

## CAPITOLO I

### TEORIA DEI GRUPPI

#### 1.1 I gruppi: definizioni e proprietà

##### 1.1.1 La teoria dei gruppi e la spettroscopia molecolare.

Uno degli strumenti più importanti per l'interpretazione degli spettri di molecole o di cristalli è costituito dalla teoria dei gruppi.

La spettroscopia molecolare infatti studia l'interazione tra la radiazione elettromagnetica ed i livelli energetici della molecola. Dato l'elevatissimo numero di molecole in volumi anche piccolissimi di qualsiasi tipo di sostanza risulta chiaro che lo studio di tali interazioni risulterebbe impossibile se non ci fossero in natura delle regole che semplificano notevolmente il problema.

Queste regole sono di carattere *statistico e probabilistico*, cioè si rinuncia a considerare le molecole come oggetti a se stanti per considerare le proprietà comuni di molecole dello stesso tipo. Si parla di probabilità che un certo evento avvenga indipendentemente dal fatto che sia una molecola od un'altra a partecipare a tale evento e si classificano le molecole stesse in gruppi a seconda delle loro caratteristiche.

La teoria dei gruppi si occupa appunto di *stabilire delle relazioni che regolano le interconnessioni tra gli elementi di uno stesso gruppo e tra gli elementi di gruppi diversi*.

Una volta stabilite tali relazioni è possibile operare su tali gruppi indipendentemente dalla natura degli elementi stessi siano essi numeri o molecole o qualsiasi altro tipo di oggetti.

Una caratteristica peculiare su cui si basa la spettroscopia molecolare e la meccanica quantistica e' la *simmetria delle molecole*, tramite essa e' possibile affrontare problemi molto complessi attraverso delle regole semplici che li semplificano notevolmente per questa ragione quindi dopo aver trattato succintamente dei fondamenti della teoria dei gruppi ci occuperemo essenzialmente della loro applicazione alla simmetria delle molecole.

### 1.1.2 Definizioni e proprietà.

Data una serie di elementi di qualunque tipo ad esempio numeri, matrici , operazioni di simmetria ecc. essi costituiscono un insieme.

Tale insieme ci fornisce ovviamente delle informazioni molto limitate sugli elementi che lo compongono essendo un semplice agglomerato degli elementi stessi.

Il discorso cambia se noi siamo in condizioni di definire una *legge di combinazione* tra gli elementi, che noi chiameremo in senso lato *operazione*, che ci permette di classificare tali elementi in funzione del loro comportamento nei suoi confronti.

Questa operazione può essere di qualsiasi tipo e possiamo definirla genericamente nel seguente modo: presi due elementi dell'insieme, R ed S, essi possono essere combinati tra loro per ottenere l'elemento T che può appartenere o meno all'insieme stesso. Per convenzione tale operazione si indica con  $R S = T$ .

Come vedremo in seguito la presenza di una tale operazione è condizione necessaria per la definizione di un gruppo tuttavia essa non costituisce in alcun modo un fattore limitante in termini di generalità in quanto un gruppo più che dall'operazione stessa è definito in base alle *proprietà di tale operazione* per cui un gruppo, più che individuare una serie di elementi di un insieme che si combinano con una particolare legge , individua tutti gli elementi di qualsiasi tipo che si combinano con qualsiasi legge purchè essa rispetti le *proprietà di combinazione che caratterizzano il gruppo stesso*.



Vediamo allora quali sono le condizioni per cui un insieme di elementi  $A, B, C, \dots, R$  possa essere definito come gruppo.

Il gruppo si indica  $\{A, B, C, \dots, R\}$  e può contenere anche un unico elemento  $\{R\}$ .

Affinchè un insieme possa essere definito come gruppo deve godere delle seguenti proprietà:

1) Legge di combinazione associativa:

$$[(R+S)+T]=[R+(S+T)] \quad 1.1$$

2) Legge di chiusura:

$$R \cdot S = T \quad 1.2$$

con  $T$  appartenente al gruppo.

3) Esistenza dell'elemento unita'  $E$  che lascia inalterato tutti gli elementi

$$R \cdot E = E \cdot R = R \quad 1.3$$

4) Qualunque sia  $R$  esiste sempre l'elemento inverso  $R^{-1}$  tale che

$$R \cdot R^{-1} = E \quad 1.4$$

Per rendere più chiaro quanto abbiamo detto consideriamo alcuni esempi:

a) Prendiamo l'insieme dei *numeri naturali* e come legge di combinazione usiamo l'addizione.

La legge  $R+S=T$  per l'insieme  $(1,2,3,4\dots)$  gode delle seguenti proprietà:

associativa :  $[(R+S)+T]=[R+(S+T)]$

commutativa:  $R+S=S+R$

chiusura: il risultato  $T$  fa parte dell'insieme dei numeri naturali.

Come si può notare la terza e la quarta condizione enunciate precedentemente non sono soddisfatte perchè manca l'elemento unità in quanto non vi è nessun numero naturale che addizionato ad un altro dia il numero stesso e manca quindi anche l'elemento inverso .

In questo caso tale insieme *non costituisce un gruppo*.

Se noi nel precedente insieme includiamo anche il numero zero abbiamo che è soddisfatta anche la terza condizione essendo lo zero stesso l'elemento unità ma non la quarta che è soddisfatta solo se noi includiamo anche i numeri negativi.

Possiamo concludere quindi dicendo che per la legge di addizione i numeri interi negativi e positivi incluso lo zero costituiscono un gruppo perchè soddisfano le quattro proprietà enunciate. Questo gruppo possiede anche la proprietà commutativa che esamineremo in seguito.

b) Come secondo esempio consideriamo sempre l'insieme dei numeri naturali ma prendiamo come legge di combinazione il prodotto  $R \cdot S = T$ .

Questa legge gode della proprietà commutativa, associativa, di chiusura ed è presente l'elemento unità (il numero 1) manca però l'elemento inverso.

I numeri naturali quindi non costituiscono un gruppo per la moltiplicazione mentre costituiscono un gruppo i numeri razionali (escluso lo zero).

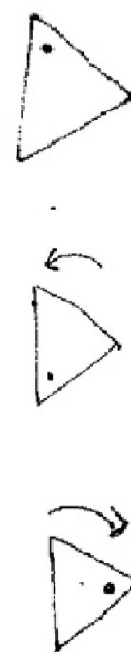
c) Consideriamo come terzo esempio le operazioni di simmetria su di una lamina triangolare equilatera e cioè consideriamo tutte le operazioni che la portano a coincidere con se stessa.

Se prendiamo su di essa un punto di riferimento possiamo vedere che le operazioni possibili sono:

$E$  = identità

$C_3$  = rotazione di  $120^\circ$  in senso antiorario intorno all'asse perpendicolare al foglio e passante per il centro.

$\bar{C}_3$  = rotazione di  $120^\circ$  in senso orario



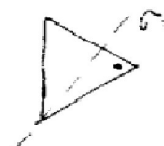
$\sigma_1 =$  riflessione sul piano  $\sigma^{(1)}$



$\sigma_2 =$  riflessione sul piano  $\sigma^{(2)}$



$\sigma_3 =$  riflessione sul piano  $\sigma^{(3)}$



Queste operazioni sono tutte distinte e sono le sole che portano a coincidere la lamina con se stessa. Esse costituiscono un gruppo che si indica con

$$\{E, C_3, \bar{C}_3, \sigma^{(1)}, \sigma^{(2)}, \sigma^{(3)}\}. \quad 1.5$$

La legge di combinazione definita per gli elementi del precedente gruppo che si indica con  $C_3 \sigma^{(1)}$  consiste nell'eseguire sulla lamina prima l'operazione scritta a destra  $\sigma^{(1)}$  e poi quella a sinistra  $C_3$  e si vede che l'effetto finale e'  $\sigma^{(3)}$  cioè

$$C_3 \sigma^{(1)} = \sigma^{(3)} \quad 1.6$$

mentre avremo che

$$\sigma^{(1)} C_3 = \sigma^{(2)} \quad 1.7$$

come si può notare esiste sempre l'effetto di chiusura e tutte le altre tre condizioni sono soddisfatte ma la legge **non e' commutativa**.

A corollario di quanto detto precedentemente vediamo ora alcune considerazioni che riguardano i gruppi:

1) L'elemento identità e' unico.

Questa affermazione come tutte le altre si dimostra per assurdo, infatti ammettiamo che esista un elemento  $S \neq E$  che sia anche esso elemento unità ; dalla relazione

$$SR = R \quad 1.8$$

moltiplicando a destra e entrambi i membri dell'uguaglianza per  $R^{-1}$  otteniamo

$$S(RR^{-1})=(RR^{-1}) \quad 1.9$$

da cui  $SE=E$  cioè  $S=E$  che e' contro l'ipotesi.

2) si può vedere che se

$$RR^{-1}=E \quad \text{allora anche} \quad R^{-1}R=E, \quad 1.10$$

infatti ammettiamo che non sia vero quindi  $R^{-1}R=S$  moltiplichiamo a destra per  $R^{-1}$  e si ottiene  $R^{-1}RR^{-1}=SR^{-1}$  quindi  $ER^{-1}=SR^{-1}$  cioè  $R^{-1}=SR^{-1}$  da cui  $S=E$

3) l'elemento inverso  $R^{-1}$  e' unico. Per dimostrare questo ammettiamo che ci sia un altro elemento  $S$  per cui  $RS=E$  allora moltiplicando a sinistra per  $R^{-1}$  si ha :

$$R^{-1}RS=R^{-1} \quad \text{quindi} \quad S=R^{-1}. \quad 1.11$$

### 1.1.3 Gruppi astratti e tabella di moltiplicazione.

Abbiamo detto precedentemente che **un gruppo è caratterizzato dalle proprietà della legge di combinazione**, per cui una volta definita una **legge di combinazione** e definito il modo in cui essa opera sui vari elementi del gruppo noi abbiamo caratterizzato il gruppo stesso.

La legge di combinazione viene definita attraverso quella che si chiama **tabella di moltiplicazione**, essa si ottiene facendo tutti i possibili prodotti tra gli elementi del gruppo compreso quello di un elemento per se stesso.

Consideriamo un gruppo  $G_1 = \{1, -1\}$  con due elementi quindi di **ordine**  $g=2$  e scegliamo come legge di combinazione **il prodotto** allora si può costruire la seguente tabella di moltiplicazione

$G_1$	1	-1	
1	1	-1	1.12
-1	-1	1	

come si può vedere il numero dei prodotti è  $g^2=4$ .

Consideriamo un altro gruppo  $G_2 = \{1, -1, i, -i\}$  di ordine  $g=4$  (l'ordine di un gruppo può essere finito od infinito) la tabella di moltiplicazione e' la seguente

$G_2$	1	-1	i	-i	
1	1	-1	i	-i	
-1	-1	1	-i	i	
i	i	-i	-1	1	1.13
-i	-i	i	1	-1	

in questa tabella l'elemento dovuto **all'operazione RS** si trova **all'intersezione** della riga R e la colonna S

La tabella di moltiplicazione è importante perchè ci **sommarizza tutte le proprietà del gruppo** indipendentemente dal tipo degli elementi contenuti nel gruppo stesso per

cui *se due gruppi hanno la stessa tabella di moltiplicazione allora essi hanno anche le stesse proprietà.*

Questo ci dà la possibilità di definire un gruppo astratto e studiarne le proprietà attraverso la tabella di moltiplicazione, una volta conosciute tali proprietà noi le possiamo attribuire a qualsiasi gruppo reale che abbia la stessa tabella di moltiplicazione.

Come esempio prendiamo un gruppo astratto  $G = \{A, B\}$  con la seguente tabella di moltiplicazione

G	A	B	
A	A	B	1.14
B	B	A	

il gruppo precedente è un gruppo astratto, *qualunque gruppo* reale che obbedisce alle stesse leggi di combinazione descritte nella precedente tabella si dice *realizzazione del gruppo astratto*. Ci possono essere più *realizzazioni* di un gruppo astratto quindi studiando le proprietà di tale gruppo noi conosciamo *le proprietà di tutte le sue realizzazioni*.

Una realizzazione del gruppo  $\{A, B\}$  è data dal gruppo  $\{1, -1\}$  che abbiamo visto in precedenza in cui si sono assunte le seguenti corrispondenze :  $A = 1; B = -1$ .

Un altro esempio si ha considerando il gruppo  $\{1, -1, i, -i\}$  ed il gruppo  $\{A, B, C, D\}$  di cui di seguito riportiamo la tabella di moltiplicazione e le corrispondenze.

G	A	B	C	D	
A	A	B	C	D	
B	B	A	D	C	1.15
C	C	D	B	A	
D	D	C	A	B	

$A = 1; B = -1; C = i; D = -i$ .

Vediamo ora la tabella di moltiplicazione del gruppo della lamina che abbiamo visto in precedenza e che si chiama gruppo  $C_{3v}$

$C_{3v}$	E	$C_3$	$\bar{C}_3$	$\sigma^{(1)}$	$\sigma^{(2)}$	$\sigma^{(3)}$
E	E	$C_3$	$\bar{C}_3$	$\sigma^{(1)}$	$\sigma^{(2)}$	$\sigma^{(3)}$
$C_3$	$C_3$	$\bar{C}_3$	E	$\sigma^{(3)}$	$\sigma^{(1)}$	$\sigma^{(2)}$
$\bar{C}_3$	$\bar{C}_3$	E	$C_3$	$\sigma^{(2)}$	$\sigma^{(1)}$	$\sigma^{(3)}$
$\sigma^{(1)}$	$\sigma^{(1)}$	$\sigma^{(2)}$	$\sigma^{(3)}$	E	$C_3$	$\bar{C}_3$
$\sigma^{(2)}$	$\sigma^{(2)}$	$\sigma^{(3)}$	$\sigma^{(1)}$	$\bar{C}_3$	E	$C_3$
$\sigma^{(3)}$	$\sigma^{(3)}$	$\sigma^{(1)}$	$\sigma^{(2)}$	$C_3$	$\bar{C}_3$	E

1.16

Come si vede in questo gruppo vi è un caso particolare che riguarda i piani di simmetria infatti  $\sigma^{(1)-1} = \sigma^{(1)}$  cioè il prodotto di **una riflessione per se stessa** da sempre l'elemento identità E.

Un'altra osservazione che si può fare è che in ogni riga ( ed in ogni colonna) **ciascun elemento compare una sola volta.**

Questo vuol dire che se si moltiplica un elemento di un certo gruppo per un altro elemento il risultato e' unico, cioè se noi moltiplichiamo due elementi  $A_i$  ed  $A_j$  per un certo elemento R, i risultati sono diversi, sia infatti per assurdo che  $RA_i = RA_j$  con  $A_i \neq A_j$  allora moltiplicando a sinistra per  $R^{-1}$  si ha

$$R^{-1}RA_i = R^{-1}RA_j$$

da cui  $A_i = A_j$ .

**Quindi moltiplicando tutti gli elementi di G per un dato elemento dello stesso gruppo si riottengono tutti gli elementi in ordine diverso.** Come caso particolare vi può essere che  $RG = G$ .

#### 1.1.4 Scomposizione di un gruppo.

Si definisce come *quadrato di un elemento* il prodotto dell'elemento per se stesso

$$RR = R^2 \quad 1.17$$

Un gruppo può essere costituito da *elementi che sono la potenza di un unico elemento R*, cioè tutti gli elementi del gruppo si ottengono da un unico elemento che viene moltiplicato per se stesso due o più volte : questo è un gruppo particolare che si chiama *gruppo ciclico*. Se questo gruppo è un gruppo finito allora deve essere necessariamente che

$$R^n = E . \quad 1.18$$

Oltre alle quattro proprietà precedente dette il gruppo ciclico gode anche della *proprietà commutativa* per cui  $R^s R^t = R^t R^s = R^{s+t}$ .

*Nel caso della lamina triangolare le operazioni  $C_3$ ,  $\bar{C}_3$  ed E costituiscono un gruppo ciclico* infatti esse si possono ottenere da un unico elemento  $C_3$  che si chiama generatore del gruppo . Gli elementi sono:

$$\begin{aligned} C_3 &= \text{rotazione di } 120^\circ = C_3 \\ C_3^2 &= \text{rotazione di } 240^\circ = \bar{C}_3 \\ C_3^3 &= \text{rotazione di } 360^\circ = E \end{aligned} \quad 1.,19$$

come si può facilmente constatare il gruppo gode delle quattro proprietà sopra menzionate.

Prendiamo ora il gruppo totale delle sei operazioni  $\{E, C_3, \bar{C}_3, \sigma^{(1)}, \sigma^{(2)}, \sigma^{(3)}\}$  e moltiplichiamoli tra di loro in tutti i modi possibili comprese anche le potenze. Si vede che tutti i termini si possono ottenere operando opportunamente sui due elementi  $C_3$  e  $\sigma^{(1)}$  questi due elementi si chiamano *generatori del gruppo*.

*Quindi mentre un gruppo ciclico ha un solo generatore, gli altri hanno più di un generatore.*

Come visto nel caso precedente della lamina, può accadere che una parte degli elementi di un gruppo costituiscano da soli un gruppo allora si dice che il secondo è *sottogruppo del primo*.



Per il gruppo  $C_{3v}$  oltre al sottogruppo ciclico  $\{E, C_3, \bar{C}_3\}$  vi sono altri tre sottogruppi e cioè  $\{E, \sigma^{(1)}\}$ ,  $\{E, \sigma^{(2)}\}$ ,  $\{E, \sigma^{(3)}\}$ .

Vi e' una propriet  importante che *mette in relazione un gruppo con i suoi sottogruppi*, essa si enuncia nel seguente modo: dato un gruppo  $G$  ed un sottogruppo  $H$  di ordine rispettivamente  $g$  ed  $h$  allora si ha che il rapporto

$$\frac{g}{h} = n \qquad 1.20$$

in cui  $n$  e' un numero intero.

Per dimostrare tale propriet  dobbiamo procedere alla scomposizione del gruppo e per fare questo dobbiamo definire *cosa si intende per coset*.

Dato un certo gruppo  $G$  ed un suo sottogruppo  $H = \{H_1, H_2, H_3, \dots, H_h\}$  di ordine  $h$ , prendiamo un elemento del gruppo  $R_1$  che appartiene al gruppo  $G$  ma non al sottogruppo  $H$  e facciamo la seguente operazione  $HR_1 = \{H_1R_1, H_2R_1, \dots, H_hR_1\}$  questo *insieme di  $h$  elementi si chiamo coset destro* ed in generale *non e' un gruppo*, il coset destro si pu  fare con qualsiasi elemento  $R$  che appartiene a  $G$  ma non ad  $H$ .

In modo analogo si pu  *definire  $R_1H$  come coset sinistro* ed in genere il coset destro e' diverso dal coset sinistro cio   $R_1H \neq HR_1$

Vi sono *quattro propriet * dei coset che   utile conoscere:

- a) La prima propriet  e' banale e cio  che ciascun elemento di  $G$  e' contenuto o in  $H$  o in uno dei suoi coset.
- b) Nessun elemento del gruppo  $G$  e' comune ad  $H$  e ad uno dei suoi coset infatti sia  $H_j$  un elemento del sottogruppo  $H$  ed  $R_1H_j$  un elemento del suo coset con  $R_1$ , se  $R_1H_j = H_j$  allora  $R_1H_jH_j^{-1} = H_jH_j^{-1}$  per cui  $R_1 = H_jH_j^{-1}$  ma questo vuol dire che  $R_1$  fa parte di  $H$  perch  tale gruppo gode della propriet  di chiusura e quindi questo e' contro l'ipotesi originaria in cui  $R_1$  non appartiene ad  $H$ . *Ne consegue che se il sottogruppo ha  $h$  elementi allora il coset ha  $h$  elementi distinti da quelli del sottogruppo.*

c) Prendiamo due elementi del gruppo  $R_1 \neq R_2$  e costruiamo i due coset  $HR_1$  ed  $HR_2$  confrontando i due coset si vede che o sono completamente uguali o sono completamente diversi.

Per dimostrare questo punto occorre distinguere due casi : il primo è quando  $R_1R_2^{-1}$  appartiene ad  $H$  cioè  $H(R_1R_2^{-1}) = H$ , allora i due coset sono uguali infatti in tal caso per la proprietà di chiusura  $H(R_1R_2^{-1}) = (HR_1)R_2^{-1} = H$  moltiplicando a destra per  $R_2$  si ottiene  $HR_1 = HR_2$ .

Il secondo caso è quando  $R_1R_2^{-1}$  non appartiene ad  $H$  e quindi i due coset sono completamente diversi. Questo si dimostra per assurdo se infatti è  $H_iR_1 = H_jR_2$  allora moltiplicando a destra per  $R_2^{-1}$  si ha  $H_iR_1R_2^{-1} = H_j$  che moltiplichiamo ancora a sinistra per  $H_i^{-1}$  per cui  $H_i^{-1}H_iR_1R_2^{-1} = H_i^{-1}H_j$  quindi

$R_1R_2^{-1} = H_i^{-1}H_j$ , ma questo è assurdo perchè l'elemento di destra fa parte di  $H$  mentre quello di sinistra per ipotesi non fa parte di  $H$ .

d) In un coset un elemento compare una sola volta infatti dato  $H_i \neq H_j$  se fosse  $H_iR_1 = H_jR_1$  allora moltiplicando a destra per  $R_1^{-1}$  si avrebbe che  $H_i = H_j$  che è contro l'ipotesi.

Utilizzando la definizione di coset si può procedere alla **scomposizione del gruppo** cioè dato un gruppo  $G$  di ordine  $g$  ed un sottogruppo  $H$  di ordine  $h$  si procede a fare tutti i coset di  $H$  finché non si esauriscono tutti gli elementi del gruppo poichè l'ordine del coset è  $h$  e questa operazione andrà fatta  $n$  volte avremo allora che  $g = n \cdot h$  come volevasi dimostrare. Per esempio per il gruppo  $C_{3v}$  consideriamo il sottogruppo  $H = \{E, C_3, C_3^2\}$  abbiamo che il gruppo  $G = H + H\sigma^{(1)}$ .

1.1.5 Classe, sottogruppo coniugato, sottogruppo invariante, gruppo fattore.

Oltre al metodo precedente vi e' un altro modo per scomporre il gruppo.

Prendiamo un R qualsiasi appartenente al gruppo e prendiamo inoltre un altro elemento A qualsiasi dello stesso gruppo (puó essere anche R=A).

Su questi due elementi eseguiamo la seguente operazione:

$$R_1 A R_1^{-1} = B_1 \quad 1.21$$

l'elemento  $B_1$  appartiene anch'esso al gruppo e si chiama coniugato di A, prendendo un altro R cioè  $R_2$  avremo  $R_2 A R_2^{-1} = B_2$  e cosi' di seguito con tutti gli altri elementi R del gruppo G avremo quindi **un insieme di elementi  $(B_1, B_2, \dots)$  coniugati di A che costituiscono una classe.**

Prendiamo come esempio il gruppo  $C_{3v} = \{ E, C_3, \bar{C}_3, \sigma^{(1)}, \sigma^{(2)}, \sigma^{(3)} \}$  e vediamo di quali classi esso é composto.

Per fare questo prendiamo un elemento del gruppo ad es.  $C_3$  e troviamo tutti i suoi elementi coniugati cioè sia  $A=C_3$  ed R tutti gli elementi del gruppo incluso  $C_3$ .

Otteniamo cosi' la seguente tabella

	$R A R^{-1}$		
R	$A = C_3$	$B$	
E	$E C_3 E$	$C_3$	
$C_3$	$C_3 C_3 C_3^{-1}$	$C_3$	
$\bar{C}_3$	$C_3^{-1} C_3 C_3^{-1}$	$\bar{C}_3$	1.22
$\sigma^{(1)}$	$\sigma^{(1)} C_3 [\sigma^{(1)}]^{-1}$	$\bar{C}_3$	
$\sigma^{(2)}$	$\sigma^{(2)} C_3 [\sigma^{(2)}]^{-1}$	$\bar{C}_3$	
$\sigma^{(3)}$	$\sigma^{(3)} C_3 [\sigma^{(3)}]^{-1}$	$\bar{C}_3$	

quindi gli elementi  $C_3$  e  $\bar{C}_3$  costituiscono una classe che si indica  $\{ C_3, \bar{C}_3 \}$ .

Se facciamo lo stesso procedimento prendendo  $A=\sigma^{(1)}$  otteniamo un'altra classe con un numero diverso di elementi e cioè  $\{ \sigma^{(1)}, \sigma^{(2)}, \sigma^{(3)} \}$  mentre se invece prendiamo  $A= E$  allora la classe é  $\{E\}$ .

Con gli altri elementi otteniamo sempre le stesse tre classi che abbiamo visto sopra per cui **il gruppo  $C_{3v}$  si divide in tre classi che a differenza dei coset hanno un numero**

*diverso di elementi.* E' da notare che *l'elemento unita' forma sempre una classe a se stessa.*

Vi e' una relazione importante fra *gli elementi di una classe* e cioe che essi *sono coniugati tra di loro* infatti dati due elementi qualsiasi di una classe  $B_i$  e  $B_j$ , essi sono coniugati di  $A$  per costruzione quindi

$$B_i = R_i A R_i^{-1} \quad \text{ed anche} \quad B_j = R_j A R_j^{-1} \quad 1.23$$

moltiplicando la seconda per  $R_j^{-1}$  a sinistra ed  $R_j$  a destra si ha

$$R_j^{-1} B_j R_j = R_j^{-1} R_j A R_j^{-1} R_j = A \quad \text{perch\`e}$$

$$R_j^{-1} R_j = E$$

sostituendo il valore di  $A$  cos\`i ottenuto nella prima abbiamo

$$B_i = R_i R_j^{-1} B_j R_j R_i^{-1}$$

poich\`e  $R_i, R_j$  ed i loro reciproci appartengono al gruppo avremo che anche il loro prodotto sar\`a un elemento del gruppo stesso cioe

$$R_i R_j^{-1} = S \quad \text{ed anche} \quad R_j R_i^{-1} = S^{-1}$$

ne consegue che

$$B_i = S B_j S^{-1} \quad 1.24$$

e quindi i due elementi sono coniugati tra di loro come si voleva dimostrare.

Nel precedente esempio si vede che gli elementi  $C_3$  e  $\bar{C}_3$  sono coniugati tra di loro.

Vediamo ora cosa si intende *per sottogruppo coniugato.*

Consideriamo il sottogruppo  $H = \{A_1, A_2, \dots, A_k\}$  del gruppo  $G$ ; nello stesso modo in cui abbiamo costruito il coniugato di un elemento possiamo costruire il sottogruppo coniugato di  $H$  rispetto all'elemento  $R$  cioe

$$R H R^{-1} = \{R A_1 R^{-1}, R A_2 R^{-1}, \dots, R A_k R^{-1}\} \quad 1.25$$

poich\`e  $H$  gode della propriet\`a di chiusura cioe  $H_i H_j = H_k$  allora anche i corrispondenti elementi del sottogruppo coniugato godono della stessa propriet\`a

$$R H_i R^{-1} R H_j R^{-1} = R H_i H_j R^{-1} = R H_k R^{-1} \quad 1.26$$

si pu\`o dimostrare che *il sottogruppo coniugato* gode anche delle tre altre propriet\`a per cui esso *e' ancora un gruppo* quindi e' un sottogruppo di  $G$  ed ha la stessa tabella di moltiplicazione di  $H$ .

Nella costruzione di un sottogruppo coniugato si può avere un caso particolare cioè che

$$R H R^{-1} = H \quad 1.27$$

per tutti gli elementi R del gruppo G allora H si chiama *sottogruppo invariante*.

Per il  $C_{3v}$  il solo sottogruppo invariante e'  $H = \{E, C_3, C_3^2\}$  infatti

$$C_3 C_3 C_3^{-1} = C_3; \quad \sigma^{(1)} C_3 \sigma^{(1)-1} = \bar{C}_3 \text{ ecc.}$$

Mentre invece il sottogruppo  $\{E, \sigma^{(1)}\}$  non e' invariante infatti  $C_3 \sigma^{(1)} C_3^{-1} = \sigma^{(2)}$ .

Si e' visto che per i sottogruppi invarianti vale l'espressione

$$R H R^{-1} = H \quad 1.28$$

per cui moltiplicando a destra per R si ha

$$R H = H R \quad 1.29$$

cioè si definisce come *invariante un sottogruppo H che commuta con tutti gli elementi del gruppo G*.

Alcuni gruppi molto importanti sono i gruppi abeliani; *si definisce come abeliano un gruppo in cui tutti gli elementi commutano tra di loro*, in un gruppo abeliano quindi tutti i sottogruppi sono invarianti.

Il concetto di sottogruppo invariante è di notevole importanza per la teoria dei gruppi e porta direttamente al concetto *di gruppo fattore*.

Se per un gruppo G consideriamo un insieme formato da un suo sottogruppo invariante H e da tutti i suoi coset distinti

$$H, HR_1, HR_2, \dots$$

questo insieme può essere considerato un nuovo gruppo che si chiama gruppo fattore di G rispetto ad H in cui il sottogruppo H ed i suoi coset sono considerati come singoli elementi.

Che l'insieme sopra definito sia un gruppo si può dimostrare verificando che soddisfa le quattro proprietà di un gruppo infatti:

1) esiste la proprietà di chiusura

$$(HR_i)(HR_j) = (HH) (R_i R_j) = HR_k \text{ poichè } HH = H^2 = H, \text{ (il sottogruppo H commuta con R) ed } R_i R_j = R_k.$$

2) Esiste l'elemento unita' che e'  $H$  :

$$H(HR_i) = HR_i ; (HR_j)H = HHR_j = HR_j$$

3) Esiste l'elemento inverso

$$HR_i HR_i^{-1} = H^2 R_i R_i^{-1} = H$$

se  $HR_i^{-1}$  non c'e' in questa forma e' senz'altro uguale ad un altro coset

4) Inoltre la legge di combinazione e' associativa.

Prendiamo per esempio ancora il gruppo  $C_{3v}$  con  $H = \{E, C_3, \bar{C}_3\}$  per cui  $G = H + H\sigma^{(1)}$  in cui  $H$  e' l'identita'.

Per costruire *la tabella di moltiplicazione* di questo gruppo operiamo nel modo seguente: prendiamo un elemento di  $H$  ( ad es.  $C_3$ ) ed un elemento di  $H\sigma^{(1)}$  (ad es.  $\sigma^{(1)}$ ) moltiplichiamo i due elementi e stabiliamo che il risultato non e' distinguibile da uno precedente se i due elementi trovati appartengono allo stesso coset.

Interpretando in questo modo la tabella di moltiplicazione abbiamo che il gruppo fattore la stessa tabella di moltiplicazione del gruppo  $\{E, \sigma^{(1)}\}$  come risulta dalle seguenti tabelle

	E	$\sigma^{(1)}$		H	H	$H\sigma^{(1)}$		A	B	
E	E	$\sigma^{(1)}$	H	H	$H\sigma^{(1)}$	A	A	B		
$\sigma^{(1)}$	$\sigma^{(1)}$	E	$H\sigma^{(1)}$	$H\sigma^{(1)}$	H	B	B	A		1.30

I due gruppi  $\{E, \sigma^{(1)}\}$  ed  $\{A, B\}$  hanno la stessa tabella di moltiplicazione con una corrispondenza 1:1 fra gli elementi dei due gruppi diversi per cui si dicono *isomorfi*.

Ci possono essere anche dei casi in cui vi e' una corrispondenza 2:1, o 3:1 ecc. fra gli elementi di gruppi diversi che pur tuttavia hanno sempre la stessa tabella di moltiplicazione, in questo caso i due gruppi si dicono *omomorfi* e l'operazione con cui si stabiliscono queste *corrispondenze* si dice *mapping*.

Prendiamo ad esempio i due gruppi  $C_{3v}$  e  $\{1,-1\}$  e stabiliamo le seguenti corrispondenze

$$\begin{array}{ll}
 E & \text{----> } 1 \\
 \sigma^{(1)} & \text{----> } -1 \\
 C_3 & \text{----> } 1 \\
 \sigma^{(2)} & \text{----> } -1 \\
 \bar{C}_3 & \text{----> } 1 \\
 \sigma^{(3)} & \text{----> } -1
 \end{array}
 \tag{1.31}$$

in questo caso vi e' una corrispondenza 3:1 ed i gruppi hanno la stessa tabella di moltiplicazione. Se consideriamo invece il gruppo  $C_{3v}$  ed il gruppo  $\{1,1\}$  allora vi e' una corrispondenza 6:1. Un mapping 3:1 si aveva tra il gruppo fattore  $\{H, H\sigma^{(1)}\}$  ed il gruppo  $\{E, \sigma^{(1)}\}$ .

## 1.2 Rappresentazioni

### 1.2.1 Spazio vettoriale

Il concetto di isomorfismo e le operazioni di mapping ci permettono di introdurre il concetto di *rappresentazione di un gruppo* infatti si può definire come *rappresentazione di un gruppo astratto A qualsiasi altro gruppo omomorfo con il gruppo stesso purchè abbia la stessa tabella di moltiplicazione.*

Il concetto di rappresentazione ci permette quindi di prescindere dalla natura degli elementi di un dato gruppo e di studiarne le proprietà da un punto di vista puramente formale senza perdere nulla in generalità ed in accuratezza.

Riprendiamo ancora una volta l'esempio del gruppo  $C_{3v}$ , ad ogni elemento di tale gruppo si può associare come visto in precedenza un numero oppure anche una matrice scegliendo come regola di moltiplicazione il prodotto tra matrici.

Possiamo scrivere quindi la seguente tabella di corrispondenze

E	$C_3$	$C_3^2$	$\sigma^{(1)}$	$\sigma^{(2)}$	$\sigma^{(3)}$	
1	1	1	-1	-1	-1	
1	1	1	1	1	1	1.32
$\hat{M}_1$	$\hat{M}_2$	$\hat{M}_3$	$\hat{M}_4$	$\hat{M}_5$	$\hat{M}_6$	

In cui

$$\hat{M}_1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}; \quad \hat{M}_2 = \begin{pmatrix} \frac{-1}{2} & \frac{-\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{-1}{2} \end{pmatrix}; \quad \hat{M}_3 = \begin{pmatrix} \frac{-1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{-\sqrt{3}}{2} & \frac{-1}{2} \end{pmatrix}; \quad \hat{M}_4 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$\hat{M}_5 = \begin{pmatrix} \frac{-1}{2} & \frac{-\sqrt{3}}{2} \\ \frac{-\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}; \quad \hat{M}_6 = \begin{pmatrix} \frac{-1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix};$$

questi gruppi hanno la stessa tabelle di moltiplicazione infatti

$$C_3 \sigma^{(1)} = \sigma^{(3)} \quad \text{ed anche} \quad M_2 M_4 = M_6, \quad 1.33$$

I tre gruppi che abbiamo scritto sono omomorfi (in particolare il terzo è isomorfo poichè vi è una corrispondenza 1:1) e cioè sono tre rappresentazioni del gruppo  $C_{3v}$ : la rappresentazione quindi è un gruppo di numeri o di matrici isomorfo con il gruppo stesso a condizione che abbia la stessa tabella di moltiplicazione.

A questo punto quindi noi possiamo lavorare esclusivamente sulle rappresentazioni di gruppi e più precisamente utilizzeremo delle rappresentazioni fatte di matrici che possono essere monodimensionali ( numeri) o di dimensioni più grandi.

La ragione per cui usiamo delle matrici è data dal fatto che esse ci permettono di rappresentare delle operazioni che noi compiamo in uno spazio vettoriale generico a cui possiamo applicare la teoria dei gruppi.

**Vediamo quali sono le regole ed i metodi per trovare tali rappresentazioni.**

Cominciamo per prima cosa con una interpretazione geometrica: se consideriamo uno spazio monodimensionale in tale dimensione possiamo definire un insieme di punti che noi interpretiamo come gruppo  $\{n\}$  per determinare un punto a occorre sapere il valore di n.



Nello spazio a tre dimensioni dobbiamo definire tre vettori di base rispetto ai quali possiamo determinare la posizione di qualsiasi punto dello spazio.

Questi vettori di base si chiamano versori sono  $\underline{i}$ ,  $\underline{j}$ ,  $\underline{k}$  e tramite essi si può esprimere un qualsiasi vettore  $\underline{r}$  attraverso le sue componenti tramite la relazione

$$\underline{r} = x \underline{i} + y \underline{j} + z \underline{k} \quad 1.34$$

i versori di base si indicano genericamente con  $e_1, e_2, e_3$  e possono essere ordinati in una matrice riga

$$\hat{\underline{e}} = (e_1, e_2, e_3) \quad 1.35$$

e lo stesso può essere fatto per le componenti del vettore  $\underline{r}$  che indichiamo genericamente con  $r_1, r_2$  ed  $r_3$  ed ordinate in una matrice colonna

$$\hat{\underline{r}} = \begin{pmatrix} r_1 \\ r_2 \\ r_3 \end{pmatrix} \quad 1.36$$

usando come regola di combinazione il prodotto di matrici allora il vettore  $\underline{r}$  può essere espresso come il prodotto di due matrici

$$\underline{r} = (e_1 \ e_2 \ e_3) \begin{pmatrix} r_1 \\ r_2 \\ r_3 \end{pmatrix} = r_1 \underline{e}_1 + r_2 \underline{e}_2 + r_3 \underline{e}_3 \quad 1.37$$

questo procedimento può essere esteso per uno spazio a più dimensioni considerando la base come una matrice riga (chiamato in genere vettore riga) e le componenti del vettore come una matrice colonna (chiamato vettore colonna).

Il vettore  $\underline{r}$  può essere espresso quindi tramite la notazione

$$\underline{r} = \hat{\underline{e}} \hat{\underline{r}}. \quad 1.38$$

Vediamo ora cosa succede se noi cambiamo la base cioè se dalla base

$$\hat{\underline{e}} = \{e_1 \ e_2 \ e_3\} \quad \text{noi andiamo alla base} \quad \hat{\underline{e}}' = \{e'_1 \ e'_2 \ e'_3\}.$$

Nella nuova base il vettore  $\underline{r}$  sarà dato dalla relazione

$$\underline{r} = r'_1 \underline{e}'_1 + r'_2 \underline{e}'_2 + r'_3 \underline{e}'_3 \quad 1.39$$

ma poichè anche i versori di base sono pur sempre dei vettori, allora noi potremo esprimerli in funzione dei versori della vecchia base per cui avremo

$$e'_1 = e_1 R_{11} + e_2 R_{21} + \dots + e_n R_{n1}$$

$$e'_2 = e_1 R_{12} + e_2 R_{22} + \dots + e_n R_{n2}$$

e così di seguito.

Tutti i valori di questi coefficienti possono essere raccolti in una unica matrice

$$\hat{\mathbf{R}} = \begin{pmatrix} R_{11} & R_{12} & R_{13} & \dots & R_{1n} \\ R_{21} & R_{22} & R_{23} & \dots & R_{2n} \\ R_{31} & R_{32} & R_{33} & \dots & R_{3n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ R_{n1} & R_{n2} & R_{n3} & \dots & R_{nn} \end{pmatrix} \quad 1.40$$

utilizzando tale matrice, potremo quindi esprimere la nuova base tramite la relazione

$$\hat{\mathbf{e}}' = \hat{\mathbf{e}} \hat{\mathbf{R}}. \quad 1.41$$

Prendiamo come esempio una base ortogonale cartesiana ed operiamo un cambiamento di base cioè operiamo una rotazione intorno all'asse  $e_3$  di

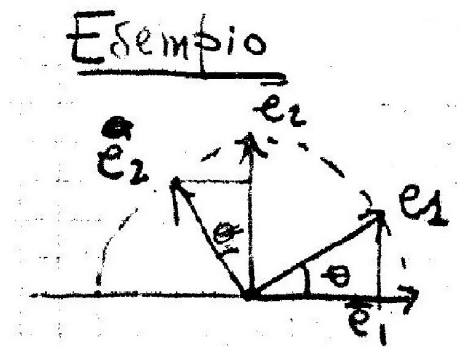
un angolo  $\theta$  allora avremo che :

$$e'_3 = e_3$$

$$e'_1 = e_1 \cos \theta + e_2 \sin \theta$$

$$e'_2 = -e_1 \sin \theta + e_2 \cos \theta$$

1.42



in cui  $1 \cos \theta$  è la componente del vettore  $e'_1$  lungo il vecchio asse  $e_1$  e  $1 \sin \theta$  è la componente del nuovo vettore  $e'_1$  lungo il vecchio asse  $e_2$ , ed analogamente per quindi la matrice  $\hat{\mathbf{R}}$  ( uguale per qualsiasi rotazione in senso antiorario) in questo caso sarà

$$\hat{\mathbf{R}} = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta & 0 \\ \sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad 1.43$$

per cui per una rotazione della base di un angolo  $\theta$  in senso antiorario avremo che la nuova base sarà data da

$$(e'_1 \ e'_2 \ e'_3) = (e_1 \ e_2 \ e_3) \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta & 0 \\ \sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad 1.44$$

che possiamo scrivere

$$\hat{e}^{\triangleright} = \hat{e} \hat{R}. \quad 1.45$$

Questo è quello che accade quando si va dalla vecchia base alla nuova cioè da  $\hat{e}$  ad  $\hat{e}^{\triangleright}$ , quando invece si va dalla nuova alla vecchia cioè da  $\hat{e}^{\triangleright}$  ad  $\hat{e}$  si avrà una relazione simile

$$\hat{e} = \hat{e}^{\triangleright} \hat{T} \quad \text{in cui} \quad \hat{T} \quad 1.46$$

esprime la rotazione in senso opposto

Vediamo ora qual'è la relazione che lega le due matrici di rotazione.

Se applichiamo alla base  $\hat{e}$  prima l'operazione R e poi l'operazione T che corrispondono alle matrici  $\hat{R}$  e  $\hat{T}$  noi otteniamo sempre la stessa base  $\hat{e}$  cioè possiamo scrivere

$$\hat{e}^{\triangleright} = \hat{e} \hat{R} \quad \text{ed anche} \quad \hat{e}^{\triangleright} = \hat{e} = \hat{e}^{\triangleright} \hat{T} = \hat{e} \hat{R} \hat{T} \quad \text{da cui} \quad \hat{R} \hat{T} = \hat{E} \quad \text{e quindi}$$

$$\hat{R} = \hat{T}^{-1} \quad 1.47$$

per cui la matrice  $\hat{R}$  è la matrice inversa di  $\hat{T}$ .

Ne consegue quindi le due relazioni per il cambiamento di base sono

$$\begin{aligned} \hat{e}^{\triangleright} &= \hat{e} \hat{R} \\ \hat{e} &= \hat{e}^{\triangleright} \hat{R}^{-1} \end{aligned} \quad 1.48$$

Vediamo ora cosa accade alle componenti di un vettore quando operiamo una trasformazione di base:

sia dato un vettore

$$\mathbf{r} = \hat{e} \hat{\mathbf{r}} = (e_1 \ e_2 \ e_3) \begin{pmatrix} r_1 \\ r_2 \\ r_3 \end{pmatrix} \quad 1.49$$

se ora operiamo un cambiamento di base cioè passiamo dalla base  $\hat{e}$  alla base  $\hat{e}^{\triangleright}$

abbiamo

$$\mathbf{r} = \hat{e}^{\triangleright} \hat{\mathbf{r}}^{\triangleright} \quad 1.50$$

la relazione che lega le due basi come abbiamo visto sopra è  $\hat{e} = \hat{e}^{\triangleright} \hat{R}^{-1}$  sostituendo questo valore nella relazione 1.49 abbiamo:

$$\mathbf{r} = \hat{e}^{\triangleright} \hat{R}^{-1} \hat{\mathbf{r}} \quad 1.51$$

quindi confrontando la 1.50 con la 1.51 abbiamo che le nuove componenti di  $\underline{r}$  saranno date da

$$\hat{\underline{r}} = \hat{\underline{R}}^{-1} \hat{\underline{r}} \quad 1.52$$

Facciamo ora un'operazione diversa cioè lasciamo inalterata la base e ruotiamo il vettore (una operazione di questo tipo porta un vettore in un altro che e' la sua immagine) tale operazione la indichiamo genericamente con la lettera R.

In questo caso quindi da un vettore  $\underline{r} = \hat{\underline{e}} \hat{\underline{r}}$  attraverso la rotazione R si va in un altro vettore  $\underline{r}' = \hat{\underline{e}}' \hat{\underline{r}}'$ , noi vogliamo trovare le nuove componenti  $\hat{\underline{r}}'$ .

Se facciamo contemporaneamente la rotazione della base e del vettore allora le componenti  $\hat{\underline{r}}$  del vettore non cambiano perchè il sistema e' solidale mentre sara' cambiato il sistema di riferimento per cui

$$\underline{r}' = \hat{\underline{e}}' \hat{\underline{r}} \quad 1.53$$

e sostituendo  $\hat{\underline{e}}' = \hat{\underline{e}} \hat{\underline{R}}$  abbiamo

$$\underline{r}' = \hat{\underline{e}} \hat{\underline{R}} \hat{\underline{r}} \quad 1.54$$

cioè confrontando con  $\underline{r}' = \hat{\underline{e}}' \hat{\underline{r}}'$  le nuove componenti saranno date da

$$\hat{\underline{r}}' = \hat{\underline{R}} \hat{\underline{r}} . \quad 1.55$$

Quest'ultima relazione ci esprime al relazione tra le componenti del vettore prima e dopo la trasformazione.

Da quanto visto sopra possiamo dire che *ad una rotazione sia della base sia del vettore corrisponde una stessa matrice* e le nuove componenti si ottengono dalle vecchie *moltiplicandole per la matrice  $\hat{\underline{R}}$  da destra (per la base) o da sinistra (per il vettore)*: questa regola vale per qualsiasi trasformazione .

Operando quindi con l'operazione R sulla base  $\underline{e}$  o sul vettore  $\underline{r}$  si ha:

$$R \underline{e} \text{-----} > \hat{\underline{e}}' = \hat{\underline{e}} \hat{\underline{R}} \quad 1.56$$

$$R \underline{r} \text{-----} > \hat{\underline{r}}' = \hat{\underline{R}} \hat{\underline{r}} .$$

### 1.2.2 Mapping.

In generale possiamo dire che ad ogni trasformazione (operazione) può essere associata una matrice

operazione	matrice
A	-----> $\hat{A}$
B	-----> $\hat{B}$
R	-----> $\hat{R}$

Per illustrare meglio questo concetto riprendiamo l'esempio nel gruppo della lamina triangolare; scegliamo una base in cui un asse  $e_3$  è perpendicolare al piano della lamina e gli altri due sono diretti dal centro della lamina a due vertici della stessa.

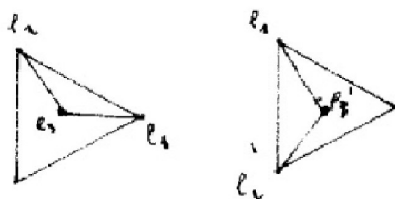
Il gruppo  $C_{3v}$  a cui appartiene la simmetria di tale lamina è costituito da sei operazioni che possono essere interpretate come operazioni su di un vettore.

Vedremo che gli effetti delle sei operazioni su questa base sono gli stessi che si ottengono associando ad ognuna delle sei operazioni una matrice e cioè

$$\begin{array}{cccccc}
 E & C_3 & C_3 & \sigma^{(1)} & \sigma^{(2)} & \sigma^{(3)} \\
 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} -1 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ -1 & 1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \\
 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1
 \end{array} \quad 1.58$$

in cui i vettori  $e_1$  ed  $e_2$  sono associati alle matrici bidimensionali mentre il vettore  $e_3$  è associato a quelle monodimensionali. (Prendiamo una disposizione degli assi come quella della figura). La rotazione antioraria  $C_3$  porta alle seguenti relazioni

$$\begin{aligned}
 e'_3 &= e_3 \\
 e'_1 &= e_1 \\
 e'_2 &= -(e_2 + e_1)
 \end{aligned}$$



Tale risultato si ottiene usando le matrici tramite la relazione  $\underline{e}' = \underline{e} \hat{R}$  1.59

$$\text{infatti } e'_3 = e_3 \cdot 1 = e_3; \text{ ed } (e'_1 \ e'_2) = (e_1 \ e_2) \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} = (e_2 \ -(e_1 + e_2)) \quad 1.60$$

$$\text{da cui : } e'_1 = e_2; \text{ ed } e'_2 = -e_1 - e_2. \quad 1.61$$

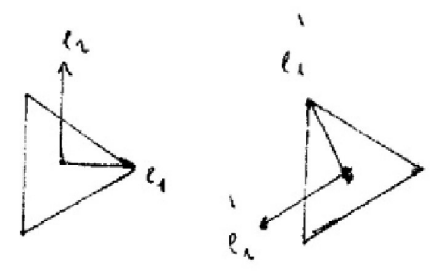
Lo stesso risultato otteniamo se ad ogni operazione associamo una matrice 3x3 secondo il seguente schema

$$\begin{array}{cccccc}
 E & C_3 & C_3 & \sigma^{(1)} & \sigma^{(2)} & \sigma^{(3)} \\
 \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} -1 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \\
 & & & & & 1.58
 \end{array}$$

infatti utilizzando le regole di moltiplicazione tra matrici otteniamo sempre per la operazione  $C_3$  il seguente risultato

$$(e'_1 \ e'_2 \ e'_3) = (e_1 \ e_2 \ e_3) \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \text{ per cui } e'_1 = e_2; \ e'_2 = -e_1 - e_2; \ e'_3 = e_3$$

Se invece scegliamo una base in cui gli assi  $e_1$  ed  $e_2$  sono ortogonali nel piano della lamina con l'origine nel centro allora abbiamo che le matrici che debbono essere associate alle operazioni sono le seguenti

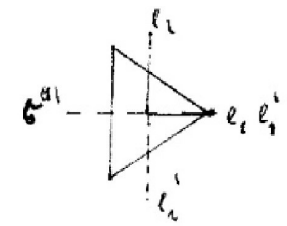


$$\begin{array}{cccccc}
 E & C_3 & \bar{C}_3 & \sigma^{(1)} & \sigma^{(2)} & \sigma^{(3)} \\
 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \\
 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\
 & & & & & 1.62
 \end{array}$$

Vediamo come si ottengono queste matrici: le matrici per  $E$ ,  $C_3$  e  $\bar{C}_3$  si ottengono dalla matrice  $\hat{R} = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix}$  ponendo  $\theta=0, 120$  e  $240$  gradi rispettivamente.

Per i piani di riflessione occorre considerare separatamente le singole componenti e cioe'

$$\begin{aligned}
 e'_1 &= e_1 \cos \theta + e_2 \sin \theta \\
 e'_2 &= -e_1 \sin \theta + e_2 \cos \theta
 \end{aligned}$$



per il  $\sigma^{(1)}$  abbiamo che  $e'_1 = e_1$  mentre  $e'_2$  si ottiene con una rotazione di 180 gradi intorno all'asse di simmetria

per cui  $e'_2 = -e_1 \sin 180 + e_2 \cos 180 = -e_2$  da cui  $\hat{R} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$

per il  $\sigma^{(2)}$   $e'_1$  si ottiene da  $e_1$  ruotando di 240 gradi mentre  $e'_2$  si ottiene da  $e_2$  ruotando di 60 gradi per cui sostituendo tali valori nelle espressioni precedenti otteniamo

$$e'_1 = e_1 \cos 240 + e_2 \sin 240 = -\frac{1}{2} e_1 - \frac{\sqrt{3}}{2} e_2$$

$$e'_2 = -e_1 \sin 60 + e_2 \cos 60 = -\frac{\sqrt{3}}{2} e_1 + \frac{1}{2} e_2 \quad \text{da cui} \quad \hat{\mathbf{R}} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$$

analogo discorso si fa per  $\sigma^{(3)}$  infatti

$e'_1$  si ottiene ruotando di 120 gradi mentre  $e'_2$  si ottiene ruotando di -60 gradi per cui

$$\text{il risultato e' } \hat{\mathbf{R}} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$$

Quelle che abbiamo visto sono rappresentazioni del gruppo, come si può notare nell'esempio ci sono rappresentazioni monodimensionali, bidimensionali e tridimensionali, e la procedura che si compie associando un certo elemento del gruppo con una rappresentazione si chiama mapping.

Possiamo facilmente verificare che le rappresentazioni e quindi le matrici hanno le stesse proprietà di moltiplicazione delle operazioni di simmetria, infatti

$$C_3 \sigma^{(1)} = \sigma^{(3)}; \quad \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \quad 1.63$$

***Quello che abbiamo visto è il modo in cui si ottengono le rappresentazioni.***

Esse possono avere un significato geometrico ma non è strettamente necessario per cui si parla in genere di *spazio puramente formale (cioè non geometrico)*.

***Cambiando lo spazio si ottengono delle rappresentazioni diverse, così come diverse sono le rappresentazioni che si ottengono cambiando la base***, per cui il numero di rappresentazioni che si possono ottenere sono infinite mentre invece è ***piccolissimo il numero di rappresentazioni tra loro distinte (cioè indipendenti)***.

In uno spazio ad n dimensioni cioè definito da n entità (vettori) indipendenti possiamo definire un mapping cioè a ciascuna operazione e' associata una trasformazione lineare che associa queste entità (vettori) tra di loro.

Nell'esempio della lamina ( $C_{3v}$ ) il vettore  $e_3$  costituisce una rappresentazione in uno spazio monodimensionale.

Il fatto che i gruppi e le loro rappresentazioni hanno la stessa tabella di moltiplicazione si può dimostrare in modo più generale senza prendere in esame casi particolari come abbiamo fatto sinora infatti, per quanto riguarda le operazioni abbiamo visto che  $RS=T$  vediamo se e' la stessa cosa per la matrici cioè  $\hat{R}\hat{S}=\hat{T}$ .

Per fare questo operiamo su di un vettore  $\underline{r}$  arbitrario quindi abbiamo

$$(RS)\underline{r} = R S \hat{e} \hat{r} = R \hat{e} \hat{S} \hat{r} = \hat{e} \hat{R} \hat{S} \hat{r}$$

$$RS\underline{r} = T\underline{r} = T \hat{e} \hat{r} = \hat{e} \hat{T} \hat{r}$$

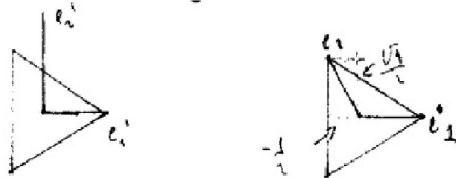
per cui si ha che

$$\hat{R}\hat{S}=\hat{T}. \tag{1.64}$$

### 1.2.3 Trasformazioni di similarità

Vediamo ora la relazione che lega due rappresentazioni in uno stesso spazio ma con basi differenti.

Consideriamo una base ortogonale ed una base con assi a 120 gradi



Come abbiamo visto in precedenza le due basi sono collegate da una matrice  $\hat{T}$  per cui  $\hat{e}' = \hat{e} \hat{T}$  e che dobbiamo trovare.

Consideriamo solo i vettori  $e_1$  ed  $e_2$  essendo come prima  $e_3=e_3'$ .

Come si vede dalla figura i due versori  $e_1$  ed  $e_2$  sono dati da

$$\begin{aligned} e_1 &= e_1' \\ e_2 &= \frac{\sqrt{3}}{2} e_2' - \frac{1}{2} e_1' \end{aligned} \tag{1.65}$$



da cui con semplici passaggi si ha che

$$\hat{e}'_2 = \frac{1}{\sqrt{3}} e_1 + \frac{2}{\sqrt{3}} e_2 \quad 1.66$$

possiamo quindi scrivere le seguenti due matrici

$$\hat{T} = \begin{pmatrix} 1 & \frac{1}{\sqrt{3}} \\ 0 & \frac{2}{\sqrt{3}} \end{pmatrix} \text{ per cui } \hat{e}' = \hat{e}\hat{T} \quad 1.67$$

ed anche

$$\hat{T}^{-1} = \begin{pmatrix} 1 & -\frac{1}{2} \\ 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} \end{pmatrix} \text{ da cui } \hat{e} = \hat{e}'\hat{T}^{-1} \quad 1.68$$

queste matrici possono essere trovate una dall'altra dalla relazione

$$\hat{A}^{-1} = \frac{[\hat{R}]}{|\hat{R}|} \quad 1.69$$

Trovata la relazione tra le due basi vediamo allora come sono collegate le matrici  
che rappresentano una stessa operazione del gruppo R in ciascuna delle due basi.

L'operazione R sulla base  $\hat{e}$  da la base  $\hat{e}'' = \hat{e} \hat{R}$  mentre la stessa operazione R sulla base  $\hat{e}'$  da la base  $\hat{e}''' = \hat{e}' \hat{R}'$  quindi abbiamo

$$R \hat{e} \text{ -----} > \hat{e}'' = \hat{e} \hat{R} \quad 1.70$$

$$R \hat{e}' \text{ -----} > \hat{e}''' = \hat{e}' \hat{R}' \quad 1.71$$

ed inoltre le due basi sono legate dalla seguente relazione

$$\hat{e}' = \hat{e}\hat{T} \quad 1.72$$

operando su quest'ultima con R abbiamo

$$R \hat{e}' = R \hat{e} \hat{T} = \hat{e} \hat{R} \hat{T} \quad 1.73$$

(poichè  $R \hat{e} = \hat{e} \hat{R}$ )

sostituendo nella 1.73 la relazione  $\hat{e} = \hat{e}' \hat{T}^{-1}$  si ha che

$$R \hat{e}' = \dots = \hat{e}' \hat{T}^{-1} \hat{R} \hat{T} \quad 1.74$$

e confrontando con la 1.71 si ha che

$$\hat{R}' = \hat{T}^{-1} \hat{R} \hat{T} \quad 1.75$$

questa espressione mette in relazione la matrice dell'operazione sulla nuova base con quella dell'operazione sulla vecchia base tramite la matrice di trasformazione  $\hat{T}$  fra le due basi.

*Le rappresentazioni che sono legate dalla precedente relazione (cioè differiscono solo per una differenza di base nello stesso spazio) si dice che sono legate da trasformazioni di similarità : esse non differiscono in modo sostanziale.*

Consideriamo come esempio sempre il  $C_{3v}$  nella base  $e$  l'operazione  $C_3$  ha la seguente rappresentazione

$$\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \quad . \quad 1.76$$

per trovare la rappresentazione *nella nuova base ortogonale* applichiamo la formula precedente

$$\hat{R}' = \hat{T}^{-1} \hat{R} \hat{T} \quad 1.77$$

in cui  $\hat{T}$  è definito precedentemente quindi abbiamo

$$\hat{R}' = \hat{T}^{-1} \hat{R} \hat{T} = \begin{pmatrix} 1 & -\frac{1}{2} \\ 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & \frac{1}{\sqrt{3}} \\ 0 & \frac{2}{\sqrt{3}} \end{pmatrix} =$$

$$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & \frac{1}{\sqrt{3}} \\ 0 & \frac{2}{\sqrt{3}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \quad 1.78$$

Abbiamo trovato quindi la matrice da associare all'operazione  $C_3$  nella nuova base; la relazione che abbiamo ora applicato si chiama **TRASFORMAZIONE DI SIMILARITÀ** . *Queste rappresentazioni che danno trasformazioni di similarità sono rappresentazioni equivalenti ( cioè se ne troviamo una possiamo trovare tutte le altre per combinazione) come abbiamo fatto precedentemente.*

*Cambiando la base le due rappresentazioni cambiano ma quello che rimane costante è la traccia cioè la somma degli elementi diagonali della matrice associata a quella data trasformazione.*

#### 1.2.4 Autovalori ed autovettori di una matrice.

Il concetto di autovalore e di autovettore sono estremamente importanti e trovano applicazione in molti campi della fisica e della chimica fisica, per spiegare questo concetto prendiamo un caso concreto, consideriamo cioè un sistema di equazioni lineari cosiffatto.

$$a_{11}x_1 + a_{12}x_2 = \lambda x_1$$

$$a_{21}x_1 + a_{22}x_2 = \lambda x_2 \quad 1.79$$

in cui  $x_1$  ed  $x_2$  sono le incognite e  $\lambda$  è un parametro.

La condizione per cui tale sistema abbia delle soluzioni non banali (cioè delle soluzioni in cui non siano tutte le incognite uguali a zero) è determinata dalle condizioni che impongono che sia uguale a zero il determinante della seguente matrice

$$\det \begin{pmatrix} a_{11}-\lambda & a_{12} \\ a_{21} & a_{22}-\lambda \end{pmatrix} = 0 \quad 1.80$$

svolgendo il determinante abbiamo :

$$(a_{11}-\lambda)(a_{22}-\lambda) - a_{12}a_{21} = 0$$

$$\lambda^2 - \lambda(a_{11}+a_{22}) + (a_{11}a_{22}-a_{12}a_{21}) = 0$$

che possiamo scrivere come

$$(-\lambda)^2 + c_1(-\lambda) + c_2 = 0 \quad 1.81$$

in cui  $c_1 = \sum_i a_{ii}$  e  $c_2 = |A|$ . 1.82

Questa è una equazione di secondo grado che ammette due soluzioni  $\lambda'$  e  $\lambda''$ , quindi a questo punto possiamo scrivere due sistemi del tipo 1.79, uno per ogni valore di  $\lambda$ ; le soluzioni che troviamo  $x_1$  ed  $x_2$  dipendono ovviamente dal valore di  $\lambda$  per cui avremo due coppie di valori  $x_1', x_2'$  ed  $x_1'', x_2''$ .

Quanto detto sinora può essere espresso in forma matriciale per cui il risultato è

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1' & x_1'' \\ x_2' & x_2'' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_1' & x_1'' \\ x_2' & x_2'' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \lambda' & 0 \\ 0 & \lambda'' \end{pmatrix} \quad 1.83$$

cioè  $\hat{A} \hat{X} = \hat{X} \hat{\Lambda}$  1.84

infatti applicando il prodotto di matrici abbiamo

$$\text{elemento (11)} \quad a_{11}x_1' + a_{12}x_2' = \lambda'x_1'$$

$$\text{" (21)} \quad a_{21}x_1' + a_{22}x_2' = \lambda'x_2'$$

$$\text{" (12)} \quad a_{11}x_1'' + a_{12}x_2'' = \lambda''x_1''$$

$$\text{" (22)} \quad a_{21}x_1'' + a_{22}x_2'' = \lambda''x_2''$$

che sono i due sistemi di equazioni che avevamo precedentemente.

Moltiplicando la 1.84 a sinistra per  $\hat{X}^{-1}$  otteniamo

$$\hat{X}^{-1}\hat{A}\hat{X} = \hat{A} \quad 1.85$$

che rappresenta come abbiamo detto una trasformazione di similarità.

La matrice  $\hat{A}$  si chiama matrice degli autovalori mentre la matrice  $\hat{X}$  si chiama matrice degli autovettori, infatti possiamo considerare che essa sia costituita da una serie ( in questo caso due) di vettori colonna

$$\hat{X} = \left( \begin{array}{c} \left[ \begin{array}{c} x_1' \\ x_2' \end{array} \right] \left[ \begin{array}{c} x_1'' \\ x_2'' \end{array} \right] \end{array} \right) \quad 1.86$$

Trovare quindi gli autovalori e gli autovettori di una matrice  $\hat{A}$  significa quindi operare una trasformazione di similarità cercando una matrice  $\hat{X}$  che è poi la matrice degli autovettori tale per cui il risultato della suddetta trasformazione di similarità sia una matrice in forma diagonale  $\hat{A}$  che risulta essere la matrice degli autovalori.

### 1.2.5 Matrice metrica.

Precedentemente abbiamo visto che due rappresentazioni collegate tra di loro da una trasformazione di similarità sono equivalenti, dobbiamo a questo punto definire come debbono essere queste trasformazioni e quale tipo di base è più conveniente utilizzare per le nostre rappresentazioni.

A tale fine un concetto molto importante è quello della matrice metrica che ci definisce lo spazio in cui operiamo.

Abbiamo visto che il prodotto scalare tra due vettori in uno spazio cartesiano cioè con base ortogonale e componenti reali e' dato da

$$\mathbf{r} \cdot \mathbf{s} = r_1s_1 + r_2s_2 + r_3s_3 \quad 1.87$$

per definire la lunghezza di un vettore si fa il prodotto scalare del vettore per se stesso

$$\underline{\mathbf{r}} \cdot \underline{\mathbf{r}} = r_1^2 + r_2^2 + r_3^2 \quad 1.88$$

tale grandezza è un numero reale e la lunghezza o modulo del vettore è la radice quadrata del prodotto precedente.

Vediamo ora cosa accade per uno spazio generico : se noi lavoriamo con una base ortogonale ma con componenti complesse, per ottenere un numero reale dobbiamo moltiplicare ciascun componente per il complesso coniugato cioè

$$\underline{\mathbf{r}}^* \cdot \underline{\mathbf{r}} = r_1^* r_1 + r_2^* r_2 + r_3^* r_3. \quad 1.89$$

In una base generica, complessa e non ortogonale, la lunghezza di un vettore, cioè il prodotto scalare di un vettore per se stesso o più in generale il prodotto scalare tra due vettori  $\underline{\mathbf{r}}$  ed  $\underline{\mathbf{s}}$  è dato dalla seguente relazione

$$\begin{aligned} \underline{\mathbf{r}}^* \cdot \underline{\mathbf{s}} &= (\underline{\mathbf{e}}_1^* r_1^* + \underline{\mathbf{e}}_2^* r_2^* + \underline{\mathbf{e}}_3^* r_3^*)(\underline{\mathbf{e}}_1 s_1 + \underline{\mathbf{e}}_2 s_2 + \underline{\mathbf{e}}_3 s_3) = \quad 1.90 \\ &= r_1^* s_1 (\underline{\mathbf{e}}_1^* \underline{\mathbf{e}}_1) + r_1^* s_2 (\underline{\mathbf{e}}_1^* \underline{\mathbf{e}}_2) + r_1^* s_3 (\underline{\mathbf{e}}_1^* \underline{\mathbf{e}}_3) + r_2^* s_1 (\underline{\mathbf{e}}_2^* \underline{\mathbf{e}}_1) + \dots + r_3^* s_3 (\underline{\mathbf{e}}_3^* \underline{\mathbf{e}}_3) \end{aligned}$$

questo prodotto può essere espresso tramite il prodotto di matrici, infatti se esprimiamo i vettori  $\underline{\mathbf{r}}$  ed  $\underline{\mathbf{s}}$  tramite le matrici avremo che

$$\underline{\mathbf{r}} = \hat{\mathbf{e}} \hat{\mathbf{r}} = \begin{pmatrix} \underline{\mathbf{e}}_1 & \underline{\mathbf{e}}_2 & \underline{\mathbf{e}}_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} r_1 \\ r_2 \\ r_3 \end{pmatrix} \quad 1.91$$

poiché la trasposta di una matrice  $\hat{\mathbf{C}} = \hat{\mathbf{A}} \hat{\mathbf{B}}$  è dato da  $\hat{\mathbf{C}}^t = \hat{\mathbf{B}}^t \hat{\mathbf{A}}^t$  avremo che la complessa coniugata di  $\underline{\mathbf{r}}$  è data da

$$\underline{\mathbf{r}}^* = \hat{\mathbf{r}}^t \hat{\mathbf{e}}^t = \begin{pmatrix} r_1^* & r_2^* & r_3^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \underline{\mathbf{e}}_1^* \\ \underline{\mathbf{e}}_2^* \\ \underline{\mathbf{e}}_3^* \end{pmatrix} \quad 1.92$$

essendo

$$\underline{\mathbf{s}} = \hat{\mathbf{e}} \hat{\mathbf{s}} = \begin{pmatrix} \underline{\mathbf{e}}_1 & \underline{\mathbf{e}}_2 & \underline{\mathbf{e}}_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} s_1 \\ s_2 \\ s_3 \end{pmatrix} \quad 1.93$$

avremo

$$\underline{\mathbf{r}}^* \cdot \underline{\mathbf{s}} = \hat{\mathbf{r}}^t \hat{\mathbf{e}}^t \hat{\mathbf{e}} \hat{\mathbf{s}} = \begin{pmatrix} r_1^* & r_2^* & r_3^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \underline{\mathbf{e}}_1^* \\ \underline{\mathbf{e}}_2^* \\ \underline{\mathbf{e}}_3^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \underline{\mathbf{e}}_1 & \underline{\mathbf{e}}_2 & \underline{\mathbf{e}}_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} s_1 \\ s_2 \\ s_3 \end{pmatrix} = \hat{\mathbf{r}}^t \hat{\mathbf{M}} \hat{\mathbf{s}} \quad 1.94$$

$$\text{in cui } \hat{\mathbf{M}} = \hat{\mathbf{e}}^T \hat{\mathbf{e}} = \begin{pmatrix} \mathbf{e}_1^* \\ \mathbf{e}_2^* \\ \mathbf{e}_3^* \end{pmatrix} (\mathbf{e}_1 \ \mathbf{e}_2 \ \mathbf{e}_3) = \begin{pmatrix} \mathbf{e}_1^* \mathbf{e}_1 & \mathbf{e}_1^* \mathbf{e}_2 & \mathbf{e}_1^* \mathbf{e}_3 \\ \mathbf{e}_2^* \mathbf{e}_1 & \mathbf{e}_2^* \mathbf{e}_2 & \mathbf{e}_2^* \mathbf{e}_3 \\ \mathbf{e}_3^* \mathbf{e}_1 & \mathbf{e}_3^* \mathbf{e}_2 & \mathbf{e}_3^* \mathbf{e}_3 \end{pmatrix} \quad 1.95$$

si chiama **Matrice Metrica**.

Questa matrice definisce lo spazio in cui lavoriamo.

Gli elementi lungo la diagonale sono il prodotto di un versore per se stesso quindi essi ci definiscono la lunghezza dei vettori della base, gli elementi fuori della diagonale sono il prodotto scalare tra due versori e quindi ci definiscono gli angoli tra di essi.

Una base per cui  $\mathbf{e}_i^* \cdot \mathbf{e}_j = \delta_{ij}$ , in cui  $\delta_{ij}$  è il delta di Kronecker (cioè =1 se  $i=j$  ed =0 se  $i \neq j$ ) si chiama **base ortonormale o unitaria**.

E' ovvio che per una base unitaria è  $\hat{\mathbf{M}} = \mathbf{E}$ .

Nel caso dello spazio cartesiano cioè tridimensionale ortogonale con versori ( $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$ ) la matrice metrica è una matrice unita' in cui i termini fuori diagonale si annullano

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad 1.96$$

#### 1.2.6 Trasformazioni unitarie.

*Le basi unitarie sono particolarmente convenienti in quanto in esse tutti i vettori di base sono ortonormali* tra loro quindi ci conviene operare in modo che nel compiere le nostre trasformazioni di similarità si passi da una base unitaria ad un'altra base unitaria.

Vediamo come debbono essere le matrici di trasformazioni affinché ciò si verifichi: vediamo l'effetto sulla matrice metrica di un cambiamento di base cioè se passiamo da una base  $\hat{\mathbf{e}}$  ad una base  $\hat{\mathbf{e}}'$  tramite l'operazione R

$$\mathbf{e} \xrightarrow{R} \hat{\mathbf{e}}' = \hat{\mathbf{e}} \hat{\mathbf{T}} \quad 1.97$$

le matrici metriche nella vecchia e nuova base saranno formalmente identiche tranne per quello che concerne le componenti, cioè

$$\hat{\mathbf{M}} = \hat{\mathbf{e}}^+ \hat{\mathbf{e}}$$

$$\hat{\mathbf{M}}' = (\hat{\mathbf{e}}')^+ \hat{\mathbf{e}}' \quad 1.98$$

Vediamo quale è la relazione che collega le due matrici metriche dalla relazione 1.97 si ricava che  $(\hat{\mathbf{e}}')^+ = (\hat{\mathbf{e}}\hat{\mathbf{T}})^+ = \hat{\mathbf{T}}^+ \hat{\mathbf{e}}^+$  per cui sostituendo nella 1.98 abbiamo

$$\hat{\mathbf{M}}' = (\hat{\mathbf{e}}')^+ \hat{\mathbf{e}}' = \hat{\mathbf{T}}^+ \hat{\mathbf{e}}^+ \hat{\mathbf{e}} \hat{\mathbf{T}} = \hat{\mathbf{T}}^+ \hat{\mathbf{M}} \hat{\mathbf{T}} \quad 1.99$$

Dalla precedente relazione si vede che se partiamo da una base unitaria, cioè in cui  $\hat{\mathbf{M}} = \mathbf{E}$ , per arrivare tramite l'operazione R ad un'altra base unitaria  $\hat{\mathbf{M}}' = \mathbf{E}$  la matrice di trasformazione  $\hat{\mathbf{T}}$  deve soddisfare la condizione per cui

$$\hat{\mathbf{T}}^+ \hat{\mathbf{T}} = \mathbf{E} \quad 1.100$$

ossia  $\hat{\mathbf{T}}^+ = \hat{\mathbf{T}}^{-1} \quad 1.101$

ossia la matrice di trasformazione deve essere unitaria.

Noi chiameremo  $\hat{\mathbf{U}}$  le matrici di questo tipo e diremo che la trasformazione R è una trasformazione unitaria.

Una caratteristica molto importante delle trasformazioni unitarie è che attraverso di esse la lunghezza di un vettore o più generalmente *il prodotto scalare di due vettori rimane invariante rispetto alla scelta della base*, cioè prima e dopo la trasformazione.

Infatti chiamiamo sia questa matrice  $\hat{\mathbf{U}}$  associata ad una certa operazione che trasforma

$$\underline{\mathbf{r}} \rightarrow \hat{\mathbf{r}}' = \hat{\mathbf{U}} \hat{\mathbf{r}} \quad 1.102$$

ed anche

$$\underline{\mathbf{s}} \rightarrow \hat{\mathbf{s}}' = \hat{\mathbf{U}} \hat{\mathbf{s}} \quad 1.103$$

per cui

$$(\underline{\mathbf{r}}')^* = \hat{\mathbf{r}}'^+ \hat{\mathbf{U}}^+ \quad 1.104$$

quindi i prodotti scalari prima e dopo la trasformazione sono:

$$\underline{\mathbf{r}}'^* \cdot \underline{\mathbf{s}} = \hat{\mathbf{r}}'^+ \hat{\mathbf{s}} \quad 1.105$$

$$\underline{\mathbf{r}}' \cdot \underline{\mathbf{s}}' = \hat{\mathbf{r}}'^+ \hat{\mathbf{U}}^+ \hat{\mathbf{U}} \hat{\mathbf{s}} = \hat{\mathbf{r}}'^+ \hat{\mathbf{s}} \quad 1.106$$

che come si vede sono uguali essendo  $\hat{\mathbf{U}}^+ \hat{\mathbf{U}} = \mathbf{E}$

### 1.3 Gruppi di simmetria.

#### 1.3.1 Point group operations.

A questo punto possiamo rendere piú concreto il nostro discorso descrivendo i gruppi di interesse molecolare.

Un tipo di operazioni che sono particolarmente importanti per la spettroscopia molecolare sono le "point group operations" cioè operazioni di simmetria che lasciano fisso almeno un punto.

Queste operazioni che indicheremo con R sono delle rotazioni pure ed indicheremo le matrici che le rappresentano con i simboli  $\hat{R}$  e  $\hat{D}(R)$ .

Come e' facilmente intuibile una rotazione di una molecola ha la proprietà di lasciare inalterate le distanze e gli angoli di legame quindi questo tipo di trasformazioni saranno delle trasformazioni unitarie, ne consegue perciò che saranno unitarie anche le matrici che le rappresentano per cui  $\hat{R}^+ \hat{R} = \hat{E} = \hat{1}$ .

Abbiamo visto che data una matrice é possibile trovare una matrice degli autovettori che tramite una trasformazione di similarità rende la matrice stessa in forma diagonale, se  $\hat{R}$  e' unitaria quindi esiste una matrice (degli autovettori)  $\hat{U}$  tale che

$$\hat{U}^+ \hat{R} \hat{U} = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{pmatrix} = \hat{R}^d \quad 1.107$$

Cioé data la matrice  $\hat{R}$  che rappresenta la rotazione noi possiamo trovare una matrice  $\hat{U}$  che trasforma tale rappresentazione in una matrice diagonale in cui compaiono gli autovalori della matrice precedente. Tali autovalori si trovano risolvendo il determinante della seguente matrice ed uguagliandolo a zero

$$\begin{pmatrix} R_{11}-\lambda & R_{12} & R_{13} \\ R_{21} & R_{22}-\lambda & R_{23} \\ R_{31} & R_{32} & R_{33}-\lambda \end{pmatrix} = 0 \quad 1.108$$



La matrice  $\hat{U}$  che ci permette di fare questo non è altro che una matrice che rappresenta una trasformazione di base e le trasformazioni che vengono effettuate sulle matrici che rappresentano le rotazioni sono delle trasformazioni di similarità.

Facciamo un esempio pratico in riferimento alla matrice che mi rappresenta la rotazione di una lamina triangolare equilatera.

Supponiamo ora di avere una nuova base non più ortogonale definita nel seguente modo

$$\begin{aligned} \underline{e}_{+1} &= \frac{-(\underline{e}_1 + i\underline{e}_2)}{\sqrt{2}} \\ \underline{e}_0 &= \underline{e}_3 \\ \underline{e}_{-1} &= \frac{(\underline{e}_1 - i\underline{e}_2)}{\sqrt{2}} \end{aligned} \quad 1.109$$

Nelle pagine precedenti abbiamo visto quale è l'effetto di una rotazione sui versori che definiscono la base e cioè abbiamo visto che la nuova base ruotata e' legata alla base originaria per mezzo di una matrice di rotazione

$$(\underline{e}'_1 \ \underline{e}'_2 \ \underline{e}'_3) = (\underline{e}_1 \ \underline{e}_2 \ \underline{e}_3) \begin{bmatrix} \cos \theta & -\text{sen } \theta & 0 \\ \text{sen } \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad 1.110$$

da cui si hanno i seguenti valori per le nuove componenti

$$\begin{aligned} \underline{e}'_1 &= \cos \theta \ \underline{e}_1 + \text{sen } \theta \ \underline{e}_2 \\ \underline{e}'_2 &= -\text{sen } \theta \ \underline{e}_1 + \cos \theta \ \underline{e}_2 \end{aligned} \quad 1.111$$

Ripetiamo a questo punto la stessa operazione sulla base complessa e vediamo cosa accade alle componenti della base dopo la rotazione.

Le nuove componenti  $\underline{e}'_{+1}, \underline{e}'_0$  ed  $\underline{e}'_{-1}$  saranno espresse tramite i nuovi vettori della base reale dopo la rotazione  $\underline{e}'_1, \underline{e}'_2$  ed  $\underline{e}'_3$  per cui avremo, tenendo conto che :

$$\begin{aligned} \cos \theta + i \text{sen } \theta &= e^{i\theta} \\ \cos \theta - i \text{sen } \theta &= e^{-i\theta} \end{aligned} \quad 1.112$$

i seguenti valori per i tre nuovi vettori di base

$$\begin{aligned} \underline{e}'_{+1} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ -(\underline{e}'_1 + i\underline{e}'_2) \} = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ -[\underline{e}_1(\cos \theta - i \text{sen } \theta) + \underline{e}_2(i \cos \theta + \text{sen } \theta)] \} = \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ -[\mathbf{e}_1(\cos \theta - i \sin \theta) + i^2 \mathbf{e}_2(-i \cos \theta - \sin \theta)] \} = \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ -[\mathbf{e}_1(\cos \theta - i \sin \theta) + i \mathbf{e}_2(\cos \theta - i \sin \theta)] \} = \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ -[\mathbf{e}_1 e^{-i\theta} + i \mathbf{e}_2 e^{-i\theta}] \} = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ [\mathbf{e}_1 + i \mathbf{e}_2] e^{-i\theta} \} = \\
&= \mathbf{e}_{+1} e^{-i\theta}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\mathbf{e}'_0 &= \mathbf{e}'_{3-} = \mathbf{e}_3 & 1.113 \\
\mathbf{e}'_{-1} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\mathbf{e}_1 - i \mathbf{e}_2) = \dots = \mathbf{e}_{-1} e^{i\theta}
\end{aligned}$$

è evidente quindi che per le operazioni di rotazione utilizzare la base complessa che abbiamo visto è estremamente vantaggioso rispetto alla base cartesiana, infatti per ottenere la nuova base basta semplicemente moltiplicare le componenti della vecchia base per  $e^{-i\theta}$  od  $e^{i\theta}$  in cui  $\theta$  è l'angolo di rotazione.

Quindi usando una base opportuna noi possiamo ottenere una rappresentazione in cui la matrice di rotazione è in forma diagonale cioè

$$\begin{pmatrix} e^{i\theta} & 0 & 0 \\ 0 & e^{-i\theta} & 0 \\ 0 & 0 & \pm 1 \end{pmatrix}$$

Il risultato che abbiamo visto nell'esempio si ottiene considerando le proprietà delle trasformazioni unitarie di cui fanno parte le rotazioni, infatti nelle trasformazioni unitarie saranno unitarie anche le matrici che le rappresentano per cui  $\hat{\mathbf{R}}^+ \hat{\mathbf{R}} = \hat{\mathbf{E}} = \hat{\mathbf{1}}$ .

Se siamo in uno spazio reale cartesiano abbiamo che

$$\hat{\mathbf{R}}^+ \hat{\mathbf{R}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad 1.114$$

poichè essendo in tale spazio un numero uguale al suo complesso coniugato ne consegue che le matrici aggiunte sono uguali alle trasposte cioè  $\hat{\mathbf{R}}^+ = \hat{\mathbf{R}}^t$ .

In uno spazio reale entrambe le matrici hanno lo stesso determinante infatti data una generica matrice

$$\hat{\mathbf{R}} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix} \quad \text{il determinante è dato da}$$

$$|\hat{\mathbf{R}}| = a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21} = |\hat{\mathbf{R}}^t| \quad 1.115$$

avremo quindi che

$$1 = |\hat{\mathbf{R}}\hat{\mathbf{R}}| = |\hat{\mathbf{R}}^t| |\hat{\mathbf{R}}| = |\hat{\mathbf{R}}| |\hat{\mathbf{R}}| = |\hat{\mathbf{R}}|^2 \quad 1.116$$

per cui  $|\hat{\mathbf{R}}| = \pm 1$  1.117

La precedente relazione è estremamente importante poichè indica che tutte le matrici che rappresentano delle rotazioni debbono avere il determinante uguale a  $\pm 1$ .

Il segno + indica una rotazione propria e le matrici corrispondenti vengono indicate con il simbolo  $\hat{\mathbf{R}}$  mentre il valore -1 indica una rotazione impropria e vengono indicate con il simbolo  $\hat{\mathbf{D}}$ . La rotazione impropria può essere considerata come il prodotto di una rotazione per una riflessione in un piano perpendicolare all'asse di rotazione.

Un'altra conseguenza che non stiamo a dimostrare è che gli autovalori di una matrice unitaria hanno valore assoluto uguale ad 1 cioè  $\lambda_1 \lambda_1^* = \lambda_2 \lambda_2^* = \lambda_3 \lambda_3^* = 1$  ed inoltre  $\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 = \pm 1$ .

Essendo le  $\lambda$  soluzioni di un'equazione reale, se una è complessa deve essere accompagnata dalla complessa coniugata; quindi le soluzioni saranno

$$\lambda_1 = e^{i\theta} \quad \lambda_2 = e^{-i\theta} \quad \lambda_3 = \pm 1 \quad 1.118$$

in cui il segno di  $\lambda_3$  corrisponde alle rotazioni proprie o improprie .

La precedente relazione ci permette di determinare la forma della matrice  $\hat{\mathbf{R}}^d$  nella nuova base e cioè

$$\begin{pmatrix} e^{i\theta} & 0 & 0 \\ 0 & e^{-i\theta} & 0 \\ 0 & 0 & \pm 1 \end{pmatrix}. \quad 1.119$$

Questa matrice come si vede è espressa in una base complessa, se vogliamo ottenere la corrispondente matrice in una base reale occorre fare una ulteriore trasformazione di similarità

$$\underline{\mathbf{u}} \rightarrow \underline{\mathbf{v}} = \hat{\mathbf{V}} \underline{\mathbf{u}} \quad 1.120$$

con  $\hat{\mathbf{V}} = 1/\sqrt{2} \begin{pmatrix} 1 & i & 0 \\ 1 & -i & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{2} \end{pmatrix}$  1.121

per cui si ha

$$\hat{V}^+ \hat{R}^d \hat{V} = \begin{pmatrix} \cos\theta & -\sin\theta & 0 \\ \sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & \pm 1 \end{pmatrix} \quad 1.122$$

come detto in precedenza in questa formula: il segno + corrisponde ad una rotazione propria (in senso antiorario) di un angolo  $\theta$  rispetto all'asse  $z$ , il segno - corrisponde ad una rotazione come sopra più una riflessione su di un piano perpendicolare a  $z$ .

Come conclusione quindi si può affermare che una operazione che lascia fisso un punto e che preserva angoli e lunghezze può solo essere una rotazione propria o impropria.

Vediamo ora alcuni casi particolari determinati da valori particolari che assume l'angolo di rotazione  $\theta$  applicando le 1.112.

1) Rotazione impropria con  $\theta=0$  : tale operazione è una riflessione  $\sigma$  su di un piano perpendicolare all'asse  $z$  e la matrice relativa è

$$\hat{D}(\sigma) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad 1.123$$

2) Rotazione impropria con  $\theta=\pi$ : tale operazione è una inversione (i) rispetto all'origine e la matrice è data da

$$\hat{D}(i) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad 1.124$$

Vediamo come ultimo punto quali sono i valori che può assumere l'angolo  $\theta$ .

Consideriamo il gruppo ciclico delle rotazioni  $R(\theta) R^2(2\theta) R^3(3\theta) \dots$  se il gruppo è finito allora deve essere

$$R^n(n\theta) = 2\pi \quad 1.125$$

$$\text{cioè } n\theta = 2\pi \quad 1.126$$

$$\text{quindi } \theta = 2\pi/n \quad 1.127$$

questo vuol dire che l'angolo di rotazione deve essere un sottomultiplo di  $2\pi$ .

Nella notazione corrente  $n$  è un numero intero che indica l'ordine dell'asse per cui

$$C_n = \text{rotazione di un angolo } \theta = \frac{2\pi}{n}. \text{ (Ad es } C_2 = \text{rotazione di 180 gradi)}$$

$$C_n^2 = \text{rotazione di un angolo } \theta = 2\frac{2\pi}{n}. \text{ (Ad es } C_3^2 = \text{rotazione di 240 gradi)}$$

$$C_n^k = \text{rotazione di un angolo } \theta = k \frac{2\pi}{n}.$$

Noi avremo a che fare solamente con queste operazioni

$$C_n^k = \text{rotazione propria} \quad k \frac{2\pi}{n}$$

$$S_n^k = \text{rotazione} + \text{riflessione} \quad k \frac{2\pi}{n}$$

$$S_1 = \sigma = \text{riflessione}$$

$$S_2 = i = \text{inversione}$$

(N.B. se c'è  $S_n$  non è detto che ci siano  $C_n$  e  $\sigma$  separatamente)

### 1.3.2 Descrizione dei gruppi.

Per descrivere un gruppo occorre specificare tutte le operazioni di simmetria che costituiscono il gruppo stesso.

Le operazioni di simmetria presuppongono la presenza di elementi di simmetria che non possono essere confuse con esse, per esempio le operazioni  $C_3$ ,  $C_3^2$  e  $C_3^3 = E$  sono tre operazioni di simmetria che vengono effettuate con un unico elemento di simmetria cioè  $C_3$ .

Ci sono delle operazioni di simmetria che si possono ottenere tramite la combinazione di operazioni di simmetria effettuate su due diversi elementi di simmetria esse sono possibili quando ci sono delle operazioni che mandano un elemento di simmetria in un elemento equivalente.

Tutte le operazioni di un gruppo si possono ottenere operando opportunamente su uno o più elementi di simmetria che si chiamano *generatori del gruppo* quindi per specificare un gruppo basta specificare i suoi generatori.

Vi sono vari tipi di gruppi, il più semplice è il **gruppo assiale** in questo gruppo esiste un unico asse principale di simmetria di ordine superiore a tutti gli altri che si indica con  $C_n$ , oltre a questo ci possono essere altri elementi e cioè:

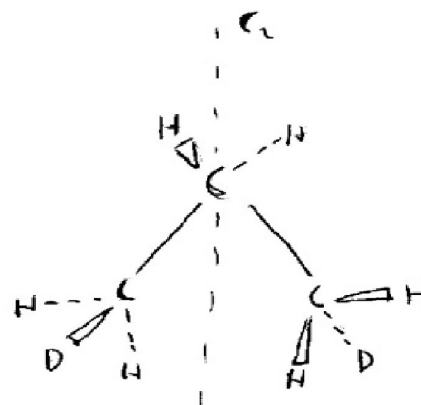
- a) n assi binari ( $C_2$ ) perpendicolare all'asse principale,
- b) un piano perpendicolare all'asse principale,
- c) piani contenenti  $C_n$ .

Vediamo allora la descrizione dei 27 gruppi assiali attraverso i generatori e le loro combinazioni.

A	$C_1$	$C_2$	$C_3$	$C_4$	$(C_5)$	$C_6$	5
B		$D_2$	$D_3$	$D_4$	$(D_5)$	$D_6$	4
C	$C_s$	$C_{2v}$	$C_{3v}$	$C_{4v}$	$(C_{5v})$	$C_{6v}$	5
D		$C_{2h}$	$C_{3h}$	$C_{4h}$	$(C_{5h})$	$C_{6h}$	4
E		$D_{2h}$	$D_{3h}$	$D_{4h}$	$(D_{5h})$	$D_{6h}$	4
F		$D_{2d}$	$D_{3d}$		$(D_{5d})$		2
		$S_2$		$S_4$		$S_6$	3
							27

A) I gruppi della riga A contengono un solo generatore  $C_n$ .

Si possono avere potenze sino a  $C_n^n$  cioè di ordine n gli elementi che costituiscono il gruppo e che si indicano tra parentesi graffe sono  $\{C_n\}$

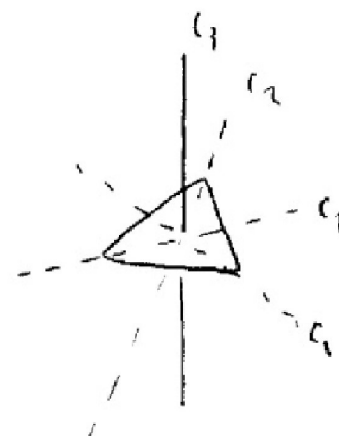


B) Se aggiungiamo un altro generatore  $C_2$  perpendicolare a  $C_n$  ed otteniamo il gruppo  $D_n$ ; di questi assi ce ne debbono essere n quindi il gruppo e'

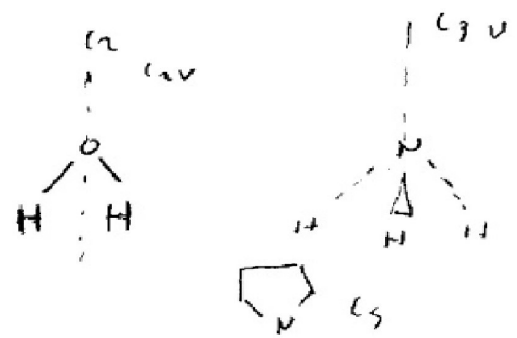
$$D_n = \{C_n + nC_2\}$$

per esempio in  $D_4$  ci sono un  $C_4$  e 4  $C_2$  perpendicolari ad esso.

Nella lamina triangolare vi e' anche un gruppo  $D_3 = \{C_3 + 3C_2\}$



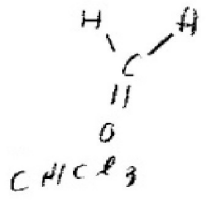
C)  $C_{nv} = \{C_n + n\sigma_v\}$  si ottiene aggiungendo al  $C_n$  un nuovo generatore cioè un piano  $p$  contenente  $C_n$  che si indica con  $\sigma_v$  (ci sono in questo gruppo  $n$  piani  $\sigma_v$  la cui intersezione è  $C_n$ )



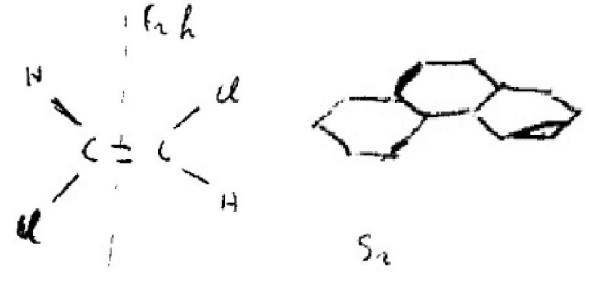
Un caso particolare è il gruppo  $C_{1v} = C_s$  perché non essendoci l'asse rimane solo il piano; a questo gruppo appartengono per esempio gli anelli eterociclici.

Il gruppo  $C_{2v}$  è un gruppo molto comune, esso è un gruppo di ordine 4, fanno parte di esso le molecole di  $H_2O$ ,  $CH_2X_2$ , fenantrene, furano,  $H_2CO$ ,  $H_2CCl_2$

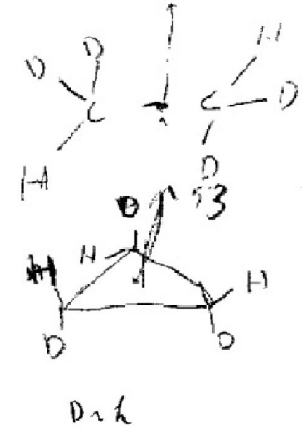
Del gruppo  $C_{3v}$  fanno parte le molecole di  $NH_3$ ,  $CH_3CCl_3$ ,  $CH_3Cl$ , mentre del gruppo  $C_{4v}$  fa parte ad esempio lo ione  $PtCl_4^{2-}$



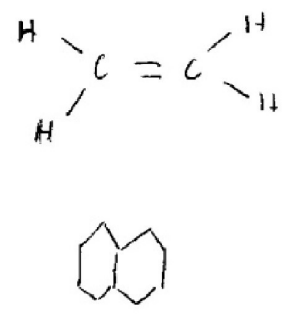
D)  $C_{nh} = \{C_n + \sigma_h\}$  si ottiene aggiungendo al  $C_n$  un piano orizzontale  $\sigma_h$  se  $n$  è pari esiste anche il centro di simmetria  $C_{1h} = C_{1v} = C_s$



Per esempio al gruppo  $C_{2h}$  appartiene la molecola di transetilene



E)  $D_{nh} = \{D_n + n\sigma_h\}$  si ottiene aggiungendo al gruppo  $D_n$  un piano perpendicolare all'asse  $C_n$  il gruppo contiene  $4n$  elementi infatti oltre ai  $2n$  elementi del gruppo  $D_n$  ci sono  $n$  riflessioni  $\sigma_v$  ed  $n$  rotoriflessioni  $C_n^k$  ( $s_1 = \sigma_h$ ;  $s_2 = i$ ). Per  $n$  pari fra gli elementi del gruppo c'è il centro di inversione.  $D_{nh}$  si può scrivere sotto forma del prodotto diretto di  $D_n \otimes C_s$ .



Come esempi abbiamo  
 $D_{1h} = C_s$

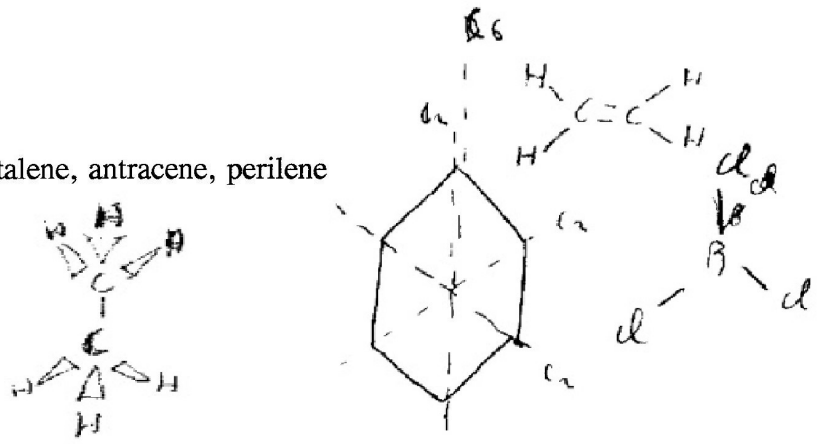


$D_{2h} = V_h$  ad esempio  $CH_2=CH_2$ , naftalene, antracene, perilene

$D_{3h} = BCl_3, BF_3$ , etano eclipsed,

$D_{4h} = AuBr_4^-, PtCl_4^{2-}, AuCl_4^-$ ,

$D_{6h} =$  benzene



F)  $D_{nd} = \{D_n + n\sigma_d\}$  si ottiene aggiungendo agli elementi del  $D_{nd}$  dei piani verticale bisecanti due assi contigui  $C_2$ .

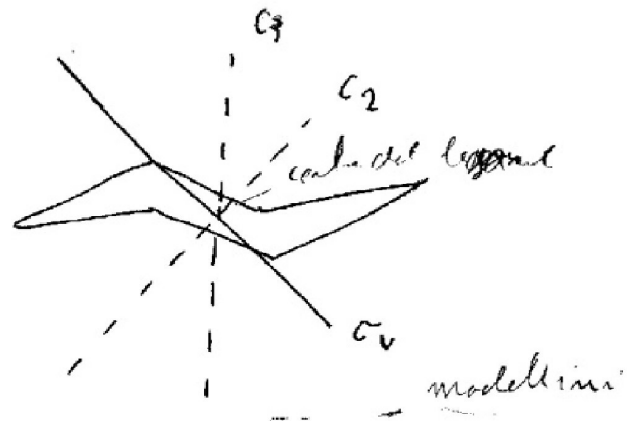
esempio

$D_{2d} = V_d$  non c'è il centro

$D_{3d} = C_2H_6$ (centro),  $C_6H_{12}$

$D_{4d} = D_{4h}$

$D_{5d} =$  ferrocene



G)  $S_n$

$S_2 = C_i$  c'è solo il centro di inversione

$S_3 = C_{3h}$

$S_4$  ecc.

Tra i gruppi assiali 27( quelli senza  $C_3$ ) sono gruppi di interesse cristallografico cioè contengono operazioni che possiamo trovare anche nei cristalli.

I gruppi cristallografici sono 32: gli altri 5 sono gruppi con più di un asse di ordine superiore. Sono più complessi da visualizzare ma non c'è nessun concetto nuovo. I gruppi più semplici sono quelli che contengono solo gli assi del tetraedro e dell'ottaedro questo gruppo si chiama

T

$T_d$

$O_h$

#### 1.4. Rappresentazioni dei gruppi puntuali.

Consideriamo un gruppo di simmetria qualunque, e sia  $\psi_1$  una certa funzione monodroma delle coordinate (nello spazio delle configurazioni del sistema fisico).

Per ciascun elemento del gruppo  $G$ , corrispondente ad una trasformazione del sistema di coordinate, avremo una nuova funzione; per cui il numero totale di queste funzioni sarà uguale all'ordine del gruppo cioè al numero degli elementi del gruppo.

Queste nuove funzioni quindi si trasformeranno l'una nell'altra in seguito alle trasformazioni del gruppo e tra di esse, per scelte opportune della  $\psi_1$ , ce ne saranno alcune linearmente dipendenti mentre altre in un numero  $g \leq f$  saranno linearmente indipendenti.

In linea generale quindi una funzione generica può essere espressa come combinazione lineare delle funzioni indipendenti

$$\sum_{k=1}^f G_{ki} \psi_k \tag{1.128}$$

dove  $G_{ki}$  sono costanti dipendenti dalla trasformazione.

L'insieme di queste costanti si chiama **matrice di trasformazione** di quell'elemento.

L'insieme delle matrici di tutti gli elementi del gruppo si chiama **rappresentazione** del gruppo.

Il numero di rappresentazioni possibili e' infinito tuttavia le rappresentazioni che ci interessano si possono ottenere da una spazio cartesiano a tre dimensioni con pochi trucchi per estenderle.

Vediamo come si possono ottenere queste rappresentazioni; fissiamo ad esempio un asse cartesiano  $z$  parallelo a  $C_n$ .

Un tipo particolare di rappresentazioni sono le rappresentazioni monodimensionali tutti i gruppi abeliani (cioè i gruppi in cui vale la proprietà di commutazione  $RS=SR$ ) contengono rappresentazioni monodimensionali.

Consideriamo un gruppo ciclico, quindi abeliano, con generatore  $C_n$  se a  $C_n$  associamo un numero  $\omega$ , all'operazione  $C_n^k$  occorre associare il numero  $\omega^k$ : l'insieme dei numeri  $\omega^k$  costituisce una rappresentazione monodimensionale (cioè una rappresentazione costituita da tutti numeri)

$$\begin{array}{cccc} C_n & C_n^2 & C_n^k & C_n^n = (E) \\ \omega & \omega^2 & \omega^k & \omega^n = (1) \end{array} \quad 1.129$$

gli elementi della rappresentazione debbono essere isomorfi: tutte le rappresentazioni monodimensionali devono avere questa struttura.

Se  $\omega^n = 1$  allora  $\omega$  deve essere la radice n-sima dell'unità quindi deve essere un numero complesso della forma  $\cos\theta + i\sin\theta$  tale che

$$(\cos\theta + i\sin\theta)^n = 1. \quad 1.130$$

L'esponente n sta ad indicare che occorre fare n volte la stessa operazione quindi

$$\cos n\theta + i\sin n\theta = 1 (=e^{in\theta}) \quad 1.131$$

Siccome il termine n corrisponde all'identità cioè il vettore ritorna in se stesso allora la rotazione corrispondente sarà un multiplo di  $2\pi$  per cui

$$n\theta = 2\pi p \quad \text{con } p=0,1,2,\dots,n-1 \quad 1.132$$

da cui si ricava che  $\theta = \frac{2\pi p}{n}$ . 1.133

Quindi abbiamo trovato il valore che può assumere l'angolo di rotazione in un gruppo ciclico di ordine n, da tale valore si ricava che

$$\omega = e^{i2\pi p/n}. \quad 1.134$$

Fra tutti i valori di p solo n sono indipendenti, cioè ci sono n radici ennesime dell'unità'.

Per ciascun valore di p si ha una rappresentazione monodimensionale del gruppo ciclico.

p	$\frac{2\pi p}{n}$	$C_n$	$C_n^2$	$C_n^k$	$C_n^p$	
0	0	1	1	1	1	
1	$\frac{2\pi p}{n}$	$\omega$	$\omega^2$	$\omega^k$	$\omega^n$	1.135
2	$\frac{4\pi p}{n}$	$\omega^2$	$\omega^4$	$\omega^{2k}$	$\omega^{2n}$	

Vediamo qualche caso particolare ad esempio il gruppo  $C_2$

p	$\theta$	$C_2$	$C_2^2(=E)$	
0	0	1	1	1.136
1	180	$\omega$	$\omega^2$	

essendo  $\omega = e^{i\theta} = \cos(180) + i\sin(180)$  si ha

p	$\theta$	$C_2$	$C_2^2(=E)$	
0	0	1	1	1.137
1	180	-1	1	

Queste sono le uniche rappresentazioni di questo gruppo.

Vediamo ora il gruppo  $C_3$

In questo caso  $n=3$  quindi

$$\theta = \frac{2\pi}{3} = 120^\circ \quad 1.138$$

quindi  $\omega = e^{i\theta} = \cos\theta + i\sin\theta$

$$\omega^2 = e^{i2\theta} = \cos 240 + i\sin 240 = \cos 120 - i\sin 120 = \omega^* \quad 1.139$$

$$\omega^4 = e^{i4\theta} = \cos 480 + i\sin 480 = \cos 120 + i\sin 120 = \omega \quad 1.140$$

per cui avremo:

p	$\theta$	$C_3$	$C_3^2$	$C_3^3(=E)$	
0	0	1	1	1	
1	120	$\omega$	$\omega^*$	1	1.141
2	240	$\omega^*$	$\omega$	1	

queste sono le uniche rappresentazioni del gruppo  $C_3$ , esse però possono essere raggruppate in una rappresentazione monodimensionale ed in una bidimensionale.

La rappresentazione bidimensionale è data dalle matrici

$$\hat{R}_1 = \begin{bmatrix} \omega & 0 \\ 0 & \omega^* \end{bmatrix} \quad \hat{R}_2 = \begin{bmatrix} \omega^* & 0 \\ 0 & \omega \end{bmatrix} \quad \hat{R}_3 = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \quad 1.142$$

mentre quella monodimensionale è data dai numeri

$$1 \ 1 \ 1 \quad 1.143$$

infatti operando una trasformazione unitaria con la matrice

$$\hat{T} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & i \\ 1 & -i \end{pmatrix} \quad 1.144$$

essendo  $\hat{T}^{-1} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ -i & i \end{pmatrix}$  si ha 1.145

$$\hat{T}^{-1} \hat{R}_1 \hat{T} = \hat{R}_1^1 = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} (\omega + \omega^*) + i(\omega - \omega^*) & \\ -i(\omega - \omega^*) & (\omega + \omega^*) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\text{sen } \theta \\ \text{sen } \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \quad 1.146$$

analogamente per le altre due operazioni abbiamo

$$\hat{T}^{-1} \hat{R}_2 \hat{T} = \hat{R}_2^1 = \begin{pmatrix} \cos \theta & \text{sen } \theta \\ -\text{sen } \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \quad 1.147$$

$$\hat{T}^{-1} \hat{R}_3 \hat{T} = \hat{R}_3^1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad 1.148$$

queste matrici sono le matrici di rotazione delle componenti  $\underline{e}_1$  ed  $\underline{e}_2$  della base.

Questo che abbiamo visto è un metodo per ottenere alcune rappresentazioni, altre si possono ottenere per mezzo delle matrici di rotazione della base ( $\underline{e}_1$   $\underline{e}_2$   $\underline{e}_3$ ).

Tutte le rappresentazioni di interesse molecolare sono tabulate. Vediamo alcuni esempi di rappresentazioni tridimensionali che si possono spezzare in rappresentazioni monodimensionale e bidimensionali per alcuni elementi di simmetria.

$$C_n(z) = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\text{sen } \theta & 0 \\ \text{sen } \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad 1.149$$

$$S_n = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\text{sen } \theta & 0 \\ \text{sen } \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad 1.150$$

$$\sigma_h = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad 1.151$$

$$\sigma^{(1)} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad 1.152$$

$$C_2^x = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad 1.153$$

$$i = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad 1.154$$

Le rappresentazioni vengono denominate attraverso precise regole di nomenclatura.

Le rappresentazioni monodimensionali vengono nominate con le lettere maiuscole A e B. Vengono nominate con la lettera A quelle rappresentazioni che hanno associato

con il primo generatore del gruppo  $C_n^k$  il numero 1 cioè sono simmetriche rispetto a tale elemento di simmetria, mentre quelle che sono antisimmetriche (cioè anno associato il numero -1) vengono indicate con la lettera B.

Le rappresentazioni bidimensionali si indicano con la lettera E e le tridimensionali si indicano con la lettera T(F).

Oltre alle lettere A B ecc vi e' un indice che si riferisce al secondo generatore del gruppo, tale indice può essere 1 o 2 a seconda che la rappresentazione sia simmetrica o meno rispetto ad esso. Se il secondo generatore è un centro di simmetria allora avremo che l'indice è g per le simmetriche ed u per le antisimmetriche. Ogni ulteriore classificazione si indica con gli apici primo e secondo.

(Copiare le tabelle dei caratteri sugli appunti.)

## 1.5 RAPPRESENTAZIONI RIDUCIBILI ED IRRIDUCIBILI

### 1.5.1 Somma diretta

Fra le rappresentazioni di un gruppo abbiamo visto che quelle che differiscono solo per una scelta della base sono legate tra di loro da una trasformazione di similarità

$$\hat{R}^1 = \hat{T}^{-1} \hat{R} \hat{T} \quad 1.155$$

tali rappresentazioni non differiscono sostanzialmente tra di loro e le chiamiamo **equivalenti**.

Noi siamo interessati a trovare tutte le rappresentazioni non equivalenti di un gruppo che abbiano la forma più semplice.

Consideriamo due rappresentazioni qualsiasi che possono essere equivalenti o non equivalenti.

$$D_1 = \{\hat{A}_1, \hat{B}_1, \dots, \hat{R}_1\} \quad 1.156$$

$$D_2 = \{\hat{A}_2, \hat{B}_2, \dots, \hat{R}_2\}$$

da esse possiamo formare una nuova rappresentazione di dimensioni maggiori nel seguente modo:

$$\hat{A} = \begin{bmatrix} \hat{A}_1 & 0 \\ 0 & \hat{A}_2 \end{bmatrix} \quad \hat{B} = \begin{bmatrix} \hat{B}_1 & 0 \\ 0 & \hat{B}_2 \end{bmatrix} \dots \hat{R} = \begin{bmatrix} \hat{R}_1 & 0 \\ 0 & \hat{R}_2 \end{bmatrix} \quad 1.157$$

infatti per le proprietà del prodotto di matrici, le matrici  $D = \{\hat{A}, \hat{B}, \dots, \hat{R}\}$  obbediscono come le rappresentazioni  $D_1$  e  $D_2$  alla stessa tabella di moltiplicazione e quindi sono ancora una rappresentazione del gruppo.

La rappresentazione  $D$  si dice **somma diretta** delle rappresentazioni  $D_1$  e  $D_2$

$$D = D_1 + D_2 \quad 1.158$$

Sulla rappresentazione così ottenuta possiamo fare una trasformazione di similarità per mezzo della matrice  $\hat{T}$ .

Le matrici della nuova trasformazione quindi avranno la forma

$$\hat{R}^1 = \hat{T}^{-1} \hat{R} \hat{T} = \begin{bmatrix} \hat{R}'_{11} & \hat{R}'_{12} \\ \hat{R}'_{21} & \hat{R}'_{22} \end{bmatrix} \quad 1.159$$

e quindi hanno perso l'aspetto semplice a blocchi lungo la diagonale come in 1.157.

Siccome per noi due rappresentazioni equivalenti non sono in realtà distinte allora anche questa ultime rappresentazione  $D^1$  ottenuta con il procedimento di cui sopra sarà la somma diretta delle due rappresentazioni  $D_1$  e  $D_2 = D = D^1$  anche se non subito ricavabile come tale.

Questo procedimento è analogo a quello che abbiamo usato per il gruppo  $C_3$  in cui si avevano le due rappresentazioni complesse che abbiamo messo insieme e poi trasformato attraverso una relazione di similarità per mezzo della matrice

$$\hat{T} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & i \\ 1 & -i \end{pmatrix} \quad 1.160$$

ottenendo quindi una rappresentazione bidimensionale.

Quanto detto sopra è per dimostrare che da una rappresentazione generica si possono ottenere delle rappresentazioni di dimensioni maggiori.

Il processo a cui noi siamo interessati è il processo inverso cioè se noi abbiamo una rappresentazione generica  $D = \{\hat{A}, \hat{B}, \dots, \hat{R}\}$  ci chiediamo se con delle trasformazioni di similarità possiamo ottenere delle rappresentazioni di dimensioni minori, ovvero se possiamo ridurre tale rappresentazione sino ad ottenere delle rappresentazioni irriducibili.

Questo significa che tutte le matrici che compongono la rappresentazione possono essere ridotte simultaneamente in una forma a blocchi lungo la diagonale:

$$\begin{aligned} D^1 &= \hat{T}^{-1} D \hat{T} = \{\hat{T}^{-1} \hat{A} \hat{T}, \hat{T}^{-1} \hat{B} \hat{T}, \dots, \hat{T}^{-1} \hat{R} \hat{T}\} = \\ &= \left\{ \begin{pmatrix} \hat{A}_1 & 0 \\ 0 & \hat{A}_2 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} \hat{B}_1 & 0 \\ 0 & \hat{B}_2 \end{pmatrix}, \dots, \begin{pmatrix} \hat{R}_1 & 0 \\ 0 & \hat{R}_2 \end{pmatrix} \right\}. \end{aligned} \quad 1.161$$

quindi esistono delle rappresentazioni di dimensioni minori di quelle originarie

$$\begin{aligned} D_1 &= \{\hat{A}_1, \hat{B}_1, \dots, \hat{R}_1\} \\ D_2 &= \{\hat{A}_2, \hat{B}_2, \dots, \hat{R}_2\} \text{ ecc.} \end{aligned} \quad 1.162$$

che non possono essere ulteriormente ridotte e che perciò si chiamano **irriducibili** (ad esempio matrici di dimensioni 1x1).



### 1.5.2 Numero delle rappresentazioni irriducibili.

Le dimensioni di una data rappresentazione, anche per una molecola non molto complicata possono essere molto grandi, infatti il numero di coordinate indipendenti per una molecola con N atomi è 3N.

Ne consegue quindi che per una dato gruppo è necessario determinare quante sono le rappresentazioni irriducibili che si possono avere e la loro dimensione.

Fortunatamente vi è un teorema nella teoria dei gruppi che dice che:

**il numero delle rappresentazioni irriducibili in un dato gruppo è dato dal numero delle sue classi.**

Per dimostrare questo noi abbiamo bisogno di tre altri teoremi che qui enunciamo senza dimostrare.

Teorema 1: Se il gruppo  $G=\{A, B, \dots, R\}$  ha una rappresentazione per mezzo di matrici non singolari (cioè con il determinante  $|\hat{R}|$  diverso da zero) data da  $\{\hat{A}, \hat{B}, \dots, \hat{R}\}$ , allora questa rappresentazione è equivalente ad una rappresentazione per mezzo di matrici unitarie (cioè matrici in cui l'inverso della matrice è uguale alla sua aggiunta).

Questo equivale a dire che si può trovare una matrice  $\hat{V}$  tale che sia

$$\hat{V}^{-1}\hat{R}\hat{V}=\hat{R}^1 \quad 1.163$$

in cui  $\hat{R}^1$  è unitaria.

Teorema 2: Se abbiamo due rappresentazioni  $D=\{\hat{A}, \hat{B}, \dots, \hat{R}\}$  e  $D^1=\{\hat{A}^1, \hat{B}^1, \dots, \hat{R}^1\}$  equivalenti (cioè  $\hat{R}^1=\hat{T}^{-1}\hat{R}\hat{T}$ ), allora è possibile trovare una matrice unitaria  $\hat{U}$  che lega le due rappresentazioni

$$\hat{R}^1=\hat{U}^{-1}\hat{R}\hat{U}. \quad 1.1164$$

Teorema 3: Se una rappresentazione D di un gruppo finito è costituita da matrici che hanno un blocco fuori della diagonale uguale a zero allora essa è completamente riducibile a blocchi sulla diagonale.

Illustriamo il significato del terzo teorema: supponiamo di avere una rappresentazione del nostro gruppo  $\{\hat{A}, \hat{B}, \dots, \hat{R}\}$  nello spazio definito dalla base  $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \dots, \mathbf{e}_g$ : cioè sia  $\mathbf{R}\mathbf{e} = \mathbf{e}\hat{\mathbf{R}}$ . Cercare una rappresentazione ridotta significa cercare una base in questo spazio per la quale le matrici  $\hat{\mathbf{A}}, \hat{\mathbf{B}}, \dots, \hat{\mathbf{R}}$  assumono tutte una forma particolare (a blocchi). Per esempio possiamo trovare una base tale che per effetto delle operazioni A, B, ... R i primi  $g_1$  vettori fondamentali si trasformano in una combinazione lineare di se stessi cioè

$$\mathbf{R}\mathbf{e}_j = \sum_{i=1}^{g_1} \mathbf{e}_i c_{ij} \quad (\text{per } j=1, 2, \dots, g_1) \quad 1.165$$

Allora i vettori  $\mathbf{e}_1^1, \mathbf{e}_2^1, \dots, \mathbf{e}_{g_1}^1$  definiscono un sottospazio invariante per le operazioni del gruppo: ciò significa che un vettore in questo sottospazio per effetto dell'operazione va in un altro vettore dello stesso sottospazio (ad es. per una terna cartesiana un vettore nel piano xy va in un altro vettore dello stesso piano).

Le matrici delle rappresentazioni, se esiste un sottospazio di questo genere hanno la forma :

$$\hat{\mathbf{R}} = \begin{pmatrix} \hat{\mathbf{R}}_1 & \hat{\mathbf{R}}_{12} \\ 0 & \hat{\mathbf{R}}_2 \end{pmatrix} \quad 1.166$$

in cui le dimensioni dei blocchi sono:

$$\begin{aligned} \mathbf{R}_1 &= g_1 \times g_1 \\ \mathbf{R}_2 &= g_2 \times g_2 \end{aligned} \quad 1.167$$

mentre la somma delle dimensioni dei due blocchi dà la dimensione della matrice globale

$$g_1 + g_2 = g \quad 1-168$$

$$\text{cioè } (\mathbf{e}_1^1, \mathbf{e}_2^1, \dots, \mathbf{e}_{g_1}^1) = (\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \dots, \mathbf{e}_g) \begin{pmatrix} \hat{\mathbf{R}}_1 & \hat{\mathbf{R}}_{12} \\ 0 & \hat{\mathbf{R}}_2 \end{pmatrix} \quad 1.169$$

Il sottospazio invariante  $(\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \dots, \mathbf{e}_{g_1})$  ed il sottospazio complementare  $(\mathbf{e}_{g_1+1}, \dots, \mathbf{e}_g)$  danno matrici che obbediscono alla tabella di moltiplicazione del gruppo e quindi sono base ognuna di una rappresentazione infatti sia

$$\hat{\mathbf{R}}\hat{\mathbf{S}} = \hat{\mathbf{T}} \quad 1.170$$

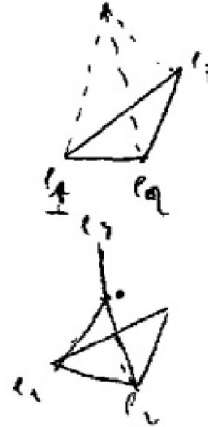
$$\text{cioè } \begin{pmatrix} \hat{\mathbf{R}}_1 & \hat{\mathbf{R}}_{12} \\ 0 & \hat{\mathbf{R}}_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{\mathbf{S}}_1 & \hat{\mathbf{S}}_{12} \\ 0 & \hat{\mathbf{S}}_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \hat{\mathbf{R}}_1 \hat{\mathbf{S}}_1 & \hat{\mathbf{R}}_1 \hat{\mathbf{S}}_{12} + \hat{\mathbf{R}}_{12} \hat{\mathbf{S}}_2 \\ 0 & \hat{\mathbf{R}}_2 \hat{\mathbf{S}}_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \hat{\mathbf{T}}_1 & \hat{\mathbf{T}}_{12} \\ 0 & \hat{\mathbf{T}}_2 \end{pmatrix} \quad 1.171$$

Da cui si vede che  $\hat{R}_1 \hat{S}_1 = \hat{T}_1$  ed anche  $\hat{R}_2 \hat{S}_2 = \hat{T}_2$ .

Questo vuol dire che esisterà sicuramente un'altra base per cui la matrice assumerà una forma completamente ridotta.

Illustriamo meglio questi concetti con un esempio:

Prendiamo una lamina triangolare, se trascuriamo la riflessione sul piano della lamina essa fa parte del gruppo  $C_{3v}$ . Scegliamo una base  $(\underline{e}_1, \underline{e}_2, \underline{e}_3)$  di tre vettori diretti verso i vertici della lamina e formanti gli spigoli di una piramide.



L'effetto della rotazione  $C_3$  sarà semplicemente una permutazione dei tre vettori

$$C_3(\underline{e}_1, \underline{e}_2, \underline{e}_3) = (\underline{e}_1^1, \underline{e}_2^1, \underline{e}_3^1) = (\underline{e}_1, \underline{e}_2, \underline{e}_3) \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad 1.172$$

Analogamente si otterrà per l'altra rotazione del gruppo: le matrici non hanno la stessa forma a blocchi per cui la rappresentazione non è in forma ridotta.

Prendiamo ora un'altra base in cui  $\underline{e}_3$  è perpendicolare alla lamina mentre gli altri due vettori rimangono gli stessi; in questa nuova base tutte le operazioni lasciano  $\underline{e}_3$  in se stesso per cui tutte le matrici hanno nell'ultima colonna tutti zeri tranne un uno in fondo quindi hanno la forma

$$\begin{pmatrix} x & y & 0 \\ k & j & 0 \\ z & h & 1 \end{pmatrix} \quad 1.173$$

il blocco  $[z \ h]$  delle matrici ha elementi diversi da zero questi vettori quindi hanno una proiezione diversa da zero lungo il vettore di base  $\underline{e}_3$ . Le matrici quindi sono in forma ridotta ma non in forma completamente ridotta.

Per avere riduzione completa bisogna scegliere  $\underline{e}_1$  ed  $\underline{e}_2$  nel piano della lamina allora le matrici diventano della forma

$$\begin{pmatrix} x & y & 0 \\ k & j & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad 1.174$$

In generale la completa riduzione si ha quando c'è ortogonalità tra i vettori di due sottospazi.

A questo punto abbiamo gli strumenti per passare alla riduzione completa di una rappresentazione, le matrici che avremo alla fine assumeranno la seguente forma:

$$\hat{R} = \begin{pmatrix} \hat{R}_1 & & & \\ & \hat{R}_2 & & \\ & & \hat{R}_3 & \\ & & & \ddots \\ & & & & \hat{R}_n \end{pmatrix} \quad 1.175$$

Sulla quale non è possibile alcuna ulteriore riduzione.

Ciascun blocco  $\hat{R}_1, \hat{R}_2, \dots, \hat{R}_n$  non ulteriormente riducibile per trasformazioni di similarità è la matrice di una **rappresentazione irriducibile**.

Le rappresentazioni irriducibili così ottenute possono essere o tutte diverse oppure alcune possono essere uguali a meno di una trasformazione di similarità e quindi non le considereremo distinte.

Possiamo quindi dedurre che nella rappresentazione iniziale  $D$  compaiono come somma diretta (a meno di una trasformazione di similarità)

$n_1$  volte la rappresentazione  $D_1$

$n_2$  volte la rappresentazione  $D_2$  ecc.

cioè

$$D = n_1 D_1 + n_2 D_2 + \dots + \dots = \sum_{\alpha} n_{\alpha} D_{\alpha}. \quad 1.176$$

Esaminiamo ora le proprietà delle trasformazioni irriducibili.

## 1.6 RELAZIONI DI ORTOGONALITÀ

### 1.6.1 Struttura delle rappresentazioni irriducibili

Una volta che la rappresentazione  $G$  è ridotta come somma di rappresentazioni irriducibili  $D_1, D_2$  ecc. noi possiamo analizzare la struttura di queste rappresentazioni e le relazioni che esistono tra di loro.

Una delle equazioni più importanti della teoria dei gruppi è quella che determina le relazioni di ortogonalità tra le rappresentazioni irriducibili essa è espressa dalla seguente relazione

$$\sum_r (D_r^\alpha)^*_{ji} (D_r^\beta)_{kl} = (g/g_\alpha) \delta_{\alpha\beta} \delta_{ki} \delta_{jl} \quad 1.177$$

in cui  $g$  è l'ordine del gruppo,  $g_\alpha$  è la dimensione della rappresentazione riducibile,  $D_r^\alpha$  e  $D_r^\beta$  sono due matrici generiche che appartengono alla rappresentazione irriducibile  $G^\alpha$  e  $G^\beta$  rispettivamente.

Vediamo cosa significa in pratica tale relazione considerando il caso del gruppo  $C_{3v}$  il cui ordine è  $g=6$  e di cui riportiamo di seguito la tabella delle rappresentazioni

$C_{3v}$	E	$C_3$	$C_3^2$	$\sigma^{(1)}$	$\sigma^{(2)}$	$\sigma^{(3)}$	
$A_1$	1	1	1	1	1	1	
$A_2$	1	1	1	-1	-1	-1	
$E_{(11)}$	1	-1/2	-1/2	1	-1/2	-1/2	1.178
$E_{(12)}$	0	$-\sqrt{3}/2$	$\sqrt{3}/2$	0	$-\sqrt{3}/2$	$\sqrt{3}/2$	
$E_{(21)}$	0	$\sqrt{3}/2$	$-\sqrt{3}/2$	0	$-\sqrt{3}/2$	$\sqrt{3}/2$	
$E_{(22)}$	1	-1/2	-1/2	-1	1/2	1/2	

in cui le ultime quattro righe sono gli elementi della rappresentazione bidimensionale

$C_{3v}$	E	$C_3$	$C_3^2$	$\sigma^{(1)}$	$\sigma^{(2)}$	$\sigma^{(3)}$
E	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{-1-\sqrt{3}}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{-1-\sqrt{3}}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{-1+\sqrt{3}}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{-1+\sqrt{3}}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{-1-\sqrt{3}}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{-1-\sqrt{3}}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{-1+\sqrt{3}}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{-1+\sqrt{3}}{2} \end{pmatrix}$

Prendiamo prima le due rappresentazioni  $A_1$  ed  $A_2$  esse possono essere interpretate come due vettori che sono perpendicolari tra di loro il quadrato della cui lunghezza e' uguale a  $g$  che e' l'ordine del gruppo,

$$|\text{lunghezza}|^2 = g. \quad 1.179$$

Dalle rappresentazioni bidimensionali di tipo E si ottengono altri quattro vettori in cui  $|\text{lung.}|^2 = 3 = g/g_\alpha$  in cui  $g_\alpha$  e' uguale alle dimensioni della rappresentazione.

Quindi abbiamo  $g$  vettori ortogonali tra di loro in cui

$$|\text{lung.}|^2 = g/g_\alpha \quad 1.180$$

Il numero totale dei vettori e'  $g$  ed abbiamo anche che

$$\sum g_\alpha^2 = g \quad 1.181$$

Quindi la formula precedente contiene tutte queste proprietà cioè l'ortogonalità, la lunghezza ed il numero delle rappresentazioni.

Questa formula si dimostra con un teorema che è dei più importanti della teoria dei gruppi che si chiama "**lemma di Schur**". Noi non faremo tale dimostrazione, chi sia interessato può trovarla nell'appendice.

Le precedenti relazioni di ortogonalità sono estremamente importanti da un punto di vista pratico perchè ci permettono di ricavare alcune regole molto semplici con cui possiamo trovare le rappresentazioni irriducibili di un gruppo ed il numero di volte che esse compaiono nella rappresentazione riducibile.

Questo e' estremamente importante nella spettroscopia in quanto rende possibile una analisi delle vibrazioni delle molecole o dei cristalli in funzione della simmetria .

Per visualizzare in maniera più semplice la formula precedentemente trovata possiamo dare ad essa una interpretazione geometrica, cioè se noi consideriamo gli elementi  $(D_r^\alpha)_{ij}$  della matrice della rappresentazione irriducibile alfa come le componenti di un vettore, allora questi vettori così' ottenuti sono ortogonali tra di loro cioè il prodotto scalare tra di essi e' zero.

Per rappresentazioni monodimensionali noi abbiamo un unico vettore con  $g$  componenti in uno spazio a  $g$  dimensioni.

Per rappresentazioni bidimensionali abbiamo quattro vettori ed in genere se una rappresentazione che ha  $g_a$  dimensioni noi abbiamo  $g_a^2$  vettori.

Questi vettori si ottengono prendendo per ogni matrice della rappresentazione gli elementi corrispondenti come abbiamo visto precedentemente per il gruppo  $C_{3v}$ .

Questi vettori sono ortogonali tra di loro e siccome la relazione di ortogonalità di cui sopra non è altro che il prodotto scalare tra due vettori, allora da essa si ricava che la lunghezza di ogni vettore (cioè il prodotto scalare del vettore per se stesso) è uguale a  $\sqrt{\frac{g}{g_\alpha}}$ .

Quanto detto sinora porta a delle importanti conclusioni e cioè

**1) Il sistema dei caratteri delle rappresentazioni irriducibili formano un set di vettori ortogonali.**

Ricordiamo innanzitutto che il carattere di una matrice è dato dalla somma degli elementi lungo la diagonale,

$$\chi(\hat{A}) = \sum_i A_{ii} \quad 1.182$$

quindi la precedente affermazione si esprime con la seguente formula:

$$\sum_r (\chi_r^\alpha)^* \chi_r^\beta = g \delta_{\alpha\beta} \quad 1.183$$

essa è una conseguenza delle relazioni di ortogonalità tra vettori, infatti se delle rappresentazioni prendiamo gli elementi lungo la diagonale (cioè  $i=j$  e  $k=l$ )

$$\sum_r (D_r^\alpha)_{ii}^* (D_r^\beta)_{kk} = (g/g_\alpha) \delta_{\alpha\beta} \delta_{ik} \quad 1.184$$

sommando su tutti gli elementi della diagonale cioè su tutti gli  $i$  ed  $k$  abbiamo

$$\sum_r \left( \sum_i (D_r^\alpha)_{ii}^* \right) \left( \sum_k (D_r^\beta)_{kk} \right) = (g/g_\alpha) \delta_{\alpha\beta} \sum_{ik} \delta_{ik} \quad 1.185$$

nella precedente relazione abbiamo che per  $i=k$  è  $\sum_{ii} \delta_{ii} = g_\alpha$  per cui

$$\sum_r (\chi_r^\alpha)^* \chi_r^\beta = g \delta_{\alpha\beta} \quad 1.186$$

inoltre se nella precedente espressione poniamo  $\alpha = \beta$  abbiamo che

$$\sum_r (\chi_r^\alpha)^* \chi_r^\alpha = g \quad 1.187$$

che ci offre un criterio per vedere se la rappresentazione è ulteriormente irriducibile.

2) tutti gli elementi di una classe hanno lo stesso carattere.

Poiché il carattere del prodotto tra due matrici è indipendente dall'ordine in cui tale prodotto viene effettuato,  $\chi(\hat{A}\hat{B})=\chi(\hat{B}\hat{A})$ , come conseguenza abbiamo che nelle trasformazioni di similarità il carattere delle matrici non cambia, infatti dalla relazione

$$\hat{R}^1 = \hat{T}^{-1} \hat{R} \hat{T} \quad 1.188$$

abbiamo che

$$\chi(\hat{R}^1) = \chi(\hat{T}^{-1} \hat{R} \hat{T}) = \chi(\hat{R} \hat{T}^{-1} \hat{T}) = \chi(\hat{R}) \quad 1.189$$

poiché gli elementi di una classe sono costituiti tramite la relazione  $\hat{A} = \hat{B}^{-1} \hat{R} \hat{B}$  in cui  $\hat{B}$  rappresenta ciascun elemento del gruppo allora gli elementi di una classe che sono tutti coniugati tra di loro hanno lo stesso carattere ( questo ci permette di utilizzare invece delle rappresentazioni, i caratteri delle rappresentazioni che possiamo scrivere in una tabella che si chiama **tabella dei caratteri** in modo più compatto).

Possiamo infatti riscrivere la relazione di ortogonalità raccogliendo insieme i caratteri delle rappresentazioni degli elementi di ciascuna classe e quindi avremo

$$\sum_{r=1}^g (\chi_r^\alpha)^* \chi_r^\beta = \sum_{i=1}^h h_i (\chi_r^\alpha)^* \chi_r^\beta = g \delta_{\alpha\beta} \quad 1.190$$

in cui  $h_i$  sono gli elementi della classe  $i$ -esima e la somma è su tutte le classi  $h$ .

La precedente espressione può essere scritta diversamente in modo da esprimere il prodotto scalare tra vettori e quindi la loro ortogonalità

$$\sum_h [(h_i/g)^{1/2} \chi_r^\alpha]^* [(h_i/g)^{1/2} \chi_r^\beta] = \delta_{\alpha\beta}. \quad 1.191$$

le espressioni tra parentesi quadre rappresentano le  $h$  componenti di vettori ortogonali in uno spazio ad  $h$  dimensione quindi ne consegue che il numero di tali vettori è inferiore od uguale ad  $h$  (si dimostra che è uguale) per cui ne segue che il numero delle rappresentazioni irriducibili è uguale al numero delle classi del gruppo.

3) Il numero delle volte ( $n_\alpha$ ) in cui la rappresentazione riducibile  $\alpha$  compare nella rappresentazione riducibile è dato dalla seguente formula

$$n_\alpha = (1/g) \sum_r (\chi_r^\alpha)^* \chi_r \quad 1.192$$



in cui  $g$  e' l'ordine del gruppo,  $\chi_r^\gamma$  e' il carattere della rappresentazione irriducibile dell'operazione  $r$  del gruppo della specie di simmetria  $\gamma$  e  $\chi_r$  e' il carattere della rappresentazione riducibile.

Questa formula viene dalla considerazione che la rappresentazione riducibile, una volta ridotta assume una forma a blocchi sulla diagonale in cui ogni blocco e' costituito da una rappresentazione irriducibile per cui il carattere della rappresentazione riducibile sar  dato dalla somma dei caratteri di ciascuna rappresentazione irriducibile moltiplicato per il numero di volte con cui tale rappresentazione compare. Cio 

$$\chi_r = \sum_{\alpha} n_{\alpha} \chi_r^{\alpha} \quad 1.193$$

moltiplicando per  $(\chi_r^{\gamma})^*$  e sommando su tutti gli  $r$  abbiamo

$$\sum_r (\chi_r^{\gamma})^* \chi_r = \sum_{\alpha} n_{\alpha} \sum_r (\chi_r^{\gamma})^* \chi_r^{\alpha} = \sum_{\alpha} n_{\alpha} g \delta_{\alpha\gamma} = g n_{\gamma} \quad 1.194$$

poich  come abbiamo visto in precedenza  $\sum_r (\chi_r^{\gamma})^* \chi_r^{\alpha} = g n_{\gamma}$ , da cui si ricava

$$n_{\gamma} = (1/g) \sum_r (\chi_r^{\gamma})^* \chi_r$$

Nel caso di una rappresentazione irriducibile, si ha ovviamente che essa compare una sola volta in se stessa per cui la formula precedente diventa:

$$\sum_r (\chi_r^{\alpha})^* \chi_r^{\alpha} = g \quad 1.195$$

questa formula ci da il criterio per vedere se la rappresentazione che noi abbiamo e' ulteriormente riducibile oppure no quella sopra quindi e' condizione necessaria e sufficiente.

4) **teorema di dimensionalit :** il numero totale di rappresentazioni irriducibili di un gruppo finito e' limitato e pi  precisamente e' tale per cui la sommatoria su tutte le rappresentazioni irriducibili del quadrato delle dimensioni di ogni rappresentazione e' uguale all'ordine del gruppo cio :

$$\sum_{\alpha} g_{\alpha}^2 = g \quad 1.196$$

Per fare questo dobbiamo introdurre il concetto di rappresentazione regolare di un gruppo.

Consideriamo un gruppo  $G$  di ordine  $g$  e prendiamo una rappresentazione riducibile di questo gruppo utilizzando come base di detta rappresentazione gli elementi stessi del gruppo. Cioè la base  $(e_1, e_2, \dots, e_g)$  è costituita dagli elementi  $\{A, B, \dots, R\}$  in questo caso ogni operazione tranne l'identità comporta lo spostamento di un elemento della base in un altro elemento, infatti se noi combiniamo tra di loro due elementi di un gruppo otteniamo un altro elemento del gruppo stesso, per cui le matrici associate a tali operazioni avranno traccia uguale a zero tranne quella associata all'identità che lascia inalterata ogni operazione del gruppo e che ha carattere (cioè traccia) uguale all'ordine del gruppo  $g$ . La matrice associata con l'identità  $\hat{E}$ , come sappiamo, è costituita da tutti zeri tranne gli elementi sulla diagonale che sono 1 e le altre matrici sono costituite da tutti zeri tranne un 1 in ciascuna riga ed in ciascuna colonna in modo da soddisfare il prodotto di matrici.

Questa rappresentazione si chiama regolare ed ha la proprietà di contenere ogni rappresentazione irriducibile un numero di volte pari alla dimensione della rappresentazione irriducibile stessa.

Questo deriva semplicemente dalla relazione 1.192 infatti la sommatoria sparisce perchè il carattere di tutte le matrici è zero tranne quello di  $\hat{E}$  che è  $g$  quindi

$$n_\gamma = (1/g)(\chi_E^\gamma)^* \chi_E = (\chi_E^\gamma)^* = g_\gamma \quad 1.197$$

cioè le rappresentazioni irriducibili monodimensionali appaiono una sola volta, le bidimensionali appaiono due volte e così via.

Vi è un modo semplice per costruire una rappresentazione regolare che vedremo in seguito se necessario.

Possiamo passare alla dimostrazione che ci interessa in questo punto abbiamo visto che il carattere di una rappresentazione regolare per la matrice  $\hat{E} = g$  che è uguale alla somma dei caratteri delle rappresentazioni irriducibili moltiplicati per le volte in cui esse compaiono quindi si ha

$$\sum_\alpha g_\alpha g_\alpha = \sum_\alpha g_\alpha^2 = g \quad 1.198$$

come volevasi dimostrare.