



Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE CIENCIAS

**REPRESENTACIONES DE GRUPOS Y VIBRACIONES
MOLECULARES.**

T E S I S

Que para obtener el título de:

F I S I C O

P r e s e n t a :

HUGO ALBERTO RINCON MEJIA



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Índice.

	Pág.
Introducción	i
Capítulo 1	1
Aproximación para la energía potencial de un sistema de partículas en una configuración cercana al equilibrio.	1
Ecuaciones de movimiento para vibraciones pequeñas.	3
Coordenadas normales.	3
Coordenadas internas y su relación con los desplazamientos atómicos.	6
Extensión de una liga atómica.	8
Incremento en el ángulo que forman dos ligas atómicas.	8
Ángulo entre una liga y un plano definido por dos ligas.	12
Torsión.	14
La matriz G y sus propiedades.	15
Relación entre la matriz G y la Energía cinética.	16
La ecuación secular en coordenadas simétricas.	18
Capítulo 2	21
Algunas definiciones algebraicas.	21
Representaciones lineales de grupos finitos; Subrepresentaciones; Representaciones irreducibles; Representaciones asociadas a dos representaciones dadas: la suma directa y el producto tensorial.	35

	Pág.
Representaciones irreducibles.	39
El producto tensorial de dos representaciones.	40
Caracteres de representaciones de grupos finitos.	41
El Lema de Schur.	46
El Gran Teorema de la Ortogonalidad.	48
La representación regular.	54
El número de representaciones irreducibles de un grupo.	56
Los operadores de proyección.	60
Capítulo 3.	63
El grupo D_3 .	63
La molécula triatómica con grupo de simetrías D_3 . Solución de su ecuación secular y cálculo de sus frecuencias y modos normales de vibración.	74
El tetraedro.	78
Tabla de caracteres del grupo de simetrías del tetraedro, S_4 (grupo de permutaciones de 4 elementos o grupo T_d con la notación de Schoenflies.	79
Los modos normales de vibración de una molécula con grupo de simetrías S_4 (metano, por ejemplo).	89
Cálculo de las frecuencias normales para una molécula con cuatro átomos equivalentes en los vértices de un tetraedro en la posición de equilibrio (grupo de simetrías T_d).	102
Bibliografía.	109
Resumen y conclusiones.	107

Introducción.

El uso de las técnicas de Teoría de Grupos se ha extendido en diversos campos de la Física. En particular, en Física Atómica, Física Molecular y Estado Sólido, es muy importante la clasificación de estados que inducen representaciones irreducibles del grupo en cuestión, para el cálculo de las probabilidades de transición. Frecuentemente el mantenimiento de las simetrías del sistema es crucial en el proceso de calcular las funciones de onda, las funciones de Green, los modos normales de vibración, etc.

En el caso de Física Molecular y Estado Sólido, donde se presenta el efecto Jahn-Teller, es fundamental el uso de la Teoría de representaciones de grupos para evitar cálculos espurios en la predicción de desdoblamientos de niveles de energía o de factores de apagamiento.

La presente Tesis es una monografía de la Teoría de representaciones y de sus aplicaciones a vibraciones moleculares. Esperamos que sirva de base y/o referencia rápida, para posteriores aplicaciones en el estudio del Efecto Jahn-Teller en moléculas y sólidos, en el cual un grupo de personas del Departamento de Física está interesado en trabajar.

En la Teoría de Representaciones expuesta, incluimos demostraciones que son omitidas en general en los textos escritos para personas mas bien interesadas en las aplicaciones que en la Teoría misma. Como ejemplo del uso de esta Teoría, tomamos el cálculo de los modos y de las frecuencias normales de vibración de las moléculas, en particular, de una molécula en el plano con tres átomos equivalentes en los vértices de un triángulo equilátero en la posición de equilibrio, y de una molécula con cuatro áto-

mos equivalentes en los vértices de un tetraedro, en la posición de equilibrio. Para estas moléculas hacemos los cálculos con detalle mostrando el uso de la técnica de aplicar Teoría de representaciones.

Damos, en el Capítulo 2, algunas definiciones algebraicas, tratando de ilustrar los conceptos con ejemplos. Creemos que aunque el material presentado en esta parte pueda parecer al principio un poco abstracto al lector no matemático, es bastante accesible, aunque pudlera usarse unicamente como referencia.

La aplicabilidad de la Teoría de Representaciones de grupos a la solución del movimiento vibracional de las moléculas, se debe al hecho de que las operaciones de simetría de una molécula forman un grupo y resulta que las transformaciones de las coordenadas de desplazamiento de los átomos forman una representación del grupo de simetrías de la molécula, como se explica en la Tesis. Como se ve en la parte sobre la Teoría de representaciones de grupos (capítulo 2), una representación se puede descomponer en una suma directa de subrepresentaciones irreducibles (que en este contexto son llamadas "especies de simetría" algunas veces).

Se verá que para resolver el problema vibracional tenemos que encontrar las raíces de una ecuación secular. Como calcular el polinomio y las raíces de la ecuación secular es complicado, conviene tener la forma más simple posible de la matriz en la ecuación secular (bloques sobre la diagonal principal y todo lo demás igual a cero). Reducir la matriz a su forma más simple depende de escoger de manera apropiada una base vectorial respecto de la cual la matriz tenga esa forma. Una base apropiada está dada por vectores que describen los modos normales de vibración independientes, lo

que es un hecho bastante agradable. Resulta que las distintas raíces de la ecuación secular son los cuadrados de las frecuencias normales de vibración, y para una raíz λ dada, de multiplicidad m , tenemos m modos normales independientes que forman una base para una subrepresentación irreducible (especie de simetría) para la representación original, dada por las transformaciones de las coordenadas de desplazamiento de los átomos.

Las direcciones de los modos normales de vibración, por ejemplo:



dependen sólo de la simetría de la molécula, y de hecho, se calculan usando únicamente la Teoría de representaciones de Grupos, aplicada al grupo de simetrías de la molécula, en su posición de equilibrio. Por otra parte, las frecuencias de vibración dependen de las masas de los átomos y de las fuerzas que los tienen ligados. Como se verá en el Capítulo 1, estas dependencias están expresadas por las matrices G y F , respectivamente. Así, para resolver el problema vibracional, lo que hacemos es encontrar los vectores asociados con los modos de vibración por medio de los operadores de proyección. Una vez obtenidos éstos podríamos usarlos como una base vectorial para que las matrices F y G (y por lo tanto también la ecuación secular) tomaran sus formas más simples. Sin embargo, en este trabajo hemos calculado los modos normales dos veces: una, con teoría de representaciones, via los operadores de proyección; y otra, resolviendo directamente la ecuación secular y encontrando los vectores propios correspondientes. Como es de esperarse, los dos métodos coinciden en los resultados. Hicimos esto con fines didácticos y

como una comprobación de lo obtenido con los operadores de proyección.

Por completez y para comodidad de algún posible lector, hemos incluido más teoría que la usada en los dos ejemplos que desarrollamos con detalle, tanto en lo que respecta a la Teoría de Representaciones, como al cálculo de la matriz G .

La parte de vibraciones está basada principalmente en 16) y las primeras definiciones en 6).

La teoría de representaciones expuesta sigue principalmente la dada en 13) y en 4) y 16).

Espero que este trabajo resulte de utilidad para las personas que se interesen en las aplicaciones de la Teoría de Representaciones a la Física y quizás en la demostración de algún teorema utilizado en ellas.

Quiero agradecer a los Dres. Alipio Calles y Rosa María Méndez, directores de este trabajo, por su guía, sus enseñanzas y la infinita paciencia que me brindaron.

Agradezco a los miembros del Jurado, Dr. Emilio Lluís Riera, M. en C. Raúl Wayne Gómez González y Dr. Ramón Feralta Fabi por sus valiosos comentarios y sugerencias.

Hugo Alberto Rincón Mejía.

Aproximación para la energía potencial de un sistema de partículas en una configuración cercana al equilibrio.

Se dice que un sistema de partículas está en equilibrio estático si todas las partículas están y permanecen en reposo. Esta situación ocurre solo si la suma de las fuerzas actuando sobre cada una de las partículas se anula.

Para un sistema conservativo esta situación se expresa como:

$$Q_i = -\frac{\partial U}{\partial q_i} = 0.$$

Esta ecuación nos da los valores q_i^0 de las coordenadas generalizadas en equilibrio, que puede ser estable o inestable, dependiendo de los valores de las segundas derivadas de la función energía potencial evaluada en $q_i = q_i^0$.

Para las configuraciones cercanas al equilibrio la función de energía potencial se puede aproximar por los primeros valores no nulos en su desarrollo en serie de Taylor alrededor del punto de equilibrio $q_i = q_i^0$.

El desarrollo en serie de Taylor está dado por

$$U(q_1, \dots, q_n) = U(q_1^0, \dots, q_n^0) + \sum_i \frac{\partial U(q_1^0, \dots, q_n^0)}{\partial q_i^0} x_i + \frac{1}{2!} \sum_{i,j} \frac{\partial^2 U(q_1^0, \dots, q_n^0)}{\partial q_i^0 \partial q_j^0} x_i x_j + \dots$$

donde $x_i = \Delta q_i = q_i - q_i^0$.

Ahora, si escogemos $U(q_1^0, \dots, q_n^0) = 0$, como por la condición de equilibrio, el segundo sumando en el desarrollo también se anula, podemos tomar en una primera aproximación

$$U(q_1, \dots, q_n) \approx \frac{1}{2} \sum_{i,j} k_{i,j} x_i x_j$$

donde $k_{i,j} = \frac{\partial^2 U(q_1^0, \dots, q_n^0)}{\partial q_i^0 \partial q_j^0} = k_{j,i}$.

Para que la energía cinética $T = E - U$ sea menor que la energía total, la energía potencial, en regiones cercanas al equilibrio, debe estar definida positivamente. La condición que asegura que las expresiones cuadráticas para $U(x_1, \dots, x_n)$ estén definidas positivamente es

$$\det (k_{i,j}) > 0.$$

Ecuaciones de movimiento para vibraciones pequeñas .

Podemos expresar la energía cinética en la forma

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i,j} m_{i,j}(q_1, \dots, q_n) \dot{q}_i \dot{q}_j \quad (*)$$

Desarrollando las funciones $m_{i,j}(q_1, \dots, q_n)$ en serie de Taylor alrededor de la configuración de equilibrio, obtenemos

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i,j} m_{i,j}(q_1^0, \dots, q_n^0) \dot{x}_i \dot{x}_j + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left[\sum_{\alpha} \frac{\partial m_{i,j}(q_1^0, \dots, q_n^0)}{\partial q_{\alpha}^0} \right] \dot{x}_i \dot{x}_j + \dots$$

Como la energía cinética para el movimiento alrededor de una posición de equilibrio estable está acotada, resulta que las velocidades generalizadas están acotadas. Suponiéndolas pequeñas podemos tomar en una primera aproximación

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i,j} m_{i,j} (q_1^0, \dots, q_n^0) \dot{x}_i \dot{x}_j ,$$

con lo que obtenemos el Lagrangiano aproximado

$$L = T - U = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left(m_{i,j} (q_1^0, \dots, q_n^0) \dot{x}_i \dot{x}_j - k_{i,j} x_i x_j \right).$$

De donde obtenemos las ecuaciones simultáneas de Lagrange para el movimiento:

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{x}_i} - \frac{\partial L}{\partial x_i} = 0 \quad , \quad \text{que en forma matriz}$$

cial se puede escribir como

(*) Si usáramos coordenadas cartesianas, la matriz $(m_{i,j})$ sería una matriz diagonal y $m_{i,i}$ correspondería a la masa de la partícula i -ésima. Si en cambio usáramos otro tipo de coordenadas, entonces $(m_{i,j})$ pudiera no ser tan sencilla, p.ej. ver la matriz G en la p.103

$$(M)(\ddot{x}) + (K)(x) = 0 ,$$

donde

$$(M) = \begin{pmatrix} m_{1,1} & \dots & m_{1,n} \\ \vdots & & \vdots \\ m_{n,1} & \dots & m_{n,n} \end{pmatrix} ,$$

$$(K) = \begin{pmatrix} k_{1,1} & & k_{1,n} \\ \vdots & & \vdots \\ k_{n,1} & & k_{n,n} \end{pmatrix} ,$$

$$(\ddot{x}) = \begin{pmatrix} \ddot{x}_1 \\ \vdots \\ \ddot{x}_n \end{pmatrix} = \frac{d^2}{dt^2} \begin{pmatrix} x_1 \\ \vdots \\ x_n \end{pmatrix} = \frac{d^2}{dt^2} (x) .$$

La ecuación $M(\ddot{x}) + K(x) = 0$ la podemos expresar (*)

$$M^{1/2} (\ddot{x}) = -M^{-1/2} K M^{-1/2} M^{1/2} (x) ,$$

y haciendo $\bar{x} = M^{1/2} (\ddot{x})$ y $\Lambda = M^{-1/2} K M^{-1/2}$, podemos expresar la ecuación como

$$\frac{d^2}{dt^2} (\bar{x}) = -\Lambda \bar{x} , \quad (1)$$

donde Λ es un operador simétrico ya que lo son $M^{-1/2}$ y K .

Coordenadas Normales.

Como el operador Λ de la última ecuación es real y simétrico su forma más simple es la diagonal, cuando la expresamos en términos de una base ortonormal de vectores propios.

La más simple descripción de Λ producirá las más simples ecuaciones del movimiento. Así que tomando la ecuación

(*) M^{-1} existe ya que M es una matriz simétrica no singular, en tanto que la energía cinética siempre está definida positivamente. Mientras que $M^{-1/2}$ existe, ya que M es diagonalizable, por ser simétrica

$$\Lambda \bar{w}_i = \lambda_i \bar{w}_i, \quad (2)$$

que es equivalente a $M^{-1/2} K M^{-1/2} \bar{w} = \lambda_i \bar{w}$, tenemos de la ecuación (2) que los valores propios de Λ están dados por

$$\lambda_i = \frac{\langle \bar{w}_i | M^{-1/2} K M^{-1/2} | \bar{w}_i \rangle}{\langle \bar{w}_i | \bar{w}_i \rangle} \quad (*)$$

Como las energías cinética y potencial son cantidades de finidas positivamente se sigue que

$$\langle \bar{w}_i | M^{-1/2} K M^{-1/2} | \bar{w}_i \rangle > 0 \quad \text{y} \quad \lambda_i > 0.$$

Así que se puede poner $\lambda_i = \omega_i^2$.

En términos de los vectores propios \bar{w}_i de Λ , el vector \bar{x} se puede expresar como $\bar{x} = \sum y_i \bar{w}_i$, donde $y_i = \langle \bar{w}_i | \bar{x} \rangle$. Introduciendo ésto en la ecuación de movimiento tenemos que

$$\frac{d^2}{dt^2} \sum_i y_i \bar{w}_i = -\Lambda \bar{x} = -\sum_i \lambda_i y_i \bar{w}_i.$$

Si multiplicamos la ecuación anterior, del lado izquierdo, por \bar{w}_j , obtenemos la ecuación de movimiento para la coordenada generalizada y_j :

$$\frac{d^2 y_j}{dt^2} = -\omega_j^2 y_j$$

cuya solución es $y_j = A_j \cos(\omega_j t + \phi_j)$, A_j , ϕ_j constantes.

Se ha visto pues, que para el movimiento de un sistema de partículas alrededor de una posición de equilibrio estable, podemos reducir su descripción a un sistema de ecuaciones de movimiento independientes. Las coordenadas y_j se denominan coordenadas normales y las ω_j son las frecuencias norma-

(*) $\langle \bar{w}_i, \bar{w}_j \rangle$ es el producto interior usual de \bar{w}_i con \bar{w}_j . Mientras que $\langle \bar{w}_i, A, \bar{w}_j \rangle$ significa el producto de matrices $\bar{w}_i^t A \bar{w}_j$.

les.

Las soluciones $y_j = A_j \cos(\omega_j t + \phi_j)$ son los modos normales de vibración del sistema.

Coordenadas internas y su relación con los desplazamientos atómicos.

Podemos usar los cambios en las distancias interatómicas o entre las ligas químicas para obtener un conjunto de $3N - 6$ coordenadas internas, es decir, coordenadas que no son afectadas por rotaciones y traslaciones totales de la molécula. Estas coordenadas son de importancia particular porque proporcionan el conjunto de coordenadas con mayor significado físico, al describir la energía potencial de la molécula. Por otra parte, es más fácil describir la energía cinética de la molécula en términos de desplazamientos cartesianos de los átomos. Así que necesitamos una relación entre ambos tipos de coordenadas.

Como nos hemos restringido a estudiar vibraciones pequeñas, solo necesitaremos calcular términos lineales, consiguiendo con esto bastante simplificación. Si S_t representa una de las $3N-6$ coordenadas internas y ξ_i representa uno de los $3N$ desplazamientos cartesianos, podemos describir la relación entre ambos tipos de coordenadas en la forma:

$$\begin{pmatrix} S_1 \\ S_2 \\ \vdots \\ S_{3N-6} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} B_{1,1} & B_{1,2} & \dots & B_{1,3N} \\ B_{2,1} & B_{2,2} & \dots & B_{2,3N} \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ B_{3N-6,1} & B_{3N-6,2} & \dots & B_{3N-6,3N} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \xi_1 \\ \xi_2 \\ \vdots \\ \xi_{3N} \end{pmatrix}$$

o bien

$$S_t = \sum_{i=1}^{3N} B_{t,i} \xi_i \quad (t=1, \dots, 3N-6)$$

donde los coeficientes son constantes asociadas con la geometría de la molécula (veremos más adelante que los coeficientes nos sirven para definir la matriz G cuya inversa nos dará la energía cinética de la molécula).

En vez de usar tres coordenadas cartesianas para describir el desplazamiento de cada átomo, es conveniente introducir un vector \vec{p}_α para cada átomo α , cuyas componentes a lo largo de las tres direcciones axiales son las coordenadas de desplazamiento cartesianas.

De la misma manera es útil agrupar los coeficientes $B_{\ell i}$ de una S_ℓ dada en conjuntos de tres, donde cada conjunto $B_{\ell i}, B_{\ell j}, B_{\ell k}$ está asociado con un átomo α dado. Podemos considerar estas cantidades como las componentes de un vector $\vec{S}_{\ell, \alpha}$ asociado al átomo α y con la coordenada interna S_ℓ . Entonces podemos reescribir la ecuación de arriba como

$$S_\ell = \sum_{\alpha=1}^N \vec{S}_{\ell, \alpha} \cdot \vec{p}_\alpha \quad (3)$$

donde el punto representa el producto escalar de los dos vectores.

Esta forma tiene la ventaja de que evita la necesidad de especificar ejes para las coordenadas de desplazamiento. Además, fácilmente podemos deducir reglas simples para determinar los vectores $\vec{S}_{\ell, \alpha}$.

El significado físico del vector $\vec{S}_{\ell, \alpha}$ es el siguiente: supongamos que todos los átomos excepto el α -ésimo están en su posición de equilibrio, la dirección de $\vec{S}_{\ell, \alpha}$ es la dirección en la que un desplazamiento del átomo α produce un incremento máximo en la coordenada S_ℓ (como se puede ver del hecho de que el gradiente nos dá la dirección de máximo cambio y de la relación $S_\ell = \sum_{i=1}^{3N} B_{\ell, i} \xi_i$). La magnitud $|\vec{S}_{\ell, \alpha}|$ de $\vec{S}_{\ell, \alpha}$ es igual al incremento en S_ℓ producido por un desplazamiento unitario del átomo α en esta dirección óptima (esto

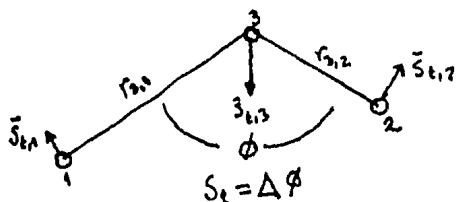
sigue de la relación (3) de la página anterior).

Veremos ahora con algún detalle los tipos de coordenadas más simples, en cuyos términos se suele expresar el potencial.

Encogimiento de una liga atómica. Denotemos S_t el incremento en la distancia entre los átomos 1 y 2. Es claro que la dirección óptima para separar estos átomos es a lo largo de la línea que los une. Aquí los vectores $\vec{s}_{t,1}$ y $\vec{s}_{t,2}$ son vectores unitarios. Para la coordenada S_t todos los otros vectores $\vec{s}_{t,\mu}$ son cero, ya que desplazamientos de otros átomos no afectan a S_t . $S_{t,1} = e_{x,1} = -e_{x,2}$ (4)

Incrementos en el ángulo que forman dos ligas atómicas.

Otro ejemplo es el incremento en el ángulo entre dos ligas de valencia que comparten el átomo 3. Sea S_t esta coordenada interna. Entonces, el vector $\vec{s}_{t,\mu}$ para uno de los átomos en los extremos, digamos $\vec{s}_{t,1}$, será perpendicular al lado 3,1 del ángulo y apuntará hacia afuera, ya que ésa es la dirección en la que un desplazamiento del átomo 1 producirá el incremento máximo del ángulo. Además, la longitud de $\vec{s}_{t,1}$ es $1/r_{3,1}$, donde $r_{3,1}$ es la longitud del lado 3,1, ya que un desplazamiento de longitud 1 a lo largo de $s_{t,1}$ incrementará S_t en la cantidad $1/r_{3,1}$. Similarmente, $\vec{s}_{t,2}$ es un vector de longitud $1/r_{3,2}$, en el plano de 1, 2 y 3, perpendicular a 3,2 como se muestra en la siguiente figura:



Para encontrar el vector $\bar{s}_{t,3}$ para el átomo ápice usaremos el hecho de que un desplazamiento de la molécula completa no altera los ángulos. Supongamos que damos un desplazamiento al átomo ápice, entonces, desplazando la molécula completa rígidamente mediante un movimiento opuesto pero del mismo tamaño, el átomo ápice regresará a su posición original y los átomos extremos se desplazarán cantidades iguales pero opuestas al desplazamiento original del átomo ápice. Como el efecto de los desplazamientos de los átomos extremos ya ha sido calculado, este procedimiento nos permite determinar el efecto del desplazamiento del átomo ápice. Resulta que el vector $\bar{s}_{t,3}$ es la suma de los vectores $\bar{s}_{t,\alpha}$ ($\alpha = 1,2$) para los átomos en los extremos pero con el signo cambiado, es decir, $\bar{s}_{t,3} = -\bar{s}_{t,1} - \bar{s}_{t,2}$. Es claro que los vectores \bar{s} para todos los otros átomos resultan nulos.

Los vectores $\bar{s}_{t,\alpha}$ pueden describirse en términos de vectores unitarios entre las ligas. Sean $\hat{e}_{3,1}$ y $\hat{e}_{3,2}$ vectores unitarios desde el átomo ápice y a lo largo de las líneas 3,1 y 3,2, respectivamente. Es fácil ver que

$$(5) \quad \bar{s}_{t,1} = \frac{\cos \phi \hat{e}_{3,1} - \hat{e}_{3,2}}{|\bar{r}_{3,1}| \sin \phi}$$

$$(6) \quad \bar{s}_{t,2} = \frac{\cos \phi \hat{e}_{3,2} - \hat{e}_{3,1}}{|\bar{r}_{3,2}| \sin \phi}$$

$$(7) \quad \bar{s}_{t,3} = \frac{[|\bar{r}_{3,1}| - |\bar{r}_{3,2}| \cos \phi] \hat{e}_{3,1} + [|\bar{r}_{3,2}| + |\bar{r}_{3,1}| \cos \phi] \hat{e}_{3,2}}{|\bar{r}_{3,1}| |\bar{r}_{3,2}| \sin \phi}$$

En muchos casos es más conveniente usar $r_{3,1} \Delta \phi$, ó $r_{3,2} \Delta \phi$, ó $(r_{3,1} r_{3,2})^{1/2} \Delta \phi$ en lugar de $\Delta \phi$ como coordenada interna, ya que

así las constantes de fuerza correspondientes al giro estarán expresadas en las mismas unidades que las constantes asociadas a compresiones de las ligas interatómicas.

Ilustraremos un método alternativo para deducir los vectores $\bar{s}_{t,\alpha}$ en el caso de las coordenadas de giro como sigue: calculamos el coseno del ángulo ϕ multiplicando escalarmente los vectores unitarios que apuntan hacia fuera a partir del átomo central y en las direcciones de las ligas atómicas:

$$\cos \phi = \hat{e}_{3,1} \cdot \hat{e}_{3,2} \quad (8)$$

Diferenciando (8) podemos obtener la expresión para una pequeña variación del ángulo ϕ .

$$\Delta \cos \phi = -\sin \phi \Delta \phi = \hat{e}_{3,1} \cdot \Delta \hat{e}_{3,2} + \hat{e}_{3,2} \cdot \Delta \hat{e}_{3,1} \quad (9)$$

Las variaciones pequeñas de los vectores unitarios que aparecen en el lado derecho de (9) los podemos expresar en términos de vectores de desplazamiento arbitrarios $\bar{p}_1, \bar{p}_2, \bar{p}_3$ y es claro que ya podemos obtener las expresiones para los vectores \bar{s}_t en

$$\bar{s}_t = \Delta \phi = \sum_{\alpha=1}^N \bar{s}_{t,\alpha} \cdot \bar{p}_\alpha$$

mediante la sustitución de expresiones apropiadas para $\hat{e}_{3,1}$ y $\hat{e}_{3,2}$ en la expresión (9).

Derivando el vector unitario

$$\hat{e}_{3,\alpha} = \bar{r}_{3,\alpha} / |\bar{r}_{3,\alpha}| \quad \alpha = 1, 2 \quad (10)$$

en donde $\bar{r}_{3,\alpha}$ es el vector del átomo 3 al α y $|\bar{r}_{3,\alpha}|$ es la distancia entre los átomos 3 y α , obtenemos

$$\Delta \hat{e}_{3,\alpha} = \frac{\bar{r}_{3,\alpha} \Delta \bar{r}_{3,\alpha} - \bar{r}_{3,\alpha} \Delta |\bar{r}_{3,\alpha}|}{|\bar{r}_{3,\alpha}|^2} \quad (11)$$

en donde $\bar{r}_{3,\alpha}$ y $|r_{3,\alpha}|$ pueden asumir sus valores en el equilibrio. Usando una (') para distinguir el vector $\bar{r}_{3,\alpha}$ en una posición desplazada, podemos escribir (ver figura al principio de la pag. sig.)

$$\bar{r}_{3,\alpha}' = \bar{r}_{3,\alpha} + \bar{\rho}_\alpha - \bar{\rho}_3 \quad (12)$$

De (12) se sigue inmediatamente que

$$\Delta \bar{r}_{3,\alpha} = \bar{\rho}_\alpha - \bar{\rho}_3 \quad (13)$$

Para obtener $\Delta \bar{r}_{3,\alpha}$ calculamos el producto escalar de cada lado de (12) consigo mismo, despreciando los términos de segundo orden en las $\bar{\rho}$.

$$(\bar{r}_{3,\alpha}')^2 = (\bar{r}_{3,\alpha})^2 + 2\bar{r}_{3,\alpha} \cdot (\bar{\rho}_\alpha - \bar{\rho}_3) \quad (14)$$

esta ecuación muestra que la variación pequeña en el cuadrado de la longitud de la liga es $2\bar{r}_{3,\alpha}' \cdot (\bar{\rho}_\alpha - \bar{\rho}_3)$, ó,

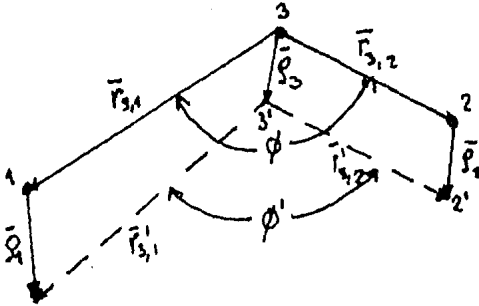
$$\Delta |r_{3,\alpha}| = \frac{\Delta (r_{3,\alpha}')^2}{2|r_{3,\alpha}|} = \hat{e}_{3,\alpha} \cdot (\bar{\rho}_\alpha - \bar{\rho}_3) \quad (15)$$

La sustitución de (15) y (13) en (11) nos da los cambios pequeños en $\hat{e}_{3,1}$ y $\hat{e}_{3,2}$ en función de los valores de equilibrio de las $\hat{e}_{3,\alpha}$'s y de los desplazamientos $\bar{\rho}_1, \bar{\rho}_2, \bar{\rho}_3$ de los átomos, mientras que la sustitución de (11) y (9) y la agrupación de los vectores que actúan como factores que multiplican escalarmente las $\bar{\rho}$'s nos dá el resultado:

$$S_t = \Delta \phi = \left(\frac{\cos \phi e_{2,1} - e_{2,2}}{|r_{2,1}| \sin \phi} \right) \cdot \bar{\rho}_1 + \left(\frac{\cos \phi e_{2,2} - e_{2,1}}{|r_{2,2}| \sin \phi} \right) \cdot \bar{\rho}_2 + \quad (16)$$

$$+ \left[\frac{(|r_{3,1}| - |r_{3,2}| \cos \phi) \hat{e}_{3,1} + (|r_{3,2}| - |r_{3,1}| \cos \phi) \hat{e}_{3,2}}{|r_{3,1}| |r_{3,2}| \sin \phi} \right] \cdot \bar{\rho}_3$$

Podemos inmediatamente identificar los vectores $\bar{s}_{t,\alpha}$ en la expresión (16), resultando ser idénticos que los encontrados previamente.



Ángulo entre una liga y un plano definido por dos ligas.

Otro tipo de coordenada útil es el ángulo formado por una liga 4,1 y el plano de los átomos 2, 3 y 4, todos coplanares cuando están en la posición de equilibrio. A partir de las reglas generales podemos ver que los vectores \bar{s} para todos los átomos serán perpendiculares al plano de equilibrio. Se ve que la longitud de $\bar{s}_{t,1}$ es $1/r_{4,1}$. El efecto de los desplazamientos de los átomos 2, 3 y 4 puede calcularse aplicando rotaciones y traslaciones rígidas a la molécula completa, regresando los átomos 2, 3 y 4 a sus posiciones originales,^(*) trayendo como consecuencia un desplazamiento del átomo 1, cuyo efecto ya es conocido. El resultado de este procedimiento resulta ser

$$|\bar{s}_{t,1}| = \frac{1}{r_{4,1}} \quad \text{"átomo extremo"} \quad (17)$$

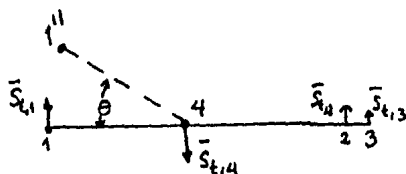
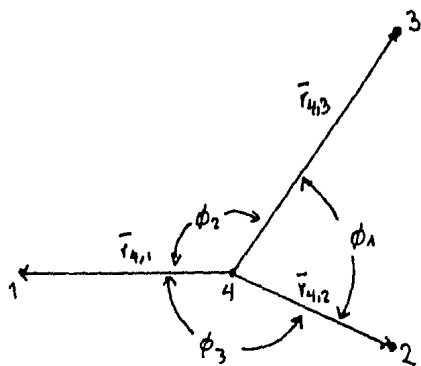
$$|\bar{s}_{t,2}| = \frac{\text{sen } \phi_2}{r_{4,2} \text{sen } \phi_1} \quad \text{"átomo ancla"} \quad (18)$$

$$|\bar{s}_{t,3}| = \frac{\text{sen } \phi_3}{r_{4,3} \text{sen } \phi_1} \quad \text{"átomo ancla"} \quad (19)$$

$$|\bar{s}_{t,4}| = -\frac{1}{r_{4,1}} - \frac{\text{sen } \phi_2}{r_{4,2} \text{sen } \phi_1} - \frac{\text{sen } \phi_3}{r_{4,3} \text{sen } \phi_1} \quad \text{"átomo ápice"} \quad (20)$$

En el caso de que los cuatro átomos no fueran coplanares, podríamos obtener un formulario que generalizara al anterior,

(*) Notemos que al hacer el giro del ángulo θ , las distancias entre los puntos 2, 3 y 4 se conservan, ver la figura al principio de la página 13.



$$S_t = \Delta \theta$$

$1''$ es el punto que ocuparía el átomo 1 si devolvemos los átomos 2, 3 y 4 a su posición original, mediante rotaciones y traslaciones rígidas de la molécula deformada.

pudiendo hacer los cálculos de manera análoga al segundo método aplicado en el caso en que la coordenada interna era el incremento en el ángulo entre dos ligas atómicas.

La definición básica del ángulo involucrado se puede dar así:

$$\text{sen } \theta = \frac{\hat{e}_{4,2} \times \hat{e}_{4,3} \cdot \hat{e}_{4,1}}{\text{sen } \phi_1}$$

Hacemos que la coordenada interna S_t sea $\Delta \theta$, y diferenciando y usando las fórmulas (11) y (16) anteriores, para Δe_{ij} y $\Delta \phi_i$, obtendríamos las siguientes fórmulas:

$$\bar{s}_{t,1} = \frac{1}{|r_{4,1}|} \left(\frac{\hat{e}_{4,2} \times \hat{e}_{4,3}}{\cos \theta \text{ sen } \phi_1} - \tan \theta \hat{e}_{4,1} \right) \quad (21)$$

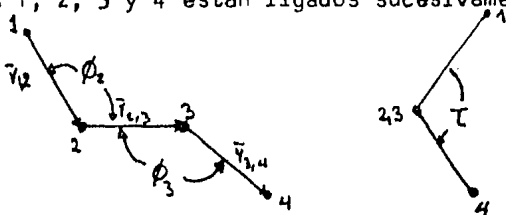
$$\bar{s}_{t,2} = \frac{1}{|r_{4,2}|} \left[\frac{\hat{e}_{4,3} \times \hat{e}_{4,1}}{\cos \theta \text{ sen } \phi_1} - \frac{\tan \theta}{\text{sen}^2 \phi_1} (\hat{e}_{4,2} - \cos \phi_1 \hat{e}_{4,3}) \right] \quad (22)$$

$$\bar{s}_{t,3} = \frac{1}{|r_{4,3}|} \left[\frac{\hat{e}_{4,1} \times \hat{e}_{4,2}}{\cos \theta \text{ sen } \phi_1} - \frac{\tan \theta}{\text{sen}^2 \phi_1} (\hat{e}_{4,3} - \cos \phi_1 \hat{e}_{4,2}) \right] \quad (23)$$

$$\bar{s}_{t,4} = -\bar{s}_{t,1} - \bar{s}_{t,2} - \bar{s}_{t,3} \quad (24)$$

Torsión.

Otro tipo de coordenada interna útil es el cambio en el ángulo dihédrico, τ , entre los planos determinados por los átomos 1, 2, 3 y 2, 3 y 4 respectivamente y cuando los átomos 1, 2, 3 y 4 están ligados sucesivamente.



Podemos especificar el ángulo dihédrico de la manera siguiente: restringimos el ángulo τ al intervalo $(-\pi, \pi]$, el ángulo será positivo si cuando vemos los átomos a lo largo de la liga 2,3, con 2 más cerca del observador que 3, trazamos el ángulo entre la proyección de 1,2 y la proyección de 3,4, en el sentido del reloj. La definición analítica es la siguiente:

$$\cos \tau = \frac{(\hat{e}_{1,2} \times \hat{e}_{2,3}) \cdot (\hat{e}_{2,3} \times \hat{e}_{3,4})}{\sin \phi_2 \sin \phi_3}$$

ya que los vectores $\frac{\hat{e}_{1,2} \times \hat{e}_{2,3}}{\sin \phi_2}$, $\frac{\hat{e}_{2,3} \times \hat{e}_{3,4}}{\sin \phi_3}$ son vectores unitarios respectivamente perpendiculares a los planos 1, 2, 3 y 2, 3, 4. Con los métodos anteriores encontraríamos que los vectores s para la coordenada interna $S_t = \Delta \tau$ son:

$$\bar{s}_{t,1} = - \frac{\hat{e}_{1,2} \times \hat{e}_{2,3}}{|r_{1,2}| \sin^2 \phi_2} \quad (25)$$

$$\bar{S}_{t,2} = \frac{|r_{2,3}| - |r_{1,2}| \cos \phi_2 \hat{e}_{1,2} \times \hat{e}_{1,3}}{r_{1,3} r_{1,2} \sin \phi_2} + \frac{\cos \phi_3 \hat{e}_{1,3} \times \hat{e}_{1,1}}{\sin \phi_3 |r_{1,2}| \sin \phi_2} \quad (26)$$

$$\bar{S}_{t,3} = [(14)(23)] \bar{S}_{t,2} \quad (27)$$

$$\bar{S}_{t,4} = [(14)(23)] \bar{S}_{t,1} \quad (28)$$

donde las permutaciones indicadas en (27) y en (28) significan que los dos últimos vectores pueden obtenerse efectuando las permutaciones indicadas a los índices en las dos primeras expresiones.

La matriz G y sus propiedades.

Definimos la matriz G por $G_{t,t'} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{m_i} B_{t,i} B_{t',i}$ donde m_i es la masa del átomo i y donde los coeficientes $B_{t,i}$ son los coeficientes de la matriz B que da el cambio de coordenadas cartesianas a coordenadas internas S_t .

Conviene más usar los N vectores $\bar{S}_{t,\alpha}$ uno por cada átomo, que los 3N coeficientes $B_{t,i}$ (para cada S_t). En términos de estos vectores, podemos escribir las componentes de G como:

$$G_{t,t'} = \sum_{\alpha=1}^N M_{\alpha} \bar{S}_{t,\alpha} \cdot \bar{S}_{t',\alpha} \quad (29)$$

donde el punto significa el producto escalar de los vectores dados y M_{α} es el recíproco de la masa del átomo α .

Observemos que no necesitamos ningunos ejes para calcular los coeficientes de G si tenemos a la mano los vectores \vec{s} . Además, como arriba se dan los vectores \vec{s} en términos de vectores a lo largo de ligas atómicas y de otros vectores unitarios, podemos reducir los productos escalares antedichos a una suma de productos escalares de vectores unitarios, dentro de la molécula (vectores sobre las líneas que unen átomos en especial). Así que en la práctica uno puede hacer una tabla de estos productos.

También existen tablas de los coeficientes $G_{t,t'}$ que aparecen con mayor frecuencia. Por ejemplo, si S_t representa la extensión de una liga entre los átomos 1 y 2, la ecuación (4) de la página 8 y (29) nos dicen que $G_{t,t} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$. Análogamente, si S_t es la extensión de la liga entre los átomos 1 y 3, y esta liga es uno de los lados del ángulo cuyo incremento es la coordenada interna $S_{t'}$, vemos de las ecuaciones (4), (5) y (7) de las págs. 8 y 9 y de (29) en la página anterior que $G_{t,t'} = -(\frac{1}{m_3} \sin \phi) / r_{3,2}$. Siempre que ocurran combinaciones de coordenadas como las anteriores, podemos usar las tablas.

Veremos enseguida que la matriz G es inversa de la matriz que nos da la energía cinética en coordenadas simétricas.

Relación entre la matriz G y la Energía cinética.

Hemos definido la matriz G por $G_{tt'} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{m_i} B_{ti} B_{t'i}$. Queremos ver que la energía cinética está dada por la expresi-

sión

$$2T = \mathbf{p}^\dagger \mathbf{G} \mathbf{p}$$

donde \mathbf{p} es la matriz columna de los momentos p_t conjugados a las coordenadas S_t .

En términos de coordenadas cartesianas "pesadas" por las masas, la energía cinética está dada por

$$2T = \dot{\mathbf{q}}^\dagger \dot{\mathbf{q}}$$

Como p_j es el momento conjugado a q_j tenemos que

$$p_j = \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_j} = \dot{q}_j$$

así que T en términos de los momentos es

$$2T = \mathbf{p}^\dagger \mathbf{p} \quad (*)$$

Denotemos \mathbf{S} la matriz columna de las coordenadas internas (\mathbf{S} puede incluir coordenadas redundantes) y supongamos que la matriz que da el cambio de coordenadas, de las cartesianas pesadas a las internas, es la matriz \mathbf{D} , es decir,

$$\mathbf{S} = \mathbf{D} \mathbf{q}$$

Consideremos ahora T como función de las velocidades expresadas en coordenadas internas; tenemos de la regla de la cadena en varias variables que

$$p_j = \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_j} = \sum \frac{\partial T}{\partial \dot{S}_t} \frac{\partial \dot{S}_t}{\partial \dot{q}_j}$$

Pero $\frac{\partial T}{\partial \dot{S}_t} = p_t$ y $\frac{\partial \dot{S}_t}{\partial \dot{q}_j} = \frac{\partial S_t}{\partial q_j} = D_{t,j}$ y así resulta en forma matricial

$$\mathbf{p}^\dagger = \mathbf{p}^\dagger \mathbf{D}$$

De lo anterior se sigue también que

$$\mathbf{p} = \mathbf{D}^\dagger \mathbf{p} \quad (*)$$

sustituyendo las dos últimas ecuaciones en (*) tenemos que

$$2T = P^{\dagger} (DD^{\dagger}) P$$

Ahora, $D_{t,j} = B_{t,j} m_j^{-1/2}$, ya que B nos dá el cambio entre las coordenadas cartesianas, ξ_i a las coordenadas internas, por lo tanto,

$$\begin{aligned} (DD^{\dagger})_{t,t'} &= \sum_j D_{t,j} D_{j,t'}^{\dagger} = \sum_j D_{t,j} D_{t',j} \\ &= \sum_j m_j^{-1} B_{t,j} B_{t',j} = G_{t,t'} \end{aligned}$$

o bien, $DD^{\dagger} = G$ lo que prueba lo que queríamos.

Si la matriz G es no singular, es decir, si la matriz G es invertible, el uso de la ecuación (*) nos da

$$\dot{S} = GP$$

que puede resolverse multiplicando por la izquierda por la matriz inversa de G:

$$P = G^{-1} \dot{S}$$

Sustituyendo lo anterior en (*) tenemos la energía cinética en términos de las velocidades:

$$2T = \dot{S}^{\dagger} G^{-1} \dot{S}.$$

La ecuación secular en coordenadas simétricas.

La ecuación de arriba nos muestra que la energía cinética en términos de coordenadas internas se puede escribir

$$2T = \sum_{t,t'} (G^{-1})_{t,t'} \dot{S}_t \dot{S}_{t'}$$

donde (G^{-1}) denota la matriz inversa de G.

Si expresamos la energía potencial en las mismas coordenadas, tenemos

$$2V = \sum_{t,t'} F_{t,t'} S_t S_{t'}$$

donde las $F_{t,t'}$ son constantes de fuerza. Así, el problema vibracional conduce a la ecuación secular

$$0 = \begin{vmatrix} F_{1,1} - (G^{-1})_{1,1} \lambda & F_{1,2} - (G^{-1})_{1,2} \lambda & \dots & F_{1,n} - (G^{-1})_{1,n} \lambda \\ F_{2,1} - (G^{-1})_{2,1} \lambda & F_{2,2} - (G^{-1})_{2,2} \lambda & \dots & F_{2,n} - (G^{-1})_{2,n} \lambda \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ F_{n,1} - (G^{-1})_{n,1} \lambda & F_{n,2} - (G^{-1})_{n,2} \lambda & \dots & F_{n,n} - (G^{-1})_{n,n} \lambda \end{vmatrix}$$

donde $\lambda = 4\pi^2 \nu^2$ como de costumbre, y n es el número de coordenadas internas. Esta ecuación se sigue de manera análoga a la ecuación dada en la página 3⁽¹⁾. También la podemos escribir en forma matricial como

$$|F - G^{-1} \lambda| = 0$$

Esta forma de la ecuación secular tiene la ventaja de que las constantes $F_{t,t'}$ tienen significado físico inmediato (en términos de distancias o ángulos interatómicos).

Otra forma de la ecuación secular se obtiene al multiplicar la ecuación de arriba por el determinante de G , usando el hecho de que el determinante de un producto de matrices es igual al producto de los determinantes de las matrices dadas, para obtener:

$$|GF - \lambda \text{Id}| = 0$$

en donde han quedado eliminadas las λ 's que estaban fuera de la diagonal:

$$0 = \begin{vmatrix} \sum G_{1,t} F_{t,1} - \lambda & \sum G_{1,t} F_{t,2} & \dots & \sum G_{1,t} F_{t,n} \\ \sum G_{2,t} F_{t,1} & \sum G_{2,t} F_{t,2} - \lambda & \dots & \sum G_{2,t} F_{t,n} \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \sum G_{n,t} F_{t,1} & \sum G_{n,t} F_{t,2} & \dots & \sum G_{n,t} F_{t,n} - \lambda \end{vmatrix}$$

Como las matrices F y G son simétricas, tomando la transpuesta de la ecuación anterior, también podemos escribir la ecuación secular como

$$|FG - \lambda Id| = 0$$

Es claro que otra forma equivalente de la ecuación secular es

$$|G - F^{-1}\lambda| = 0 .$$

Algunas definiciones algebraicas.

Como uno de nuestros propósitos es describir la manera en que la geometría de una molécula se usa para determinar sus vibraciones, es conveniente dar una definición precisa de lo que es una simetría. Además, como la herramienta principal para este objetivo es la Teoría de Representaciones de los Grupos Finitos, definiremos lo que es un Grupo y veremos que las simetrías (de un conjunto finito de puntos en el espacio) son los elementos de un grupo.

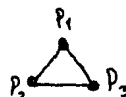
Definición 1: Sea X un subconjunto de \mathbb{R}^n . Una simetría de X es una función biyectiva $f: X \rightarrow X$ que goza de la siguiente propiedad:

$$d(f(x), f(y)) = d(x, y)$$

donde $d(x, y)$ denota la distancia de x a y .

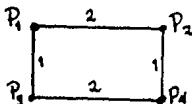
Ejemplos 2:

a) Consideremos el triángulo equilátero



Cualquier biyección $f: \{P_1, P_2, P_3\} \rightarrow \{P_1, P_2, P_3\}$ es una simetría de $\{P_1, P_2, P_3\}$.

b) Consideremos el rectángulo



la función $f: \{P_1, P_2, P_3, P_4\} \rightarrow \{P_1, P_2, P_3, P_4\}$ tal que

$$\begin{array}{l} P_1 \xrightarrow{f} P_4 \\ P_2 \xrightarrow{f} P_2 \\ P_3 \xrightarrow{f} P_3 \\ P_4 \xrightarrow{f} P_1 \end{array}$$

es una simetría de $\{P_1, P_2, P_3, P_4\}$.

Pero $g: \{P_1, P_2, P_3, P_4\} \rightarrow \{P_1, P_2, P_3, P_4\}$ tal que

$$\begin{aligned} P_1 &\xrightarrow{g} P_1 \\ P_2 &\xrightarrow{g} P_3 \\ P_3 &\xrightarrow{g} P_4 \\ P_4 &\xrightarrow{g} P_2 \end{aligned}$$

no es una simetría pues $d(g(P_1), g(P_3)) = d(P_1, P_4) = \sqrt{5}$
 $\neq d(P_1, P_3) = 1$.

Definición 3. Si X es un conjunto, una operación en X es una función $f: X \times X \longrightarrow X$
 $(x_1, x_2) \longmapsto f(x_1, x_2)$.

Decimos que la operación f es asociativa si para todas x_1, x_2, x_3 pertenecientes a X tenemos que

$$f(x_1, f(x_2, x_3)) = f(f(x_1, x_2), x_3).$$

Decimos que la operación f tiene un neutro $e, e \in X$, si $\forall x \in X$, se tiene que $f(e, x) = x = f(x, e)$.

Ejemplos 4.

$+: \mathbb{N} \times \mathbb{N} \longrightarrow \mathbb{N}$ es una operación asociativa en \mathbb{N} .
 $(n, m) \longmapsto n + m$

$\cdot: \mathbb{R} \times \mathbb{R} \longrightarrow \mathbb{R}$ es una operación asociativa en \mathbb{R}
 $(r_1, r_2) \longmapsto r_1 r_2$

con neutro el 1.

$$X: \mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3 \longrightarrow \mathbb{R}^3$$

$$((a_1, a_2, a_3), (b_1, b_2, b_3)) \longmapsto (a_2 b_3 - b_2 a_3, a_3 b_1 - a_1 b_3, a_1 b_2 - a_2 b_1)$$

es una operación en \mathbb{R}^3 , que no es asociativa.

Definición 5. Sea (G, \cdot) una pareja que consta de un conjunto no vacío G y de una operación \cdot en G . Decimos que (G, \cdot)

es un grupo si se tienen las tres propiedades siguientes:

- 1) $\circ: G \times G \longrightarrow G$ es asociativa. Es decir si $g_1 \circ (g_2 \circ g_3) = (g_1 \circ g_2) \circ g_3 \quad \forall g_1, g_2, g_3 \in G.$
- 2) $\exists e \in G$ tal que $e \circ g = g \circ e = g \quad \forall g \in G.$ Es decir e es un neutro para la operación .
- 3) $\forall g \in G \exists g^{-1} \in G$ tal que $gg^{-1} = e = g^{-1}g.$

Si además se tiene que:

- 4) $g_1 \circ g_2 = g_2 \circ g_1 \quad \forall g_1, g_2 \in G$ decimos que el grupo es conmutativo o abeliano.

Ejemplos 6.

- a) $(\mathbb{Z}, +)$ el grupo aditivo de los enteros.
- b) $(\mathbb{Q}, +)$ el grupo aditivo de los racionales.
- c) (\mathbb{Q}^*, \cdot) el grupo multiplicativo de los racionales distintos de 0 .
- d) (\mathbb{R}^*, \cdot) el grupo multiplicativo de los números reales distintos de 0.

e) Sea X un conjunto y consideremos

$$S_X = \{f: X \rightarrow X \mid f \text{ es función biyectiva}\} \quad y$$

$$\circ: S_X \times S_X \longrightarrow S_X$$

$$(f, g) \longmapsto f \circ g \quad (\text{la composición de funciones})$$

entonces (S_X, \circ) es un grupo: $S_X \neq \emptyset$ pues la función identidad en X pertenece a S_X ; es un hecho conocido que la composición de funciones es asociativa; el neutro es la función identidad; y toda función biyectiva tiene una función inversa que satisface \exists) en la definición de grupo. En particular si $X = \{1, 2, 3\}$ es fácil ver que S_X es un grupo no conmutativo.

Definiremos ahora el concepto de subgrupo.

Definición 7. Sea (G, \circ) un grupo, si H es un subconjunto de G que goza de las siguientes propiedades:

- 1) H contiene al neutro de \circ ,
- 2) $h_1 \in H, h_2 \in H \Rightarrow h_1 \circ h_2 \in H$ (es decir que H es cerrado bajo la operación \circ),
- 3) $h \in H \Rightarrow h^{-1} \in H$,

decimos que H es un subgrupo de G .

Nota 8: es fácil ver que en el caso de que G sea un conjunto finito, para mostrar que $H, (H \subseteq G)$ es un subgrupo de G , basta con que $H \neq \emptyset$ y que H sea cerrado bajo la operación del grupo.

Ejemplos 9.

- a) $(\mathbb{Z}, +)$ es un subgrupo de $(\mathbb{Q}, +)$.
- b) (\mathbb{Q}^*, \cdot) es un subgrupo de (\mathbb{R}^*, \cdot) .
- c) Si denotamos $GL_n(\mathbb{R})$ el conjunto de las matrices cuadradas con n renglones de determinante $\neq 0$ (e.d. invertibles con coeficientes en \mathbb{R} , es conocido que $GL_n(\mathbb{R})$ con la multiplicación de matrices forman un grupo. Ahora, el conjunto de las matrices cuadradas de $n \times n$, de determinante $\neq 0$ y triangulares superiores, es un subgrupo de $GL_n(\mathbb{R})$: la matriz identidad es triangular superior de determinante $1 \neq 0$, el producto de dos matrices triangulares superiores es una matriz triangular superior cuyo determinante es el producto de los determinantes de las matrices factores, y una matriz triangular superior con determinante $\neq 0$ es invertible, con inversa que es también triangular superior (con $\det \neq 0$).

Definición 10. Sean (G, \circ) y $(H, *)$ dos grupos, un homomorfismo (de grupos) del grupo G al grupo H es una función $f: G \rightarrow H$ tal que $\forall g_1, g_2 \in G, f(g_1 \circ g_2) = f(g_1) * f(g_2)$ (es decir un homomorfismo es una función que "respet" las operaciones).

Ejemplos 11.

- a) $\begin{matrix} \mathbb{Z} & \longrightarrow & \mathbb{Z} \\ n & \longmapsto & 3n \end{matrix}$ es un homomorfismo del grupo aditivo de

c) Si V y W son espacios vectoriales sobre el campo de los números reales, recordemos que V y W con la operación de suma de vectores son ambos grupos abelianos y que una función lineal $f: V \rightarrow W$ es un homomorfismo de los grupos aditivos que además respeta la multiplicación por escalares, e.d. $f(c \cdot v) = c \cdot f(v)$ $\forall c \in \mathbb{R}, \forall v \in V$.

Definición 12. Una representación lineal del grupo G es un homomorfismo de grupos $\Gamma: G \rightarrow \text{Aut}(V)$. Donde V es un espacio vectorial sobre un campo K (p. ej. \mathbb{R} ó \mathbb{C} , el campo de los números complejos) y $\text{Aut}(V)$ es el grupo cuyos elementos son las funciones lineales $f: V \rightarrow V$ biyectivas (= funciones lineales de V en V invertible = isomorfismos lineales de V en V = automorfismos de V).

Ejemplos 13.

a) Consideremos $\Gamma: \mathbb{C}^* \rightarrow \text{GL}_2(\mathbb{R})$ (que como sabemos es isomorfo a $\text{Aut}(\mathbb{R}^2)$)

$$a + bi \mapsto \begin{bmatrix} a & b \\ -b & a \end{bmatrix}$$

es una representación (matricial) del grupo multiplicativo de los números complejos distintos de 0 por matrices de 2×2 con coeficientes reales, e invertibles.

b) Veremos más adelante que las vibraciones normales de frecuencia dada para una molécula forman una base vectorial para (el espacio vectorial de) una representación lineal del grupo de simetrías de la molécula.

c) Recíprocamente, para calcular los modos normales de vibración de una molécula, tendremos que calcular las representaciones irreducibles (que se definirán más adelante) y haremos esto para moléculas con grupo de simetrías dado.

La definición de simetría que hemos dado anteriormente es insuficiente para que la podamos aplicar a moléculas formadas de átomos pertenecientes a distintos elementos químicos,

podemos extender la definición de simetría a fin de adecuarla al caso de moléculas con diversos elementos químicos. Simplemente pedimos que una simetría molecular además de ser una biyección del conjunto de sus átomos que preserve las distancias interatómicas, lleve cada átomo en un átomo del mismo elemento químico.

Nota 14. Como las moléculas constan de un número finito de átomos X , es claro que S_X el grupo de las biyecciones (= permutaciones) del conjunto X , es también finito. Por la

Nota 8 de la pág. 24 es claro que el conjunto de las simetrías moleculares siendo cerrado bajo la composición de funciones, es un subgrupo de (S_X, \circ) y así las simetrías moleculares junto con la operación de composición de funciones son un Grupo.

Ejemplos 15.

Consideremos un triángulo equilátero con vértices $P_1, P_2,$

P_3 :



a) Si P_1, P_2, P_3 pertenecen al mismo elemento químico (más precisamente si son indistinguibles) entonces toda permutación de P_1, P_2, P_3 es una simetría, así pues, hay en este caso 6 simetrías:

$$\begin{pmatrix} P_1 & P_2 & P_3 \\ P_1 & P_2 & P_3 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} P_1 & P_2 & P_3 \\ P_2 & P_1 & P_3 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} P_1 & P_2 & P_3 \\ P_1 & P_3 & P_2 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} P_1 & P_2 & P_3 \\ P_3 & P_2 & P_1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} P_1 & P_2 & P_3 \\ P_2 & P_3 & P_1 \end{pmatrix}$$

y $\begin{pmatrix} P_1 & P_2 & P_3 \\ P_3 & P_1 & P_2 \end{pmatrix}$. En la notación anterior una P_i en una hilera superior tiene como imagen bajo la permutación dada, el elemento P_j abajo de él.

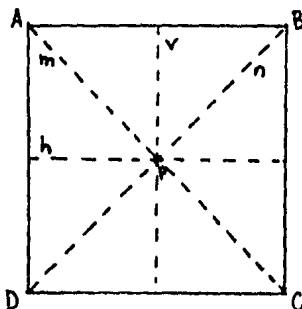
b) Si P_1 pertenece a un elemento químico y P_2, P_3 pertenecen ambos a un 2o. elemento químico, entonces sólo hay dos simetrías:

$$\begin{pmatrix} P_1 & P_2 & P_3 \\ P_1 & P_2 & P_3 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} P_1 & P_2 & P_3 \\ P_1 & P_3 & P_2 \end{pmatrix}.$$

c) Si los tres átomos pertenecen a tres elementos químicos, entonces sólo hay una simetría: la función identidad.

Como ejemplo de grupo de simetrías daremos el grupo de simetrías del cuadrado.

Consideremos el cuadrado ABCD con centro p de la siguiente figura:



Hay 8 simetrías: la permutación identidad Id , la rotación de 90° en el sentido de las manecillas del reloj: R , las rotaciones en el sentido de las manecillas del reloj de 180° y 270° R^2 y R^3 , respectivamente y las cuatro reflexiones H , V , M y N sobre los ejes horizontal, vertical, m y n , respectivamente y como se indican en la figura. En notación cíclica, estas simetrías son: $R = (ABCD)$, es decir $A \xrightarrow{R} B$, $B \xrightarrow{R} C$, $C \xrightarrow{R} D$ y $D \xrightarrow{R} A$; $R^2 = (AC)(BD)$, es decir $A \rightarrow C$, $C \rightarrow A$, $B \rightarrow D$ y $D \rightarrow B$; $R^3 = (ADCB)$; $H = (AD)(BC)$; $V = (AB)(DC)$; $M = (DB)$; $N = (AC)$; $Id = (A)$. Este grupo de simetrías se denota también con D_4 .

Para identificar el grupo de simetrías de una molécula, tomaremos a la molécula en su posición de equilibrio, mientras que para estudiar las vibraciones nos interesará más la molécula deformada.

Describiremos una deformación en una molécula dando los vectores que representan los desplazamientos de los átomos de sus respectivas posiciones de equilibrio. Así el desplazamiento del átomo α quedará descrito por $(\Delta x_\alpha, \Delta y_\alpha, \Delta z_\alpha)$.

Así por ejemplo, los modos normales de vibración de una molécula, con frecuencia λ y con una misma fase (e.d. cada átomo alcanza su posición de desplazamiento máximo al mismo tiempo que los demás átomos y también pasa por su posición de equi

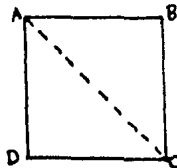
librio, simultáneamente con los demás) se pueden describir colocando, para cada modo normal de vibración, los respectivos vectores de desplazamiento máximo de cada uno de los átomos de la molécula, desde sus respectivas posiciones de equilibrio.

Ejemplo 16: los modos normales de vibración del agua:

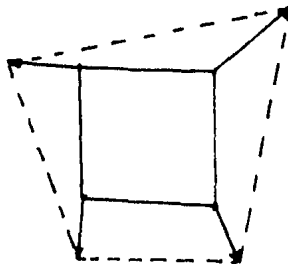


Si R es una simetría de la molécula (en su posición de equilibrio), podemos de una manera natural, hacer actuar R sobre cualquier posición deformada de la molécula, obteniendo una nueva posición, distinta en general de la anterior, pero equivalente, en el sentido de que se preservarán los ángulos y las distancias interatómicas (y por ende se preservarán otras propiedades de la molécula como la energía potencial).

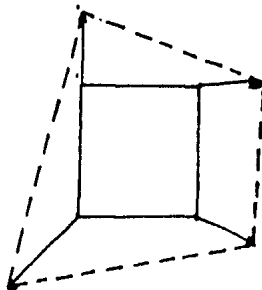
Ejemplo 17: En el cuadrado ABCD ("posición de equilibrio de una cierta molécula) consideremos la simetría (AC), es decir la reflexión sobre la línea



Consideremos ahora la siguiente deformación de la molécula



si reflejamos la configuración anterior sobre la línea obtenemos la configuración



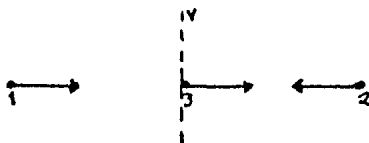
que ya no es la misma que la anterior, pero en donde se han conservado los ángulos y las distancias interatómicas.

Notación 18.

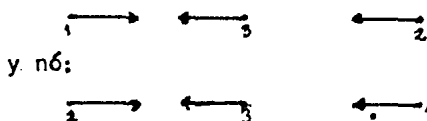
El resultado de una transformación de simetría en una molécula se puede representar de dos maneras equivalentes:

- i) Moviendo los átomos por el efecto de la simetría
- ii) Fijos los átomos, lo que se mueve por el efecto de la simetría, son los vectores de desplazamiento de éstos.

Adoptaremos la convención ii). Por ejemplo, en la siguiente figura



el resultado de reflejar sobre la línea V es:

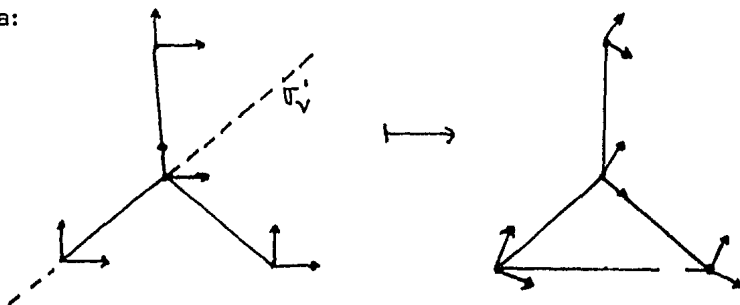


Observación 19. Sobre la base de que la energía potencial V de una molécula es una función que depende sólo de las distancias interatómicas, es claro que V se conserva después de efectuar en la molécula (deformada o nó) una simetría de la posición de equilibrio.

La siguiente observación es de muchísima importancia, pues de ella se desprende la interrelación entre los modos de vibración de una molécula (convenientemente descritos en el caso de modos normales mediante los vectores de desplazamiento máximo de los átomos) y el grupo de las simetrías de la molécula en su posición de equilibrio (representaremos cada elemento del grupo de simetrías por una matriz, vía los vectores de desplazamiento de los átomos).

Observación 20. El efecto de una operación de simetría en una molécula se puede representar por medio de la matriz que relaciona los nuevos valores de desplazamiento $\Delta x'_\alpha, \Delta y'_\alpha, \Delta z'_\alpha$ en términos de los valores de desplazamiento $\Delta x_\alpha, \Delta y_\alpha, \Delta z_\alpha$ (aquí $(\Delta x_\alpha, \Delta y_\alpha, \Delta z_\alpha)$ es el vector de desplazamiento del α -ésimo átomo).

Por ejemplo, consideremos la reflexión sobre la recta punteada:



Así:

$$\Delta x_1 \mapsto \Delta x'_1 = \frac{1}{2} \Delta x_1 + \frac{1}{2} \sqrt{3} \Delta y_1$$

$$\Delta y_1 \mapsto \Delta y'_1 = \frac{\sqrt{3}}{2} \Delta x_1 - \frac{1}{2} \Delta y_1$$

$$\Delta x_2 \mapsto \Delta x'_2 = \frac{1}{2} \Delta x_2 + \frac{\sqrt{3}}{2} \Delta y_2$$

$$\Delta y_2 \mapsto \Delta y'_2 = \frac{\sqrt{3}}{2} \Delta x_2 - \frac{1}{2} \Delta y_2$$

$$\Delta x_3 \mapsto \Delta x'_3 = \frac{1}{2} \Delta x_3 + \frac{\sqrt{3}}{2} \Delta y_3$$

$$\Delta y_3 \mapsto \Delta y'_3 = \frac{\sqrt{3}}{2} \Delta x_3 - \frac{1}{2} \Delta y_3$$

$$\Delta x_4 \mapsto \Delta x'_4 = \frac{1}{2} \Delta x_4 + \frac{\sqrt{3}}{2} \Delta y_4$$

$$\Delta y_4 \mapsto \Delta y'_4 = \frac{\sqrt{3}}{2} \Delta x_4 - \frac{1}{2} \Delta y_4$$

$$\Delta z_1 \mapsto \Delta z_1$$

$$\Delta z_2 \mapsto \Delta z_2$$

$$\Delta z_3 \mapsto \Delta z_3$$

$$\Delta z_4 \mapsto \Delta z_4$$

cuya matriz correspondiente es:

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

Así, a la simetría σ_V le hemos asociado la matriz de arriba. Análogamente, a cada simetría S de la molécula le asociamos una matriz M_S . Es fácil ver que esta correspondencia es un homomorfismo del grupo de las simetrías de la molécula en el grupo de las matrices de 12×12 con coeficientes en \mathbb{R} y con determinante $\neq 0$. Así pues, este homomorfismo de grupos es una representación matricial del grupo de simetrías de la molécula.

Observación 21. Como los modos normales de vibración de una frecuencia λ dada constituyen una base para el espacio vectorial de las vibraciones con frecuencia λ , usando la descripción vectorial de los modos normales de vibración vemos que el resultado de aplicar una operación de simetría a un modo normal de vibración es otro modo normal de vibración. Los modos normales son una base para el espacio dicho porque toda vibración de frecuencia λ se puede expresar como combinación lineal (e.d. superposición) de modos normales con la misma frecuencia, y además los modos normales son linealmente independientes. Hecho que dicho sea de paso, permite reducir las ecuaciones para el movimiento molecular, a un sistema de ecuaciones diferenciales independientes.

Es claro que dada una representación $\Gamma: G \longrightarrow V$ del grupo de simetrías, las matrices asociadas a los elementos de simetría dependen de la base vectorial que se haya tomado. Al cambiar de base, cambiamos también las matrices. Mucha de la utilidad de la teoría de representaciones depende del hecho de que podemos reducir el problema original del movimiento complicado, al de varios problemas simples, llevando las matrices correspondientes a una representación dada, a formas sencillas mediante un cambio apropiado de coordenadas. Así que incluimos la siguiente afirmación:

Proposición 22.

Sea V un espacio vectorial de dimensión n sobre el campo K . Sean $B = \{v_1, \dots, v_n\}$ y $B' = \{w_1, \dots, w_n\}$ dos bases de V y supongamos que $T: V \longrightarrow V$ es una transformación lineal. Si denotamos por M_B la matriz de T respecto de la base B y por $M_{B'}$ la matriz de T respecto de B' entonces:

$$M_B = P^{-1} M_{B'} P \quad \text{p.a. matriz } P \text{ de } n \times n$$

invertible.

(Aquí la matriz M_B está dada por la propiedad $T(v^t) = M_B v_B$, donde t significa "transpuesta" y el lado derecho representa la multiplicación de la matriz M_B por la matriz "columna" de las coordenadas del vector v respecto de la base B).

Demostración: Sea P la matriz que tiene la siguiente propiedad:

$$v_B = P v_{B'}$$

es decir, P es la matriz que cambia las coordenadas y que se puede obtener resolviendo $w_{iB} = P w_{iB'}$, para cada $i \in \{1, \dots, n\}$, de hecho, la i -ésima columna de P son las coordenadas del vector w_i respecto de la base B .

$$\text{Entonces: } (Mv)_B = P(Mv)_{B'}$$

$$= M_B v_B$$

$$= M_B P v_{B'}, \text{ así que multiplicando por } P^{-1}$$

a la izquierda, tenemos que $P^{-1} M_B P v_{B'} = M_B v_{B'}$, $\forall v_{B'} \in V$

$$\therefore P^{-1} M_B P = M_B$$

Notemos que por definición, una operación de simetría preserva las distancias. Como más adelante tendremos que calcular las matrices de operaciones de simetrías, incluimos los siguientes teoremas sobre las transformaciones lineales que preservan distancias: las transformaciones unitarias.

Definición 23.


Sea V un espacio vectorial de dimensión finita sobre \mathbb{R} , con un producto escalar definido positivamente. Sea $A: V \rightarrow V$ una transformación lineal. Diremos que A es una transformación lineal unitaria si

$$\langle A(v), A(w) \rangle = \langle v, w \rangle \quad \forall v, w \in V.$$

Teorema 24.

Sea V un espacio vectorial como arriba. Sea $A: V \rightarrow V$ una transformación lineal. Son equivalentes:

- i) A es unitaria.
- ii) A preserva la longitud de los vectores, es decir

$$\|A(v)\| = \|v\| \quad \forall v \in V.$$
- iii) A preserva la longitud de los vectores de tamaño 1. 

Observación 25.

Sea $V = \mathbb{R}^n$ y tomemos el producto escalar usual. Si v, w son vectores (columnas) podemos escribir su producto escalar $\langle v, w \rangle$ como el producto de matrices $v^t \cdot w$.

Así, si A es una matriz entonces $\langle Av, w \rangle = (Av)^t \cdot w = v^t A^t \cdot w = \langle v, A^t w \rangle$, donde t significa "transpuesta".

Observación 26.

Sea V como en la Observación 25, una aplicación lineal $A: V \rightarrow V$ es unitaria si y sólo si $A^t A = \text{Id}$ pues:

$$\begin{aligned} A \text{ es unitaria} &\iff \langle A(v), A(w) \rangle = \langle v, w \rangle \quad \forall v, w \in V \iff \\ &\langle v, A^t A w \rangle = \langle v, w \rangle \quad \forall v, w \in V \iff A^t A = \text{Id} . \\ \therefore A \text{ es unitaria} &\iff A^{-1} = A^t . \end{aligned}$$

De lo anterior se sigue fácilmente que las únicas transformaciones lineales unitarias del plano son de la forma

$$\begin{pmatrix} \cos \theta & -\operatorname{sen} \theta \\ \operatorname{sen} \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \in \begin{pmatrix} \cos \theta & \operatorname{sen} \theta \\ \operatorname{sen} \theta & -\cos \theta \end{pmatrix}.$$

En el caso de que V sea un espacio vectorial sobre el campo de los números complejos, con un producto hermitiano definido positivamente, tenemos que una transformación lineal definida por la matriz A es unitaria $\iff A^{-1} = A^\dagger$, donde A^\dagger denota la matriz transpuesta y conjugada de A .

Representaciones lineales de grupos finitos; Subrepresentaciones; Representaciones irreducibles; Representaciones asociadas a dos representaciones dadas: la suma directa y el producto tensorial.

Recordemos que por $GL(V)$ denotamos al conjunto de los isomorfismos lineales de V en V (funciones lineales biyectivas de V en V), que como sabemos, es un grupo con la operación de composición de funciones. Recordemos también la siguiente definición:

Definición 27.

Una representación lineal del grupo G en V , espacio vectorial sobre el campo K , es un homomorfismo de grupos $\rho: G \longrightarrow GL(V)$.

Si la dimensión de V , como espacio vectorial, es n , diremos que la representación ρ es una representación de grado n .

Definición 28.

Sea $f: G \longrightarrow GL(V)$ una representación lineal de G , y sea W un subespacio de V con la siguiente propiedad:

$$f(g)(W) \subset W \quad \forall g \in G,$$

diremos entonces que W es subespacio estable (o invariante) de V bajo la representación f .

Observación 29.

Si $\rho: G \longrightarrow GL(V)$ es una representación lineal de G en V , y si W es un subespacio de V , estable bajo ρ , entonces, en vista de que $\rho(g)(W) \subset W$ tenemos que $\rho(g)|_W$ es un isomorfismo de W , y así podremos hablar de la subrepresentación $\rho|_W: G \longrightarrow GL(W)$. En efecto: $\forall g \in G \quad \rho(g)|_W: W \longrightarrow W$, además $\rho(g)|_W$ es lineal. $\rho(g)|_W$ también es inyectiva, obviamente, y es además suprayectiva: pues $\dim \text{Im } \rho(g)|_W = \dim W - \dim \text{Ker } \rho(g)|_W = \dim W$ (donde Im , Ker

y \dim significan imagen, núcleo (kernel) y dimensión, respectivamente), así que siendo $\text{Im } \rho(g)|_W$ un subespacio de W de la misma dimensión, se sigue que $\text{Im } \rho(g)|_W = W$, es decir $\rho(g)|_W$ también es suprayectiva y por tanto es un elemento de $\text{GL}(W)$.

Definición 30.

Sea V un espacio vectorial y W, W' subespacios de V , diremos que V es la suma directa de W y W' , ($V = W \oplus W'$) y que W y W' son complementarios recíprocamente si:

- i) $V = \{w_1 + w_2 \mid w_1 \in W, w_2 \in W'\}$ y
- ii) $W \cap W' = \{0\}$.

Observación 31: Es inmediato que V es la suma directa de W y W' si y sólo si todo elemento v de V se puede escribir de manera única como $v = w + w'$ con $w \in W$ y $w' \in W'$.

Definición 32.

Si $V = W_1 \oplus W_2$, a la función lineal $p_1: V \longrightarrow W_1$
 $v = w_1 + w_2 \longmapsto w_1$

le llamaremos la (primera) proyección de V en W_1 , o el proyector de V en W_1 .

Observación 33: $f: V \longrightarrow W$, lineal (W subespacio de V) es una proyección \iff i) $\text{Im } f = W$ y ii) $f(w) = w \ \forall w \in W$.

Demostración:

\Leftarrow) Sea $W' = \text{Ker } f = \{v \in V \mid f(v) = 0\}$, afirmamos que $V = W \oplus W'$:

a) $v = f(v) + (v - f(v))$ con $f(v) \in W$ y $v - f(v) \in W'$ pues $f(v - f(v)) = f(v) - f(f(v)) = f(v) - f(v) = 0$ pues $f(v) \in W$ y por ii).

b) $W \cap W' = \{0\}$ pues si $v \in W \cap W'$ entonces $f(v) = v$ pues $v \in W$ y ii), y por otra parte $f(v) = 0$ pues $v \in W'$.
 $\therefore 0 = f(v) = v$.

\Rightarrow) Si $f: V \longrightarrow W$ es una proyección, es claro que f tiene las propiedades i) y ii) de la observación. \square

El siguiente Teorema nos dirá que un subespacio estable de V bajo una representación $\rho: G \longrightarrow \text{GL}(V)$, tiene un subespacio complementario, lo cual nos permitirá expresar las re-

presentaciones lineales, como suma directa de representaciones irreducibles en el sentido que se verá más adelante.

Teorema 34

Sea $\rho : G \longrightarrow GL(V)$ una representación lineal de G en V , y supongamos que $W \subset V$ es estable por G . Entonces existe un espacio W^0 complementario de W , con W^0 estable por G .

(Nota 35: Recordemos, del álgebra lineal que un subespacio W de V , siempre tiene un espacio complementario W' ($V=W \oplus W'$), como se vé tomando una base $\{w_1, \dots, w_m\}$ de W y extendiéndola a una base $\{w_1, \dots, w_m, \dots, w_n\}$ de V , y así el subespacio de V generado por $\{w_{m+1}, \dots, w_n\}$ es complementario de W . Lo relevante del Teorema es que podamos escoger un complementario estable por G).

Demostración: Sea W' un espacio complementario de W , e.d. $W \oplus W' = V$. Ahora, sea $p_1 : V \longrightarrow W$ la proyección de V en W . Tomemos

$$p_0 = \frac{1}{o(G)} \sum_{t \in G} \rho(t) \cdot p_1 \cdot \rho(t^{-1})$$

donde $o(G)$, el orden de G , es el número de elementos del grupo G ($\rho : G \longrightarrow GL(V)$).

Afirmamos que $p_0(V) \subset W$:

$$\begin{aligned} p(w) &= \left(\frac{1}{o(G)} \sum_{t \in G} \rho(t) p_1 \rho(t^{-1}) \right) (v) \\ &= \frac{1}{o(G)} \sum_{t \in G} [\rho(t) p_1 \rho(t^{-1}) (v)] \end{aligned}$$

pero $p_1 \cdot (\rho(t^{-1}) (v)) \in W$ por la definición de p_1 ,

$\rho(t)[p_1 \rho(t^{-1})(v)] \in W$ pues W es estable por G .

$$\therefore p_0(v) \in W \quad \forall v \in V$$

$$\therefore p_0 : V \longrightarrow W.$$

Además, si $w \in W$ entonces $\rho(t^{-1})(w) \in W$, por lo tanto

$$\begin{aligned} p_0(w) &= \rho(t) p_1 \rho(t^{-1})(w) = \rho(t) (p_1 \rho(t^{-1})(w)) \\ &= \rho(t) (\rho(t^{-1})(w)) \\ &= \rho(t \cdot t^{-1})(w) = \rho(1_G)(w) \\ &= Id_V(w) = w. \end{aligned}$$

Así que de la segunda observación de la página anterior concluimos

mos que $p_o: V \rightarrow W$ es una proyección y así $V = W \oplus W^o$ donde $W^o = \text{Ker}(p_o) = \{v \in V \mid p_o(v) = 0\}$. Resta ver que W^o es también un espacio estable por G :

Tenemos que $p_s p_o = p_o p_s \quad \forall s \in G$, donde por comodidad denotamos p_s en lugar de $\rho(s)$, en efecto:

$$\begin{aligned} p_s p_o p_s^{-1} &= \frac{1}{o(G)} p_s \left(\sum_{t \in G} p_t p_o p_t^{-1} \right) p_s^{-1} \\ &= \frac{1}{o(G)} \sum_{t \in G} p_s p_t p_o p_t^{-1} p_s^{-1} \\ &= \frac{1}{o(G)} \sum_{t \in G} p_{st} p_o p_{(st)}^{-1} = \frac{1}{o(G)} \sum_{g \in G} p_g p_o p_g^{-1} = p_o \end{aligned}$$

pues para $s \in G$ fija, tenemos que $G = \{st \mid t \in G\}$ ya que $g = s(s^{-1}g)$

$$\therefore p_s p_o = p_o p_s$$

Así que si $w_o \in W^o = \text{Ker } p_o$, y si $g \in G$, entonces $p_o(w_o) = 0$

$\therefore p_s(p_o w_o) = 0$ pues p_s es una transformación lineal, pero $p_s p_o(w_o) = p_o p_s(w_o) \quad \forall w_o \in W^o$

$\therefore p_s(w_o) \in \text{Ker } p_o = W^o, \quad \forall w_o \in W^o$, de donde W^o es estable por G . \square

Observación 36. Si $\rho: G \rightarrow GL(V)$ es una representación lineal de grado finito, y si W, W^o son subespacios complementarios estables por G , entonces las representaciones $\rho|_W: G \rightarrow GL(W)$ y $\rho|_{W^o}: G \rightarrow GL(W^o)$ determinan la representación ρ de la manera siguiente:

Como $V = W \oplus W^o$, entonces $\forall v \in V$, v se escribe de manera única como $v = w + w^o$ con $w \in W$ y $w^o \in W^o$. Así que $\forall g \in G$,

$$\begin{aligned} \rho(g)(v) &= \rho(g)(w + w^o) = \rho(g)(w) + \rho(g)(w^o) \\ &= \rho|_W(g)(w) + \rho|_{W^o}(w^o) \in W \oplus W^o. \end{aligned}$$

Y así escribimos $\rho = \rho|_W \oplus \rho|_{W^o}$.

Además si $B_1 = \{v_1, \dots, v_m\}$ es una base de W y

$B_2 = \{w_1, \dots, w_t\}$ es una base de W^o , entonces

$\{v_1, \dots, v_m, w_1, \dots, w_t\}$ es una base de V ; y del hecho de

que $\forall g \in G \rho_g(W) \subset W$ y $\rho_g(W^0) \subset W^0$, tenemos que si denotamos la matriz correspondiente a $\rho_g|_W$ (respecto de la base B_1) por R_g , y la matriz correspondiente a $\rho_g|_{W^0}$ por R_g^0 (respecto de la base B_2) tendremos que la matriz de ρ_g (respecto de la base $\{v_1, \dots, v_m, w_1, \dots, w_t\}$ de V) es:

$$\begin{pmatrix} R_g & 0 \\ 0 & R_g^0 \end{pmatrix}$$

donde, naturalmente, los 0 en la matriz de arriba, denotan matrices de ceros de tamaños $m \times t$ y $t \times m$, respectivamente.

Representaciones irreducibles.

Definición 37.

Una representación lineal $\rho: G \rightarrow GL(V)$ es irreducible si V tiene exactamente dos subespacios estables por G : (0) y V . (Nótese que si ρ es irreducible entonces $V \neq (0)$).

Observaciones 38:

1) Debido al Teorema 34, el que $\rho: G \rightarrow GL(V)$ sea irreducible equivale a que V no es suma directa de representaciones propias, es decir, $(V = W_1 \oplus W_2 \text{ con } W_1, W_2 \text{ estables por } G) \implies (W_1 = (0) \text{ ó } W_2 = (0))$.

2) Toda representación de grado 1 es irreducible.

3) Después se verá que todo grupo no conmutativo posee al menos una representación irreducible de grado 2.

Teorema 39.

Toda representación lineal de grado finito de un grupo G es una suma directa de representaciones irreducibles.

Demostración: Sea $\rho: G \rightarrow GL(V)$ una representación de grado finito del grupo G en V . Haremos la demostración por inducción sobre $\dim(V)$, la dimensión de V como espacio vectorial.

Base de la inducción: Si $\dim(V) = 0$ entonces $V = (0)$ y en este caso V es suma vacía (e.d. sin sumandos) de subspa

cios estables por G , de V .

Si $\dim(V) \geq 1$ y ρ es irreducible, no hay nada que probar. Supongamos pues que $V = W \oplus W'$, con W, W' subespacios de V , distintos de (0) , estables por G . Como $\dim(V) = \dim(W) + \dim(W')$ tenemos que $\dim(W) < \dim(V)$ y $\dim(W') < \dim(V)$. Aplicando la hipótesis de inducción (2o. principio de inducción) a W y a W' tenemos que $W = V_{1,1} \oplus V_{1,2} \oplus \dots \oplus V_{1,m}$ y que

$$W' = V_{2,1} \oplus V_{2,2} \oplus \dots \oplus V_{2,s}$$

donde cada $V_{i,j}$ es subespacio de V , estable por G , distinto de (0) y sin subespacios estables propios. Así que

$$V = V_{1,1} \oplus \dots \oplus V_{1,m} \oplus V_{2,1} \oplus \dots \oplus V_{2,s}$$

de donde ρ es suma directa de representaciones irreducibles. \square

El producto tensorial de dos representaciones.

Este producto es importante, pues como veremos, las representaciones de un producto directo de grupos se pueden expresar como productos tensoriales de representaciones para cada uno de los grupos factores.

Definición 40. Sean V_1, V_2, W espacios vectoriales sobre K .

Una función $g: V_1 \times V_2 \longrightarrow W$ es un producto tensorial de V_1 y V_2 si g goza de las dos propiedades siguientes:

a) g es bilineal, es decir:

$$g(v_1 + v_2, v_3) = g(v_1, v_3) + g(v_2, v_3)$$

$$g(v_1, v_2 + v_3) = g(v_1, v_2) + g(v_1, v_3)$$

$$g(cv_1, v_2) = cg(v_1, v_2) = g(v_1, cv_2)$$

$\forall v_1, v_2, v_3 \in V$ y $\forall c \in K$, el campo.

b) $g: V_1 \times V_2 \longrightarrow W$ tiene la siguiente propiedad "universal": Si $h: V_1 \times V_2 \longrightarrow V$ es cualquier otra función bilineal, entonces existe una única función lineal $\bar{h}: W \longrightarrow V$ tal que el siguiente diagrama es conmutativo:

$$\begin{array}{ccc}
 V_1 \times V_2 & \xrightarrow{g} & W \\
 & \searrow h & \downarrow \bar{h} \\
 & & V
 \end{array}$$

es decir, que $\bar{h}g = h$.

Nota 41: Como un producto tensorial $V_1 \times V_2 \longrightarrow W$ está de terminado de manera única (excepto por isomorfismo de espacios vectoriales) hablaremos del producto tensorial de V_1 y V_2 y lo denotaremos

$$\begin{aligned}
 V_1 \times V_2 & \xrightarrow{\otimes} V_1 \otimes V_2 \\
 (v_1, v_2) & \longmapsto v_1 \otimes v_2
 \end{aligned}$$

Podemos pensar el producto tensorial de V_1 y V_2 , $V_1 \otimes V_2$, como el espacio vectorial generado por la base $\{v_i \otimes w_j\}_{i \in \{1, \dots, n\}, j \in \{1, \dots, m\}}$ en donde $\{v_1, \dots, v_n\}$ es base de V_1 y $\{w_1, \dots, w_m\}$ es base de V_2 , es decir, los elementos de $V_1 \otimes V_2$ son sumas (formales) finitas de elementos de la forma $v_i \otimes w_j$ donde además se satisfacen:

- i) $(v_1 + v_2) \otimes v_3 = (v_1 \otimes v_3) + (v_2 \otimes v_3)$
- ii) $(cv_1) \otimes v_2 = c(v_1 \otimes v_2) = v_1 \otimes (cv_2)$
- iii) $v_1 \otimes (v_2 + v_3) = (v_1 \otimes v_2) + (v_1 \otimes v_3)$.

Observación 42: $\dim (V_1 \otimes V_2) = \dim (V_1) \times \dim (V_2)$.

Caracteres de representaciones de grupos finitos.

Definición

Sea V un espacio vectorial de dimensión n y $a: V \rightarrow V$ una función lineal, cuya matriz respecto a una base $\{e_1, \dots, e_n\}$ de V es $(a_{i,j})_{i,j \in \{1, \dots, n\}}$. La traza de a es el escalar

$$\text{Tr}(a) = \sum_{i \in \{1, \dots, n\}} a_{i,i}$$

es decir la suma de los elementos de la diagonal.

Nota 44: Veremos que la traza de una matriz no depende de la base de V elegida (y en particular, $\text{Tr}(a)$ es la suma de los valores propios de a , contados de acuerdo con su multiplicidad).

Definición 45.

Sea $\rho : G \rightarrow \text{GL}(V)$ una representación lineal de un grupo finito G en el espacio vectorial V . (Recordemos que escribimos ρ_g en lugar de $\rho(g)$, para facilitar la lectura).pongamos

$$\chi_\rho(g) = \text{Tr}(\rho_g) \quad g \in G$$

(Recordemos que $\rho_g : V \rightarrow V$ es un isomorfismo de espacios vectoriales y que por lo tanto le podemos calcular la traza, que es igual a la traza de la matriz asociada, respecto de cualquier base de V).

Así tenemos definida una función $\chi_\rho : G \rightarrow K$
 $g \mapsto \text{Tr}(\rho_g)$
 que se llama el carácter de la representación .

Nota 46: Como veremos adelante, el carácter de una representación caracteriza la representación (representaciones con el mismo carácter son isomorfas). Así que en muchos casos, y en especial en el caso de que estemos estudiando las vibraciones de una molécula, nos bastará conocer los caracteres y no toda la representación del grupo de simetrías de la molécula.

Proposición 47.

Si χ es el carácter de una representación ρ de grado n del grupo finito G en V , V espacio vectorial sobre el campo de los números complejos, entonces:

- $\chi(1_G) = n$
- $\chi(s^{-1}) = \chi(s)^* \quad \forall s \in G.$
- $\chi(tst^{-1}) = \chi(s) \quad \forall s, t \in G.$

Aquí (*) denota la conjugación compleja.

Demostración:

a) Como $\rho(1_G) = \text{Id}_V$ (donde $\text{Id}_V : V \rightarrow V$ es la función identidad en V) y como $\dim_{\mathbb{C}}(V) = n$ es claro que

$$\chi_\rho(1_G) = \text{Tr} \begin{pmatrix} 1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & 1 \end{pmatrix} = n.$$

b) Sabemos que una matriz A de $n \times n$ con coeficientes en \mathbb{C} tiene n valores propios complejos (las raíces del polinomio de grado n : $\det(A - x\text{Id})$, donde Id representa la matriz identidad de $n \times n$) x_1, x_2, \dots, x_n digamos. También sabemos que escogiendo una base (de vectores propios de A) apropiada, la matriz de A respecto a esta base tiene la forma diagonal

$$\begin{pmatrix} x_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & x_2 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & x_n \end{pmatrix}$$
 Así que respecto de esa misma base

$$A^{-1} = \begin{pmatrix} \frac{1}{x_1} & 0 & \dots & 0 \\ x_1 & & & \\ 0 & \frac{1}{x_2} & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & \frac{1}{x_n} \end{pmatrix}.$$

Así que si $\rho_s: V \rightarrow V$ tiene matriz A respecto a la base mencionada entonces:

$$\begin{aligned} \chi_{\rho}(s^{-1}) &= \text{Tr}(\rho_s^{-1}) = \text{Tr}(A^{-1}) = \sum_{i=1}^n x_i^{-1} = \sum_{i=1}^n \frac{x_i^*}{|x_i|} = \sum_{i=1}^n x_i^* \\ &= \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^* = (\chi_{\rho}(s))^* . \end{aligned}$$

Pues la norma de los valores propios de A es 1:

Como G es un grupo finito, entonces $\forall s \in G, s \neq 1_G$, el conjunto de las potencias de s también es finito, así que si tomamos las potencias s, s^2, s^3, \dots tenemos que $\exists i < j$ tal que $s^i = s^j$ y multiplicando por $(s^i)^{-1}$ tenemos que

$$1_G = s^i (s^i)^{-1} = s^j (s^i)^{-1} = s^{j-i} = s^{j-i} \text{ con}$$

$j-i > 0$. En particular $\text{Id}_V = \rho(1_G) = \rho(s^{j-i}) = [\rho(s)]^{j-i}$.
Así que si $\rho(s)$ tiene matriz

$$\begin{pmatrix} x_1 & & & \\ & x_2 & & 0 \\ & & \ddots & \\ 0 & & & x_n \end{pmatrix}$$

y entonces $\rho(s)^{j-i}$ tiene matriz

$$\begin{pmatrix} x_1 & & & \\ & x_2 & & 0 \\ & & \ddots & \\ 0 & & & x_n \end{pmatrix}^{j-i} = \begin{pmatrix} x_1^{j-i} & & & \\ & x_2^{j-i} & & \\ & & \ddots & \\ & & & x_n^{j-i} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & & & 0 \\ & 1 & & \\ & & \ddots & \\ 0 & & & 1 \end{pmatrix}$$

de donde se vé que $x_1^{j-i} = x_2^{j-i} = \dots = x_n^{j-i} = 1$ y en consecuencia $|x_1| = |x_2| = \dots = |x_n| = 1$.

Así que si $x_k = a + bi$, entonces $x_k^{-1} = \frac{1}{a+bi} = \frac{a-bi}{(a+bi)(a-bi)}$

$$= \frac{a-bi}{a^2+b^2} = \frac{a-bi}{|x_k|^2}$$

$$= a-bi = (a+bi)^*$$

c) Se sigue del hecho de que $\text{Tr}(ab) = \text{Tr}(ba)$

$\forall a, b : V \rightarrow V$ transformaciones lineales. Así que también $\chi(vu) = \chi(uv) \forall u, v \in G$. En el caso particular en que $u = ts$ y $v = t^{-1}$ tenemos que $\chi(t^{-1}ts) = \chi(s) = \chi(tst^{-1})$.

Así pues, verifiquemos que $\text{Tr}(ab) = \text{Tr}(ba)$:

Sea $a = \begin{pmatrix} a_{1,1} & \dots & a_{1,n} \\ a_{2,1} & \dots & a_{2,n} \\ \vdots & & \vdots \\ a_{n,1} & & a_{n,n} \end{pmatrix}$ y $b = \begin{pmatrix} b_{1,1} & \dots & b_{1,n} \\ b_{2,1} & \dots & b_{2,n} \\ \vdots & & \vdots \\ b_{n,1} & & b_{n,n} \end{pmatrix}$ entonces

de donde $\text{Tr}(R(s)) = \text{Tr}(R_1(s)) + \text{Tr}(R_2(s)) \quad \forall s \in G$, de donde $\chi(s) = \chi_1(s) + \chi_2(s)$.

$$\text{ii) } \chi_1(s) = \sum_{i_1} r_{i_1, i_1}(s) \quad \text{donde } R_1(s) = (r_{i, j}(s))$$

$$\chi_2(s) = \sum_{i_2} r_{i_2, i_2}(s) \quad \text{y así}$$

$$\chi(s) = \sum_{i_1} r_{i_1, i_1}(s) + \sum_{i_2} r_{i_2, i_2}(s) = \chi_1(s) + \chi_2(s)$$

El lema de Schur(50).

Lema de Schur: Sean V_1 y V_2 espacios vectoriales sobre C . Sean $\rho_1: G \rightarrow GL(V_1)$ y $\rho_2: G \rightarrow GL(V_2)$ dos representaciones irreducibles de G , y sea $f: V_1 \rightarrow V_2$ una función lineal tal que $\forall s \in G$, el diagrama siguiente es conmutativo:

$$\begin{array}{ccc} V_1 & \xrightarrow{f} & V_2 \\ \downarrow \rho_{1,s} & & \downarrow \rho_{2,s} \\ V_1 & \xrightarrow{f} & V_2 \end{array}, \text{ es decir que}$$

$f \circ \rho_1(s) = \rho_2(s) \circ f$. Entonces:

i) Si ρ_1 y ρ_2 no son isomorfas, con f isomorfismo, (e.d. si f no es un isomorfismo de espacios vectoriales), entonces $f = 0: V_1 \rightarrow V_2$

ii) Si $V_1 = V_2$ y $\rho_1 = \rho_2$, entonces f es una homotecia (e.d. $f = c \text{Id}_V: V \xrightarrow{c} V$)

Demostración:

i) Si $f = 0$ no hay nada que probar. Supongamos pues que $f \neq 0$. Entonces $\text{Ker } f \subsetneq V_1$ y $\text{Ker } f$ es un subespacio estable de V_1 (es subespacio: si $v_1, v_2 \in \text{Ker } f$, entonces $f(v_1 + v_2) = f(v_1) + f(v_2) = 0 + 0 = 0$; si $v \in \text{Ker } f$ y $c \in C$, entonces $f(cv) = cf(v) = 0$). $\text{Ker } f$ es subespacio estable bajo ρ_1 : pues si $v \in \text{Ker } f$, $s \in G$, tenemos que $f \rho_{1,s}(v) = \rho_{2,s} f(v) = \rho_{2,s}(0) = 0$; como V_1 es irreducible entonces $\text{Ker } f = (0)$, y por tanto, f es inyectiva. También por ser $f \neq 0$, tenemos

que $(0) \neq \text{Im } f \subset V_2$, con $\text{Im } f$ subespacio estable de V_2

($\text{Im } f$ es subespacio: si $w_1, w_2 \in \text{Im } f$, entonces $w_1 = f(v_1)$, $w_2 = f(v_2)$ con $v_1, v_2 \in V_1$, y así $w_1 + w_2 = f(v_1) + f(v_2) = f(v_1 + v_2) \in \text{Im } f$; si $w = f(v) \in \text{Im } f$, y $c \in \mathbb{C}$, entonces

$cw = cf(v) = f(cv) \in \text{Im } f$. $\text{Im } f$ es estable bajo ρ_2 :

pues si $w = f(v) \in \text{Im } f$, entonces $\forall s \in G$ tenemos que

$$\rho_{2,s}(w) = \rho_{2,s}f(v) = f\rho_{1,s}(v) = f(\rho_{1,s}(v)) \in \text{Im } f). \text{ Enton}$$

ces, de la irreducibilidad de V_2 , tenemos que $\text{Im } f = V_2$.

Por lo tanto f es suprayectiva, y como ya habíamos probado que f es inyectiva, tenemos que f es un isomorfismo. \square

ii) Si $V_1 = V_2$ y $\rho_1 = \rho_2$, escojamos un valor propio de f (que existe porque como aquí el campo es \mathbb{C} , y como \mathbb{C} es algebraicamente cerrado, la ecuación $\det(f - \lambda \text{Id}) = 0$ tiene todas sus raíces en \mathbb{C} , que son precisamente los valores propios de f) y consideremos $f^* = f - \lambda \text{Id}: V_1 \rightarrow V_1$.

$\forall s \in G$ tenemos que el siguiente cuadrado conmuta:

$$\begin{array}{ccc} V_1 & \xrightarrow{f^*} & V_1 \\ \downarrow \rho_{1,s} & & \downarrow \rho_{1,s} \\ V_1 & \xrightarrow{f^*} & V_1 \end{array}$$

pues $\forall w \in V_1$:

$$\begin{aligned} \rho_{1,s} \circ f^*(w) &= \rho_{1,s} \circ (f - \lambda \text{Id})(w) = \rho_{1,s} f(w) - \rho_{1,s}(\lambda \text{Id}(w)) \\ &= f^* \rho_{1,s}(w) - \rho_{1,s}(\lambda w) = f \rho_{1,s}(w) - \lambda(\rho_{1,s}(w)) \\ &= f \rho_{1,s}(w) - (\lambda \text{Id}) \rho_{1,s}(w) = (f - \lambda \text{Id}) \rho_{1,s}(w) \\ &= f^* \rho_{1,s}(w). \end{aligned}$$

Pero f^* no es un isomorfismo, pues si v es un vector propio de f , correspondiente al valor propio λ , tenemos que $f^*(v) = (f - \lambda \text{Id})(v) = f(v) - \lambda v = \lambda v - \lambda v = \bar{0}$, de donde vemos que f^* no es inyectiva, y por tanto no es un isomorfismo. Así que por i) $f^* = 0 = f - \lambda \text{Id}$, e.d. $f = \lambda \text{Id}: V \rightarrow V$.

\square

El Gran Teorema de la Ortogonalidad.

Teorema (Gran Teorema de la Ortogonalidad)

$$\sum_{R \in G} R_{a, a'}^{\gamma} * R_{a'', a'''}^{\gamma'} = \delta_{\gamma, \gamma'} \delta_{a, a''} \delta_{a' a'''} \frac{o(G)}{\dim(V)}$$

Donde $(R_{i, j})_{i, j \in \{1, \dots, \dim V\}}$ es la matriz correspondiente al elemento R del grupo G en la representación irreducible γ (que supondremos unitaria, ya que son las representaciones que más nos interesan, pues como vimos en la pág. las representaciones de los grupos de simetría moleculares que usamos en la teoría de vibraciones, son unitarias), aquí además $G \xrightarrow{\gamma} GL(V)$, $V \xrightarrow{R} V$, y las δ son δ de Kronecker.

Demostración:

Hagamos primero la siguiente observación que no es otra cosa que el lema de Schur en forma matricial: Si γ y γ' son dos representaciones irreducibles

$$\begin{array}{ccc} G & \xrightarrow{\gamma} & GL(V) \\ R & \longmapsto & R^{\gamma} \end{array} \qquad \begin{array}{ccc} G & \xrightarrow{\gamma'} & GL(V') \\ R & \longmapsto & R_{\gamma'} \end{array}$$

y M es una matriz de tamaño $\dim(V) \times \dim(V')$ tal que satisface la ecuación

$$R_{\gamma'} M = M R_{\gamma} \quad \forall R \in G \quad (30)$$

entonces $M=0$ ó $M=cId$, donde Id es la matriz identidad de tamaño $\dim(V) \times \dim(V')$, en el caso de que $V = V'$ y $\gamma = \gamma'$. Efectivamente, ésto se sigue del lema de Schur, considerando el diagrama:

$$\begin{array}{ccc} V & \xrightarrow{M} & V' \\ R_{\gamma} \downarrow & & \downarrow R_{\gamma'} \\ V & \xrightarrow{M} & V' \end{array}$$

que conmuta $R \in G$ y donde M denota multiplicación por la matriz M .

Aplicamos ahora la observación anterior a las representaciones γ y γ' de arriba, tomando como matriz M la matriz

$$M(X) = \sum_{T \in G} T_\gamma X T_{\gamma'}^\dagger, \text{ donde } X \text{ es una matriz de tamaño } \dim(V) \times \dim(V'), \text{ arbitraria. Observemos que esta matriz satisface la condición (30):}$$

$$\begin{aligned} R_\gamma M &= \sum_{T \in G} R_\gamma T_\gamma X T_{\gamma'}^\dagger = \sum_{T \in G} R_\gamma T_\gamma X T_{\gamma'}^\dagger R_{\gamma'}^\dagger R_{\gamma'} \quad (*) \\ &= \left[\sum_{T \in G} (R_\gamma T_\gamma) X (R_{\gamma'}^\dagger T_{\gamma'}^\dagger)^\dagger \right] R_{\gamma'} = \left[\sum_{T \in G} (RT)_\gamma X (RT)_{\gamma'} \right] R_{\gamma'} \\ &= M R_{\gamma'} \quad (\text{ya que } \{T \in G\} = \{RT \mid T \in G\}). \end{aligned}$$

Ahora, como X es arbitraria, haremos elecciones apropiadas de X para deducir el Gran Teorema de la Ortogonalidad.

Si γ y γ' son representaciones irreducibles no isomorfas, entonces, por el Lema de Schur, $M(X) = 0$ (para cualquier elección que hagamos de X), en particular, si $X = (x_{i,j})$ es tal que $x_{a',a''} = 1$ y los demás coeficientes de X son 0, tenemos entonces que:

$$0 = \sum_R \sum_s (R_{i,j}^\gamma) X R_{k,1}^{\gamma'}{}^\dagger, \text{ realizando el producto tenemos que}$$

$$0 = \sum_k \begin{pmatrix} 0 & \dots & 0 & R_{1,t}^\gamma & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \dots & 0 & R_{2,t}^\gamma & 0 & \dots & 0 \\ \vdots & & \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & & 0 \end{pmatrix} \cdot (R_{k,1}^{\gamma'}{}^\dagger)$$

$$= \sum_R \begin{pmatrix} R_{1,t}^\gamma & R_{s,1}^{\delta'}{}^\dagger & R_{1,t}^\gamma & R_{s,2}^{\delta'}{}^\dagger & \dots & R_{1,t}^\gamma & R_{s,\dim V'}^{\delta'}{}^\dagger \\ R_{2,t}^\gamma & R_{s,1}^{\delta'}{}^\dagger & R_{2,t}^\gamma & R_{s,2}^{\delta'}{}^\dagger & \dots & R_{2,t}^\gamma & R_{s,\dim V'}^{\delta'}{}^\dagger \\ \vdots & & \vdots & & & & \\ R_{\dim V,t}^\gamma & R_{s,1}^{\delta'}{}^\dagger & R_{\dim V,t}^\gamma & R_{s,2}^{\delta'}{}^\dagger & \dots & R_{\dim V,t}^\gamma & R_{s,\dim V'}^{\delta'}{}^\dagger \end{pmatrix}$$

de donde vemos que para $a, a' \in \{1, \dots, \dim(V)\}$ y para

(*) se está usando el hecho de que la representación es unitaria y que por lo tanto $R^\dagger = R^{-1}$.

$$\begin{aligned}
 & a^{i_1}, a^{i_2}, \dots, a^{i_n} \in \{1, \dots, \dim(V^i)\}, \\
 0 &= \sum_{\gamma} R_{a, a'}^{\gamma} R_{a^{i_1}, a^{i_2}, \dots, a^{i_n}}^{\gamma^*} \text{ si } \gamma \neq \gamma', \delta, \text{ recordando que } (R_{i, j}) = \\
 & (R_{j, i}^*) \text{ (donde } * \text{ representa conjugación compleja) tenemos que:} \\
 0 &= \sum_{\gamma} R_{a, a'}^{\gamma} R_{a^{i_1}, a^{i_2}, \dots, a^{i_n}}^{\gamma^*} \text{ si } \gamma \neq \gamma' \quad (31)
 \end{aligned}$$

Si $R_{\gamma} = R_{\gamma'}$, entonces, del lema de Schur, $M(X) = c \text{Id}$, en este caso, así que si tomamos la matriz X como antes, es decir, si su coeficiente $x_{a, a^{i_1}, a^{i_2}, \dots, a^{i_n}} = 1$, y los demás coeficientes de X son 0, tenemos que, al efectuar las operaciones en $c \text{Id} =$

$$\sum_{T \in G} T_{\gamma} X T_{\gamma}^{-1} = M(X), \text{ que}$$

$$\sum_{\gamma} R_{a, a'}^{\gamma} R_{a^{i_1}, a^{i_2}, \dots, a^{i_n}}^{\gamma^*} = \delta_{a, a^{i_1}, a^{i_2}, \dots, a^{i_n}} \cdot c \quad (32)$$

que es el coeficiente $a, a^{i_1}, a^{i_2}, \dots, a^{i_n}$ -ésimo de la matriz identidad.

Ahora, poniendo $a = a^{i_1}$ y sumando sobre a tenemos que

$$\begin{aligned}
 c \dim(V) &= \sum_a \delta_{a, a} \cdot c = \sum_a \sum_{R \in G} R_{a^{i_1}, a}^{\gamma^*} R_{a, a^{i_1}}^{\gamma} = \\
 &= \sum_{R \in G} \sum_a R_{a^{i_1}, a}^{\gamma^*} R_{a, a^{i_1}}^{\gamma} = \sum_{R \in G} \text{Id}_{a^{i_1}, a^{i_1}} = o(G) \delta_{a^{i_1}, a^{i_1}}
 \end{aligned}$$

(ya que como R es unitaria, entonces $R^{-1} = R^{\dagger}$), de aquí, calculamos el valor de c : $c = \frac{o(G)}{\dim(V)} \delta_{a^{i_1}, a^{i_1}}$

que, al sustituirlo en (32) nos dá:

$$\sum_{\gamma} R_{a, a'}^{\gamma} R_{a^{i_1}, a^{i_2}, \dots, a^{i_n}}^{\gamma^*} = \delta_{a, a^{i_1}} \delta_{a^{i_2}, a^{i_3}, \dots, a^{i_n}} \cdot \frac{o(G)}{\dim(V)}$$

6, usando el hecho de que la matriz adjunta es la transpuesta conjugada:

$$\sum_{\gamma} R_{a, a'}^{\gamma} R_{a^{i_1}, a^{i_2}, \dots, a^{i_n}}^{\gamma^*} = \delta_{a, a^{i_1}} \delta_{a^{i_2}, a^{i_3}, \dots, a^{i_n}} \cdot \frac{o(G)}{\dim(V)} \quad (33)$$

o bien, combinando ésto con (31), tenemos que:

$$\sum_{R \in G} R_{a, a'}^{\gamma} R_{a^{i_1}, a^{i_2}, \dots, a^{i_n}}^{\gamma^*} = \delta_{\gamma, \gamma'} \delta_{a, a^{i_1}} \delta_{a^{i_2}, a^{i_3}, \dots, a^{i_n}} \cdot \frac{o(G)}{\dim(V)}$$

□

Como consecuencia importante del Gran Teorema de la Ortogonalidad, podemos definir el siguiente producto escalar, en

el espacio vectorial sobre el campo de los números complejos, cuyos elementos son las funciones $f: G \longrightarrow \mathbb{C}$, para un cierto grupo G (recordemos que la suma de funciones se define mediante la regla $(f+g)(v) = f(v) + g(v) \quad \forall v \in G$; y que el producto de una función por un escalar se define por $(c \cdot f)(v) = c \cdot f(v) \quad \forall v \in G$).

Definimos el producto escalar \langle , \rangle de $\varphi, \psi : G \longrightarrow \mathbb{C}$ como sigue:

$$\langle \varphi, \psi \rangle = \frac{1}{o(G)} \sum_{t \in G} \varphi(t)^* \psi(t) \quad (34)$$

(que claramente es un producto escalar, definido positivamente, ya que es lineal respecto a la segunda variable, semilineal respecto a la primera variable y $\langle \varphi, \varphi \rangle > 0$ si $\varphi \neq 0$).

Teorema 51

i) Si χ es el carácter de una representación irreducible, entonces $\langle \chi, \chi \rangle = 1$.

ii) Si χ, χ' son los caracteres de dos representaciones irreducibles no isomorfas, entonces $\langle \chi, \chi' \rangle = 0$.

Demostración:

i) Sea $\rho: G \longrightarrow GL(V)$ la representación irreducible de carácter χ y sea $n = \dim_{\mathbb{C}} V$. Entonces:

$$\begin{aligned} \langle \chi, \chi \rangle &= \frac{1}{o(G)} \sum_{t \in G} \chi(t)^* \chi(t) = \frac{1}{o(G)} \sum_{t \in G} \chi(t^{-1}) \chi(t) \quad (35) \\ &= \frac{1}{o(G)} \sum_{t, i, j} r_{i, i}(t^{-1}) r_{j, j}(t). \end{aligned}$$

Donde hemos puesto en forma matricial $\rho_t = (r_{i, j}(t))$, y usado el hecho de que $\chi(t)^* = \chi(t^{-1})$, (pues como $\rho_{t^{-1}} = (\rho_t)^{-1} = \rho_t^\dagger$, y como la matriz adjunta es la matriz transpuesta y conjugada, se vé que el carácter de χ , calculado en t , siendo la suma de los elementos de la diagonal de la matriz ρ_t , es el conjugado de la suma de los elementos de la diagonal de la matriz $\rho_{t^{-1}}$).

Como $\frac{1}{o(G)} \sum_{t \in G} r_{i,i} r_{j,j} = \delta_{i,j} \cdot \frac{1}{\dim V}$ (por (33)), en

la demostración del gran Teorema de la Ortogonalidad), y como el índice i toma $\dim V$ valores, concluimos que

$$\langle \chi, \chi \rangle = \frac{1}{o(G)} \sum_{t, i, j} r_{i,i}(t^{-1}) r_{j,j}(t) = \sum_i (1/\dim V) = 1.$$

ii) Análogamente, pues en este caso $\delta_{\chi, \chi'} = 0$ en (33). ■

Teorema 52.

Sea V una representación lineal de G (e.d. $\rho: G \rightarrow GL(V)$) de carácter φ , si descomponemos V en suma directa de representaciones irreducibles

$$V = W_1 \oplus \dots \oplus W_k .$$

Entonces si W es una representación irreducible de carácter χ , el número de W_i 's isomorfas a W es $\langle \varphi, \chi \rangle$.

Demostración:

Denotemos χ_i el carácter correspondiente a W_i , entonces

$$\varphi = \chi_1 + \chi_2 + \dots + \chi_k .$$

Ahora, $\langle \varphi, \chi \rangle = \langle \chi_1, \chi \rangle + \langle \chi_2, \chi \rangle + \dots + \langle \chi_k, \chi \rangle$

y tenemos que $\langle \chi_i, \chi \rangle = 1$ si W_i es isomorfo a W y

$\langle \chi_i, \chi \rangle = 0$ si W_i no es isomorfo a W . ■

Corolario 53.

El número de las W_i 's isomorfas a W no depende de la descomposición $V = W_1 \oplus \dots \oplus W_k$ elegida.

Demostración:

En efecto, este número es $\langle \varphi, \chi \rangle$ que no depende de la descomposición de V . ■

Corolario 54.

Dos representaciones con el mismo carácter son isomorfas.

Demostración:

En efecto, cada representación contiene el mismo número de veces una representación irreducible dada, por el Corolario anterior. Y toda representación se descompone en subrepresentaciones irreducibles. ■

En vista del Corolario anterior, se dice que los caracteres caracterizan las representaciones lineales de los grupos finitos. Y se reduce el estudio de las representaciones al estudio de los caracteres.

Teorema 55.

Si φ es el carácter de una representación V , entonces $\langle \varphi, \varphi \rangle$ es un entero y $\langle \varphi, \varphi \rangle = 1$ si y sólo si φ es irreducible.

Demostración:

En efecto, si descomponemos V en representaciones irreducibles: $V = m_1 W_1 \oplus \dots \oplus m_h W_h$ ($m_i \in \mathbb{N}$) con $W_i \not\cong W_j$ si $i \neq j$, tenemos, denotando χ_i el carácter de W_i , que

$$\varphi = m_1 \chi_1 + m_2 \chi_2 + \dots + m_h \chi_h$$

$$\text{y: } \langle \varphi, \varphi \rangle = m_1^2 + m_2^2 + \dots + m_h^2 \in \mathbb{Z} \text{ (=conjunto de los enteros)}$$

y es claro que $\langle \varphi, \varphi \rangle = 1$ si y sólo si una sola de las m_i es igual a 1 mientras que las demás son 0. Es decir, si y sólo si $V = W_i$ es una representación irreducible. ■

La representación regular.

Supongamos que el grupo G y el espacio vectorial V , sobre el campo K satisfacen $o(G) = \dim_K V$. En este caso podemos tomar una base $\{v_t\}_{t \in G}$ de V , indicada por los elementos de G . Definimos la representación regular $\rho: G \rightarrow GL(V)$ por:

$$\begin{array}{ccc} \rho: G & \longrightarrow & GL(V) \\ g & \longmapsto & \rho(g) \end{array} \quad \text{donde} \quad \begin{array}{ccc} \rho(g): V & \longrightarrow & V \\ v_t & \longmapsto & v_{gt} \end{array}, \text{ y exten}$$

diendo la definición de $\rho(g)$ por linealidad.

Notemos que como $\rho_g(v_1) = v_g$, entonces los transformados de v_1 forman una base de V . Recíprocamente, si W es una representación de G para la cual existe un vector w tal que $\{\rho_s(w)\}_{s \in G}$ es una base de W , entonces W es

isomorfa a la representación regular (se define $\tau: V \longrightarrow W$).

$$v_s \longrightarrow \rho_s(w)$$

Consideremos ahora las matrices de ρ_s , $s \in G$. Si $s \neq 1$ entonces $st \neq t \quad \forall t \in G$ y por tanto los elementos de la diagonal de la matriz de ρ_s son ceros, en particular, $\text{Tr}(\rho_s) = 0$. Si $s = 1$, $\text{Tr}(\rho_s) = \text{Tr}(1) = \dim V = o(G)$, y así:

Proposición 56.

El carácter φ de la representación regular está dado por:

$$\begin{aligned}\varphi(1) &= o(G) \\ \varphi(s) &= 0 \quad \text{si } s \neq 1.\end{aligned}$$

Corolario 57.

Cada representación irreducible está contenida en la representación regular un número de veces igual a su grado n_i .

Demostración:

Por el Teorema este número está dado por

$$\begin{aligned}\langle \varphi, \chi_i \rangle &= \frac{1}{o(G)} \sum_{s \in G} \varphi(s) \chi_i(s) = \frac{1}{o(G)} o(G) \chi_i(1) = \chi_i(1) \\ &= n_i.\end{aligned}$$

Corolario 58.

Los grados n_i de las representaciones irreducibles del grupo G verifican la relación $\sum_{i=1}^n n_i^2 = o(G)$.

Demostración:

$$\begin{aligned}\text{Por el Corolario anterior, } \varphi &= \sum_{i=1}^n n_i \chi_i \\ \therefore o(G) = \dim V = \varphi(1) &= \sum_{i=1}^n n_i \chi_i(1) = \sum_{i=1}^n n_i^2.\end{aligned}$$

El número de representaciones irreducibles de un grupo.

Recordemos que si $\chi: G \rightarrow K$ es un carácter, χ tiene la siguiente propiedad: $\chi(g^{-1}hg) = \chi(h)$ (ó: $\chi(1k) = \chi(k1)$). En vista de que $\chi(gh) = \chi(hg)$ se dice que χ es una función central en G .

Afirmación 59.

Si V es un espacio vectorial sobre el campo K y S es un conjunto no vacío arbitrario, entonces

$\{f: S \rightarrow V \mid f \text{ es función}\}$ es un espacio vectorial sobre el campo K , donde las operaciones son las siguientes:

$$\begin{array}{ccc} f+g : S & \longrightarrow & V \\ s & \longmapsto & f(s)+g(s) \quad \forall s \in S \end{array}$$

$$\begin{array}{ccc} kf : S & \longrightarrow & V \\ s & \longmapsto & k \cdot f(s) \quad \forall k \in K \quad \forall s \in S. \end{array}$$

En particular, como K es un espacio vectorial sobre sí mismo, con su suma y su producto como operaciones, tenemos que

$\mathcal{F} = \{f: G \rightarrow K\}$ es un espacio vectorial sobre K , donde las operaciones son las definidas arriba.

Consideremos ahora el siguiente subconjunto de \mathcal{F} :

$$H = \{f \in \mathcal{F} \mid f(g1) = f(1g) \quad \forall 1, g \in G\}$$

H es llamado el espacio de las funciones centrales de G , y es un subespacio vectorial de \mathcal{F} :

i) $\bar{0}: G \rightarrow K$ está en H pues $\bar{0}(g1) = 0 = \bar{0}(1g)$
 $g \longmapsto 0$

ii) $f, k \in H \implies (f+k)(1g) = f(1g) + k(1g) = f(g1) + k(g1) = (f+k)(g1) \quad g, 1 \in G \therefore f+k \in H.$

iii) $f \in H, c \in K \implies (cf)(1g) = c(f(1g)) = c(f(g1)) = (cf)(g1) \therefore cf \in H.$

Sabemos además que los caracteres de las representaciones pertenecen a H (es decir son funciones centrales de G).

Teorema 60.

El conjunto de los caracteres $\{\chi_1, \dots, \chi_n\}$ de las representaciones irreducibles es una base ortonormal para el espacio vectorial H .

Demostración:

El Teorema 52 muestra que χ_1, \dots, χ_n es un conjunto ortonormal, en particular son linealmente independientes. Resta probar que $\{\chi_1, \dots, \chi_n\}$ genera H . Sea $f \in H$, si f no estuviera en el espacio vectorial generado por χ_1, \dots, χ_n , por el método de Gram-Schmidt, conseguiríamos una f_1 ortogonal a cada χ_i y que no estaría en el espacio generado por $\{\chi_1, \dots, \chi_n\}$. Ahora, si $\rho: G \longrightarrow GL(V)$ es una representación de G , pondríamos

$$\rho_{f_1^*} = \sum_{t \in G} f_1(t) * \rho_t$$
 . Por el Lema siguiente a este Teorema, se tiene que si V es irreducible de grado n entonces $\rho_{f_1^*}$ es una homotecia de razón

$$\lambda = \frac{1}{n} \sum_{t \in G} f_1(t) \chi(t) = \frac{o(G)}{n} \langle f_1^*, \chi \rangle = 0$$

(ya que $f_1 \perp \chi$ por hipótesis si V es irreducible). Y si V no es irreducible, descomponiéndola en representaciones irreducibles tenemos que $\rho_{f_1^*} = \bar{0} : G \longrightarrow GL(V)$.

Si aplicamos ésto a la representación regular y calculamos en el vector v_1 tenemos:

$$\bar{0} = \bar{0}(v_1) = \rho_{f_1^*}(v_1) = \sum_{t \in G} f_1(t) * \rho_t(v_1) = \sum_{t \in G} f_1(t) * v_t$$

y como $\{v_1, \dots, v_n\}$ es una base de V , concluiríamos que

$f_1(t)^* = 0 \quad \forall t \in G$ es decir que $f_1 = 0 \nabla$ (habíamos supuesto que f_1 no estaba en el espacio generado por $\{\chi_g, \chi_h\}$).

Lema 61.

Sean $f \in H$ y $\rho: G \rightarrow GL(V)$ una representación lineal de G . Sea $\rho_f: V \rightarrow V$ lineal dada por:

$$\rho_f = \sum_{t \in G} f(t) \rho_t$$

Si V es irreducible, de grado n y de carácter χ , entonces ρ_f es una homotecia de razón λ donde

$$\lambda = \frac{1}{n} \sum_{t \in G} f(t) \chi(t) = \frac{o(G)}{n} \langle f^*, \chi \rangle$$

Demostración:

$$(\rho_s)^{-1} \rho_f \rho_s = \sum_{t \in G} f(t) (\rho_s)^{-1} \rho_t \rho_s = \sum_{t \in G} f(t) \rho_{s^{-1}ts}$$

haciendo $u = s^{-1}ts$ tenemos que

$$(\rho_s)^{-1} \rho_f \rho_s = \sum_{u \in G} f(sus^{-1}) \rho_u = \sum_{u \in G} f(u) \rho_u = \rho_f$$

$\therefore \rho_f \rho_s = \rho_s \rho_f$. Ahora, debido a la segunda parte de la Proposición 50 tenemos que ρ_f es una homotecia de razón λ . $\therefore \rho_f = \lambda \text{Id}$.

$$\text{Ahora, } n\lambda = \text{tr } \lambda(\text{Id}) = \text{tr } \rho_f = \sum_{t \in G} f(t) \chi(t) =$$

$$= \frac{o(G)}{o(G)} \sum_{t \in G} f^*(t) \chi(t) = \frac{o(G)}{n} \langle f^*, \chi \rangle,$$

$$\therefore \lambda = \frac{o(G)}{n} \langle f^*, \chi \rangle$$

Definición 62.

Decimos que $g, h \in G$ son conjugados si $\exists t \in G$ tal que $g = tht^{-1}$.

Afirmación 63.

La relación de conjugación es una relación de equivalencia en el conjunto G :

- i) Es reflexiva: $g = 1^{-1}g1 \quad 1 \in G, \forall g \in G.$
- ii) Es simétrica: $g = tht^{-1} \implies h = t^{-1}gt = (t^{-1})g(t^{-1})^{-1}.$
- iii) Es transitiva: si $g = tht^{-1}$ y $h = sus^{-1}$, entonces $g = tsus^{-1}t^{-1} = (ts)u(ts)^{-1}.$

Así, G queda partido en clases de equivalencia, que llamaremos clases de conjugación o clases conjugadas.

Teorema 64.

G tiene el mismo número de representaciones irreducibles que de clases de conjugación.

Demostración:

Hay tantas representaciones irreducibles como $\dim_k H$. Ahora, una función f está en $H \iff f(gug^{-1}) = f(u) \quad \forall g, u \in G$
 $\iff f$ es constante en cada clase conjugada.

Así si $\bar{g}_1, \bar{g}_2, \dots, \bar{g}_s$ son las clases conjugadas de G definimos

$$\Delta_i: G \rightarrow K \\ s \mapsto \delta_{i,j} \quad \text{si } s \in \bar{g}_j.$$

Es claro que $\{\Delta_1, \dots, \Delta_s\}$ es un conjunto de funciones centrales, y también, es una base para H :

i) Es linealmente independiente:

pues si $c_1\Delta_1 + c_2\Delta_2 + \dots + c_s\Delta_s = \bar{0} : G \rightarrow K$, entonces aplicando ésto a g_i tenemos que

$$c_i = (c_1\Delta_1 + \dots + c_s\Delta_s)(g_i) = \bar{0}(g_i) = 0, \therefore c_i = 0 \quad \forall i.$$

ii) Genera H :

pues si f es central, es inmediato que $f = f(g_1)\Delta_1 + f(g_2)\Delta_2 + \dots + f(g_s)\Delta_s.$

$\therefore s = \dim_k H = \text{Número de representaciones irreducibles.}$

Corolario 65.

Sea $s \in G$ y C_s la cardinalidad de \bar{g}_s (la clase de conjugación de g_s). Entonces $\Delta_s = \sum_{i=1}^h x_i \chi_i$ donde $x_i = \langle \chi_i, \Delta_s \rangle$

$$= \frac{1}{o(G)} \sum_{u \in G} \Delta_s(u) \chi_i(u)^* = \frac{C_s}{o(G)} \chi_i(s)^*.$$

$$\therefore \Delta_s(t) = \frac{C_s}{o(G)} \sum \chi_i(s)^* \chi_i(t).$$

Si $s = t$

$$1 = \Delta_s(s) = \frac{C_s}{o(G)} \sum_{i=1}^h \chi_i(s)^* \chi_i(s)$$

Si s no es conjugado de t :

$$0 = \Delta_s(t) = \frac{C_s}{o(G)} \sum \chi_i(s)^* \chi_i(t)$$

$$\sum_{i=1}^h \chi_i(s)^* \chi_i(t) = \delta_{s,t} \frac{o(G)}{C_s}.$$

Los Operadores de Proyección.

Entre las consecuencias del Gran Teorema de la Ortogonalidad, se encuentran las propiedades de los Operadores de Proyección que definiremos enseguida.

Supongamos que los vectores v_1, \dots, v_{l_i} son los elementos de una base para la representación irreducible i -ésima de grado l_i , de un grupo G de orden $o(G)$. Es decir, tenemos

$$v_i \xrightarrow{\Gamma_g^i} v_i$$

automorfismo de espacios vectoriales $g \in G$, de tal manera que la correspondencia

$$\begin{array}{ccc} G & \longrightarrow & GL(V) \\ g & \longmapsto & \Gamma_g^i \end{array} \quad \text{es un homomorfismo}$$

y a fortiori, una representación irreducible.

Para cualquier elemento del grupo podemos escribir

$$\Gamma_g^i(v_t^i) = \sum_s \Gamma^i(g)_{s,t} v_s^i.$$

Cuando multiplicamos esta ecuación por $(\Gamma^i(g)_{s',t'})^*$ y sumamos sobre todos los elementos del grupo, tenemos

$$\sum_g \Gamma^i(g)_{s',t'}^* \sum_s \Gamma^i(g)_{s,t} v_s^i = \sum_s \sum_g \Gamma^i(g)_{s',t'}^* \Gamma^i(g)_{s,t} v_s^i$$

y usando el Teorema de la Ortogonalidad, ésto nos dá:

$$\delta_{s,s'} \delta_{t,t'} \frac{o(G)}{l_i}.$$

Así que si definimos el operador de proyección como:

$$\hat{P}_{s',t'}^j = \frac{l_j}{o(G)} \sum_{g \in G} (\Gamma^j(g)_{s',t'})^* \Gamma^j(g)$$

tenemos que:

$$\hat{P}_{s',t'}^j v_t^i = v_{s',t'}^j \delta_{i,j} \delta_{t,t'}.$$

Así vemos que el operador de proyección $\hat{P}_{s',t'}^j$, al aplicarse a un vector arbitrario w , nos deja únicamente la componente de w correspondiente al s -ésimo vector de la base de V^j (la representación irreducible indicada con j). Así que si w no pertenece a V^j , o si w no tiene componente en $v_{s'}^j$, el resultado de aplicar el operador $\hat{P}_{s',t'}^j$ a w será 0.

En el caso particular del operador de proyección $\hat{P}_{t',t'}^j$, notemos que $\hat{P}_{t',t'}^j v_t^i = v_{t',t'}^j \delta_{i,j} \delta_{t,t'}$.

Las propiedades anteriores de que gozan los operadores de proyección son sumamente útiles cuando queremos determinar los modos de vibración de una molécula. Lo que a manera de

ejemplo haremos en la sección siguiente para una molécula con grupo de simetrías D_3 .

El grupo D_3

Tabla de caracteres, representaciones irreducibles, operadores de proyección, y vibraciones para una molécula con grupo de simetrías D_3 .

D_3 es el grupo de simetrías del triángulo equilátero



. Es claro que D_3 es también el grupo de las permutaciones de tres elementos.

Como sabemos que el número de representaciones irreducibles de un grupo es el número de sus clases de conjugación (Teorema 64), usaremos el siguiente Lema para ver cuántas representaciones irreducibles admite D_3 .

Lema 66.

Denotemos S_n el grupo de las permutaciones del conjunto $\{1, 2, \dots, n\}$. Dos permutaciones α y β son conjugadas $\iff \alpha$ y β tienen la misma estructura cíclica (*).

Demostración:

\implies) Supongamos que α, β son permutaciones conjugadas en S_n , es decir, $\exists \delta \in S_n$ tal que $\alpha = \delta \beta \delta^{-1}$.

Supongamos que

$$i \xrightarrow{\delta^{-1}} j \xrightarrow{\beta} k \xrightarrow{\delta} 1$$

es decir que

$$i \xrightarrow{\sigma = \delta \beta \delta^{-1}} 1$$

observemos entonces que $j \xrightarrow{\beta} k \iff \underset{i}{\delta(j)} \xrightarrow{\sigma} \underset{1}{\delta(k)}$

Así que si β tiene estructura cíclica dada por

$$\beta = (1, \dots, j) \cdot (k, \dots, l) \cdot \dots \cdot (s, \dots, t), \text{ entonces } \sigma = \delta \beta \delta^{-1}$$

(*) α y β tienen la misma estructura cíclica si al descomponer α y β como producto (composición) de ciclos ajenos, podemos escribir $\alpha = c_1 \cdot \dots \cdot c_m$ $\beta = d_1 \cdot \dots \cdot d_m$ con c_i y d_i ciclos de la misma longitud $\forall i$. P. ej. $(12)(345)$ y $(43)(125)$ tienen la misma estructura cíclica.

tiene la estructura cíclica

$$(\delta(1), \dots, \delta(j)) \cdot (\delta(k), \dots, \delta(1)) \cdot \dots \cdot (\delta(s), \dots, \delta(t)) \quad \blacksquare$$

⟷) Recíprocamente, supongamos que α y β tienen la misma estructura cíclica:

$$\begin{array}{ccccccc} \beta = & (1, \dots, j) & (k, \dots, 1) & \dots & (s \dots t) & & \\ & \sigma \downarrow & \sigma \downarrow & \sigma \downarrow & \sigma \downarrow & \sigma \downarrow & \\ \alpha = & (\sigma_1, \dots, \sigma_j) & (\sigma_k, \dots, \sigma_1) & & (\sigma_s, \dots, \sigma_t) & & . \end{array}$$

Es claro que σ es una permutación tal que

$$\alpha = \sigma \beta \sigma^{-1} \therefore \beta = \sigma^{-1} \alpha \sigma, \text{ de donde tenemos que}$$

α y β son permutaciones conjugadas. \blacksquare

Ejemplo:

En S_6 $\beta = (1,2,3)(4,5)(6)$ y $\alpha = (4,1,2)(3,6)(5)$, tienen la misma estructura cíclica. Definimos σ por:

$$\begin{array}{ccccccc} \beta = & (1, 2, 3) & (4, 5) & (6) & & & \\ & \sigma \downarrow & \sigma \downarrow & \sigma \downarrow & \sigma \downarrow & \sigma \downarrow & \\ \alpha = & (4, 1, 2) & (3, 6) & (5) & & & \end{array} \quad \text{es decir, } \sigma = (1, 4, 3, 2)(5, 6).$$

Y tenemos que $\sigma^{-1} \alpha \sigma = \beta$. \blacksquare

Ahora, en $S_3 = D_3$ hay tres estructuras cíclicas posibles:

$(1)(2)(3)$, $(1,2)(3)$ y $(1,2,3)$, de donde vemos, por medio del Lema anterior que hay tres clases de conjugación y por lo tanto hay tres representaciones irreducibles de D_3 , de grados n_1 , n_2 y n_3 , digamos.

Por el Cor. 58, p. 55, n_1 , n_2 y n_3 deben satisfacer la relación

$$n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 = o(D_3) = 6 \quad \text{y también}$$

$$n_1 \mid 6 \text{ (} n_1 \text{ divide a 6), } n_2 \mid 6 \text{ y } n_3 \mid 6 .$$

De las relaciones anteriores es claro que $n_1 = 1$, $n_2 = 1$ y $n_3 = 2$ (salvo permutación de los índices) ($1^2 + 1^2 + 2^2 = 6$).

En vista de lo anterior denotemos χ_1 , χ_2 y χ_3 los caracteres correspondientes a estas representaciones irreducibles, suponiendo que χ_1 es el carácter de la representación identidad, tenemos la siguiente tabla que queremos completar:

	χ_1	χ_2	χ_3
(1)(2)(3)	1		
(1,2)	1		
(1,2,3)	1		

De las relaciones de ortogonalidad para los caracteres' (Teorema 51) tenemos que

$$0 = \langle \chi_1, \chi_2 \rangle = 1/6 (1 \chi_2(\text{Id}) + 3 \chi_2(1,2) + 2 \chi_2(1,2,3))$$

$$1 = \langle \chi_2, \chi_2 \rangle = 1/6 (\chi_2^2(\text{Id}) + 3 \chi_2^2(1,2) + 2 \chi_2^2(1,2,3));$$

pero además sabemos por ser χ_2 el carácter de una representación irreducible de grado 1 que:

a) $\chi_2(\text{Id}) = 1$

b) $\chi_2: D_3 \rightarrow \mathbb{C}$ es un homomorfismo de grupos multiplicativos (χ_2 coincide con la 2a. representación de grado 1).

Así tenemos:

$$0 = 1/6 (1 + 3 \chi_2(1,2) + 2 \chi_2(1,2,3)) \quad (36)$$

$$6 = (1 + 3 \chi_2^2(1,2) + 2 \chi_2^2(1,2,3)) \quad (37)$$

Donde además $\chi_2^2(1,2) = \chi_2(1,2) \chi_2(1,2) = \chi_2((1,2)(1,2)) =$
 χ_2 es homom.

$$= \chi_2(\text{Id}) = 1, \text{ así que } \chi_2(1,2) = \begin{cases} 1 & 6 \\ -1 & \end{cases}.$$

Análogamente $\chi_2(1,2,3)$ es una raíz cúbica de 1 que tiene que ser un número real debido a la ecuación (36),
 $\therefore \chi_2((1,2,3)) = 1$ y $\therefore \chi_2(1,2) = -1$.

Así que tenemos el siguiente progreso en la construcción de la tabla de los caracteres irreducibles de D_3 :

	χ_1	χ_2	χ_3
(1)(2)(3)	1	1	
(1,2)	1	-1	
(1,2,3)	1	1	

Ahora, $\chi_3((1)(2)(3)) = 2$, y escribamos $\chi_3((1,2)) = y$ y $\chi_3((1,2,3)) = z$. De las relaciones de ortogonalidad para caracteres tenemos (ver Teorema 51)

$$6 = 4 + 3y^2 + 2z^2 = 6 \langle \chi_3, \chi_3 \rangle \quad (38)$$

$$0 = 2 + 3y + 2z = 6 \langle \chi_3, \chi_1 \rangle \quad (39)$$

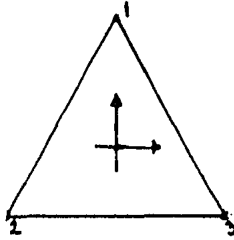
$$0 = 2 - 3y + 2z = 6 \langle \chi_3, \chi_2 \rangle \quad (40)$$

De (40) y (39) tenemos $4 + 4z = 0 \therefore z = -1$. Sustituyendo en (38) tenemos que $y = 0$. Y nuestra tabla de caracteres está completa:

	χ_1	χ_2	χ_3
(1)(2)(3)	1	-1	2
(1,2)	1	-1	0
(1,2,3)	1	1	-1

Las representaciones irreducibles de grado 1 coinciden con su correspondiente carácter. Calculemos ahora la representación

irreducible de grado dos, para lo cual colocaremos ejes cartesianos en el centro del triángulo:



Veamos como transforman los elementos de D_3 a los vectores unitarios $(1,0)$ y $(0,1)$:

$$(1)(2)(3) \longmapsto \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$(1,2) \longmapsto \begin{pmatrix} \cos 30 & \operatorname{sen} 30 \\ \operatorname{sen} 30 & -\cos 30 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1/2 & -3/2 \\ 3/2 & -1/2 \end{pmatrix}$$

$$(1,3) \longmapsto \begin{pmatrix} \cos 60 & \operatorname{sen} 60 \\ \operatorname{sen} 60 & -\cos 60 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1/2 & 3/2 \\ 3/2 & -1/2 \end{pmatrix}$$

$$(2,3) \longmapsto \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$(1,2,3) \longmapsto \begin{pmatrix} \cos 120 & -\operatorname{sen} 120 \\ \operatorname{sen} 120 & \cos 120 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1/2 & -3/2 \\ 3/2 & 1/2 \end{pmatrix}$$

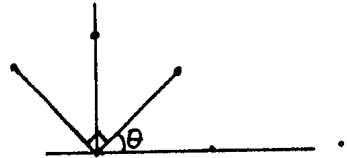
$$\text{y } (1,3,2) \longmapsto \begin{pmatrix} \cos -120 & -\operatorname{sen} -120 \\ \operatorname{sen} -120 & \cos -120 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1/2 & 3/2 \\ -3/2 & 1/2 \end{pmatrix}$$

Así que las representaciones irreducibles de D_3 son:

(1)(2)(3)	(1)	(1)	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$
(1,2)	(1)	(-1)	$\begin{pmatrix} 1/2 & -\sqrt{3}/2 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 \end{pmatrix}$
(2,3)	(1)	(-1)	$\begin{pmatrix} 1/2 & -\sqrt{3}/2 \\ \sqrt{3}/2 & 1/2 \end{pmatrix}$
(1,3)	(1)	(-1)	$\begin{pmatrix} 1/2 & \sqrt{3}/2 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 \end{pmatrix}$
(1,2,3)	(1)	(1)	$\begin{pmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 \end{pmatrix}$
(1,3,2)	(1)	(1)	$\begin{pmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 \\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 \end{pmatrix}$

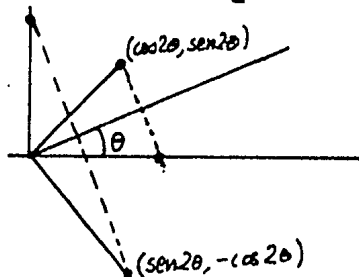
Antes de continuar recordemos que en el plano, la matriz de la transformación lineal correspondiente a una rotación por un ángulo θ está dada por la matriz (Ver pág. 34)

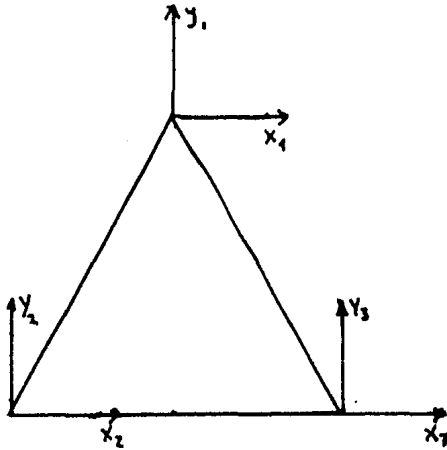
$$\begin{pmatrix} \cos \theta & -\operatorname{sen} \theta \\ \operatorname{sen} \theta & \cos \theta \end{pmatrix}$$



Mientras que la matriz de la reflexión sobre la recta $y = (\tan \theta) \cdot x$ es:

$$\begin{pmatrix} \cos 2\theta & \cos (2\theta - 90^\circ) \\ \operatorname{sen} 2\theta & \operatorname{sen} (2\theta - 90^\circ) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos 2\theta & \operatorname{sen} 2\theta \\ \operatorname{sen} 2\theta & -\cos 2\theta \end{pmatrix}$$





Ahora, si colocamos un juego de coordenadas cartesianas paralelas en cada vértice del triángulo equilátero

¿cuál es la representación de D_3 inducida por la figura anterior? Usando la información de la página anterior, es fácil ver que la respuesta es:

$$(1)(2)(3) \mapsto \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$(13) \mapsto \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 1/2 & \sqrt{3}/2 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{3}/2 & -1/2 \\ 0 & 0 & 1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 & 0 \\ 1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$(1,2,3) \xrightarrow{\Gamma} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & -1/2 & -\sqrt{3}/2 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{3}/2 & -1/2 \\ -1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$(1,2) \xrightarrow{\Gamma} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 & 0 \\ 1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1/2 & -\sqrt{3}/2 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -\sqrt{3}/2 & -1/2 \end{pmatrix}$$

$$(2,3) \xrightarrow{\Gamma} \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$(1,3,2) \xrightarrow{\Gamma} \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1/2 & \sqrt{3}/2 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -\sqrt{3}/2 & -1/2 \\ -1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Ahora, si con χ denotamos el carácter de Γ vemos que

$$\chi((1)(2)(3)) = 6 \quad \chi((1,2)) = 0 \quad \chi((1,3)) = 0 \quad \chi((2,3)) = 0$$

$$\chi((1,2,3)) = 0 \quad \chi((1,3,2)) = 0.$$

De donde vemos, usando el Teorema 52 que Γ contiene a la representación Γ_1 ($=\text{Id}$) tantas veces como $\langle \chi, \chi_1 \rangle = 1/6 \cdot 6 = 1$.

y a la representación Γ_3 tantas veces como $\langle \chi, \chi_3 \rangle = 1/6(6 \cdot 2) = 2$. Es decir que $\Gamma = \Gamma_1 \oplus \Gamma_2 \oplus 2 \Gamma_3$.

Construyamos ahora los operadores de proyección (ver pág. 60).

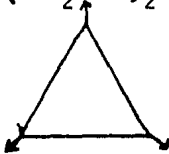
El primer operador de proyección es

$$P_{1,1}^{\Gamma_1} = 1/6 \cdot \left\{ \begin{array}{l} \Gamma((1)(2)(3)) + \Gamma((1,2)) + \Gamma((1,3)) + \Gamma((2,3)) \\ + \Gamma((1,2,3)) + \Gamma((1,3,2)) \end{array} \right\}$$

$$= \frac{1}{6} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & -3 & -1 & 3 & -1 \\ 0 & -\sqrt{3} & 3/2 & \sqrt{3}/2 & -3/2 & \sqrt{3}/2 \\ 0 & -1 & 3/2 & 1/2 & -3/2 & 1/2 \\ 0 & \sqrt{3} & -3/2 & -\sqrt{3}/2 & 3/2 & \sqrt{3}/2 \\ 0 & -1 & 3/2 & 1/2 & -3/2 & 1/2 \end{pmatrix}$$

De donde (excepto por un factor de normalización) el primer modo normal de vibración tiene la forma:

$$2y_1 - \sqrt{3} x_2 - y_2 + \sqrt{3} x_3 - y_3$$



Tomando el segundo operador de proyección $P_{1,1}^{\Gamma_2} =$

$$= 1/6 \cdot \left\{ \Gamma_2((1,2,3)) - \Gamma_2((1,2)) - \Gamma_2((1,3)) - \Gamma_2((1)(2)(3)) \right. \\ \left. + \Gamma_2((2,3)) + \Gamma_2((1,3,2)) \right\}$$

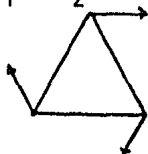
Efectuando la suma, tenemos el operador de proyección en forma matricial

$$P_{1,1}^{\Gamma_2} = 1/6 \begin{bmatrix} 2 & 0 & -1 & \sqrt{3} & -1 & -\sqrt{3} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 1/2 & -\sqrt{3}/2 & 1/2 & \sqrt{3}/2 \\ \sqrt{3} & 0 & -\sqrt{3}/2 & 3/2 & -\sqrt{3}/2 & -3/2 \\ -1 & 0 & 1/2 & -\sqrt{3}/2 & 1/2 & \sqrt{3}/2 \\ -\sqrt{3} & 0 & \sqrt{3}/2 & -3/2 & \sqrt{3}/2 & 3/2 \end{bmatrix}.$$

De donde obtenemos al aplicar el operador a x_1 , por ejemplo,

$$1/6 \left\{ 2 x_1 - x_2 + \sqrt{3} y_2 - x_3 - \sqrt{3} y_3 \right\}$$

es decir:



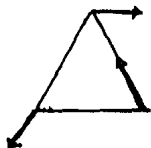
que no corresponde a una vibración sino a una rotación de la molécula sobre su centro.

El tercer operador de proyección es:

$$P_{1,1}^{\Gamma_3} = 2/6 \cdot \left[\Gamma_3((1)(2)(3)) + 1/2 \Gamma_3((1,2)) + 1/2 \Gamma_3((2,3)) \right. \\ \left. - 1/2 \Gamma_3((1,3)) - 1/2 \Gamma_3((1,2,3)) - 1/2 \Gamma_3((1,3,2)) \right]$$

que aplicado a y_3 nos dá excepto por el factor 1/3 :

$\sqrt{3}/2 x_1 - \sqrt{3}/4 x_2 - 3/4 y_2 - \sqrt{3}/4 x_3 + 3/4 y_3$. De donde tenemos la vibración



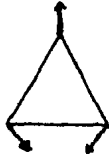
Por último, aplicando el cuarto operador de proyección

$$P_{2,2}^{\Gamma_3} = 1/3 \cdot \left[\Gamma_3((1)(2)(3)) - 1/2 \Gamma_3((1,2)) + 1/2 \Gamma_3((2,3)) \right. \\ \left. - 1/2 \Gamma_3((1,3)) - 1/2 \Gamma_3((1,2,3)) - 1/2 \Gamma_3((1,3,2)) \right]$$

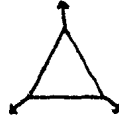
Aplicando este operador a x_2 obtenemos:

$$1/3 \left[\sqrt{3}/2 y_1 + 3/4 x_2 - \sqrt{3}/4 y_2 - 3/4 x_3 - \sqrt{3}/4 y_3 \right]$$

es decir:



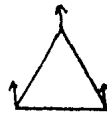
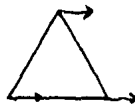
que junto con los otros vectores



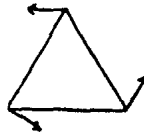
y



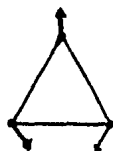
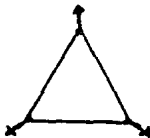
ya obtenidos, forman los modos de vibración de la molécula. Sabíamos de antemano que sólo había 3 modos de vibración independientes: teníamos dos grados de libertad para cada átomo, en total $2 \cdot 3 = 6$ grados de libertad. Sin embargo, 2 grados de libertad corresponden a traslaciones:



y otro grado de libertad corresponde a una rotación de la molécula:



(la que incidentalmente obtuvimos). Los 3 modos de vibración independientes son:

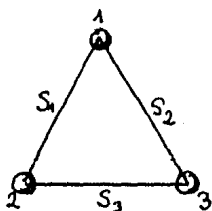


y



La molécula triatómica con grupo de simetrías D_3 . Solución de su ecuación secular y cálculo de sus frecuencias y modos normales de vibración.

Tomemos como coordenadas internas los tres incrementos en las distancias interatómicas y calculemos la matriz G correspondiente (ver págs. 15 y 8).



Recordemos que la matriz G está definida por

$$G_{t,t'} = \sum K_{\alpha} \bar{s}_{t,\alpha} \cdot \bar{s}_{t',\alpha}$$

Ahora, según las definiciones de la sección en la pág. 8 tenemos que los vectores \bar{s} son: $\bar{s}_{1,1} = \hat{e}_{2,1}$, $\bar{s}_{1,2} = \hat{e}_{1,2}$, $\bar{s}_{2,1} = \hat{e}_{3,1}$, $\bar{s}_{2,3} = -\hat{e}_{3,1}$, $\bar{s}_{3,2} = \hat{e}_{3,2}$, $\bar{s}_{3,3} = \hat{e}_{3,3}$. (*)

Construyamos ahora la matriz G . De la definición tenemos que:

$$G_{1,1} = 1/m_1 \bar{s}_{1,1} \cdot \bar{s}_{1,1} + 1/m_2 \bar{s}_{1,2} \cdot \bar{s}_{1,2} = 1/m_1 + 1/m_2 = 1/m + 1/m = \frac{2}{m}.$$

$$G_{1,2} = 1/m_1 \bar{s}_{1,1} \cdot \bar{s}_{2,1} + 1/m_2 \bar{s}_{1,2} \cdot \bar{s}_{2,3} = 1/m_1 \hat{e}_{2,1} \cdot \hat{e}_{3,1} = \cos 60^\circ / m_1 = 1/2m_1. \text{ De la misma manera calculamos los demás coeficientes de la matriz } G, \text{ obteniendo:}$$

$$G_{1,3} = 1/2m, \quad G_{2,1} = 1/2m, \quad G_{2,2} = 2/m, \quad G_{2,3} = 1/2m, \quad G_{3,1} = 1/2m$$

$$G_{3,2} = 1/2m, \quad G_{3,3} = 2/m. \text{ Ya que } m_1 = m_2 = m_3.$$

$$(*) \quad \bar{s}_{2,2} = \bar{s}_{3,1} = \bar{s}_{1,3} = 0$$

Así que la matriz G es:

$$G = \begin{pmatrix} 2/m & 1/2m & 1/2m \\ 1/2m & 2/m & 1/2m \\ 1/2m & 1/2m & 2/m \end{pmatrix}$$

Por otra parte, la matriz F (correspondiente a la energía potencial) es:

$$F = \begin{pmatrix} k & 0 & 0 \\ 0 & k & 0 \\ 0 & 0 & k \end{pmatrix}.$$

Para resolver el problema vibracional podemos hacer uso de cualquiera de las formas equivalentes de la ecuación secular. La que se antoja más cómoda, dada la sencillez de la matriz F es:

$$|G - \lambda F^{-1}| = 0.$$

Así que tenemos que resolver la ecuación secular

$$0 = \begin{vmatrix} 2/m - \lambda/k & 1/2m & 1/2m \\ 1/2m & 2/m - \lambda/k & 1/2m \\ 1/2m & 1/2m & 2/m - \lambda/k \end{vmatrix}$$

Si multiplicamos cada renglón de la ecuación anterior por m y hacemos $z = \lambda m/k$ y calculamos el determinante correspondiente obtenemos $-4z^3 + 24z^2 - 45z + 27 = 0$,

la que al resolver, resulta tener las raíces $z_1 = 3$ y

$z_2 = z_3 = 3/2$. De donde tenemos inmediatamente que $\lambda_1 = 3k/m$

y $\lambda_2 = \lambda_3 = 3k/2m$, así que las frecuencias de vibración normal

les son $\nu_1 = \sqrt{3k/m}$ y la frecuencia degenerada (doble) $\nu_2 = \sqrt{3k/2m}$.

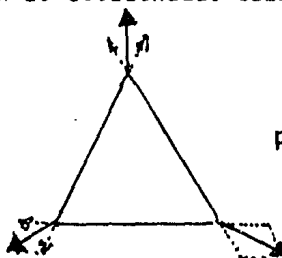
Si usamos el valor de λ_1 que hemos encontrado y lo usamos para encontrar los vectores propios (es decir el modo normal de vibración con frecuencia $\sqrt{3k/m}$) en la ecuación

$$\begin{pmatrix} 2/m & 1/2m & 1/2m \\ 1/2m & 2/m & 1/2m \\ 1/2m & 1/2m & 2/m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix} = \lambda^2/k \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}$$

Obtenemos que las soluciones son de la forma $r(1, 1, 1)$ donde r es un número real, es decir son de la forma

$$rS_1 + rS_2 + rS_3$$

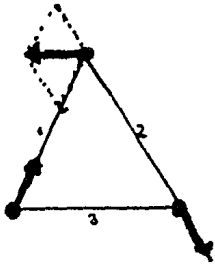
que dada la elección de coordenadas corresponde al diagrama



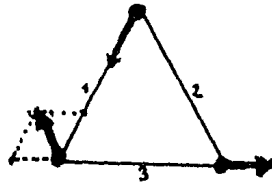
$$\text{Frecuencia: } \sqrt{\frac{3k}{m}}$$

Resolviendo la ecuación análoga para la raíz doble λ_2 obtenemos que todos los vectores propios (y por lo tanto los modos de vibración con frecuencia $\sqrt{3k/2m}$) son de la forma $r_1(-1, 1, 0)$ $r_2(-1, 0, 1)$ donde r_1 y r_2 son números reales y donde $(-1, 1, 0)$ y $(-1, 0, 1)$ son los elementos de una base de vectores propios, por lo tanto podemos representar una base de modos normales de vibración con frecuencia $\sqrt{3k/2m}$ con los diagramas siguientes:

Frecuencia : $\sqrt{3k/2m}$



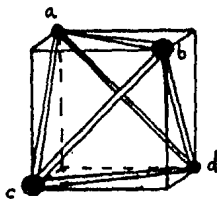
$$-S_1 + S_2$$



$$-S_1 + S_3$$

Debemos notar que los modos normales coinciden con los obtenidos con métodos de representaciones de grupos en donde lo único que usamos de la molécula fué el grupo de simetrías y sus representaciones irreducibles.

Haremos lo mismo para el caso de una molécula con cada uno de sus átomos en el vértice de un tetraedro, en su posición de equilibrio. Notaremos otra vez la coincidencia de los resultados obtenidos con la ecuación secular y los obtenidos con la teoría de representaciones de grupos (en este caso el grupo de simetrías es llamando T_d).

El tetraedro.

El grupo de simetrías del tetraedro tiene 24 elementos:

$\text{Id} = \begin{pmatrix} a & b & c & d \\ a & b & c & d \end{pmatrix} = (a)$, además hay 6 reflexiones:

$$\begin{pmatrix} a & b & c & d \\ b & a & c & d \end{pmatrix} = (ab), \quad \begin{pmatrix} a & b & c & d \\ c & b & a & d \end{pmatrix} = (ac), \quad \begin{pmatrix} a & b & c & d \\ d & b & c & a \end{pmatrix} = (ad),$$

$$\begin{pmatrix} a & b & c & d \\ a & c & b & d \end{pmatrix} = (bc), \quad \begin{pmatrix} a & b & c & d \\ a & d & c & b \end{pmatrix} = (bd), \quad \begin{pmatrix} a & b & c & d \\ a & b & d & c \end{pmatrix} = (cd),$$

cuatro rotaciones de orden tres y sus cuatro cuadrados:

$$\begin{pmatrix} a & b & c & d \\ a & d & b & c \end{pmatrix} = (cbd), (cdb), (bad), (bda), (adc), (acd), (abc), (acb),$$

(recordemos que con la notación cíclica cada elemento va a dar al siguiente, el último va a dar al primero y los elementos que no aparecen en el ciclo permanecen fijos: p. ej. (cdb) es la eprmutación que manda c a d , d a b , b a c , mientras que el elemento a permanece fijo), hay además en S_4 tres rotaciones de orden dos: $(ab)(cd)$, $(ad)(bc)$, $(ac)(bd)$ y 6 rotaciones impropias (una rotación impropia es una rotación, que no necesariamente es de simetría, seguida de una reflexión): $(abcd)$, $(adcb)$, $(acbd)$, $(adbc)$, $(abdc)$ y $(acdb)$.

Tabla de caracteres del grupo de simetrías del tetraedro, S_4 (grupo de permutaciones de cuatro elementos) o grupo T_d con la notación de Schoenflies.

Sabemos, por el Lema 66 p. 63 que hay tantas clases (de equivalencia) de conjugación de S_4 como el número de estructuras cíclicas de permutaciones de los cuatro elementos a, b, c, d .

Así, la identidad (a) forma una clase de conjugación por sí sola.

Todos los elementos de S_4 con estructura cíclica como la de (ab) forman una clase de conjugación $\overline{(ab)}$:

$\overline{(ab)} = \{(ab), (ac), (ad), (bc), (bd), (cd)\}$. Mientras que

$\overline{(ab)(cd)} = \{(ab)(cd), (ac)(bd), (cd)(bc)\}$

$\overline{(abc)} = \{(abc), (acb), (abd), (adb), (acd), (adc), (bcd), (bdc)\}$

$\overline{(abcd)} = \{(abcd), (abdc), (acbd), (acdb), (adbc), (adcb)\}$

Así que hay 5 clase de conjugación en S_4 . Por el Teorema 64, p.59 , sabemos que hay tantas clases de conjugación como representaciones irreducibles. Así pues, sean n_1, n_2, n_3, n_4, n_5 las respectivas dimensiones de las representaciones irreducibles $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3, \Gamma_4, \Gamma_5$ de S_4 , cada una de las cuales es divisor del orden del grupo, $c(S_4) = 24$, y además deben satisfacer (Cor. 58, p. 55):

$$n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 + n_4^2 + n_5^2 = 24 \quad (41)$$

Claramente, la condición (41) implica que

$$\{n_1, n_2, n_3, n_4, n_5\} \subset \{1, 2, 3, 4\}.$$

Además (41) \Rightarrow $\text{card} \{n_i \mid n_i = 4\} \leq 1$. Si $\text{card} \{n_i \mid n_i = 4\} = 1$, podemos suponer sin pérdida de generalidad que $n_5 = 4$, y entonces

$$\begin{aligned} n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 + n_4^2 + 16 &= 24 \quad 6, \text{ lo que es equivalente,} \\ n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 + n_4^2 &= 8 \end{aligned} \quad (42)$$

Ahora, (42) $\Rightarrow \{n_1, n_2, n_3, n_4\} \subset \{1, 2\}$, pero con cuatro cuadrados de 1 y 2 no podemos sumar 8 ($1^2 + 1^2 + 1^2 + 1^2 = 4$; $1^2 + 1^2 + 1^2 + 2^2 = 7$; $1^2 + 1^2 + 2^2 + 2^2 = 10$; $1^2 + 2^2 + 2^2 + 2^2 = 13$; $2^2 + 2^2 + 2^2 + 2^2 = 16$). Por lo tanto (42) es imposible, así que ninguna de las representaciones irreducibles de S_4 es de orden 4. $\therefore \{n_1, n_2, n_3, n_4, n_5\} \subset \{1, 2, 3\}$.

Ahora, si $n_i \leq 2 \forall i$, entonces

$$n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 + n_4^2 + n_5^2 \leq 4 + 4 + 4 + 4 + 4 = 20 < 24 \quad (\nabla).$$

Así que necesariamente $n_i = 3$ para alguna i . Supongamos que $n_5 = 3$, entonces

$$\begin{aligned} n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 + n_4^2 + 9 &= 24 \quad \text{es decir,} \\ n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 + n_4^2 &= 15. \end{aligned}$$

Observemos que como la representación trivial de S_4 ,

$$\begin{array}{ccc} S_4 & \longrightarrow & M_1 \times 1 (\mathbb{C}) \\ \alpha & \longmapsto & (1) \forall \alpha \in S_4, \end{array}$$

es de dimensión 1, podemos tomar $n_1 = 1$

y así $n_2^2 + n_3^2 + n_4^2 = 14 \quad (43)$.

De (43) tenemos que $3 \in \{n_2, n_3, n_4\}$ (ya que en caso contrario tendríamos $n_2^2 + n_3^2 + n_4^2 \leq 12 < 14 \nabla$). Tomemos $n_4 = 3$ y resulta que

$$n_2^2 + n_3^2 = 5 \quad (44)$$

De (44) concluimos que $\{n_2, n_3\} = \{1, 2\}$. Así que, en resumidas cuentas, los grados de las 5 representaciones irreducibles de S_4 son:

$$n_1 = 1, n_2 = 1, n_3 = 3, n_4 = 3, n_5 = 3 .$$

Denotemos las representaciones irreducibles de S_4 por $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3, \Gamma_4, \Gamma_5$ y convengamos en que $\dim(\Gamma_i) = n_i$.

Es claro que la representación trivial está dada por:

$$\begin{array}{l} \overline{(a)} \xrightarrow{\Gamma_1} \{(1)\} \\ \overline{(ab)} \xrightarrow{\Gamma_1} \{(1)\} \\ \overline{(abc)} \xrightarrow{\Gamma_1} \{(1)\} \\ \overline{(ab)(cd)} \xrightarrow{\Gamma_1} \{(1)\} \\ \overline{(abcd)} \xrightarrow{\Gamma_1} \{(1)\} \end{array}$$

Para obtener la representación Γ_2 que también es de dimensión 1, nos basta aplicar las relaciones de ortogonalidad para caracteres (Teo. 52, p. 53) y observar que como la dimensión de Γ_2 es 1, su carácter χ_2 , debe ser un homomorfismo (de grupos) $\chi_2: (S_4, \cdot) \longrightarrow (\mathbb{C} \setminus \{0\}, \cdot)$:

$$0 = \langle \chi_1, \chi_2 \rangle = \frac{1}{24} (1 \chi_2(\overline{(a)}) + 6 \chi_2(\overline{(ab)}) + 8 \chi_2(\overline{(abc)}) + 3 \chi_2(\overline{(ab)(cd)}) + 6 \chi_2(\overline{(abcd)})) \quad (45)$$

Como χ_2 es un homomorfismo, resulta que $\chi_2(\text{Id}) = \chi_2(\overline{(a)}) = 1$ y que $\chi_2(\overline{(ab)}) \in \{1, -1\}$ (ya que $1 = \chi_2(\text{Id}) = \chi_2(\overline{(ab)}\overline{(ab)}) =$

$$= \chi_2((ab)) \chi_2((ab)) = [\chi_2((ab))]^2. \text{ De manera similar}$$

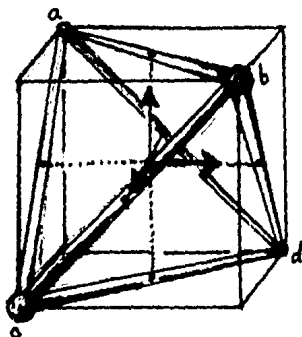
$$\chi_2((ab)(cd)) \in \{1, -1\} \quad , \quad \chi_2((abcd)) \in \{1, -1, i, -i\}$$

$$\chi_2((abc)) \in \left\{1, -1/2 + i\sqrt{3}/2, -1/2 - i\sqrt{3}/2\right\}$$

Como se debe satisfacer la relación de ortogonalidad (45):
 $0 = 1 + 6\chi_2((ab)) + 8\chi_2((abc)) + 3\chi_2((ab)(cd)) + 6\chi_2((abcd))$,
 vemos que $\chi_2((abcd))$ y $\chi_2((abc))$ deben ser números reales.
 Entonces, $\text{Im } \chi_2 \subset \{1, -1\}$, y resulta claro que el carácter χ_2
 de Γ_2 está dado por la tabla

	χ_2
$\overline{(a)}$	1
$\overline{(ab)}$	-1
$\overline{(abc)}$	1
$\overline{(ab)(cd)}$	1
$\overline{(abcd)}$	-1

Calcularemos enseguida una representación de S_4 de dimen-
 sión 3, colocando un sistema de ejes cartesianos en el centro
 del tetraedro, como indica la figura, y calculando las matri-
 ces de las transformaciones inducidas por las operaciones de
 simetría



Así:

$$(cd)(ab) \longrightarrow \begin{pmatrix} \cos 180^\circ & -\text{sen } 180^\circ & 0 \\ \text{sen } 180^\circ & \cos 180^\circ & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$(ac)(bd) \longrightarrow \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$(ad)(bc) \longrightarrow \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$(ab) \longrightarrow \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$(ac) \longrightarrow \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$(ad) \longrightarrow \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$(bc) \longrightarrow \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$(bd) \longrightarrow \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$(cd) \longrightarrow \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$(abc) \longrightarrow \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$(abd) \longrightarrow \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$(bcd) \longrightarrow \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$(bdc) \longrightarrow \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\begin{array}{ll}
 (\text{acd}) \longrightarrow \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} & (\text{adc}) \longrightarrow \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\
 (\text{acb}) \longrightarrow \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} & (\text{adb}) \longrightarrow \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} \\
 (\text{abcd}) \longrightarrow \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix} & (\text{abdc}) \longrightarrow \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} \\
 (\text{acbd}) \longrightarrow \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} & (\text{acdb}) \longrightarrow \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \\
 (\text{adbc}) \longrightarrow \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} & (\text{adcb}) \longrightarrow \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}
 \end{array}$$

y por supuesto, $\text{Id} = (a) \longrightarrow \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$

Así tenemos que el carácter χ_4 de la representación Γ_4 de S_4 está dado por:

Id	3
$\overline{(ab)}$	1
$\overline{(ab)}\overline{(cd)}$	-1
$\overline{(abc)}$	0
$\overline{(abcd)}$	-1

Para calcular el carácter χ_3 de la representación irreducible de dimensión 2, tomemos su producto interior consigo misma y con χ_1, χ_2, χ_4 , que ya hemos calculado, y usemos las relaciones de ortogonalidad para caracteres (Teo. 52, p.53) para obtener el sistema de ecuaciones:

$$\begin{aligned} 20 &= 6 [\chi_3(ab)]^2 + 8 [\chi_3(abc)]^2 + 3 [\chi_3((ab)(cd))]^2 + 6 [\chi_3(abcd)]^2 \\ -2 &= 6 \chi_3(ab) + 8 \chi_3(abc) + 3 \chi_3((ab)(cd)) + 6 \chi_3(abcd) \\ -2 &= -6 \chi_3(ab) + 8 \chi_3(abc) + 3 \chi_3((ab)(cd)) - 6 \chi_3(abcd) \\ -6 &= 6 \chi_3(ab) - 3 \chi_3((ab)(cd)) - 6 \chi_3(abcd) \end{aligned}$$

Resolviendo el sistema anterior, obtenemos:

$$\chi_3(ab) = 0, \quad \chi_3(ab)(cd) = 2, \quad \chi_3(abc) = -1 \quad \text{y} \quad \chi_3(abcd) = 0.$$

Resolviendo un sistema de ecuaciones obtenido similarmente, conseguimos el carácter de Γ_5 , que es la segunda representación irreducible de dimensión 3, de manera que la tabla de caracteres de las representaciones irreducibles de S_4 (Γ_d) es:

		χ_1	χ_2	χ_3	χ_4	χ_5
1	Id	1	1	2	3	3
6	$\overline{(ab)}$	1	-1	0	1	-1
3	$\overline{(ab)(cd)}$	1	1	2	-1	-1
8	$\overline{(abc)}$	1	1	-1	0	0
6	$\overline{(abcd)}$	1	-1	0	-1	1

Obtengamos ahora la representación irreducible de dimensión 2. Para hacer ésto, recordemos que las operaciones de simetría preservan las distancias (por definición de simetría), y por lo tanto les corresponden matrices unitarias (Teorema 23, p.33). Como las matrices unitarias de 2×2 son de la forma

$$\begin{pmatrix} \cos \theta & -\operatorname{sen} \theta \\ \operatorname{sen} \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \circ \begin{pmatrix} \cos \theta & \operatorname{sen} \theta \\ \operatorname{sen} \theta & -\cos \theta \end{pmatrix},$$

observando la tabla de caracteres para Γ_3 , y usando el hecho de que las permutaciones (ab) y (abcd) generan todo el grupo S_4 , el asignar matrices apropiadas a (ab) y a (abcd), nos determinará toda la representación Γ_3 . Una manera de hacer ésto es:

$$(ab) \mapsto \begin{pmatrix} \sqrt{3}/2 & -1/2 \\ -1/2 & -\sqrt{3}/2 \end{pmatrix} \quad (abcd) \mapsto \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \text{ hecha esta}$$

asignación la representación Γ_3 es:

$$\begin{array}{ll} \text{Id} \mapsto \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} & (ab) \mapsto \begin{pmatrix} \sqrt{3}/2 & -1/2 \\ -1/2 & -\sqrt{3}/2 \end{pmatrix} \\ (ac) \mapsto \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} & (ad) \mapsto \begin{pmatrix} -\sqrt{3}/2 & -1/2 \\ -1/2 & \sqrt{3}/2 \end{pmatrix} \\ (bc) \mapsto \begin{pmatrix} -\sqrt{3}/2 & -1/2 \\ -1/2 & \sqrt{3}/2 \end{pmatrix} & (bd) \mapsto \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \\ (cd) \mapsto \begin{pmatrix} \sqrt{3}/2 & -1/2 \\ -1/2 & -\sqrt{3}/2 \end{pmatrix} & (abc) \mapsto \begin{pmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 \end{pmatrix} \\ (acb) \mapsto \begin{pmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 \\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 \end{pmatrix} & (abd) \mapsto \begin{pmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 \\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 \end{pmatrix} \\ (adb) \mapsto \begin{pmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 \end{pmatrix} & (acd) \mapsto \begin{pmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 \end{pmatrix} \\ (adc) \mapsto \begin{pmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 \\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 \end{pmatrix} & (bdc) \mapsto \begin{pmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 \end{pmatrix} \end{array}$$

$$\begin{array}{ll}
 (bcd) \mapsto \begin{pmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 \\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 \end{pmatrix} & (ab)(cd) \mapsto \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \\
 (ac)(bd) \mapsto \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} & (ad)(bc) \mapsto \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \\
 (abcd) \mapsto \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} & (abdc) \mapsto \begin{pmatrix} -\sqrt{3}/2 & -1/2 \\ -1/2 & \sqrt{3}/2 \end{pmatrix} \\
 (acbd) \mapsto \begin{pmatrix} \sqrt{3}/2 & -1/2 \\ -1/2 & -\sqrt{3}/2 \end{pmatrix} & (acdb) \mapsto \begin{pmatrix} -\sqrt{3}/2 & -1/2 \\ -1/2 & \sqrt{3}/2 \end{pmatrix} \\
 (adbc) \mapsto \begin{pmatrix} \sqrt{3}/2 & -1/2 \\ -1/2 & -\sqrt{3}/2 \end{pmatrix} & (adcb) \mapsto \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}
 \end{array}$$

Análogamente, obtenemos la representación Γ_5 :

$$\begin{array}{ll}
 (ab) \mapsto \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} & (ac) \mapsto \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\
 (ad) \mapsto \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} & (bc) \mapsto \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \\
 (bd) \mapsto \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix} & (cd) \mapsto \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \\
 (abc) \mapsto \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} & (acb) \mapsto \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}
 \end{array}$$

$$(abd) \longmapsto \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$(acd) \longmapsto \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$(bcd) \longmapsto \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$(ac)(bd) \longmapsto \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$(abcd) \longmapsto \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$(acbd) \longmapsto \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$(adbc) \longmapsto \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$(bdc) \longmapsto \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$(adb) \longmapsto \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$(adc) \longmapsto \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$(ab)(cd) \longmapsto \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$(ad)(bc) \longmapsto \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$(abdc) \longmapsto \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$(acdb) \longmapsto \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$(adcb) \longmapsto \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\text{Id} \longmapsto \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Los modos normales de vibración de una molécula con grupo de simetrías S_4 (metano, por ejemplo).

Los modos normales de vibración de una molécula tienen las dos propiedades siguientes:

1. Cada uno de los vectores que representan un desplazamiento atómico instantáneo puede considerarse como la resultante de un conjunto de tres vectores de una base.

2. Cada uno de los modos normales forma o "pertenece" a una representación irreducible de la molécula.

Para cualquier molécula, los modos normales de vibración tienen simetría correspondiente a alguna de las representaciones irreducibles del grupo de simetrías de la molécula (para una demostración de esto ver el libro de Wilson, Decius y Cross). También es cierto que las vibraciones "no genuinas", las traslaciones y las rotaciones, se transforman de acuerdo a representaciones irreducibles del grupo de simetrías molecular. Además, el conjunto de los $3n$ modos normales puede expresarse como combinaciones lineales de $3n$ vectores cartesianos de desplazamiento. Es claro que podríamos usar los $3n$ vectores cartesianos como base para una representación (reducible) del grupo de simetrías molecular. Esta representación contendrá el conjunto de las representaciones irreducibles a las cuales cada uno de los modos normales, genuinos o no, pertenecen.

Hechas las observaciones anteriores, obtengamos la representación reducible mencionada arriba, para el tetraedro:

$$(ab) \xrightarrow{\Gamma} \begin{pmatrix} 0 & A & 0 & 0 \\ A & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & A & 0 \\ 0 & 0 & 0 & A \end{pmatrix}$$

$$A = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \Gamma_4(ab)$$

$$(ac) \xrightarrow{\Gamma} \begin{pmatrix} 0 & 0 & B & 0 \\ 0 & B & 0 & 0 \\ B & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & B \end{pmatrix}$$

$$B = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \Gamma_4(ac)$$

$$(ad) \xrightarrow{\Gamma} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & C \\ 0 & C & 0 & 0 \\ 0 & 0 & C & 0 \\ C & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$C = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} = \Gamma_4(ad)$$

$$(bc) \xrightarrow{\Gamma} \begin{pmatrix} D & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & D & 0 \\ 0 & D & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & D \end{pmatrix}$$

$$D = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} = \Gamma_4(bc)$$

$$(bd) \xrightarrow{\Gamma} \begin{pmatrix} E & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E \\ 0 & 0 & E & 0 \\ 0 & E & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$E = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \Gamma_4(bd)$$

$$(cd) \xrightarrow{\Gamma} \begin{pmatrix} F & 0 & 0 & 0 \\ 0 & F & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & F \\ 0 & 0 & F & 0 \end{pmatrix}$$

$$F = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \Gamma_4(cd)$$

$$(abc) \xrightarrow{\Gamma} \begin{pmatrix} 0 & 0 & G & 0 \\ G & 0 & 0 & 0 \\ 0 & G & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & G \end{pmatrix}$$

$$G = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} = \Gamma_4(abc)$$

$$(abd) \xrightarrow{\Gamma} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & H \\ H & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & H & 0 \\ 0 & H & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$H = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \Gamma_4(abd)$$

$$(acb) \xrightarrow{\Gamma} \begin{pmatrix} 0 & J & 0 & 0 \\ 0 & 0 & J & 0 \\ J & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & J \end{pmatrix}$$

$$J = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \Gamma_4(acb)$$

$$(acd) \xrightarrow{\Gamma} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & K \\ 0 & K & 0 & 0 \\ K & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & K & 0 \end{pmatrix}$$

$$K = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} = \Gamma_4(acd)$$

$$(adb) \xrightarrow{\Gamma} \begin{pmatrix} 0 & L & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & L \\ 0 & 0 & L & 0 \\ L & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$L = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} = \Gamma_4(adb)$$

$$(adc) \xrightarrow{\Gamma} \begin{pmatrix} 0 & 0 & M & 0 \\ 0 & M & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & M \\ M & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$M = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \Gamma_4(adc)$$

$$(bcd) \xrightarrow{\Gamma} \begin{pmatrix} N & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & N \\ 0 & N & 0 & 0 \\ 0 & 0 & N & 0 \end{pmatrix}$$

$$N = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \Gamma_4(bcd)$$

$$(bdc) \xrightarrow{\Gamma} \begin{pmatrix} \bar{N} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{N} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \bar{N} \\ 0 & \bar{N} & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\bar{N} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} = \Gamma_4(bdc)$$

$$(ab)(cd) \xrightarrow{\Gamma} \begin{pmatrix} 0 & P & 0 & 0 \\ P & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & P \\ 0 & 0 & P & 0 \end{pmatrix}$$

$$P = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \Gamma_4(ab)(cd)$$

$$(ac)(bd) \xrightarrow{\Gamma} \begin{pmatrix} 0 & 0 & Q & 0 \\ 0 & 0 & 0 & Q \\ Q & 0 & 0 & 0 \\ 0 & Q & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$Q = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} = \Gamma_4(ac)(bd)$$

$$(ad)(bc) \xrightarrow{\Gamma} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & R \\ 0 & 0 & R & 0 \\ 0 & R & 0 & 0 \\ R & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad R = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} = \Gamma_4 (ad)(bc)$$

$$(abcd) \xrightarrow{\Gamma} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & S \\ S & 0 & 0 & 0 \\ 0 & S & 0 & 0 \\ 0 & 0 & S & 0 \end{pmatrix} \quad S = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \Gamma_4 (abcd)$$

$$(abdc) \xrightarrow{\Gamma} \begin{pmatrix} 0 & 0 & T & 0 \\ T & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & T \\ 0 & T & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad T = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} = \Gamma_4 (abdc)$$

$$(acbd) \xrightarrow{\Gamma} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & U \\ 0 & 0 & U & 0 \\ U & 0 & 0 & 0 \\ 0 & U & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad U = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} = \Gamma_4 (acbd)$$

$$(acdb) \xrightarrow{\Gamma} \begin{pmatrix} 0 & V & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & V \\ V & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & V & 0 \end{pmatrix} \quad V = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} = \Gamma_4 (acdb)$$

$$(adbc) \xrightarrow{\Gamma} \begin{pmatrix} 0 & 0 & X & 0 \\ 0 & 0 & 0 & X \\ 0 & X & 0 & 0 \\ X & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad X = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} = \Gamma_4 (adbc)$$

$$(adcb) \xrightarrow{\Gamma} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Denotemos Γ la representación de S_4 que hemos obtenido. Por el Teorema 52, p. 53, el número de veces que la representación Γ contiene a la representación irreducible Γ_1 está dado por

$$\frac{1}{c(G)} \sum_{g \in G} \chi(g) \chi_1(g) \quad (46)$$

Dada la tabla de caracteres

		χ_1	χ_2	χ_3	χ_4	χ_5	χ
1	Id	1	1	2	3	3	12
6	(ab)	1	-1	0	1	-1	2
3	(ab)(cd)	1	1	2	-1	-1	0
8	(abc)	1	1	-1	0	0	0
6	(abcd)	1	-1	0	-1	1	0

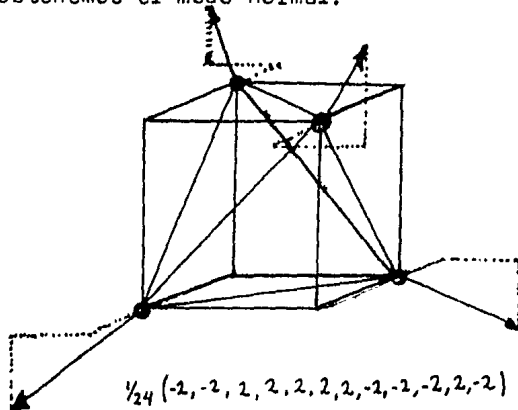
De acuerdo con (46), vemos que la representación Γ con-

tiene a la representación Γ_1 $1/24 (12 + 6 \times 2) = 1$ vez,
 a la representación Γ_2 0 veces, a la Γ_3 1 vez, a
 la Γ_4 $36 + 12 / 24 = 2$ veces, a la Γ_5 $36 - 12 / 24 =$
 $= 1$ vez.

Para encontrar las coordenadas de simetría y por tanto los modos normales de vibración de una molécula con grupo de simetrías T_d , nos basta con encontrar los operadores de proyección (página 60). Así:

$$\hat{P}_{\Gamma_1} = \frac{1}{24} \begin{pmatrix} 2 & 2 & -2 & -2 & -2 & -2 & 2 & 2 & 2 & 2 & -2 & 2 \\ 2 & 2 & -2 & -2 & -2 & -2 & 2 & 2 & 2 & 2 & -2 & 2 \\ -2 & -2 & 2 & 2 & 2 & 2 & -2 & -2 & -2 & -2 & 2 & -2 \\ -2 & -2 & 2 & 2 & 2 & 2 & -2 & -2 & -2 & -2 & 2 & -2 \\ -2 & -2 & 2 & 2 & 2 & 2 & -2 & -2 & -2 & -2 & 2 & -2 \\ -2 & -2 & 2 & 2 & 2 & 2 & -2 & -2 & -2 & -2 & 2 & -2 \\ 2 & 2 & -2 & -2 & -2 & -2 & 2 & 2 & 2 & 2 & -2 & 2 \\ 2 & 2 & -2 & -2 & -2 & -2 & 2 & 2 & 2 & 2 & -2 & 2 \\ 2 & 2 & -2 & -2 & -2 & -2 & 2 & 2 & 2 & 2 & -2 & 2 \\ -2 & -2 & 2 & 2 & 2 & 2 & -2 & -2 & -2 & -2 & 2 & -2 \\ 2 & 2 & -2 & -2 & -2 & -2 & 2 & 2 & 2 & 2 & -2 & 2 \end{pmatrix}$$

De donde obtenemos el modo normal:



Los operadores de proyección $P_{1,1}^3$ y $P_{2,2}^3$ correspondientes a la representación Γ_3 son:

$$\hat{P}_{1,1}^3 = \frac{1}{24} \begin{pmatrix} 2\sqrt{3} & 4\sqrt{3} & 1 & -2\sqrt{3} & 1-\sqrt{3} & 1 & -2\sqrt{3} & -4\sqrt{3} & 1 & 2\sqrt{3} & 1-\sqrt{3} & -1 \\ -4\sqrt{3} & 2 & 4\sqrt{3} & 1-\sqrt{3} & -2 & 4\sqrt{3} & 1-\sqrt{3} & 2 & 4\sqrt{3} & 4\sqrt{3} & -2 & -1-\sqrt{3} \\ 1 & 4\sqrt{3} & 2\sqrt{3} & -1 & -1-\sqrt{3} & 2\sqrt{3} & -1 & 4\sqrt{3} & -\sqrt{3}-2 & 1 & -1-\sqrt{3} & -2-\sqrt{3} \\ -2\sqrt{3} & 1-\sqrt{3} & -1 & 2-\sqrt{3} & -4\sqrt{3} & -1 & 2-\sqrt{3} & 1-\sqrt{3} & 1 & -2\sqrt{3} & -4\sqrt{3} & 1 \\ 1-\sqrt{3} & -2 & -1-\sqrt{3} & -4\sqrt{3} & 2 & -1-\sqrt{3} & -4\sqrt{3} & -2 & 4\sqrt{3} & 1-\sqrt{3} & 2 & 4\sqrt{3} \\ 1 & 4\sqrt{3} & 2\sqrt{3} & -1 & 1-\sqrt{3} & 2\sqrt{3} & -1 & 4\sqrt{3} & -2\sqrt{3} & 1 & -1-\sqrt{3} & -2-\sqrt{3} \\ -2\sqrt{3} & -4\sqrt{3} & -1 & 2-\sqrt{3} & -4\sqrt{3} & -1 & 2-\sqrt{3} & 1-\sqrt{3} & 1 & -2\sqrt{3} & -4\sqrt{3} & 1 \\ -4\sqrt{3} & 2 & 4\sqrt{3} & 1-\sqrt{3} & -2 & 4\sqrt{3} & 1-\sqrt{3} & 2 & -1-\sqrt{3} & -4\sqrt{3} & -2 & -1-\sqrt{3} \\ -1 & -1-\sqrt{3} & \sqrt{3}-2 & 1 & 4\sqrt{3} & -2\sqrt{3} & 1 & -1-\sqrt{3} & 2\sqrt{3} & -1 & 4\sqrt{3} & 2\sqrt{3} \\ 2-\sqrt{3} & -4\sqrt{3} & 1 & -2\sqrt{3} & 1-\sqrt{3} & 1 & -2\sqrt{3} & -4\sqrt{3} & -1 & 2-\sqrt{3} & 1-\sqrt{3} & -1 \\ 1-\sqrt{3} & -2 & 1+\sqrt{3} & -4\sqrt{3} & 2 & -1-\sqrt{3} & -4\sqrt{3} & -2 & 4\sqrt{3} & 1-\sqrt{3} & 2 & 4\sqrt{3} \\ -1 & -1-\sqrt{3} & -2\sqrt{3} & 1 & 4\sqrt{3} & -2\sqrt{3} & 1 & -1-\sqrt{3} & 2\sqrt{3} & -1 & 4\sqrt{3} & 2\sqrt{3} \end{pmatrix}$$

y

$$\hat{P}_{2,2}^3 = \frac{1}{24} \begin{pmatrix} 2\sqrt{3} & -4\sqrt{3} & 1 & -2\sqrt{3} & 4\sqrt{3} & 1 & 2\sqrt{3} & -4\sqrt{3} & -1 & 2\sqrt{3} & 4\sqrt{3} & -1 \\ -4\sqrt{3} & 2 & 1-\sqrt{3} & 4\sqrt{3} & -2 & 1-\sqrt{3} & 4\sqrt{3} & 2 & -4\sqrt{3} & 4\sqrt{3} & -2 & -4\sqrt{3} \\ 1 & 1-\sqrt{3} & 2-\sqrt{3} & -1 & -4\sqrt{3} & 2-\sqrt{3} & -1 & 1-\sqrt{3} & -2\sqrt{3} & 1 & -4\sqrt{3} & -2\sqrt{3} \\ -2-\sqrt{3} & 4\sqrt{3} & -1 & 2\sqrt{3} & 4\sqrt{3} & -1 & 2\sqrt{3} & 4\sqrt{3} & 1 & -2-\sqrt{3} & 4\sqrt{3} & 1 \\ 4\sqrt{3} & -2 & -4\sqrt{3} & 4\sqrt{3} & 2 & -4\sqrt{3} & 4\sqrt{3} & -2 & 1-\sqrt{3} & 4\sqrt{3} & 2 & 4\sqrt{3} \\ 1 & 1-\sqrt{3} & 2-\sqrt{3} & -1 & -4\sqrt{3} & 2-\sqrt{3} & -1 & 1-\sqrt{3} & -2\sqrt{3} & 1 & -4\sqrt{3} & -2\sqrt{3} \\ -2-\sqrt{3} & 4\sqrt{3} & -1 & 2\sqrt{3} & 4\sqrt{3} & -1 & 2\sqrt{3} & 4\sqrt{3} & 1 & -2-\sqrt{3} & 4\sqrt{3} & 1 \\ -4\sqrt{3} & 2 & 1-\sqrt{3} & 4\sqrt{3} & -2 & 1-\sqrt{3} & 4\sqrt{3} & 2 & -4\sqrt{3} & 4\sqrt{3} & -2 & -4\sqrt{3} \\ -1 & -4\sqrt{3} & -2\sqrt{3} & 1 & 1-\sqrt{3} & -2\sqrt{3} & 1 & -4\sqrt{3} & 2\sqrt{3} & -1 & 1-\sqrt{3} & 2-\sqrt{3} \\ 2\sqrt{3} & -4\sqrt{3} & 1 & -2\sqrt{3} & 4\sqrt{3} & 1 & -2\sqrt{3} & -4\sqrt{3} & -1 & 2\sqrt{3} & 4\sqrt{3} & -1 \\ 4\sqrt{3} & -2 & -4\sqrt{3} & 4\sqrt{3} & 2 & -4\sqrt{3} & 4\sqrt{3} & -2 & 1-\sqrt{3} & 4\sqrt{3} & 2 & 4\sqrt{3} \\ -1 & -4\sqrt{3} & -2\sqrt{3} & 1 & 1-\sqrt{3} & -2\sqrt{3} & 1 & -4\sqrt{3} & 2\sqrt{3} & -1 & 1-\sqrt{3} & 2-\sqrt{3} \end{pmatrix}$$

Los tres operadores de proyección correspondientes a Γ_4

son:

$$\hat{P}_{1,1}^4 = \frac{1}{8} \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & 2 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -1 & 0 & 1 & 1 & 0 & -1 & -1 & 0 & -1 & 1 \\ 0 & -1 & 1 & 0 & -1 & -1 & 0 & 1 & 1 & 0 & 1 & -1 \\ 2 & 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & 2 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -1 & 0 & 1 & 1 & 0 & -1 & -1 & 0 & -1 & 1 \\ 0 & 1 & -1 & 0 & 1 & 1 & 0 & -1 & -1 & 0 & -1 & 1 \\ 2 & 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & 2 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 1 & 0 & -1 & -1 & 0 & 1 & 1 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & -1 & 1 & 0 & -1 & -1 & 0 & 1 & 1 & 0 & 1 & 1 \\ 2 & 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & 2 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 1 & 0 & -1 & -1 & 0 & 1 & 1 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & -1 & 0 & 1 & 1 & 0 & -1 & -1 & 0 & -1 & -1 \end{pmatrix}$$

$$\hat{P}_{2,2}^4 = \frac{1}{8} \begin{pmatrix} 1 & 0 & -1 & 1 & 0 & 1 & -1 & 0 & 1 & -1 & 0 & -1 \\ 0 & 2 & 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & 2 & 0 \\ -1 & 0 & 1 & -1 & 0 & 1 & 1 & 0 & -1 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & -1 & 1 & 0 & 1 & -1 & 0 & 1 & -1 & 0 & -1 \\ 0 & 2 & 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & 2 & 0 \\ 1 & 0 & -1 & 1 & 0 & 1 & -1 & 0 & 1 & -1 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 1 & -1 & 0 & -1 & 1 & 0 & -1 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 2 & 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & 2 & 0 \\ 1 & 0 & -1 & 1 & 0 & 1 & -1 & 0 & 1 & -1 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 1 & -1 & 0 & -1 & 1 & 0 & -1 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 2 & 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & 2 & 0 \\ -1 & 0 & 1 & -1 & 0 & -1 & 1 & 0 & -1 & 1 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$y \quad \hat{p}_{3,3}^4 = \frac{1}{8} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 & -1 & -1 & 0 & 1 & -1 & 0 & -1 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & -1 & -1 & 0 & 1 & -1 & 0 & -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & 2 \\ -1 & -1 & 0 & 1 & 1 & 0 & -1 & 1 & 0 & 1 & -1 & 0 \\ -1 & -1 & 0 & 1 & 1 & 0 & -1 & 1 & 0 & 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & 2 \\ 1 & 1 & 0 & -1 & -1 & 0 & 1 & -1 & 0 & -1 & 1 & 0 \\ -1 & -1 & 0 & 1 & 1 & 0 & -1 & 1 & 0 & 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & 2 \\ -1 & -1 & 0 & 1 & 1 & 0 & -1 & 1 & 0 & 1 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & -1 & -1 & 0 & 1 & -1 & 0 & -1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & 2 \end{pmatrix}$$

Los operadores de proyección correspondientes a Γ_5 son:

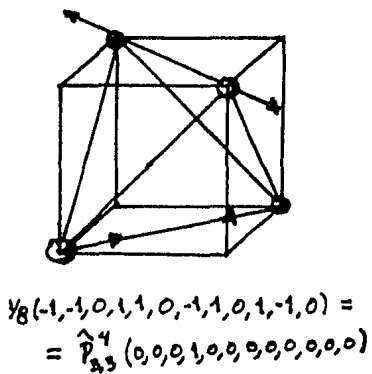
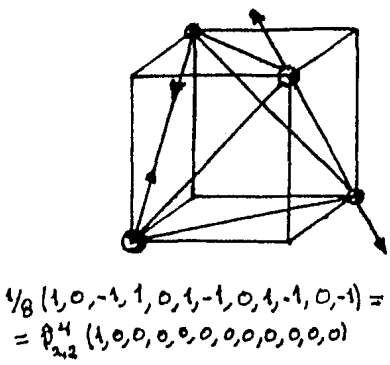
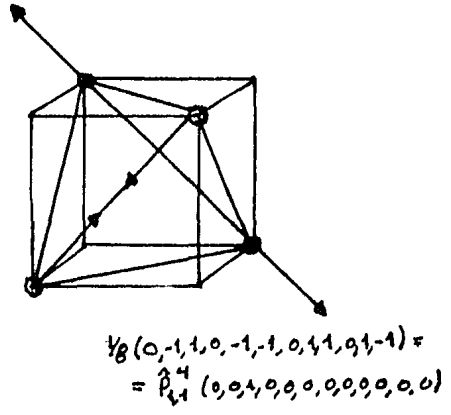
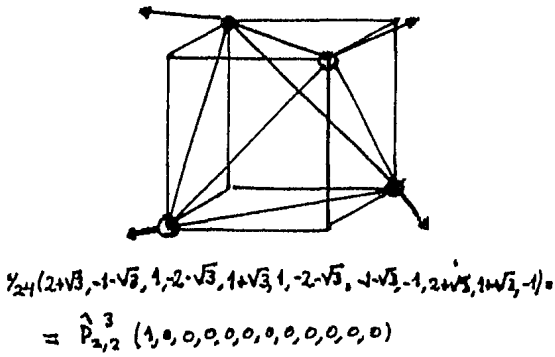
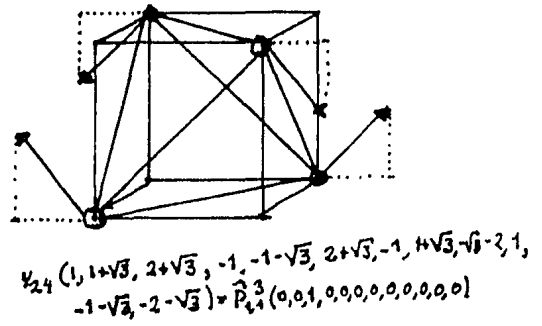
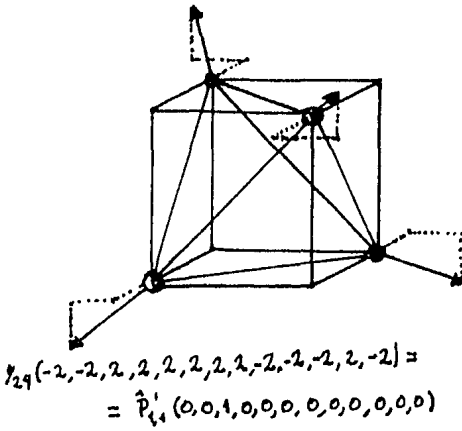
$$\hat{p}_{4,1}^5 = \frac{1}{8} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 & 1 & -1 & 0 & -1 & -1 & 0 & -1 & -1 \\ 0 & 1 & 1 & 0 & 1 & -1 & 0 & -1 & 1 & 0 & -1 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 & 1 & -1 & 0 & -1 & 1 & 0 & -1 & -1 \\ 0 & -1 & -1 & 0 & -1 & 1 & 0 & 1 & -1 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & -1 & 0 & -1 & 1 & 0 & 1 & -1 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 1 & 0 & 1 & -1 & 0 & -1 & 1 & 0 & -1 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & -1 & 0 & -1 & 1 & 0 & 1 & -1 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & -1 & -1 & 0 & -1 & 1 & 0 & 1 & -1 & 0 & 1 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\hat{p}_{2,2}^S = \frac{1}{8} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 & 1 & 0 & -1 & -1 & 0 & -1 & -1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 1 & 0 & -1 & -1 & 0 & -1 & -1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & 1 & 0 & -1 & -1 & 0 & -1 & -1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & -1 & -1 & 0 & 1 & 1 & 0 & 1 & 1 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & -1 & -1 & 0 & 1 & 1 & 0 & 1 & 1 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & -1 & -1 & 0 & 1 & 1 & 0 & 1 & 1 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & -1 & -1 & 0 & 1 & 1 & 0 & 1 & 1 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 1 & 0 & -1 & -1 & 0 & -1 & -1 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

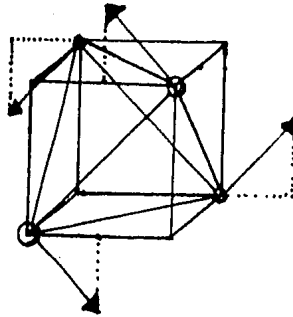
y

$$\hat{p}_{2,3}^S = \frac{1}{8} \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 & -1 & 1 & 0 & 1 & 1 & 0 & -1 & -1 & 0 \\ -1 & 1 & 0 & 1 & -1 & 0 & -1 & -1 & 0 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 1 & 0 & 1 & -1 & 0 & -1 & -1 & 0 & 1 & 1 & 0 \\ 1 & -1 & 0 & -1 & 1 & 0 & 1 & 1 & 0 & -1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & 0 & -1 & 1 & 0 & 1 & 1 & 0 & -1 & 1 & 0 \\ 1 & -1 & 0 & -1 & 1 & 0 & 1 & 1 & 0 & -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 1 & 0 & 1 & -1 & 0 & -1 & -1 & 0 & 1 & 1 & 0 \\ -1 & 1 & 0 & 1 & -1 & 0 & -1 & -1 & 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

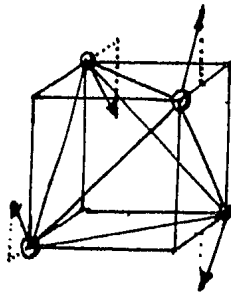
Finalmente, obtenemos la representación gráfica de los modos normales:



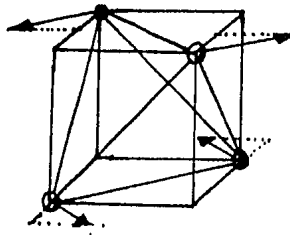
Rotaciones :



$$\frac{1}{8} (0, -1, -1, 0, -1, 1, 0, 1, -1, 0, 1, 1) = \hat{P}_{4,1}^5 (0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 1)$$



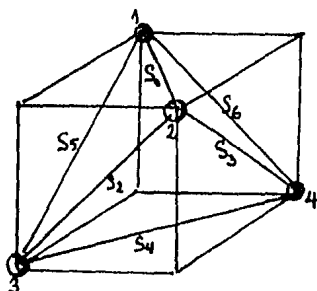
$$\frac{1}{8} (-1, 0, -1, -1, 0, 1, 1, 0, 1, 1, 0, -1) = \hat{P}_{2,2}^5 (0, 0, 0, 0, 0, 1, 0, 0, 0, 0, 0, 0)$$



$$\frac{1}{8} (1, -1, 0, -1, 1, 0, 1, 1, 0, -1, -1, 0) = \hat{P}_{2,3}^5 (1, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0)$$

Cálculo de las frecuencias normales para una molécula con cuatro átomos equivalentes en los vértices de un tetraedro en la posición de equilibrio (grupo de simetrías T_d).

Para obtener la ecuación secular, usaremos como nuestras 6 coordenadas internas el incremento en las distancias interatómicas, donde S_1, \dots, S_6 corresponden a las ligas interatómicas como se ilustra en el diagrama



Calculemos ahora los vectores \bar{s} (sección de la página 6).

$$\bar{s}_{1,1} = \hat{e}_{2,1}, \quad \bar{s}_{1,2} = \hat{e}_{1,2}, \quad \bar{s}_{1,3} = \bar{s}_{1,4} = 0$$

$$\bar{s}_{2,2} = \hat{e}_{3,2}, \quad \bar{s}_{2,3} = \hat{e}_{2,3}, \quad \bar{s}_{2,1} = \bar{s}_{2,4} = 0$$

$$\bar{s}_{3,2} = \hat{e}_{4,2}, \quad \bar{s}_{3,4} = \hat{e}_{2,4}, \quad \bar{s}_{3,1} = \bar{s}_{3,3} = 0$$

$$\bar{s}_{4,3} = \hat{e}_{4,3}, \quad \bar{s}_{4,4} = \hat{e}_{3,4}, \quad \bar{s}_{4,1} = \bar{s}_{4,2} = 0$$

$$\bar{s}_{5,1} = \hat{e}_{3,1}, \quad \bar{s}_{5,3} = \hat{e}_{1,3}, \quad \bar{s}_{5,2} = \bar{s}_{5,4} = 0$$

$$\bar{s}_{6,1} = \hat{e}_{4,1}, \quad \bar{s}_{6,4} = \hat{e}_{1,4}, \quad \bar{s}_{6,2} = \bar{s}_{6,3} = 0$$

Podemos ahora calcular los coeficientes de la matriz G ,

usando la definición $G_{t,t'} = \sum_{\alpha=1}^N M_{\alpha} \bar{S}_{t,\alpha} \cdot \bar{S}_{t',\alpha}$

hecho lo cual obtenemos

$$G = \begin{pmatrix} 2/m & 1/2m & 1/2m & 0 & 1/2m & 1/2m \\ 1/2m & 2/m & 1/2m & 1/2m & 1/2m & 0 \\ 1/2m & 1/2m & 2/m & 1/2m & 0 & 1/2m \\ 0 & 1/2m & 1/2m & 2/m & 1/2m & 1/2m \\ 1/2m & 1/2m & 0 & 1/2m & 2/m & 1/2m \\ 1/2m & 0 & 1/2m & 1/2m & 1/2m & 2/m \end{pmatrix}$$

Mientras que la matriz F es kId . Así que la forma de la ecuación secular que nos conviene es $|G - \lambda F^{-1}| = 0$; Tomando $u = \lambda m/k$ y multiplicando cada hilera por m , la ecuación secular tiene la forma:

$$0 = \begin{vmatrix} 2 - u & 1/2 & 1/2 & 0 & 1/2 & 1/2 \\ 1/2 & 2 - u & 1/2 & 1/2 & 1/2 & 0 \\ 1/2 & 1/2 & 2 - u & 1/2 & 0 & 1/2 \\ 0 & 1/2 & 1/2 & 2 - u & 1/2 & 1/2 \\ 1/2 & 1/2 & 0 & 1/2 & 2 - u & 1/2 \\ 1/2 & 0 & 1/2 & 1/2 & 1/2 & 2 - u \end{vmatrix}$$

Desarrollando el lado derecho, tenemos que la ecuación secular es $(u-2)^2(u^4 - 8u^3 + 21u^2 - 22u + 8) = 0$

cuyas raíces son: $u_1 = 1$, $u_2 = 1$, $u_3 = u_4 = u_5 = 2$ y $u_6 = 4$.

Así que tenemos que $\lambda_1 = \lambda_2 = k/m$, $\lambda_3 = \lambda_4 = \lambda_5 = 2k/m$

y $\lambda_6 = 4k/m$. De donde tenemos que las frecuencias de vi-

bración son: $\sqrt{k/m}$, doblemente degenerada
 $\sqrt{2k/m}$, triplemente degenerada
 y $\sqrt{4k/m}$.

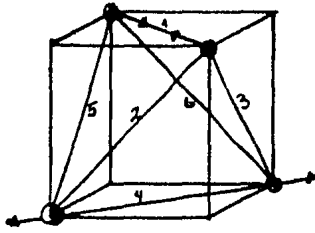
Resolviendo las ecuaciones de vectores propios para cada uno de los valores propios λ , hallados, tenemos las siguientes bases vectoriales:

para $\lambda = k/m$ $\left\{ (-1, 0, 1, -1, 1, 0) , (-1, 1, 0, -1, 0, 1) \right\}$
 es decir: $\left\{ -S_1 + S_3 - S_4 + S_5 , -S_1 + S_2 - S_4 + S_6 \right\}$

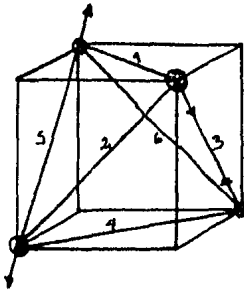
para $\lambda = 2k/m$ $\left\{ (-1, 0, 0, 1, 0, 0) , (0, 0, -1, 0, 1, 0) , \right.$
 $\left. (0, -1, 0, 0, 0, 1) \right\}$
 es decir: $\left\{ -S_1 + S_4 , -S_3 + S_5 , -S_2 + S_6 \right\}$

y para $\lambda = 4k/m$ $\left\{ (1, 1, 1, 1, 1, 1) \right\}$, es decir
 $\left\{ S_1 + S_2 + S_3 + S_4 + S_5 + S_6 \right\}$.

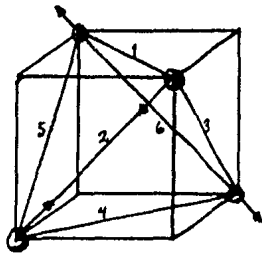
Así que los 6 modos normales de vibración coinciden con los que habíamos obtenido usando únicamente teoría de representaciones de grupos al aplicar los operadores de proyección. Ahora hemos calculado además las frecuencias de vibración. En las siguientes páginas dibujamos los modos normales de vibración tal como los hemos obtenido con las coordenadas internas y la ecuación secular. (comparar con los dibujos de las págs. 100 y 101).



$$-s_1 + s_4$$

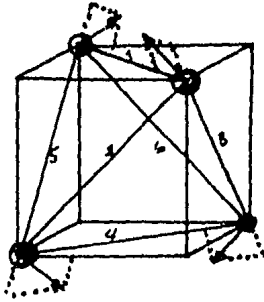


$$-s_3 + s_5$$



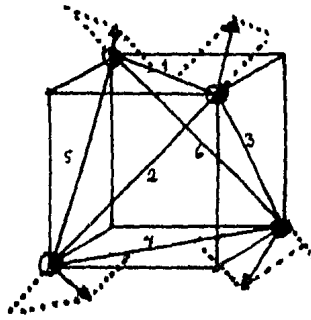
$$-s_2 + s_6$$

Los modos normales con frecuencia $\sqrt{2k/m}$.



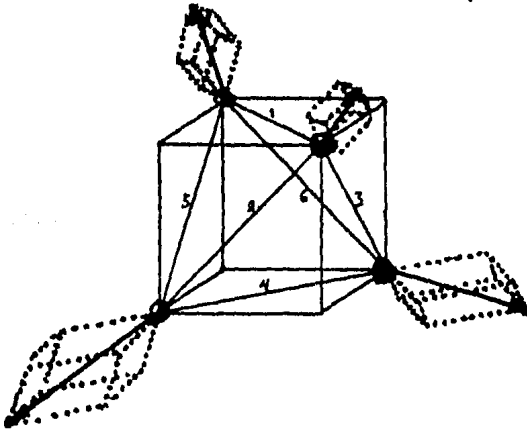
Los dos modos normales con frecuencia $\sqrt{k/m}$:

$$-S_1 + S_3 - S_4 + S_5$$



$$-S_1 + S_2 - S_4 + S_6$$

El modo normal con frecuencia $\sqrt{4k/m}$:



$$S_1 + S_2 + S_3 + S_4 + S_5 + S_6$$

Resumen, conclusiones y perspectivas.

En la presente monografía se obtuvieron las frecuencias y los movimientos para los modos normales de vibración para moléculas con átomos iguales, en las configuraciones de triángulo equilátero en el plano y de tetraedro en el espacio. Por un lado se obtuvieron directamente de la teoría de representaciones de grupos, aprovechando que los modos normales de vibración de frecuencia ν forman una base para una de las representaciones irreducibles del grupo en cuestión. Todas las representaciones irreducibles del grupo se pueden obtener de esta forma. Por otro lado, y como debía ser, los resultados anteriores coincidieron con los que obtuvimos resolviendo la ecuación secular y calculando después una base de vectores propios para la matriz que aparece en la ecuación secular.

En este trabajo pretendemos además establecer las bases para utilizar la Teoría y sus resultados en aplicaciones futuras al cálculo de propiedades de moléculas y de sólidos. Por ejemplo, las funciones de onda de las moléculas, que satisfacen ecuaciones cuánticas deben transformarse como los elementos de representaciones irreducibles del grupo de la molécula. Así también se deben transformar otras propiedades físicas representadas por operadores cuánticos, por ejemplo, los momentos angulares, rotaciones, excitaciones y polarizaciones en la molécula.

Concluimos que la teoría de representaciones de grupos es más que una pura técnica para resolver problemas y hacer cálcu

los en moléculas y en cualquier otra situación física en la que juegue un papel la Simetría, sino que es el Lenguaje en el que de manera natural se deben plantear estas situaciones.

En este sentido creemos que el presente trabajo tendrá utilidad en el futuro como referencia de teoría de grupos, para personas que quieran hacer cálculos del efecto Jahn-Teller, como es el caso de varios investigadores del Departamento de Física de la Facultad.

Bibliografía.

- 1) Atkins P. W. , Molecular Quantum Mechanics, an introduction to Quantum Chemistry, Oxford, 1970.
- 2) Bhagavantam S. & Venkatarayudu T. , Theory of Groups and its Application to Physical Problems, Academic Press, 1969.
- 3) Calles Martínez A. , El grupo $D_{3,h}$, preprint, Facultad de Ciencias, 1980.
- 4) Cárdenas Trigos H. y Lluís Riera E. , Módulos semisimples y representación de grupos finitos, Trillas, 1970.
- 5) Cotton F. A. , Chemical application of Group Theory, Wiley-Interscience, 1971.
- 6) Hauser W. , Introduction to the principles of Mechanics, Addison-Wesley, 1965.
- 7) Herstein I. , Topics in Algebra , Wiley, 1975.
- 8) Hoffman K. & Kunze R., Linear Algebra , Prentice Hall, 1971.
- 9) Lang S. , Algebra Lineal , Fondo Educativo Interamericano, 1975.
- 10) Lang S. , Algebra , Addison-Wesley, 1971.
- 11) Miller W. , Symetry Groups and Their Applications, Academic Press, 1972.

- 12) Rotman J. , The theory of groups: An introduction, Allyn and Bacon, 1979.
- 13) Serre J. P. , Representaciones lineales de los grupos finitos , Ediciones (mega, Barcelona,1970.
- 14) Tinkham M. , Group Theory and Quantum Mechanics , Mc Graw Hill Company, 1964.
- 15) Wigner E. , On the Elastic Normal Modes of Symmetrical Systems en Symetry in the Solid State , W. A. Benjamin Inc., 1964.
- 16) Wilson E. B., Decius J.C. & Cross P. , Molecular Vibrations, The theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra, Dover, 1980.