηλαδή:

$$\int \sum_j a_{ij} \Psi_i^{j*} \sum_j a_{ij} \Psi_i^j d\tau = 1 \Rightarrow \sum_j a_{ij}^2 = 1$$

Τέλος οι  $k$  ιδιοσυναρτήσεις  $\Psi_i^j, j=1,2,\dots,k$  είναι *γραμμικώς ανεξάρτητες* διότι καμία από αυτές δε μπορεί να εκφραστεί σαν γραμμικός συνδυασμός των υπολοίπων, δηλαδή:

$$\Psi_i^j \neq \sum_j a_{ij} \Psi_i^j$$

Ας υποθέσουμε ότι η μοριακή κυματοσυνάρτηση  $\Psi_i$  αποτελεί μια μη εκφυλισμένη ιδιοσυνάρτηση ενός μορίου με ιδιοτιμή  $E_i$ . Αν εφαρμόσουμε τον τελεστή συμμετρίας  $\hat{X}$  στην αντίστοιχη εξίσωση Schrödinger από αριστερά και με βάση την αντιμετάθεση των τελεστών  $\hat{H}$  και  $\hat{X}$  προκύπτει:

$$\hat{X}\hat{H}\Psi_i = \hat{X}E_i\Psi_i \Rightarrow \hat{H}\hat{X}\Psi_i = E_i\hat{X}\Psi_i$$

και συνεπώς η *νέα* κυματοσυνάρτηση  $\hat{X}\Psi_i$  είναι επίσης ιδιοσυνάρτηση του μορίου με ιδιοτιμή  $E_i$ . Αυτό σημαίνει ότι πρέπει να ισχύει:

$$\hat{X}\Psi_i = c\Psi_i$$

καθόσον μόνον τότε θα ισχύει:

$$\hat{H}\Psi_i = E_i\Psi_i \Leftrightarrow c\hat{H}\Psi_i = cE_i\Psi_i \Leftrightarrow \hat{H}c\Psi_i = E_i c\Psi_i \Leftrightarrow \hat{H}\hat{X}\Psi_i = E_i\hat{X}\Psi_i$$

Η κυματοσυνάρτηση  $\Psi_i$  είναι κανονικοποιημένη και αυτό πρέπει να ισχύει και για την  $\hat{X}\Psi_i$ , δηλαδή:

$$\int (\hat{X}\Psi_i)^2 = 1 \Rightarrow \int (c\Psi_i)^2 = 1 \Rightarrow \int c^2\Psi_i^2 = 1 \Rightarrow c^2 \int \Psi_i^2 = 1 \Rightarrow c^2 \cdot 1 = 1 \Rightarrow c = \pm 1$$

Έτσι, προκύπτει ότι:

$$\hat{X}\Psi_i = \pm 1\Psi_i$$

και συνεπώς η μήτρα εκπροσώπησης  $R(\mathbf{X})$  κάθε διεργασίας  $\mathbf{X}$  με βάση την κυματοσυνάρτηση  $\Psi_i$  είναι μια μονοδιάστατη μήτρα της μορφής (1) ή (-1) με χαρακτηριστικά  $\chi(R(\mathbf{X})) = \pm 1$ .

Η εκπροσώπηση μητρών της ομάδας σημείου  $\mathbf{R}^1(\mathbf{O}\Sigma)$  με βάση ένα μοριακό τροχιακό  $\Psi_i$  αποτελείται από το σύνολο των μητρών εκπροσώπησης όλων των διεργασιών συμμετρίας της ομάδας σημείου, ενώ η εκπροσώπηση χαρακτήρων,  $\mathbf{I}$ , θα είναι μια μονοδιάστατη εκπροσώπηση με χαρακτηριστικές 1 ή -1, δηλαδή μια από τις μη εκφυλισμένες μη αναγώγιμες εκπροσωπήσεις (ΒΠΣ) της ομάδας σημείου του μορίου. Συμπερασματικά, κάθε μη εκφυλισμένη μοριακή κυματοσυνάρτηση αποτελεί βάση για μια από τις μονοδιάστατες μη αναγώγιμες εκπροσωπήσεις (ΒΠΣ) της ομάδας σημείου του μορίου ή αλλιώς συμπεριφέρεται συμμετρικά ως ένα από τα μη εκφυλισμένα ΒΠΣ της ομάδας σημείου του μορίου.

Στην περίπτωση μιας εκφυλισμένης ιδιοτιμής  $E_i$  που αντιστοιχεί σε ένα πλήρες και γραμμικώς ανεξάρτητο σύνολο  $k$  εκφυλισμένων ιδιοσυναρτήσεων  $\Psi_i^j, j=1,2,\dots,k$ . Για κάθε μια από τις συναρτήσεις αυτές,  $\Psi_i^l$ , με βάση την αντιμετάθεση των τελεστών  $\hat{H}$  και  $\hat{X}$  προκύπτει:

$$\hat{X}\hat{H}\Psi_i^l = \hat{X}E_i\Psi_i^l \Rightarrow \hat{H}\hat{X}\Psi_i^l = E_i\hat{X}\Psi_i^l, l=1,2,\dots,k$$

και συνεπώς κάθε μια από τις νέες ιδιοσυναρτήσεις  $\hat{X}\Psi_i^l, l=1,2,\dots,k$ , είναι επίσης ιδιοσυνάρτηση του μορίου με ιδιοτιμή  $E_i$ . Οι νέες αυτές ιδιοσυναρτήσεις, όπως αναφέρθηκε στην προηγούμενη παράγραφο, πρέπει να αποτελούν γραμμικό συνδυασμό των  $k$  εκφυλισμένων ιδιοσυναρτήσεων  $\Psi_i^j, j=1,2,\dots,k$ , δηλαδή:

$$\hat{X}\Psi_i^l = \sum_j^k x_{lj}\Psi_i^j, l=1,2,\dots,k$$

Το σύνολο αυτών των εξισώσεων μπορεί να διατυπωθεί με τη μορφή μητρών ως εξής:

$$\hat{X}\Psi_i^1 = (x_{11} \quad x_{12} \quad \dots \quad x_{1k}) \begin{pmatrix} \Psi_i^1 \\ \Psi_i^2 \\ \vdots \\ \Psi_i^k \end{pmatrix}, \hat{X}\Psi_i^2 = (x_{21} \quad x_{22} \quad \dots \quad x_{2k}) \begin{pmatrix} \Psi_i^1 \\ \Psi_i^2 \\ \vdots \\ \Psi_i^k \end{pmatrix}, \dots, \hat{X}\Psi_i^k = (x_{k1} \quad x_{k2} \quad \dots \quad x_{kk}) \begin{pmatrix} \Psi_i^1 \\ \Psi_i^2 \\ \vdots \\ \Psi_i^k \end{pmatrix}$$

ή:

$$\hat{X} \begin{pmatrix} \Psi_i^1 \\ \Psi_i^2 \\ \vdots \\ \Psi_i^k \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_{11} & x_{12} & \dots & x_{1k} \\ x_{21} & x_{22} & \dots & x_{2k} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ x_{k1} & x_{k2} & \dots & x_{kk} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi_i^1 \\ \Psi_i^2 \\ \vdots \\ \Psi_i^k \end{pmatrix}$$

Από τη τελευταία σχέση προκύπτει ότι το σύνολο των  $k$  εκφυλισμένων ιδιοσυναρτήσεων  $\Psi_i^j, j=1,2,\dots,k$ , αποτελεί βάση για εκπροσώπηση της διεργασίας συμμετρίας  $\mathbf{X}$  και προφανώς η μήτρα εκπροσώπησης της διεργασίας θα έχει διάσταση  $k$  και θα είναι:

$$\hat{X} \mapsto R^k(X) = \begin{pmatrix} x_{11} & x_{12} & \cdots & x_{1k} \\ x_{21} & x_{21} & \cdots & x_{2k} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ x_{k1} & x_{k2} & \cdots & x_{kk} \end{pmatrix}$$

Ανάλογα, για μια άλλη διεργασία – τελεστή συμμετρίας  $\hat{Y}$  και την ιδιοσυνάρτηση  $\Psi_i^j$  θα ισχύει:

$$\hat{Y}\Psi_i^j = \sum_m^k y_{mj} \Psi_i^m, \quad m=1,2,\dots,k$$

και η μήτρα εκπροσώπησης της διεργασίας  $Y$  θα έχει διάσταση  $k$  και θα είναι:

$$\hat{Y} \mapsto R^k(Y) = \begin{pmatrix} y_{11} & y_{12} & \cdots & y_{1k} \\ y_{21} & y_{21} & \cdots & y_{2k} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ y_{k1} & y_{k2} & \cdots & y_{kk} \end{pmatrix}$$

Το γινόμενο (συνδυασμός) των διεργασιών-τελεστών συμμετρίας  $\hat{X}\hat{Y}$  είναι προφανώς ίσο με μια άλλη διεργασία-τελεστή συμμετρίας  $\hat{Z} = \hat{X}\hat{Y}$  της ομάδας σημείου. Για τον τελεστή συμμετρίας  $\hat{Z}$  και την ιδιοσυνάρτηση  $\Psi_i^l$  θα ισχύει:

$$\hat{Z}\Psi_i^l = \sum_m^k z_{ml} \Psi_i^m, \quad l=1,2,\dots,k$$

και η μήτρα εκπροσώπησης της διεργασίας  $Z$  θα έχει διάσταση  $k$  και θα είναι:

$$\hat{Z} \mapsto R^k(Z) = \begin{pmatrix} z_{11} & z_{12} & \cdots & z_{1k} \\ z_{21} & z_{21} & \cdots & z_{2k} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ z_{k1} & z_{k2} & \cdots & z_{kk} \end{pmatrix}$$

Το αποτέλεσμα της επίδρασης του γινομένου των διεργασιών-τελεστών συμμετρίας  $\hat{X}\hat{Y}$  στην ιδιοσυνάρτηση  $\Psi_i^l$  θα είναι:

$$\hat{Y}\hat{X}\Psi_i^l = \hat{Y} \sum_j^k x_{jl} \Psi_i^j = \sum_j^k x_{jl} \hat{Y}\Psi_i^j = \sum_j^k x_{jl} \sum_m^k y_{mj} \Psi_i^m = \sum_j^k \sum_m^k y_{mj} x_{jl} \Psi_i^m, \quad l=1,2,\dots,k$$

και η μήτρα εκπροσώπησης του γινομένου των διεργασιών  $YX$  θα έχει διάσταση  $k$  και θα είναι:

$$\hat{Y}\hat{X} \mapsto R^k(YX) = \begin{pmatrix} \sum_j^k y_{1j} x_{j1} & \sum_j^k y_{1j} x_{j2} & \cdots & \sum_j^k y_{1j} x_{jk} \\ \sum_j^k y_{2j} x_{j1} & \sum_j^k y_{2j} x_{j2} & \cdots & \sum_j^k y_{2j} x_{jk} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \sum_j^k y_{kj} x_{j1} & \sum_j^k y_{kj} x_{j2} & \cdots & \sum_j^k y_{kj} x_{jk} \end{pmatrix} = R^k(Y)R^k(X)$$

Επειδή όμως ισχύει:

$$\hat{Z}\Psi_i^l = \hat{Y}\hat{X}\Psi_i^l \Rightarrow \sum_m^k z_{ml} \Psi_i^m = \sum_j^k \sum_m^k y_{mj} x_{jl} \Psi_i^m, \quad m,l=1,2,\dots,k$$

προκύπτει ότι:

$$z_{ml} = \sum_j^k y_{mj} x_{jl}, \quad m,l=1,2,\dots,k$$

και συνεπώς:

$$R^k(Z) = R^k(Y)R^k(X) = R^k(YX)$$

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι το σύνολο των  $k$  εκφυλισμένων ιδιοσυναρτήσεων  $\Psi_i^j, j=1,2,\dots,k$ , αποτελεί βάση για εκπροσώπηση *κάθε* διεργασίας συμμετρίας της ομάδας σημείου και ότι τα γινόμενα των μητρών εκπροσώπησης οποιωνδήποτε δύο διεργασιών, που έχουν διάσταση  $k$ , αποτελούν εκπροσώπηση μιας άλλης διεργασίας της ομάδας. Συνεπώς το σύνολο των  $k$  εκφυλισμένων ιδιοσυναρτήσεων  $\Psi_i^j, j=1,2,\dots,k$ , αποτελεί βάση για μια  $k$ -διάστατη εκπροσώπηση της ομάδας σημείου  $R^k(\mathbf{O}\Sigma)$  και *κάθε* διεργασία συμμετρίας μετατρέπει *κάθε* ιδιοσυνάρτηση σε γραμμικό συνδυασμό των  $k$  ιδιοσυναρτήσεων.

Η εκπροσώπηση  $R^k(\mathbf{O}\Sigma)$  είναι μια μη αναγώγιμη εκπροσώπηση, καθόσον αν ήταν αναγώγιμη οι μήτρες εκπροσώπησης θα ήταν διατεταγμένες σε τομείς και θα μπορούσαμε να χωρίσουμε το σύνολο των  $k$  ιδιοσυναρτήσεων σε δύο ή περισσότερα υποσύνολα με πλήθος π.χ.  $k_1$  και  $k_2$  έτσι ώστε *κάθε* διεργασία συμμετρίας να μετατρέπει *κάθε* ιδιοσυνάρτηση ενός υποσυνόλου από αυτά σε γραμμικό συνδυασμό των  $k_1$  ή  $k_2$  ιδιοσυναρτήσεων αντιστοίχως. Στην περίπτωση όμως αυτή η ιδιοτιμή  $E_{k_1}$  στην οποία αντιστοιχούν οι  $k_1$  ιδιοσυναρτήσεις του πρώτου υποσυνόλου θα μπορούσε να ήταν διαφορετική από την ιδιοτιμή  $E_{k_2}$  στην οποία αντιστοιχούν οι  $k_2$  ιδιοσυναρτήσεις του δεύτερου υποσυνόλου, γεγονός που αντίκειται στην αρχική υπόθεση ότι το σύνολο των ιδιοσυναρτήσεων  $\Psi_i^j, j=1,2,\dots,k$ , έχουν στην ίδια ιδιοτιμή  $E_i$ .

Η εκπροσώπηση χαρακτήρων που αντιστοιχεί στην παραπάνω μη αναγώγιμη εκπροσώπηση με βάση τα  $k$  εκφυλισμένα τροχιακά θα αποτελεί ένα από τα εκφυλισμένα ΒΠΣ της ομάδας σημείου. Συνεπώς *κάθε* σύνολο εκφυλισμένων μοριακών κυματοσυναρτήσεων αποτελεί βάση για μια από τις εκφυλισμένες μη αναγώγιμες εκπροσωπήσεις (ΒΠΣ) της ομάδας σημείου του μορίου ή αλλιώς συμπεριφέρεται συμμετρικά ως ένα από τα εκφυλισμένα ΒΠΣ της ομάδας σημείου του μορίου και ο βαθμός εκφυλισμού του ΒΠΣ είναι ίσος με το βαθμό εκφυλισμού των τροχιακών.

### 3. Συμμετρία και Πολικότητα των μορίων

Η μόνιμη ηλεκτρική διπολική ροπή ενός μορίου υπολογίζεται από το ολοκλήρωμα

$$\vec{\mu} = \int \Psi_0 \hat{\mu} \Psi_0 d\tau$$

Όπου  $\Psi_0$  είναι η ολική κυματοσυνάρτηση της βασικής κατάστασης του μορίου και  $\hat{\mu}$  ο τελεστής διπολικής ροπής.

Όπως είδαμε στην παράγραφο 9.3.4 ο τελεστής της ηλεκτρικής διπολικής ροπής αποτελεί άθροισμα των τριών τελεστών διπολικής ροπής κατά τους καρτεσιανούς άξονες  $x, y$  και  $z$ ,

$$\hat{\mu} = \hat{\mu}_x + \hat{\mu}_y + \hat{\mu}_z$$

συνεπώς το παραπάνω ολοκλήρωμα αποτελεί άθροισμα τριών ολοκληρωμάτων, δηλαδή:

$$\vec{\mu} = \int \Psi_0 \hat{\mu} \Psi_0 d\tau = \int \Psi_0 \hat{\mu}_x \Psi_0 d\tau + \int \Psi_0 \hat{\mu}_y \Psi_0 d\tau + \int \Psi_0 \hat{\mu}_z \Psi_0 d\tau$$

Από τα παραπάνω είναι προφανές ότι για να έχει ένα μόριο μόνιμη ηλεκτρική διπολική ροπή πρέπει ένα τουλάχιστον από τα ολοκληρώματα μέλη του αθροίσματος να είναι διάφορο του μηδενός. Οι τελεστές  $\hat{\mu}_x, \hat{\mu}_y$  και  $\hat{\mu}_z$  σε κάθε ομάδα σημείου φέρουν τα ΒΠΣ  $\Gamma_x, \Gamma_y$  και  $\Gamma_z$  που φέρουν οι καρτεσιανές συντεταγμένες  $x, y$  και  $z$  αντίστοιχα. Έτσι, αν η εκπροσώπηση της κυματοσυναρτήσεως  $\Psi_0$  είναι η  $\Gamma_{\Psi_0}$ , για να είναι ένα από τα παραπάνω ολοκληρώματα διάφορο του μηδενός πρέπει ένα από τα παρακάτω άμεσα γινόμενα:

$$\Gamma_{\Psi_0} \otimes \Gamma_x \otimes \Gamma_{\Psi_0} = (\Gamma_{\Psi_0} \otimes \Gamma_{\Psi_0}) \otimes \Gamma_x$$

$$\Gamma_{\Psi_0} \otimes \Gamma_y \otimes \Gamma_{\Psi_0} = (\Gamma_{\Psi_0} \otimes \Gamma_{\Psi_0}) \otimes \Gamma_y$$

$$\Gamma_{\Psi_0} \otimes \Gamma_z \otimes \Gamma_{\Psi_0} = (\Gamma_{\Psi_0} \otimes \Gamma_{\Psi_0}) \otimes \Gamma_z$$

να είναι ή να περιέχει το ολικά συμμετρικό ΒΠΣ της ομάδας σημείου του μορίου. Το άμεσο γινόμενο  $\Gamma_{\Psi_0} \otimes \Gamma_{\Psi_0}$  όμως είναι ή περιέχει το ολικά συμμετρικό ΒΠΣ καθόσον, το άμεσο γινόμενο μιας εκπροσώπησης επί τον εαυτό της είναι ή περιέχει το ολικά συμμετρικό ΒΠΣ. Έτσι, απαραίτητη προϋπόθεση ώστε ένα τουλάχιστον από τα παραπάνω άμεσα γινόμενα να φέρει ή να περιέχει το ολικά συμμετρικό ΒΠΣ είναι ένα τουλάχιστον από τα ΒΠΣ  $\Gamma_x, \Gamma_y$  και  $\Gamma_z$

να είναι το ολικά συμμετρικό ΒΠΣ. Προκύπτει συνεπώς ο ενδιαφέρων κανόνας ότι ανεξάρτητα από τη συμμετρία της βασικής κατάστασης του μορίου ...

*Για να έχει ένα μόριο μόνιμη ηλεκτρική διπολική ροπή πρέπει στην ομάδα σημείου του μορίου μια τουλάχιστον από τις καρτεσιανές συντεταγμένες x, y, z να φέρει το ολικά συμμετρικό ΒΠΣ.*

**344**

#### 4. Συμμετρία και Οπτική Ενεργότητα των μορίων

Από την θεωρητική μελέτη της οπτικής ενεργότητας, οι λεπτομέρειες της οποίας δεν κρίνεται σκόπιμο να αναλυθούν εδώ, προκύπτει ότι η γωνία,  $\Delta\theta$ , κατά την οποία το μόριο στρέφει την επίπεδα πολωμένη ακτινοβολία υπολογίζεται από την εξίσωση του Rosenfeld:

$$\Delta\theta \propto \sum_k \frac{\nu^2 R_{k0}}{\nu_{k0}^2 - \nu^2}$$

Όπου  $\nu$  η συχνότητα της ακτινοβολίας,  $\nu_{k0}$  οι συχνότητες που αντιστοιχούν στις ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις  $\Psi_k \leftarrow \Psi_0$  και  $R_{k0}$  η στροφική ισχύς που σχετίζεται με την ηλεκτρονική μετάπτωση. Έτσι, για να είναι το μόριο οπτικά ενεργό ( $\Delta\theta \neq 0$ ) πρέπει να έχει μη μηδενική στροφική ισχύ ( $R_{k0} \neq 0$ ) για μια έστω μετάπτωση  $\Psi_k \leftarrow \Psi_0$ . Η τελευταία υπολογίζεται με βάση ολοκληρώματα στα οποία υπεισέρχονται οι κυματοσυναρτήσεις  $\Psi_k$  και  $\Psi_0$  και το γινόμενο των τελεστών ηλεκτρικής διπολικής ροπής,  $\hat{\mu}$ , και μαγνητικής διπολικής ροπής,  $\hat{m}$ , δηλαδή:

$$R_{k0} \propto \int \Psi_0 \hat{\mu} \Psi_k d\tau \int \Psi_k \hat{m} \Psi_0 d\tau = \\ \int \Psi_0 \hat{\mu}_x \Psi_k d\tau \int \Psi_k \hat{m}_x \Psi_0 d\tau + \int \Psi_0 \hat{\mu}_y \Psi_k d\tau \int \Psi_k \hat{m}_y \Psi_0 d\tau + \int \Psi_0 \hat{\mu}_z \Psi_k d\tau \int \Psi_k \hat{m}_z \Psi_0 d\tau$$

Έτσι, για να είναι ένα μόριο οπτικά ενεργό ( $\Delta\theta \neq 0$  και  $R_{k0} \neq 0$ ) πρέπει ένα τουλάχιστον από τα ολοκληρώματα του αθροίσματος να είναι διάφορο του μηδενός και γνωρίζουμε ότι για να συμβαίνει κάτι τέτοιο πρέπει το άμεσο γινόμενο των εκπροσωπήσεων των συναρτήσεων και τελεστών που υπεισέρχονται σε ένα τουλάχιστον από τα γινόμενα των ολοκληρωμάτων του αθροίσματος να είναι ή να περιέχει το ολικά συμμετρικό ΒΠΣ της ομάδας σημείου του μορίου (π.χ.  $A_1$ ), δηλαδή:

$$\Gamma_{\Psi_0} \otimes \Gamma_{\hat{\mu}_x} \otimes \Gamma_{\Psi_k} \otimes \Gamma_{\Psi_k} \otimes \Gamma_{\hat{m}_x} \otimes \Gamma_{\Psi_0} = A_1 + \dots \\ \Gamma_{\Psi_0} \otimes \Gamma_{\hat{\mu}_x} \otimes \Gamma_{\Psi_k} \otimes \Gamma_{\Psi_k} \otimes \Gamma_{\hat{m}_x} \otimes \Gamma_{\Psi_0} = A_1 + \dots \\ \Gamma_{\Psi_0} \otimes \Gamma_{\hat{\mu}_x} \otimes \Gamma_{\Psi_k} \otimes \Gamma_{\Psi_k} \otimes \Gamma_{\hat{m}_x} \otimes \Gamma_{\Psi_0} = A_1 + \dots$$

Αλλά από τον ορισμό του άμεσου γινομένου είναι γνωστό ότι:

$$\Gamma_{\Psi_0} \otimes \Gamma_{\Psi_0} = A_1 + \dots \quad \& \quad \Gamma_{\Psi_k} \otimes \Gamma_{\Psi_k} = A_1 + \dots \Rightarrow \Gamma_{\Psi_0} \otimes \Gamma_{\Psi_0} \otimes \Gamma_{\Psi_k} \otimes \Gamma_{\Psi_k} = A_1 + \dots$$

Συνεπώς πρέπει να ισχύει μια τουλάχιστον από τις παρακάτω συνθήκες:

$$\Gamma_{\hat{\mu}_x} \otimes \Gamma_{\hat{m}_x} = A_1 + \dots \\ \Gamma_{\hat{\mu}_x} \otimes \Gamma_{\hat{m}_y} = A_1 + \dots \\ \Gamma_{\hat{\mu}_x} \otimes \Gamma_{\hat{m}_z} = A_1 + \dots$$

Επειδή τα ΒΠΣ που φέρουν τα  $\hat{\mu}_x, \hat{\mu}_y, \hat{\mu}_z$  είναι αυτά των καρτεσιανών συντεταγμένων x, y, z ενώ τα ΒΠΣ που φέρουν τα  $\hat{m}_x, \hat{m}_y, \hat{m}_z$  είναι αυτά των περιστροφών περί τους καρτεσιανούς άξονες  $R_x, R_y, R_z$ , προκύπτει ότι για να είναι ένα μόριο οπτικά ενεργό πρέπει ένα τουλάχιστον από τα άμεσα γινόμενα των ΒΠΣ που φέρει μια εκ των καρτεσιανών συντεταγμένων και μια εκ των περιστροφών να είναι ή να περιέχει το ολικά συμμετρικό ΒΠΣ.

$$\Gamma_x \otimes \Gamma_{R_x} = A_1 + \dots \\ \Gamma_y \otimes \Gamma_{R_y} = A_1 + \dots \\ \Gamma_z \otimes \Gamma_{R_z} = A_1 + \dots$$

Για να ισχύει όμως κάτι τέτοιο πρέπει σε να τουλάχιστον ΒΠΣ στο οποίο ανήκουν καρτεσιανές συντεταγμένες να ανήκουν και οι αντίστοιχες περιστροφές. Αν ανατρέξουμε στους πίνακες χαρακτήρων όλων των ομάδων σημείου θα διαπιστώσουμε ότι σε όλες τις ομάδες σημείου που έχουν άξονα στροφοκατοπτρισμού,  $S_n$ , τα ΒΠΣ των καρτεσιανών συντεταγμένων είναι διαφορετικά από τα ΒΠΣ των περιστροφών. Συνεπώς τα μόρια που έχουν άξονα στροφοκατοπτρισμού,  $S_n$ , θα είναι οπτικά ανενεργά. Αντίθετα, σε όλες τις ομάδες σημείου που δεν έχουν άξονα στροφοκατοπτρισμού,  $S_n$ , υπάρχουν ΒΠΣ στα οποία ανήκουν τόσο καρτεσιανές συντεταγμένες όσο και οι αντίστοιχες περιστροφές. Συνεπώς τα μόρια που δεν έχουν άξονα στροφοκατοπτρισμού,  $S_n$ , θα είναι οπτικά ενεργά. Πράγματι, εύκολα διαπιστώνεται ότι τα μόρια που δεν έχουν άξονα στροφοκατοπτρισμού,  $S_n$ , δεν ταυτίζονται με το κατοπτρικό τους είδωλο και συνεπώς είναι δισυμμετρικά και στρέφουν την επίπεδα-πολωμένη ακτινοβολία. Έτσι, μπορούμε να διατυπώσουμε τον κανόνα:

*Η αναγκαία και ικανή συνθήκη για να είναι ένα μόριο οπτικά ενεργό είναι να μην έχει άξονα στροφοκατοπτρισμού,  $S_n$ .*