8. Βασικές Αρχές και Τεχνικές για την Εφαρμογή της Θεωρίας Ομάδων στη Χημεία

Διδακτικοί στόχοι

Μετά την ολοκλήρωση της μελέτης του κεφαλαίου αυτού θα μπορείτε να ...

- καταστρώνετε τις εκπροσωπήσεις χαρακτήρων των ομάδων σημείου χρησιμοποιώντας διάφορες βάσεις
- χρησιμοποιείτε του πίνακες χαρακτήρων που περιέχουν ΒΠΣ με μιγαδικούς χαρακτήρες
- ανάγετε μια αναγώγιμη εκπροσώπηση χαρακτήρων σε άθροισμα μη αναγώγιμων (ΒΠΣ)
- βρίσκετε την εκπροσώπηση χαρακτήρων του άμεσου γινομένου δύο ή περισσότερων ΒΠΣ

Προαπαιτούμενες γνώσεις

Ευχέρεια στην εφαρμογή των διεργασιών συμμετρίας περιστροφής, στροφοκατοπτρισμού, κατοπτρισμού και αναστροφής. Γνώση των διεργασιών συμμετρίας που περιέχει κάθε ομάδα σημείου. Κατανόηση της έννοιας της αναγώγιμης και μη αναγώγιμης εκπροσώπησης μιας ομάδας σημείου με μήτρες ή τους χαρακτήρες τους. Ευχέρεια στη χρήση των πινάκων χαρακτήρων.

8.1 Εύρεση Εκπροσωπήσεων Χαρακτήρων Διαφόρων Βάσεων

Όπως είδαμε στο 6^{ο} κεφάλαιο για να βρούμε την εκπροσώπηση χαρακτήρων μιας ομάδας σημείου χρησιμοποιώντας μια ορισμένη βάση κατ' αρχήν καταστρώνονται οι μήτρες μετασχηματισμού αυτής της βάσης που εκπροσωπούν τις διεργασίες συμμετρίας της ομάδας και στη συνέχεια υπολογίζουμε τα ίχνη των μητρών αυτών. Στη συνέχεια θα δούμε ότι μπορούμε να βρούμε τους χαρακτήρες των διεργασιών συμμετρίας της ομάδας σημείου πολύ πιο απλά χωρίς να απαιτείται η κατάστρωση των μητρών εκπροσώπησης.

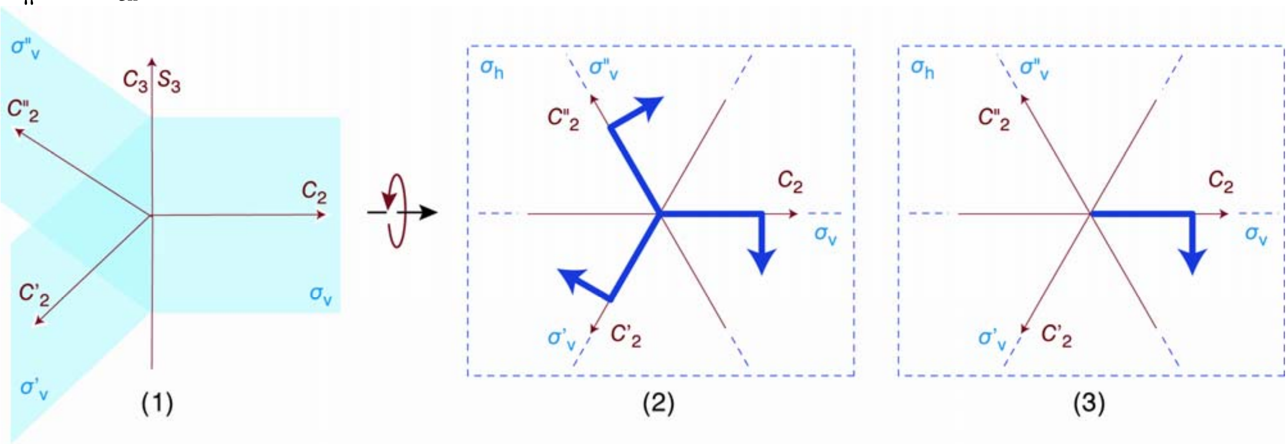
Μη πολλαπλές βάσεις

Σε ένα μόριο που ανήκει σε μια ομάδα σημείου, οποιοδήποτε διανυσματικό μέγεθος ή ιδιότητα μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως βάση για την εύρεση μιας εκπροσώπησης χαρακτήρων της ομάδας. Η εκπροσώπηση χαρακτήρων αυτή έχει εξαιρετική σημασία καθόσον περιγράφει πλήρως τη συμπεριφορά της βάσης υπό την επίδραση των διεργασιών συμμετρίας της ομάδας σημείου. Ο χαρακτήρας της εκπροσώπησης που αντιστοιχεί σε κάθε διεργασία συμμετρίας $\boldsymbol{X}$ περιγράφει τη συμπεριφορά της βάσης υπό την επίδραση της διεργασίας αυτής και μπορεί να έχει μια σειρά από ακέραιες, πραγματικές ή μιγαδικές τιμές ανάλογα με την ομάδα σημείου, τη διεργασία αλλά και τη βάση. Έτσι, αν Α είναι ένα τέτοιο μέγεθος ή ιδιότητα (βάση), και η επίδραση της διεργασίας, $\boldsymbol{X}$Α, έχει ως αποτέλεσμα το μετασχηματισμό του Α σε Α', δηλαδή $\boldsymbol{X}$Α=Α', οι τιμές του χαρακτήρα $\chi(\boldsymbol{X})$ εξαρτώνται από τη σχέση του Α' με το Α και μπορεί να είναι οι παρακάτω:

*Μορφή Α'=**X**Α*	*Αποτέλεσμα Διεργασίας*	*Χαρακτήρας χ(**X**)*
Α'=Α	Το Α παραμένει ανεπηρέαστο	+1
Α'=-Α	Το Α αλλάζει πρόσημο	-1
Α'=aΑ+bΒ+cC+…	Παραμένει μόνο ένα κλάσμα (a) του Α	a
Α'=Β	Το Α μετασχηματίζεται σε κάτι άλλο	0

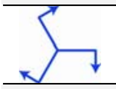
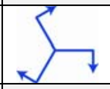
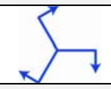
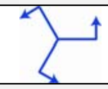
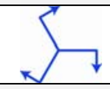
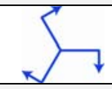
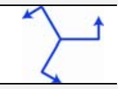
Όταν Α'=Α, δηλαδή $\boldsymbol{X}$Α=Α, η συμπεριφορά του Α ως προς τη διεργασία $\boldsymbol{X}$ είναι *συμμετρική*, ενώ όταν Α'=-Α, δηλαδή $\boldsymbol{X}$Α=-Α, η συμπεριφορά του Α ως προς τη διεργασία $\boldsymbol{X}$ είναι *αντισυμμετρική*.

Στο *Σχήμα 8.1.a-1* δίνονται τα στοιχεία συμμετρίας της ομάδας $\boldsymbol{D_{3h}}$: E, C_3, C_2, σ_h, S_3, σ_v. Προς διευκόλυνση της εφαρμογής των διεργασιών συμμετρίας στο *Σχήμα 8.1a-2* δίνονται τα ίδια στοιχεία αλλά με το επίπεδο σ_h να αποτελεί το επίπεδο της σελίδας και ο άξονας C_3 να είναι κάθετος σ' αυτό. Στο ίδιο σχήμα δίνεται ένα αφηρημένο ελικοειδές σχήμα του οποίου αναζητείται η εκπροσώπηση χαρακτήρων, δηλαδή η συμμετρική του συμπεριφορά στην ομάδα σημείου $\boldsymbol{D_{3h}}$.



Σχήμα 8.1α Τα στοιχεία συμμετρίας της ομάδας σημείου $\boldsymbol{D_{3h}}$ και σχήματα ως βάσεις εκπροσωπήσεων.

Η μορφή στην οποία μετασχηματίζεται το σχήμα αυτό υπό την επίδραση κάθε διεργασίας συμμετρίας της ομάδας και οι χαρακτήρες που αποδίδονται σε κάθε μία από αυτές τις διεργασίες δίνονται στον παρακάτω πίνακα. Σημειώνεται ότι όταν υπάρχουν κλάσεις μέσα σε μια ομάδα, για την εύρεση του χαρακτήρα εκπροσώπησης αρκεί να εφαρμόσουμε μια από τις διεργασίες συμμετρίας που ανήκουν σε κάθε μια από τις κλάσεις, καθώς οι χαρακτήρες των διεργασιών συμμετρίας που ανήκουν στην ίδια κλάση είναι ίσοι [για την ομάδα D_{3h} έχουμε τέσσερεις κλάσεις: ($2\boldsymbol{C_3}$: $\boldsymbol{C_3}$, $\boldsymbol{C_3}^2$), ($3\boldsymbol{C_2}$: $\boldsymbol{C_2}$, $\boldsymbol{C_2}'$, $\boldsymbol{C_2}''$), ($2\boldsymbol{S_3}$: $\boldsymbol{S_3}$, $\boldsymbol{S_3}^5$), ($3\boldsymbol{\sigma_v}$: $\boldsymbol{\sigma_v}$, $\boldsymbol{\sigma_v}'$, $\boldsymbol{\sigma_v}''$) και εφαρμόζονται οι διεργασίες $\boldsymbol{C_3}$, $\boldsymbol{C_2}$, $\boldsymbol{S_3}$ και $\boldsymbol{\sigma_v}$ αντιστοίχως].

$\boldsymbol{D_{3h}}$	$\boldsymbol{E}$	$2\boldsymbol{C_3}$	$3\boldsymbol{C_2}$	$\boldsymbol{\sigma_h}$	$2\boldsymbol{S_3}$	$3\boldsymbol{\sigma_v}$
						
$\boldsymbol{\Gamma}_{\alpha}^{1}$	1	1	-1	1	1	-1

Βλέπουμε ότι το σχήμα αυτό έχει συμμετρική συμπεριφορά (+1) ως προς τις διεργασίες $\boldsymbol{E}$, $2\boldsymbol{C_3}$, $\boldsymbol{\sigma_h}$ και $2\boldsymbol{S_3}$ και αντισυμμετρική (-1) ως προς τις $3\boldsymbol{C_2}$ και $3\boldsymbol{\sigma_v}$. Από τον πίνακα χαρακτήρων της ομάδας $\boldsymbol{D_{3h}}$ προκύπτει ότι η παραπάνω εκπροσώπηση χαρακτήρων $\boldsymbol{\Gamma}_{\alpha}^{1}$ ταυτίζεται με το ΒΠΣ $\boldsymbol{A_2}'$ της ομάδας (σημείου), δηλαδή το σχήμα (βάση) συμπεριφέρεται συμμετρικά όπως το ΒΠΣ $\boldsymbol{A_2}'$. Αυτό μπορεί να διατυπωθεί με πολλούς τρόπους όπως:

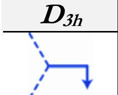
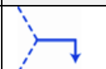
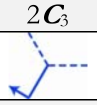
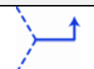
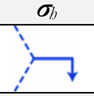
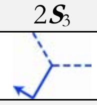
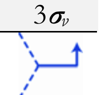
Η βάση <u>*ανήκει στο*</u> ΒΠΣ $\boldsymbol{A_2}'$

Η βάση <u>*φέρει το*</u> ΒΠΣ $\boldsymbol{A_2}'$

Η βάση <u>*συμπεριφέρεται όπως το*</u> ΒΠΣ $\boldsymbol{A_2}'$

Η βάση <u>*μετασχηματίζεται όπως το*</u> ΒΠΣ $\boldsymbol{A_2}'$

Στη συνέχεια θα εξετάσουμε ποια είναι η εκπροσώπηση χαρακτήρων με βάση το θραύσμα του ελικοειδούς σχήματος που δίνεται στο Σχήμα 8.1α-3. Η μορφή στην οποία μετασχηματίζεται το σχήμα αυτό υπό την επίδραση κάθε διεργασίας συμμετρίας της ομάδας και οι χαρακτήρες που αποδίδονται σε κάθε διεργασία δίνονται στον παρακάτω πίνακα. Και πάλι από κάθε κλάση εφαρμόζεται μια διεργασία και συγκεκριμένα οι $\boldsymbol{C_3}$, $\boldsymbol{C_2}$, $\boldsymbol{S_3}$ και $\boldsymbol{\sigma_v}$.

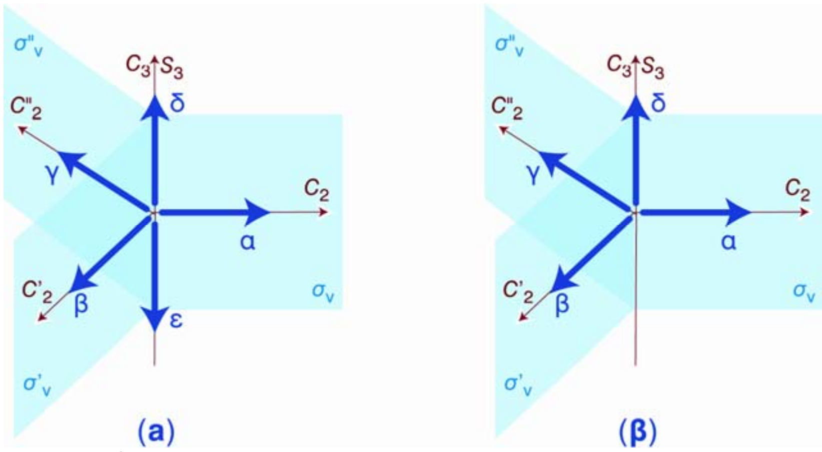
$\boldsymbol{D_{3h}}$	$\boldsymbol{E}$	$2\boldsymbol{C_3}$	$3\boldsymbol{C_2}$	$\boldsymbol{\sigma_h}$	$2\boldsymbol{S_3}$	$3\boldsymbol{\sigma_v}$
						
$\boldsymbol{\Gamma}_{\beta}^{1}$	1	0	-1	1	0	-1

Βλέπουμε ότι το σχήμα αυτό έχει συμμετρική συμπεριφορά (+1) ως προς τις διεργασίες $\boldsymbol{E}$ και $\boldsymbol{\sigma_h}$, αντισυμμετρική (-1) ως προς τις $3\boldsymbol{C_2}$ και $3\boldsymbol{\sigma_v}$, ενώ μετατρέπεται σε κάτι άλλο (0) υπό την επίδραση των $2\boldsymbol{C_3}$ και $2\boldsymbol{S_3}$. Από τον πίνακα χαρακτήρων της ομάδας $\boldsymbol{D}_{3h}$ προκύπτει ότι η παραπάνω εκπροσώπηση χαρακτήρων $\boldsymbol{\Gamma}_{\beta}^{1}$ δεν ταυτίζεται με κανένα ΒΠΣ της ομάδας. Έτσι, το σχήμα αυτό *δεν ανήκει* ή *δε φέρει* κανένα ΒΠΣ της συγκεκριμένης ομάδας σημείου και επομένως *δεν αποτελεί βάση για αναγώγιμη εκπροσώπηση* της ομάδας σημείου $\boldsymbol{D}_{3h}$. Αυτό προκύπτει και από μια άλλη παρατήρηση. Αν αποδώσουμε χαρακτήρες στις τρεις διεργασίες της κλάσης $3\boldsymbol{C}_2$ πάντα με βάση αυτό το θραύσμα, εύκολα προκύπτει ότι $\chi(\boldsymbol{C}_2)=-1$, $\chi(\boldsymbol{C}_2')=0$ και $\chi(\boldsymbol{C}_2'')= 0$, κάτι που δεν είναι δυνατόν, αφού οι χαρακτήρες των διεργασιών μιας κλάσης πρέπει να είναι ίσοι.

Πολλαπλές βάσεις

Πολλές φορές κατά την εφαρμογή της μοριακής συμμετρίας στην κβαντική χημεία (υβριδισμός, συμμετρία μοριακών τροχιακών) ή τη φασματοσκοπία (IR, Raman) απαιτείται η εύρεση της εκπροσώπησης χαρακτήρων που προκύπτουν από βάσεις που αποτελούνται από ένα σύνολο στοιχείων τα οποία είναι συνήθως διανύσματα. Οι εκπροσωπήσεις που προκύπτουν με αυτές τι βάσεις είναι αναγώγιμες και ο χαρακτήρας της ταυτότητας, που είναι ίσος με το πλήθος των στοιχείων - διανυσμάτων της βάσης, ορίζει και την πολλαπλότητα της εκπροσώπησης.

Ας πάρουμε σαν παράδειγμα τη βάση εκπροσώπησης των πέντε διανυσμάτων του *Σχήματος 8.1β-a* στην ομάδα σημείου $\boldsymbol{D}_{3h}$ που κατευθύνονται στις κορυφές μιας τριγωνικής διπυραμίδας. Η επίδραση της διεργασίας $\boldsymbol{C}_3$ αφήνει δύο διανύσματα (δ, ε) στη θέση τους, ενώ η επίδρασης της $\boldsymbol{C}_2$ μόνο ένα (α). Οι μήτρες εκπροσώπησης των διεργασιών $\boldsymbol{C}_3$ και $\boldsymbol{C}_2$ είναι η παρακάτω.



Σχήμα 8.1β Βάση πέντε και τεσσάρων διανυσμάτων στη ομάδα σημείου $\boldsymbol{D}_{3h}$.

$$\begin{pmatrix}\beta\\\gamma\\\alpha\\\delta\\\varepsilon\end{pmatrix}=\boldsymbol{C}_3\begin{pmatrix}\alpha\\\beta\\\gamma\\\delta\\\varepsilon\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}0&1&0&0&0\\1&0&0&0&0\\0&0&0&0&1\\0&0&0&1&0\\0&0&0&0&1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\alpha\\\beta\\\gamma\\\delta\\\varepsilon\end{pmatrix}\Rightarrow\boldsymbol{C}_3\mapsto\begin{pmatrix}0&1&0&0&0\\1&0&0&0&0\\0&0&0&0&1\\0&0&0&1&0\\0&0&0&0&1\end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}\alpha\\\gamma\\\beta\\\varepsilon\\\delta\end{pmatrix}=\boldsymbol{C}_2\begin{pmatrix}\alpha\\\beta\\\gamma\\\delta\\\varepsilon\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}1&0&0&0&0\\0&0&1&0&0\\0&1&0&0&0\\0&0&0&0&1\\0&0&0&1&0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\alpha\\\beta\\\gamma\\\delta\\\varepsilon\end{pmatrix}\Rightarrow\boldsymbol{C}_2\mapsto\begin{pmatrix}1&0&0&0&0\\0&0&1&0&0\\0&1&0&0&0\\0&0&0&0&1\\0&0&0&1&0\end{pmatrix}$$

Είναι προφανές ότι τα ίχνη των μητρών εκπροσώπησης και συνεπώς οι χαρακτήρες εκπροσώπησης είναι $\chi(\boldsymbol{C}_3)=1+1=2$ και $\chi(\boldsymbol{C}_2)=1$.

Αν πάρουμε σαν βάση τα τέσσερα από τα 6 διανύσματα του Σχήματος *8.1β-a*, πάντα στην ομάδα σημείου $\boldsymbol{D}_{3h}$, παρατηρούμε ότι η επίδραση της διεργασίας $\boldsymbol{C}_3$ αφήνει ένα διάνυσμα στη θέση του (δ), ενώ η επίδρασης της $\boldsymbol{C}_2$ αφήνει ένα διάνυσμα στη θέση του (α) και αλλάζει το πρόσημο ενός (δ). Οι αντίστοιχες μήτρες εκπροσώπησης θα είναι:

$$\begin{pmatrix} \beta \\ \gamma \\ \alpha \\ \delta \end{pmatrix} = \boldsymbol{C}_3 \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \\ \gamma \\ \delta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \\ \gamma \\ \delta \end{pmatrix} \Rightarrow \boldsymbol{C}_3 \mapsto \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} \alpha \\ \gamma \\ \beta \\ -\delta \end{pmatrix} = \boldsymbol{C}_2 \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \\ \gamma \\ \delta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \\ \gamma \\ \delta \end{pmatrix} \Rightarrow \boldsymbol{C}_2 \mapsto \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Οι χαρακτήρες των μητρών εκπροσώπησης σε αυτήν την περίπτωση είναι $\chi(\boldsymbol{C}_3)=1$ και $\chi(\boldsymbol{C}_2)=1-1=0$.

Από τα παραπάνω προκύπτει ο παρακάτω κανόνας για την εύρεση των αναγώγιμων εκπροσωπήσεων με βάση πολλαπλές βάσεις.

*Ο χαρακτήρας κάθε διεργασίας είναι ίσος με τον αριθμό των στοιχείων που παραμένουν στη θέση τους μείον τον αριθμό των στοιχείων που αλλάζουν πρόσημο υπό την επίδραση της διεργασίας**

Η ανάλυση της επίδρασης κάθε διεργασίας και η εξαγωγή των χαρακτήρων των αναγώγιμων εκπροσωπήσεων με βάση τον παραπάνω κανόνα δίνονται στη συνέχεια. Ας σημειωθεί ότι εξετάζεται πάντα μια από τις διεργασίες κάθε κλάσης, αφού έχουν όλες τον ίδιο χαρακτήρα.

$\boldsymbol{D_{3h}}$	$\boldsymbol{E}$	$2\boldsymbol{C}_3$	$3\boldsymbol{C}_2$	$\boldsymbol{\sigma}_h$	$2\boldsymbol{S}_3$	$3\boldsymbol{\sigma}_v$
Βάση πέντε διανυσμάτων						
Αριθμός διανυσμάτων που παραμένουν στη θέση τους	5	2	1	3	0	3
Αριθμός διανυσμάτων που αλλάζουν πρόσημο	0	0	0	0	0	0
$\boldsymbol{\Gamma}^5$	5	2	1	3	0	3
Βάση τεσσάρων διανυσμάτων						
Αριθμός διανυσμάτων που παραμένουν στη θέση τους	4	1	1	3	0	2
Αριθμός διανυσμάτων που αλλάζουν πρόσημο	0	0	1	1	1	0
$\boldsymbol{\Gamma}^4$	4	1	0	2	-1	2

Η αναγωγή των αναγώγιμων αυτών εκπροσωπήσεων σε μη αναγώγιμες (ΒΠΣ) και η χρήση τους για την πρόβλεψη ιδιοτήτων των μορίων όπως ο υβριδισμός και τα φάσματα IR και Raman θα συζητηθούν σε επόμενα κεφάλαια.

8.2 Χρήση Βασικών Προτύπων Συμμετρίας με Μιγαδικούς Χαρακτήρες

Στους πίνακες χαρακτήρων των ομάδων σημείου $\boldsymbol{C_n}$ (n>3), $\boldsymbol{S_n}$ (n>3), $\boldsymbol{C_{nh}}$ (n>3), $\boldsymbol{T_h}$ και $\boldsymbol{T}$ για τα διπλά εκφυλισμένα ΒΠΣ που συμβολίζονται με $\boldsymbol{E}$ δίδονται δύο μονοδιάστατες εκπροσωπήσεις μέσα σε αγκύλες {}, σε κάθε μια από της οποίες ο χαρακτήρας μιας διεργασίας είναι ο συζυγής μιγαδικός του χαρακτήρα της διεργασίας στην άλλη μονοδιάστατη εκπροσώπηση. Στα ΒΠΣ αυτά χρησιμοποιούνται τα σύμβολα $\varepsilon=exp(2\pi i/n)$ και $\varepsilon^*=exp(-2\pi i/n)$, όπου n η τάξη του κύριου άξονα ή γενικότερα $\varepsilon^m=exp(2\pi m i/n)$ και $\varepsilon^{m*}=exp(-2\pi m i/n)$. Ένα παράδειγμα αποτελεί ο παρακάτω πίνακας χαρακτήρων της ομάδας σημείου $\boldsymbol{C_3}$.

$\boldsymbol{C_3}$	$\boldsymbol{E}$	$\boldsymbol{C}_3$	$\boldsymbol{C}_3^2$		$\varepsilon=exp(2\pi i/3)$
$\boldsymbol{A}$	1	1	1	z, $\boldsymbol{R}_z$	x^2+y^2, z^2
$\boldsymbol{E}$	$\left\{\begin{matrix} 1 \\ 1 \end{matrix}\right.$	$\begin{matrix} \varepsilon \\ \varepsilon^* \end{matrix}$	$\left.\begin{matrix} \varepsilon^* \\ \varepsilon \end{matrix}\right\}$	(x, y), $(\boldsymbol{R}_x, \boldsymbol{R}_y)$	$(x^2-y^2, xy)(x^2-y^2)$, (xz, yz)

Οι συζυγείς μιγαδικές μονοδιάστατες εκπροσωπήσεις προκύπτουν κατά την κατάστρωση του πίνακα χαρακτήρων ως αναγκαιότητα για να εξισωθεί το πλήθος των ΒΠΣ με τον αριθμό των κλάσεων της ομάδας της απαιτεί το GOT. Πράγματι, είναι προφανές ότι αν στην παραπάνω ομάδα δεν αντιστοιχηθούν δύο ΒΠΣ στο διπλά εκφυλισμένο ΒΠΣ,

* *Όταν ένα διάνυσμα αλλάζοντας πρόσημο (κατεύθυνση) ταυτίζεται με ένα άλλο διάνυσμα της βάσης δεν προσμετρείται ως μείον.*

E, θα είχαμε τρεις κλάσεις και μόνο δύο εκπροσωπήσεις, ενώ λαμβάνοντας υπόψιν της συζυγείς μιγαδικές εκπροσωπήσεις έχουμε τρεις κλάσεις και τρία ΒΠΣ.

Κατά την εφαρμογή των πινάκων χαρακτήρων των ομάδων αυτών σε πραγματικά προβλήματα είναι χρήσιμη η άθροιση των δύο συζυγών μιγαδικών ΒΠΣ ώστε να προκύψει μια διπλά εκφυλισμένη εκπροσώπηση με χαρακτήρες πραγματικούς αριθμούς. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιείται ο τύπο του Euler, $exp(\theta i)=$συν$(\theta)+i$ημ(θ), με βάση τον οποίον:

$$\varepsilon^m = exp(2\pi mi/n) = \text{συν}(2\pi m/n) + i\,\text{ημ}(2\pi m/n)$$
$$\varepsilon^{m}* = exp(-2\pi mi/n) = \text{συν}(2\pi m/n) - i\,\text{ημ}(2\pi m/n)$$

οπότε το άθροισμα $\varepsilon^m+\varepsilon^{m}*$ είναι:

$$\varepsilon^m + \varepsilon^{m}* = 2\text{συν}(2\pi m/n)$$

Η εφαρμογή της άθροισης της για το ΒΠΣ ***E*** της ομάδας σημείου $\boldsymbol{C_3}$ δίνει:

C_3	E	C_3	C_3^2
A	1	1	1
E	$\left\{\begin{matrix}1 \\ 1\end{matrix}\right.$	$\begin{matrix}\varepsilon \\ \varepsilon^*\end{matrix}$	$\left.\begin{matrix}\varepsilon^* \\ \varepsilon\end{matrix}\right\}$
$\{E\}$	2	$\varepsilon+\varepsilon^*$	$\varepsilon+\varepsilon^*$
$\{E\}$	2	2συν$(2\pi/3)$	2συν$(2\pi/3)$
$\{E\}$	2	-1	-1

Στον πίνακα χαρακτήρων της ομάδας σημείου $\boldsymbol{C_4}$, όπου ισχύει:

$\varepsilon=exp(2\pi i/4)$ και $\varepsilon^*=exp(-2\pi i/4)$ ή αλλιώς $\varepsilon=$συν$(\pi/2)+i$ημ$(\pi/2)=i$ και $\varepsilon^*=$συν$(\pi/2)-i$ημ$(\pi/2)=-i$

η άθροιση των συζυγών μιγαδικών ΒΠΣ είναι απλή και προκύπτει:

C_4	E	C_4	C_2	C_2^3		
A	1	1	1	1	z, R_z	x^2+y^2, z^2
B	1	-1	1	-1		x^2-y^2, xy
E	$\left\{\begin{matrix}1 \\ 1\end{matrix}\right.$	$\begin{matrix}i \\ -i\end{matrix}$	$\begin{matrix}-1 \\ -1\end{matrix}$	$\left.\begin{matrix}-i \\ i\end{matrix}\right\}$	(x, y), (R_x, R_y)	(x^2-y^2), (xz, yz)
$\{E\}$	2	0	-2	0		

Εκφυλισμένες εκπροσωπήσεις με χαρακτήρες i και $-i$ απαντώνται επίσης στις ομάδες σημείου $\boldsymbol{C_{4h}}$, $\boldsymbol{S_4}$ και $\boldsymbol{S_8}$.

Τέλος, πρέπει να τονισθεί ότι οι εκπροσωπήσεις πραγματικών χαρακτήρων που προκύπτουν από την άθροιση των συνιστωσών εκπροσωπήσεων δεν αποτελούν ΒΠΣ των ομάδων σημείου, αφού αποτελούν άθροισμα δύο ΒΠΣ και συνεπώς είναι αναγώγιμες εκπροσωπήσεις και για αυτό το λόγο συμβολίζονται ως $\{\boldsymbol{E}\}$.

8.3 Αναγωγή Αναγώγιμων Εκπροσωπήσεων Χαρακτήρων

Στο 6ο κεφάλαιο είδαμε ότι πολλές βάσεις που αποτελούνται από πολλά στοιχεία (διανύσματα ή συναρτήσεις) οδηγούν σε αναγώγιμες εκπροσωπήσεις, οι οποίες ανάγονται σε μη αναγώγιμες με βάση μετασχηματισμούς ομοιότητας των μητρών εκπροσώπησης. Έτσι, οποιαδήποτε αναγώγιμη εκπροσώπηση μπορεί να αναχθεί σε άθροισμα μη αναγώγιμων εκπροσωπήσεων της ομάδας σημείου. Διαπιστώσαμε επίσης ότι, εφόσον οι μήτρες των αναγώγιμων εκπροσωπήσεων αποτελούν άμεσο άθροισμα των μητρών των μη αναγώγιμων, οι χαρακτήρες των αναγώγιμων εκπροσωπήσεων αποτελούν άθροισμα των χαρακτήρων των μη αναγώγιμων στις οποίες ανάγονται. Οι εκπροσωπήσεις χαρακτήρων των μη αναγώγιμων εκπροσωπήσεων δεν είναι τίποτα άλλο παρά τα ΒΠΣ της ομάδας σημείου όπως αυτά εμφανίζονται στον πίνακα χαρακτήρων της.

Κατά την εφαρμογή της μοριακής συμμετρίας στη μελέτη των ιδιοτήτων των μορίων πολύ συχνά καταστρώνεται μια αναγώγιμη εκπροσώπηση χαρακτήρων, όπως π.χ. αυτές που προέκυψαν στην παράγραφο 8.1 με βάση ένα σύνολο από διανύσματα και ζητείται η εύρεση των μη αναγώγιμων εκπροσωπήσεων χαρακτήρων (δηλαδή τα ΒΠΣ) στις οποίες ανάγεται.

Η αναγωγή οποιασδήποτε αναγώγιμης εκπροσώπησης χαρακτήρων $\boldsymbol{\Gamma}^{in}(\boldsymbol{G})$ της ομάδας σημείου $\boldsymbol{G}$ σε άθροισμα των μη αναγώγιμων εκπροσωπήσεων (ΒΠΣ) της ομάδας $\boldsymbol{\Gamma}_1(\boldsymbol{G})$, $\boldsymbol{\Gamma}_2(\boldsymbol{G})$, $\boldsymbol{\Gamma}_3(\boldsymbol{G})$, δηλαδή:

$$\boldsymbol{\Gamma}^{in}(\boldsymbol{G}) = a_1\boldsymbol{\Gamma}_1(\boldsymbol{G}) + a_2\boldsymbol{\Gamma}_2(\boldsymbol{G}) + a_3\boldsymbol{\Gamma}_3(\boldsymbol{G}) + \dots$$

συνίσταται στην εύρεση των ακέραιων αριθμών a_1, a_2, a_3, … που δηλώνουν πόσες φορές κάθε μη αναγώγιμη εκπροσώπηση περιέχεται στην αναγώγιμη.

Από το LOT προκύπτει ότι οι αριθμοί αυτοί προκύπτουν από τη σχέση:

$$a_i = \frac{1}{h}\sum_C g_C \chi_i(C)\chi(C)$$

όπου $\chi_i(C)$ και $\chi(C)$ είναι οι χαρακτήρες μιας κλάσης C στη μη αναγώγιμη $\boldsymbol{\Gamma}_i(\boldsymbol{G})$ και την αναγώγιμη εκπροσώπηση $\boldsymbol{\Gamma}^{in}(\boldsymbol{G})$ αντιστοίχως, g_C είναι η τάξη της κλάσης C και το άθροισμα τρέχει σε όλες τις κλάσεις της ομάδας.

Ας εφαρμόσουμε τώρα τα παραπάνω για να αναλύσουμε τις αναγώγιμες εκπροσωπήσεις χαρακτήρων $\boldsymbol{\Gamma}^4$ και $\boldsymbol{\Gamma}^5$ που προέκυψαν στην *παράγραφο 8.1* χρησιμοποιώντας ως βάση τα 4 και 5 διανύσματα αντιστοίχως στην ομάδα σημείου $\boldsymbol{D_{3h}}$. Παρακάτω δίνεται ένα μέρος του πίνακα χαρακτήρων της ομάδας $\boldsymbol{D_{3h}}$ μαζί με τους χαρακτήρες των μη-αναγώγιμων εκπροσωπήσεων $\boldsymbol{\Gamma}^4$ και $\boldsymbol{\Gamma}^5$.

$\boldsymbol{D_{3h}}$	$\boldsymbol{E}$	$2\boldsymbol{C_3}$	$3\boldsymbol{C_2}$	$\boldsymbol{\sigma_h}$	$2\boldsymbol{S_3}$	$3\boldsymbol{\sigma_v}$
$\boldsymbol{A_1}'$	1	1	1	1	1	1
$\boldsymbol{A_2}'$	1	1	-1	1	1	-1
$\boldsymbol{E}'$	2	-1	0	2	-1	0
$\boldsymbol{A_1}''$	1	1	1	-1	-1	-1
$\boldsymbol{A_2}''$	1	1	-1	-1	-1	1
$\boldsymbol{E}''$	2	-1	0	-2	1	0
g_C	1	2	3	1	2	3
$\boldsymbol{\Gamma}^4$	4	1	0	2	-1	2
$\boldsymbol{\Gamma}^5$	5	2	1	3	0	3

Για την αναγωγή της $\boldsymbol{\Gamma}^4$ θα έχουμε (h=12):

$$\boldsymbol{\Gamma}^4 = a_1\boldsymbol{A_1}' + a_2\boldsymbol{A_2}' + a_3\boldsymbol{E}' + a_4\boldsymbol{A_1}'' + a_5\boldsymbol{A_2}'' + a_6\boldsymbol{E}''$$

και τα a_1, … , a_6 υπολογίζονται ως εξής:

1. $\boldsymbol{A_1}'$: $a_1 = (1/12)[1\,(1)\,(4) + 2\,(1)\,(1) + 3\,(1)\,(0) + 1\,(1)\,(2) + 2\,(1)\,(-1) + 3\,(1)\,(2)] = 1$
2. $\boldsymbol{A_2}'$: $a_2 = (1/12)[1\,(1)\,(4) + 2\,(1)\,(1) + 3\,(-1)\,(0) + 1\,(1)\,(2) + 2\,(1)(-1) + 3\,(-1)\,(2)] = 0$
3. $\boldsymbol{E}'$: $a_3 = (1/12)[1\,(2)\,(4) + 2\,(-1)\,(1) + 3\,(0)\,(0) + 1\,(2)\,(2) + 2\,(-1)\,(-1) + 3\,(0)\,(2)] = 1$
4. $\boldsymbol{A_1}''$: $a_4 = (1/12)[1\,(1)\,(4) + 2\,(1)\,(1) + 3\,(1)\,(0) + 1\,(-1)\,(2) + 2\,(-1)\,(-1) + 3\,(-1)\,(2)] = 0$
5. $\boldsymbol{A_2}''$: $a_5 = (1/12)[1\,(1)\,(4) + 2\,(1)\,(1) + 3\,(-1)\,(0) + 1\,(-1)\,(2) + 2\,(-1)\,(-1) + 3\,(1)\,(2)] = 1$
6. $\boldsymbol{E}''$: $a_6 = (1/12)[1\,(2)\,(4) + 2\,(-1)\,(1) + 3\,(0)\,(0) + 1\,(-2)\,(2) + 2\,(1)\,(-1) + 3\,(0)\,(2)] = 0$

Συνεπώς η $\boldsymbol{\Gamma}^4$ ανάγεται ως εξής:

$$\boldsymbol{\Gamma}^4 = \boldsymbol{A_1}' + \boldsymbol{E}' + \boldsymbol{A_2}''$$

Για την αναγωγή της $\boldsymbol{\Gamma}^5$ θα έχουμε (h=12):

$$\boldsymbol{\Gamma}^5 = a_1\boldsymbol{A}_1' + a_2\boldsymbol{A}_2' + a_3\,\boldsymbol{E} + a_4\,\boldsymbol{A}_1'' + a_5\,\boldsymbol{A}_2'' + a_6\,\boldsymbol{E}''$$

και τα $a_1, \ldots, a_6$ υπολογίζονται ως εξής:

1. $\boldsymbol{A}_1'$: $a_1 = (1/12)[1\,(1)\,(5) + 2\,(1)\,(2) + 3\,(1)\,(1) + 1\,(1)\,(3) + 2\,(1)\,(0) + 3\,(1)\,(3)] = 2$
2. $\boldsymbol{A}_2'$: $a_2 = (1/12)[1\,(1)\,(5) + 2\,(1)\,(2) + 3\,(-1)\,(1) + 1\,(1)\,(3) + 2\,(1)(0) + 3\,(-1)\,(3)] = 0$
3. $\boldsymbol{E}$: $a_3 = (1/12)[1\,(2)\,(5) + 2\,(-1)\,(2) + 3\,(0)\,(1) + 1\,(2)\,(3) + 2\,(-1)\,(0) + 3\,(0)\,(3)] = 1$
4. $\boldsymbol{A}_1''$: $a_4 = (1/12)[1\,(1)\,(5) + 2\,(1)\,(2) + 3\,(1)\,(1) + 1\,(-1)\,(3) + 2\,(-1)\,(0) + 3\,(-1)\,(3)] = 0$
5. $\boldsymbol{A}_2''$: $a_5 = (1/12)[1\,(1)\,(5) + 2\,(1)\,(2) + 3\,(-1)\,(1) + 1\,(-1)\,(3) + 2\,(-1)\,(0) + 3\,(1)\,(3)] = 1$
6. $\boldsymbol{E}''$: $a_6 = (1/12)[1\,(2)\,(5) + 2\,(-1)\,(2) + 3\,(0)\,(1) + 1\,(-2)\,(3) + 2\,(1)\,(0) + 3\,(0)\,(3)] = 0$

Συνεπώς η $\boldsymbol{\Gamma}^5$ ανάγεται ως εξής:

$$\boldsymbol{\Gamma}^5 = 2\boldsymbol{A}_1' + \boldsymbol{E} + \boldsymbol{A}_2''$$

Μετά από κάθε αναγωγή όπως στις παραπάνω δύο περιπτώσεις είναι επιβεβλημένος ο έλεγχος της ορθότητας της με άθροιση των χαρακτήρων των μη αναγώγιμων εκπροσωπήσεων που προέκυψαν. Επίσης, η εξαγωγή έστω και μιας μη ακέραιης τιμής για τα a_i σημαίνει ότι έχει γίνει λάθος στις πράξεις ή στην κατάστρωση της αναγώγιμης εκπροσώπησης. Τέλος, για να διαπιστωθεί αν μια εκπροσώπηση χαρακτήρων είναι πράγματι αναγώγιμη εκπροσώπηση σε μια ομάδα σημείου μπορεί να χρησιμοποιηθεί η παρακάτω σχέση

$$\sum_C g_C\,\chi(C)^2 = nh,\; n \in Z$$

σύμφωνα με την οποία, σε μια αναγώγιμη εκπροσώπηση *το άθροισμα των τετραγώνων των χαρακτήρων των κλάσεων πολλαπλασιασμένων με την τάξη της κλάσης πρέπει να ισούται με ακέραιο πολλαπλάσιο της τάξης της ομάδας.*

8.4 Τα Άμεσα Γινόμενα Εκπροσωπήσεων

8.4.1 Οι Εκπροσωπήσεις Μητρών των Γινομένων Συναρτήσεων

Ας υποθέσουμε ότι τα δύο σύνολα συναρτήσεων ($f_1, f_2, \ldots, f_n$) και ($g_1, g_2, \ldots, g_m$) αποτελούν βάσεις για τις εκπροσωπήσεις μητρών μιας ομάδας σημείου, $\boldsymbol{R}^n(\boldsymbol{O\Sigma})$ και $\boldsymbol{R}^m(\boldsymbol{O\Sigma})$, με διαστάσεις *n* και *m* αντίστοιχα και τις εκπροσωπήσεις χαρακτήρων $\boldsymbol{\Gamma}^n(\boldsymbol{O\Sigma})$ και $\boldsymbol{\Gamma}^m(\boldsymbol{O\Sigma})$ αντιστοίχως. Όπως αποδεικνύεται στην παράγραφο 1 του Παραρτήματος ΙΙΙ αποδεικνύεται ότι το σύνολο των δυαδικών γινομένων $f_i g_j$ αποτελεί βάση για εκπροσώπηση της διεργασίας $\boldsymbol{X}$, όπως και κάθε άλλης διεργασίας συμμετρίας της ομάδας σημείου. Η μήτρα που εκπροσωπεί τη διεργασία $\boldsymbol{X}$ είναι η $\boldsymbol{R}^{nm}(\boldsymbol{X})$, η οποία αποτελεί το άμεσο γινόμενο των εκπροσωπήσεων $\boldsymbol{R}^n(\boldsymbol{X})$ και $\boldsymbol{R}^m(\boldsymbol{X})$,

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

8.4.2 Οι Εκπροσωπήσεις Χαρακτήρων των Γινομένων Συναρτήσεων

Όπως είδαμε παραπάνω κάθε μήτρα εκπροσώπησης μιας διεργασίας με βάση το σύνολο των δυαδικών γινομένων, $f_i g_j$, των δύο συνόλων συναρτήσεων $\boldsymbol{R}^{nm}(\boldsymbol{X})$ αποτελεί άμεσο γινόμενο των μητρών εκπροσώπησης ($\boldsymbol{R}^n(\boldsymbol{X})$ και $\boldsymbol{R}^m(\boldsymbol{X})$) με βάση κάθε ένα από τα δύο σύνολα συναρτήσεων f και g, $\boldsymbol{R}^n(\boldsymbol{X})$ και $\boldsymbol{R}^m(\boldsymbol{X})$. Το σύνολο των μητρών που εκπροσωπούν όλες τις διεργασίες της ομάδας αποτελούν την εκπροσώπηση της ομάδας $\boldsymbol{R}^{nm}(\boldsymbol{O\Sigma})$ και οι αντίστοιχοι χαρακτήρες (ίχνη των μητρών $\boldsymbol{R}^{nm}(\boldsymbol{X})$) αποτελούν την εκπροσώπηση χαρακτήρων της ομάδας $\boldsymbol{\Gamma}^{nm}(\boldsymbol{O\Sigma})$ με βάση πάντα το γινόμενο των δύο συνόλων

Από τις ιδιότητες των μητρών, αλλά και από τη μορφή της μήτρας $\boldsymbol{R}^{nm}(\boldsymbol{X})$ προκύπτει εύκολα ότι ο χαρακτήρας (ίχνος) της μήτρας εκπροσώπησης $\boldsymbol{R}^{nm}(\boldsymbol{X})$ ισούται με το γινόμενο των ιχνών των επιμέρους μητρών $\boldsymbol{R}^n(\boldsymbol{X})$ και $\boldsymbol{R}^m(\boldsymbol{X})$,

$$\chi\left(\boldsymbol{R}^{nm}(\boldsymbol{X})\right) = \chi\left(\boldsymbol{R}^{n}(\boldsymbol{X})\right)\chi\left(\boldsymbol{R}^{m}(\boldsymbol{X})\right)$$

και έτσι, *το σύνολο των δυαδικών γινομένων των δύο συνόλων συναρτήσεων αποτελεί και αυτό βάση για μια εκπροσώπηση χαρακτήρων που αποτελεί άμεσο γινόμενο των εκπροσωπήσεων χαρακτήρων των δύο συνόλων*, δηλαδή:

$$\boldsymbol{\Gamma}^{nm}(\boldsymbol{O\Sigma}) = \boldsymbol{\Gamma}^{n}(\boldsymbol{O\Sigma}) \otimes \boldsymbol{\Gamma}^{m}(\boldsymbol{O\Sigma})$$

όπου ο χαρακτήρας της εκπροσώπησης του άμεσου γινομένου για κάθε κλάση της ομάδας είναι (ίση με το) γινόμενο των αντίστοιχων χαρακτήρων των επιμέρους εκπροσωπήσεων χαρακτήρων.

Οι εκπροσωπήσεις γινομένων συναρτήσεων χρησιμοποιούνται πολύ συχνά κατά την εφαρμογή της θεωρίας των ομάδων στην κβαντική χημεία. Συνήθως οι συναρτήσεις μέλη των γινομένων φέρουν τα ΒΠΣ της ομάδας σημείου του μορίου και συνεπώς οι εκπροσωπήσεις των γινομένων των συναρτήσεων είναι άμεσα γινόμενα των ΒΠΣ των ομάδων σημείου. Έτσι κρίνεται απαραίτητο να δοθούν στη συνέχεια μερικά παραδείγματα για την εύρεση των εκπροσωπήσεων χαρακτήρων που προκύπτουν από τα άμεσα γινόμενα των ΒΠΣ των ομάδων σημείου.

8.4.3 Τα Άμεσα Γινόμενα των ΒΠΣ των ομάδων σημείου

Ο υπολογισμός της εκπροσώπησης χαρακτήρων που προκύπτει από το άμεσο γινόμενο δύο ΒΠΣ εκτελείται απλά με πολλαπλασιασμό των χαρακτήρων των δύο ΒΠΣ για κάθε κλάση της ομάδας. Στον παρακάτω πίνακα δίνεται ο υπολογισμός των εκπροσωπήσεων που προκύπτουν από όλα τα δυαδικά άμεσα γινόμενα των ΒΠΣ της ομάδας σημείου $\boldsymbol{C_{3v}}$.

$\boldsymbol{C_{3v}}$	$\boldsymbol{E}$	$2\boldsymbol{C}_3$	$3\boldsymbol{\sigma}_v$	
$\boldsymbol{A}_1$	1	1	1	
$\boldsymbol{A}_2$	1	1	-1	
$\boldsymbol{E}$	2	-1	0	
Άμεσα γινόμενα				Αποτέλεσμα
$\boldsymbol{A}_1\otimes\boldsymbol{A}_1$	1	1	1	$\boldsymbol{A}_1$
$\boldsymbol{A}_1\otimes\boldsymbol{A}_2$	1	1	-1	$\boldsymbol{A}_2$
$\boldsymbol{A}_2\otimes\boldsymbol{A}_2$	1	1	1	$\boldsymbol{A}_1$
$\boldsymbol{A}_1\otimes\boldsymbol{E}$	2	-1	0	$\boldsymbol{E}$
$\boldsymbol{A}_2\otimes\boldsymbol{E}$	2	-1	0	$\boldsymbol{E}$
$\boldsymbol{E}\otimes\boldsymbol{E}$	4	1	0	$\boldsymbol{A}_1+\boldsymbol{A}_2+\boldsymbol{E}$

Στον παρακάτω πίνακα δίνεται ο υπολογισμός των άμεσων γινομένων των ΒΠΣ της ομάδας σημείου $\boldsymbol{D_{3h}}$.

$\boldsymbol{D_{3h}}$	$\boldsymbol{E}$	$2\boldsymbol{C}_3$	$3\boldsymbol{C}_2$	$\boldsymbol{\sigma}_h$	$2\boldsymbol{S}_3$	$3\boldsymbol{\sigma}_v$	
$\boldsymbol{A}_1'$	1	1	1	1	1	1	
$\boldsymbol{A}_2'$	1	1	-1	1	1	-1	
$\boldsymbol{E}$	2	-1	0	2	-1	0	
$\boldsymbol{A}_1''$	1	1	1	-1	-1	-1	
$\boldsymbol{A}_2''$	1	1	-1	-1	-1	1	
$\boldsymbol{E}''$	2	-1	0	-2	1	0	
Άμεσα γινόμενα							Αποτέλεσμα
$\boldsymbol{A}_1'\otimes\boldsymbol{A}_1'$	1	1	1	1	1	1	$\boldsymbol{A}_1'$
$\boldsymbol{A}_1'\otimes\boldsymbol{A}_2'$	1	1	-1	1	1	-1	$\boldsymbol{A}_2'$
$\boldsymbol{A}_1'\otimes\boldsymbol{A}_1''$	1	1	1	-1	-1	-1	$\boldsymbol{A}_1''$
$\boldsymbol{A}_1'\otimes\boldsymbol{A}_2''$	1	1	-1	-1	-1	1	$\boldsymbol{A}_1'$
$\boldsymbol{A}_2'\otimes\boldsymbol{A}_2'$	1	1	1	1	1	1	$\boldsymbol{A}_1'$
$\boldsymbol{A}_2'\otimes\boldsymbol{A}_1''$	1	1	-1	-1	-1	1	$\boldsymbol{A}_2''$
$\boldsymbol{A}_2'\otimes\boldsymbol{A}_2''$	1	1	1	-1	-1	-1	$\boldsymbol{A}_1''$
$\boldsymbol{A}_1''\otimes\boldsymbol{A}_1''$	1	1	1	1	1	1	$\boldsymbol{A}_1'$
$\boldsymbol{A}_1''\otimes\boldsymbol{A}_2''$	1	1	-1	1	1	-1	$\boldsymbol{A}_2'$
$\boldsymbol{A}_2''\otimes\boldsymbol{A}_2''$	1	1	1	1	1	1	$\boldsymbol{A}_1'$
$\boldsymbol{A}_1'\otimes\boldsymbol{E}$	2	-1	0	2	-1	0	$\boldsymbol{E}$
$\boldsymbol{A}_1'\otimes\boldsymbol{E}''$	2	-1	0	-2	1	0	$\boldsymbol{E}''$
$\boldsymbol{A}_2'\otimes\boldsymbol{E}$	2	-1	0	2	-1	0	$\boldsymbol{E}$

$\boldsymbol{A}_2'\otimes\boldsymbol{E}''$	2	-1	0	-2	1	0	$\boldsymbol{E}''$
$\boldsymbol{A}_1''\otimes\boldsymbol{E}$	2	-1	0	-2	1	0	$\boldsymbol{E}''$
$\boldsymbol{A}_1''\otimes\boldsymbol{E}''$	2	-1	0	2	-1	0	$\boldsymbol{E}$
$\boldsymbol{A}_2''\otimes\boldsymbol{E}$	2	-1	0	-2	1	0	$\boldsymbol{E}''$
$\boldsymbol{A}_2''\otimes\boldsymbol{E}''$	2	-1	0	2	-1	0	$\boldsymbol{E}$
$\boldsymbol{E}\otimes\boldsymbol{E}$	4	1	0	4	1	0	$\boldsymbol{A}_1'+\boldsymbol{A}_2'+\boldsymbol{E}$
$\boldsymbol{E}''\otimes\boldsymbol{E}''$	4	1	0	4	1	0	$\boldsymbol{A}_1'+\boldsymbol{A}_2'+\boldsymbol{E}$
$\boldsymbol{E}\otimes\boldsymbol{E}''$	4	1	0	-4	-1	0	$\boldsymbol{A}_1''+\boldsymbol{A}_2''+\boldsymbol{E}''$

Από τις παραπάνω εφαρμογές αλλά και με βάση απλούς συλλογισμούς προκύπτουν οι παρακάτω απλοί κανόνες που βοηθούν στην εύρεση των άμεσων γινομένων των ΒΠΣ όλων των ομάδων σημείου.

1. *Το άμεσο γινόμενο δύο μη εκφυλισμένων ΒΠΣ είναι ένα μη εκφυλισμένο ΒΠΣ.*
2. *Το άμεσο γινόμενο ενός μη εκφυλισμένου ΒΠΣ και ενός εκφυλισμένου ΒΠΣ είναι ένα εκφυλισμένο ΒΠΣ.*
3. *Το άμεσο γινόμενο του ολικά συμμετρικού ΒΠΣ και οποιουδήποτε ΒΠΣ είναι το ίδιο το ΒΠΣ.*
4. *Το άμεσο γινόμενο δύο εκφυλισμένων ΒΠΣ είναι μια αναγώγιμη εκπροσώπηση που ανάγεται σε άθροισμα ΒΠΣ.*
5. *Το άμεσο γινόμενο ενός μη εκφυλισμένου ΒΠΣ επί τον εαυτό του είναι το ολικά συμμετρικό ΒΠΣ.*
6. *Το άμεσο γινόμενο ενός εκφυλισμένου ΒΠΣ επί τον εαυτό του περιέχει το ολικά συμμετρικό ΒΠΣ.*
7. *Μόνο το άμεσο γινόμενο ενός μη εκφυλισμένου ΒΠΣ επί τον εαυτό του είναι ή περιέχει το ολικά συμμετρικό ΒΠΣ.*

Το άμεσο γινόμενο δεν περιορίζεται μόνο μεταξύ δύο ΒΠΣ. Όπως θα δούμε σε επόμενα κεφάλαια στη κβαντική χημεία και στη φασματοσκοπία προκύπτουν άμεσα γινόμενα που υπολογίζονται με την ίδια διαδικασία ή με απλές πράξεις. Στον παρακάτω πίνακα δίνεται ο υπολογισμός τριπλών άμεσων γινομένων ΒΠΣ της ομάδας σημείου $\boldsymbol{C_{3v}}$.

$\boldsymbol{C_{3v}}$	$\boldsymbol{E}$	$2\boldsymbol{C}_3$	$3\boldsymbol{\sigma}_v$	
$\boldsymbol{A}_1$	1	1	1	
$\boldsymbol{A}_2$	1	1	-1	
$\boldsymbol{E}$	2	-1	0	
Άμεσα γινόμενα				Αποτέλεσμα
$\boldsymbol{A}_1\otimes\boldsymbol{A}_1\otimes\boldsymbol{E}$	2	-1	0	$\boldsymbol{E}$
$\boldsymbol{A}_1\otimes\boldsymbol{A}_2\otimes\boldsymbol{A}_2$	1	1	-1	$\boldsymbol{A}_1$
$\boldsymbol{A}_2\otimes\boldsymbol{E}\otimes\boldsymbol{E}$	4	1	0	$\boldsymbol{A}_1+\boldsymbol{A}_2+\boldsymbol{E}$
$\boldsymbol{E}\otimes\boldsymbol{E}\otimes\boldsymbol{E}$	8	1	0	$\boldsymbol{A}_1+\boldsymbol{A}_2+3\boldsymbol{E}$

Στα ίδια αποτελέσματα θα μπορούσαμε να καταλήξουμε με τις παρακάτω πράξεις:

$$\boldsymbol{A}_1\otimes\boldsymbol{A}_1\otimes\boldsymbol{E}=\boldsymbol{A}_1\otimes(\boldsymbol{A}_1\otimes\boldsymbol{E})=\boldsymbol{A}_1\otimes\boldsymbol{E}=\boldsymbol{E}$$

$$\boldsymbol{A}_1\otimes\boldsymbol{A}_2\otimes\boldsymbol{A}_2=\boldsymbol{A}_1\otimes(\boldsymbol{A}_2\otimes\boldsymbol{A}_2)=\boldsymbol{A}_1\otimes\boldsymbol{A}_1=\boldsymbol{A}_1$$

$$\boldsymbol{A}_2\otimes\boldsymbol{E}\otimes\boldsymbol{E}=\boldsymbol{A}_1\otimes(\boldsymbol{E}\otimes\boldsymbol{E})=\boldsymbol{A}_2\otimes(\boldsymbol{A}_1+\boldsymbol{A}_2+\boldsymbol{E})=\boldsymbol{A}_2+\boldsymbol{A}_1+\boldsymbol{E}$$

$$\boldsymbol{E}\otimes\boldsymbol{E}\otimes\boldsymbol{E}=\boldsymbol{E}\otimes(\boldsymbol{A}_1+\boldsymbol{A}_2+\boldsymbol{E})=\boldsymbol{E}+\boldsymbol{E}+\boldsymbol{A}_1+\boldsymbol{A}_2+\boldsymbol{E}=\boldsymbol{A}_1+\boldsymbol{A}_2+3\boldsymbol{E}$$

Τέλος, οι κανόνες που διέπουν τα άμεσα γινόμενα σε ότι αφορά τα ΒΠΣ που προκύπτουν σε κάθε περίπτωση και την αναγωγή των αναγώγιμων εκπροσωπήσεων που προκύπτουν δίνονται στο Παράρτημα ΙΙ.

Σύνοψη

1. Ο χαρακτήρας της εκπροσώπησης που αντιστοιχεί σε κάθε διεργασία συμμετρίας ***X*** περιγράφει τη συμπεριφορά της βάσης υπό την επίδραση της διεργασίας αυτής και μπορεί να έχει μια σειρά από ακέραιες, πραγματικές ή μιγαδικές τιμές ανάλογα με την ομάδα σημείου, τη διεργασία αλλά και τη βάση.
2. Ο χαρακτήρας μιας εκπροσώπησης μιας διεργασίας συμμετρίας όταν η βάση αποτελείται από μια οντότητα (διάνυσμα, συνάρτηση, κ.λ.π) είναι *1* αν η βάση παραμένει ανεπηρέαστη υπό την επίδραση της διεργασίας, *-1* όταν αλλάζει πρόσημο, *a* αν παραμένει μόνο ένα κλάσμα της *a* και *0* όταν μετασχηματίζεται σε κάτι άλλο.

3. Ο χαρακτήρας μιας εκπροσώπησης μιας διεργασίας συμμετρίας όταν η βάση αποτελείται από πολλές οντότητες (διανύσματα, συναρτήσεις, κ.λ.π) είναι ο αριθμός των οντοτήτων που παραμένουν στη θέση τους μείον τον αριθμό των οντοτήτων που αλλάζουν πρόσημο.
4. Κάθε αναγώγιμη εκπροσώπηση χαρακτήρων ανάγεται σε άθροισμα των ΒΠΣ της ομάδας σημείου με μια απλή αλγοριθμική διαδικασία.
5. Αν δύο διαφορετικά σύνολα n και m συναρτήσεων αποτελούν βάση εκπροσώπησης τότε και τα δυαδικά γινόμενα των συναρτήσεων των δύο συνόλων αποτελούν επίσης βάση εκπροσώπησης. Η εκπροσώπηση αυτή αποτελεί το άμεσο γινόμενο των δύο εκπροσωπήσεων και έχει διάσταση $n \times m$.
6. Το γινόμενο των δύο συνόλων συναρτήσεων βάσης αποτελεί βάση για μια εκπροσώπηση χαρακτήρων που αποτελεί άμεσο γινόμενο των εκπροσωπήσεων χαρακτήρων των δύο συνόλων. Ο χαρακτήρας της εκπροσώπησης του άμεσου γινομένου για κάθε κλάση της ομάδας είναι γινόμενο των αντίστοιχων χαρακτήρων των επιμέρους εκπροσωπήσεων χαρακτήρων.
7. Τα άμεσα γινόμενα των ΒΠΣ υπολογίζονται εύκολα με πολλαπλασιασμό των χαρακτήρων τους.
8. Το άμεσο γινόμενο δύο μη εκφυλισμένων ΒΠΣ είναι ένα μη εκφυλισμένο ΒΠΣ, αυτό ενός μη εκφυλισμένου και ενός εκφυλισμένου είναι ένα εκφυλισμένο ΒΠΣ και αυτό δύο εκφυλισμένων είναι μια αναγώγιμη εκπροσώπηση.
9. Το άμεσο γινόμενο του ολικά συμμετρικού ΒΠΣ και οποιουδήποτε ΒΠΣ είναι το ίδιο το ΒΠΣ.
10. Το άμεσο γινόμενο ενός ΒΠΣ επί τον εαυτό του είναι ή περιέχει το ολικά συμμετρικό ΒΠΣ.