Note sulla teoria dei gruppi e Meccanica Quantistica

Daniele Toffoli

April 26, 2016

In queste note presenteremo i concetti fondamentali richiesti per l' applicazione della teoria dei gruppi a problemi quantomeccanici. Tutti i sistemi fisici di interesse nella meccanica quantistica possiedono proprietà di simmetria che si riflette nella forma dell'Hamiltoniano del sistema. Come conseguenza, le autofunzioni dell'Hamiltoniano hanno certe proprietà di trasformazione. La teoria dei gruppi si rivela anche molto utile sia nella discussione dell'abbassamento della degenerazione dei livelli energetici a seguito di una perturbazione, che nella derivazione delle regole di selezione.

1 Trasformazioni di simmetria della funzione d' onda e degli operatori quantomeccanici

Data una funzione $\psi(\boldsymbol{r})$ e un'operazione di simmetria, R, il valore della funzione trasformata $R\psi$ nel punto $\boldsymbol{r}$ è uguale al valore della funzione d'onda originale ψ nel punto $r_0 = R^{-1}\boldsymbol{r}$, che viene portato nel punto $\boldsymbol{r}$ dall'operazione R, $\boldsymbol{r} = R\boldsymbol{r}_0$:

$$R\psi(\boldsymbol{r}) = \psi(R^{-1}\boldsymbol{r}). \tag{1}$$

L'operatore R è un operatore quantomeccanico che trasforma una funzione d'onda ψ in un'altra funzione $R\psi$. Dal momento che le operazioni di simmetria conservano distanze e angoli, richiediamo l'operatore R essere unitario. Definendo il prodotto scalare (*inner product*) tra due funzioni d' onda ϕ e ψ come:

$$(\phi, \psi) = \int \phi^* \psi d\tau \tag{2}$$

dove $d\tau$ è l'elemento di volume nello spazio delle configurazioni, allora, per l'unitarietà di R abbiamo:

$$(R\phi, R\psi) = (\phi, \psi) \tag{3}$$

In generale, trasformazioni di simmetria come le rotazioni, traslazioni, permutazioni di particelle identiche, lasciano invariante il prodotto scalare o interno.

Consideriamo adesso un generico operatore quantomeccanico, T, come il momento lineare, il momento angolare, e l'Hamiltoniano, e indichiamo con T' l'operatore quantomeccanico T trasformato dall'operazione di simmetria R. Definiamo T' richiedendo che per due funzioni d'onda arbitrarie ϕ e ψ:

$$(\phi, T\psi) = (R\phi, T'R\psi). \tag{4}$$

Questa definizione corrisponde alla richiesta che l'elemento di matrice dell' operatore T tra le funzioni ϕ e ψ è eguale all'elemento di matrice dell'operatore trasformato, T', tra le funzioni d'onda trasformate $R\phi$ e $R\psi$. Dal momento che R è unitario:

$$(\phi, T\psi) = (R\phi, RT\psi)$$

e quindi:

$$(R\phi, RT\psi) = (R\phi, T'R\psi) \tag{5}$$

da cui segue che $RT = T'R$ oppure:

$$T' = RTR^{-1} \tag{6}$$

che definisce la trasformazione dell'operatore T.

Consideriamo adesso una rotazione R in due dimensioni. R trasforma l'operatore $\boldsymbol{r} = (x, y)$ e l'operatore momento $\boldsymbol{p} = (p_x, p_y)$ come segue:

$$\begin{aligned} R\boldsymbol{r}R^{-1} &= \boldsymbol{r}\hat{R} \\ R\boldsymbol{p}R^{-1} &= \boldsymbol{p}\hat{R} \end{aligned} \tag{7}$$

dove $\boldsymbol{r}$ e $\boldsymbol{p}$ sono matrici riga, e $\hat{R}$ è la matrice (ortogonale) rappresentativa dell'operazione di rotazione di un angolo α attorno all'asse Z:

$$\hat{R}(\alpha) = \begin{bmatrix} \cos\alpha & -\sin\alpha \\ \sin\alpha & \cos\alpha \end{bmatrix}.$$

Le equazioni (7) si dimostrano come segue. Per una arbitraria funzione $\psi(\boldsymbol{r})$ possiamo scrivere

$$\begin{aligned} R\boldsymbol{r}R^{-1}\psi(\boldsymbol{r}) &= R\boldsymbol{r}g(\boldsymbol{r}) = (R^{-1}\boldsymbol{r})g(R^{-1}\boldsymbol{r}) \\ &= (R^{-1}\boldsymbol{r})[R^{-1}\psi](R^{-1}\boldsymbol{r}) = (R^{-1}\boldsymbol{r})\psi(RR^{-1}\boldsymbol{r}) \\ &= (R^{-1}\boldsymbol{r})\psi(\boldsymbol{r}) \end{aligned}$$

da cui segue che $R\boldsymbol{r}R^{-1} = R^{-1}\boldsymbol{r}$. Se raggruppiamo le componenti del vettore $\boldsymbol{r}$ in una matrice riga abbiamo che $R^{-1}\boldsymbol{r} = \boldsymbol{r}\hat{R}$. Procedendo esattamente allo stesso modo si ottiene la corrispondente relazione per le componenti dell'operatore momento. Le equazioni (7) sono chiaramente valide anche in tre dimensioni. In questo caso la matrice ortogonale di rotazione $\hat{R}(\alpha)$ è parametrizzata in termini di tre angoli chiamati *angoli di Eulero*.

2 Autostati dell'Hamiltoniano e irriducibilità

Come accennato sopra, l'operatore Hamiltoniano che descrive un sistema quantomeccanico possiede certe proprietà di simmetria. Partiamo con un esempio elementare, di una particella di massa m confinata in una buca di potenziale monodimensionale, $V(x)$, così definito:

$$V(x) = \begin{cases} \infty & \texttt{se } x \leq -a \\ 0 & \texttt{se } x \in (-a, a) \\ \infty & \texttt{se } x \geq a \end{cases}$$

L'Hamiltoniano del sistema ha la forma $H = \frac{p^2}{2m} + V(x)$ con $p = -i\hbar\frac{d}{dx}$. Risolvendo l'equazione differenziale in $(-a, a)$:

$$\frac{d^2}{dx^2}\psi(x) + k^2\psi(x) = 0$$

otteniamo la seguente soluzione generale: $\psi(x) = c_1 \cos(kx) + c_2 \sin(kx)$ dove $k = \frac{2mE}{\hbar^2}$. La soluzione particolare si ottiene imponendo le condizioni al contorno $\psi(-a) = \psi(a) = 0$. Così facendo otteniamo il sistema:

$$\begin{cases} c_1 \cos(ka) = 0 \\ c_2 \sin(ka) = 0 \end{cases}$$

Dal momento che le funzioni cos e sin non si annullano mai contemporaneamente, abbiamo due sole possibilità. Un set di soluzioni non triviali sarà ottenuta ponendo:

$$\begin{cases} c_1 = 0 \\ \sin(ka) = 0 \Longleftrightarrow ka = \frac{n}{2}\pi \quad n = 2, 4, 6 \ldots, \infty \end{cases}$$

e le funzioni d'onda normalizzate e i corrispondenti autovalori sono dati da:

$$\begin{cases} \psi(x) = \sqrt{\frac{1}{a}} \sin(\frac{n\pi x}{2a}) \\ E_n = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{8ma^2} \qquad n = 2, 4, 6, \ldots, \infty \end{cases}.$$

Un secondo set di soluzioni non triviali si ottiene ponendo:

$$\begin{cases} \cos(ka) = 0 \Longleftrightarrow ka = n\frac{\pi}{2} \quad n = 1, 3, 5 \ldots, \infty \\ c_2 = 0 \end{cases}$$

e le funzioni d'onda normalizzate e i corrispondenti autovalori sono dati da:

$$\begin{cases} \psi(x) = \sqrt{\frac{1}{a}} \cos(\frac{n\pi x}{2a}) \\ E_n = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{8ma^2}, \;\; n = 1, 3, 5, \ldots, \infty \end{cases}.$$

Quindi, riassumendo, l'Hamiltoniano:

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(x) \tag{8}$$

ha autovalori dati da $E_n = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{8ma^2}$, e corrispondenti autofunzioni:

$$\psi_n(x) = \begin{cases} \sqrt{\frac{1}{a}}\cos(\frac{n\pi x}{2a}), & n = 1, 3, 5, \ldots, \infty \\ \sqrt{\frac{1}{a}}\sin(\frac{n\pi x}{2a}), & n = 2, 4, 6, \ldots, \infty \end{cases} . \tag{9}$$

che soddisfano $H\psi_n = E_n\psi_n$. Consideriamo adesso l'operazione di inversione, i. L'operatore i cambia il segno degli argomenti quando opera su una arbitraria funzione della variabile x:

$$i\psi(x) = \psi(-x). \tag{10}$$

Inoltre, i cambia il segno degli operatori coordinate e momento:

$$ixi^{-1} = -x$$
$$ipi^{-1} = -p$$

mentre l'Hamiltoniano è invariante, $iHi^{-1} = H$, oppure:

$$Hi = iH \tag{11}$$

e gli operatori H e i commutano, $[i, H] = 0$. Abbiamo quindi che:

$$H(i\psi_n) = iH\psi_n = E_n(i\psi_n) \tag{12}$$

ovvero gli autostati ψ_n e $i\psi_n$ appartengono allo stesso autovalore E_n. Dal momento che gli autovalori del problema sono non degeneri (il corrispondente autospazio è monodimensionale), dobbiamo necessariamente avere:

$$i\psi_n = c\psi_n \tag{13}$$

per un numero complesso arbitrario c. Una seconda operazione i sulla funzione $(i\psi_n)$ genera ψ_n, ovvero la funzione di partenza, da cui $c^2 = 1$ e $c = \pm 1$. Ne segue quindi che le autofunzioni ψ_n devono essere o pari ($c = 1$) o dispari ($c = -1$) sotto l'operazione di inversione, come è apparende dall'Eq. (9). Combinazioni lineari di funzioni di differente parità sono proibite come autofunzioni dell'Hamiltoniano. Questa conclusione rimane valida qualsiasi sia la forma funzionale di $V(x)$ tale che l'Hamiltoniano possiede la simmetria di inversione (ovvero tale che H e i commutano). La cosa importante non è l'espressione esplicita dell'Hamiltoniano, ma le sue proprietà di simmetria.

L'operatore H dell'esempio precedente era invariante rispetto alle operazioni i ed E. Un generico sistema quantomeccanico può avere più operazioni di simmetria che lasciano l'Hamiltoniano invariante:

$$RHR^{-1} = H,$$

oppure

$$RH = HR. \tag{14}$$

Dimostreremo ora che il set di operatori R che lasciano l'operatore Hamiltoniano invariante, forma un gruppo $\mathcal{G}$ che è chiamato *gruppo di simmetria dell'Hamiltoniano*. Infatti il set $\mathcal{G}$ soddisfa agli assiomi di gruppo:

1. Dati R, $S \in \mathcal{G}$, per definizione $RH = HR \Longrightarrow RHR^{-1} = H$ e $SH = HS \Longrightarrow SHS^{-1} = H$, da cui $(RS)H(RS)^{-1} = R(SHS^{-1})R^{-1} = RHR^{-1} = H$ da cui segue che $RS \in \mathcal{G}$.

2. La composizione di operatori gode della legge associativa.

3. E è l'elemento identità.

4. Dalla relazione $RHR^{-1} = H \Longrightarrow H = R^{-1}HR = R^{-1}H(R^{-1})^{-1}$, che implica che $R^{-1} \in \mathcal{G}$.

Elenchiamo qualche esempio familiare di gruppi di simmetria:

1. *Gruppo delle rotazioni.* L'Hamiltoniano:

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(r) \tag{15}$$

che descrive una particella di massa m soggetta ad un campo di forze centrali (potenziale di simmetria sferica $V(r)$), è invariante rispetto a tutte le rotazioni rispetto all'origine. Il set di queste rotazioni è chiamato gruppo delle rotazioni.

2. *Gruppi puntuali.* Il potenziale sentito da un elettrone in una molecola possiede la simmetria dell'arrangiamento atomico. L'Hamiltoniano è invariante rispetto alle operazioni di simmetria che portano gli arrangiamenti atomici in coincidenza. Il set di queste operazioni è chiamato gruppo puntuale.

3. *Gruppo delle traslazioni.* Funzioni d'onda elettroniche (funzioni di Bloch) che si estendono in un cristallo perfetto risentono di un potenziale periodico. L'Hamiltoniano è invariante rispetto alle traslazioni del reticolo che forma il gruppo delle traslazioni.

4. *Gruppo Simmetrico.* L'Hamiltoniano di un sistema a n elettroni (o più in generale di un sistema di n particelle indistinguibili) è invariante rispetto alle $n!$ permutazioni delle coordinate elettroniche. Il set di queste permutazioni è chiamato gruppo simmetrico.

Consideriamo adesso un livello energetico d-volte degenere di un Hamiltoniano H:

$$H\phi_n = E_n\phi_n \tag{16}$$

con $n = 1, 2, \ldots, d$, e con autofunzioni normalizzate:

$$(\phi_n, \phi_m) = \delta_{nm}. \tag{17}$$

Un qualsiasi operatore di simmetria $R \in \mathcal{G}$ soddisfa a $HR = RH$ da cui:

$$H(R\phi_n) = RH\phi_n = E_n(R\phi_n) \tag{18}$$

ovvero $R\phi_n$ appartiene all'autospazio relativo all'autovalore E_n e può in tutta generalità essere espresso come combinazione lineare delle d autofunzioni ϕ_n aventi lo stesso autovalore E_n:

$$R\phi_n = \sum_{m=1}^{d} \phi_m D_{mn}(R). \tag{19}$$

L'Eq. (19) ci dice che le matrici $\hat{D}(R)$ formano una rappresentazione del gruppo di simmetria dell'Hamiltoniano, $\mathcal{G}$, di dimensione d, e il set $\{\phi_m\}_{m=1,2,\ldots,d}$ forma una base della rappresentazione. Inoltre, la rappresentazione D è unitaria:

$$\begin{aligned}
(R\phi_n, R\phi_m) &= (\sum_k \phi_k D_{kn}(R), \sum_l \phi_l D_{lm}(R)) \\
&= \sum_k \sum_l D_{kn}(R)^* D_{lm}(R)(\phi_k, \phi_l) \\
&= \sum_k D_{kn}(R)^* D_{km}(R) = \delta_{mn},
\end{aligned} \tag{20}$$

poichè $(R\phi_n, R\phi_m) = (\phi_m, \phi_n) = \delta_{mn}$, il che dimostra che $\hat{D}(R)^\dagger \hat{D}(R) = \hat{1}$. La rappresentazione D è anche irriducibile. Se fosse riducibile sarebbe possibile partizionare il set di base $\{\phi_n\}$ in almeno due sottoinsiemi, entrambi invarianti rispetto agli operatori di simmetria R. Dal momento che funzioni connesse da operazioni di simmetria appartengono allo stesso autovalore, saremmo quindi portati a concludere che i due set di funzioni hanno autovalori differenti. Ovviamente è possibile che i due autovalori coincidano per caso (*degenerazione accidentale*, ovvero per ragioni diverse dalla simmetria), ma non ci sono ragioni connesse alla simmetria per la loro coincidenza. Quindi, se la rappresentazione D è riducibile, i due sottoinsiemi di funzioni di base dovrebbero in generale (a meno di degenerazione accidentale) appartenere a due differenti autovalori, contrariamente alle nostre ipotesi che l'autovalore E_n è d-volte degenere. Concludiamo quindi che la rappresentazione D è irriducibile e quindi che *autofunzioni che appartengono a livelli degeneri formano una base per una rappresentazione irriducibile del gruppo di simmetria dell'Hamiltoniano*. Come esempio di irriducibilità consideriamo ancora l'esempio della buca di potenziale in una dimensione. Il gruppo di simmetria dell'Hamiltoniano è $C_i = \{E, i\}$. Il gruppo ha due rappresentazioni irriducibili, come mostrato nella tabella dei caratteri:

Table 1: Tabella dei caratteri del gruppo C_i.

C_i	E	i
A_g	1	1
A_u	1	-1

Le rappresentazioni A_g e A_u ammettono funzioni pari e dispari rispettivamente come funzioni di base. Entrambe le rappresentazioni sono monodimensionali e i livelli energetici sono non degeneri. Consideriamo adesso l'Hamiltoniano:

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(r)$$

che ammette autofunzioni $\psi_{nlm}(\boldsymbol{r}) = P_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi)$ in coordinate sferiche. La funzione d'onda radiale $P_{nl}(r)$ dipende dal potenziale $V(r)$ mentre la presenza delle armoniche sferiche $Y_{lm}(\theta, \phi)$ è conseguenza della simmetria sferica del problema. Il gruppo di simmetria dell'Hamiltoniano è il gruppo delle rotazioni e una rotazione spaziale R trasforma Y_{lm} in una combinazione lineare degli Y_{lm}:

$$RY_{lm} = \sum_{m'=-l}^{l} Y_{lm'} D^{(l)}_{m'm}(R). \tag{21}$$

Le matrici $\hat{D}^{(l)}(R)$ formano la rappresentazione $D^{(l)}$ del gruppo delle rotazioni, di dimensione $2l + 1$, e Y_{lm} con $m = -l, -l + 1, \ldots, -1, 0, 1, \ldots, l$ sono le basi della rappresentazione.

3 Splitting dei livelli energetici da parte di una perturbazione

Supponiamo che una perturbazione H_1 sia applicata ad un Hamiltoniano H_0. Se la simmetria di H_1 non è più bassa di quella pertinente ad H_0, l'Hamiltoniano perturbato H:

$$H = H_0 + H_1$$

avrà la stessa simmetria di H_0. In questo caso il gruppo di simmetria $\mathcal{G}$ rimane invariato, e le autofunzioni dell'Hamiltoniano H costituiscono ancora una base per la stessa rappresentazione irriducibile. La perturbazione H_1 causa solo uno shift dei livelli energetici, ma non cambia la degenerazione dei livelli.

Se invece la simmetria di H_1 è più bassa della simmetria di H_0, il gruppo $\mathcal{G}$ di simmetria dell'Hamiltoniano H sarà un sottogruppo del gruppo di simmetria di H_0, $\mathcal{G}_0$. Una tale perturbazione di più bassa simmetria può distruggere la degenerazione dei livelli (almeno parzialmente). Considera un livello degenere imperturbato che forma una rappresentazione irriducibile Γ_0 del gruppo $\mathcal{G}_0$.

Sotto l'effetto di una piccola perturbazione H_1, le funzioni d'onda appartenenti a questo livello formano una base per la rappresentazione del sottogruppo $\mathcal{G}$. In tal caso Γ_0 sarà in generale riducibile sotto $\mathcal{G}$. Lo splitting dei livelli può essere trovato riguardando Γ_0 come una rappresentazione del sottogruppo $\mathcal{G}$ ($\Gamma_0 \downarrow \mathcal{G}$, la subduced representation) e riducendola nelle rappresentazioni irriducibili di $\mathcal{G}$. Se il risultato della riduzione contiene n rappresentazioni irriducibili:

$$\Gamma_0 \to \Gamma_\alpha + \Gamma_\beta + \ldots$$

l'irriducibilità ci dice che il livello è splittato in n sottolivelli. Un tipico esempio è fornito da un elettrone d immerso in un campo cristallino di simmetria cubica. In questo caso la rappresentazione irriducibile $D^{(2)}$ del gruppo delle rotazioni deve essere ridotta nel sottogruppo O.

4 Ortogonalità delle funzioni di base

Siano $D^{(\alpha)}$ e $D^{(\beta)}$ due rappresentazioni irriducibili unitarie di un gruppo $\mathcal{G}$, con funzioni di base $\{\phi_m^{(\alpha)}\}$ e $\{\psi_m^{(\beta)}\}$, che si trasformano sotto le operazioni di simmetria del gruppo $\mathcal{G}$ come:

$$R\phi_m^{(\alpha)} = \sum_{m'} \phi_{m'}^{(\alpha)} D_{m'm}^{(\alpha)}(R) \tag{22}$$

e

$$R\psi_m^{(\beta)} = \sum_{m'} \psi_{m'}^{(\beta)} D_{m'm}^{(\beta)}(R). \tag{23}$$

Vale la seguente condizione di ortogonalità

$$(\phi_m^{(\alpha)}, \psi_l^{(\beta)}) = \delta_{\alpha\beta}\delta_{lm} \times \texttt{costante indipendente da m e l} \tag{24}$$

ovvero l'integrale è diverso da zero solo quando le due basi appartengono alla stessa rappresentazione irriducibile ($\alpha = \beta$) e sono lo stesso partner della base ($m = l$). In tal caso, il valore dell'integrale è indipendente da m o l. Questo risultato è una diretta conseguenza sia dell'unitarietà degli operatori di simmetria R del gruppo $\mathcal{G}$, e del grande teorema di ortogonalità. Infatti, dalla condizione di unitarietà, il prodotto scalare tra due funzioni ϕ e ψ può essere scritto nel seguente modo:

$$(\phi, \psi) = \frac{1}{g} \sum_R (R\phi, R\psi). \tag{25}$$

Possiamo quindi scrivere:

$$
\begin{aligned}
(\phi_m^{(\alpha)}, \psi_l^{(\beta)}) &= \frac{1}{g} \sum_R (R\phi_m^{(\alpha)}, R\psi_l^{(\beta)}) \\
&= \frac{1}{g} \sum_R (\sum_{m'} \phi_{m'}^{(\alpha)} D_{m'm}^{(\alpha)}(R), \sum_{l'} \psi_{l'}^{(\beta)} D_{l'l}^{(\beta)}(R)) \\
&= \frac{1}{g} \sum_{m'} \sum_{l'} (\phi_{m'}^{(\alpha)}, \psi_{l'}^{(\beta)})[\sum_R D_{m'm}^{(\alpha)}(R)^* D_{l'l}^{(\beta)}(R)] \\
&= \frac{1}{g} \sum_{m'} \sum_{l'} (\phi_{m'}^{(\alpha)}, \psi_{l'}^{(\beta)})[\frac{g}{d_\alpha} \delta_{\alpha\beta} \delta_{ml} \delta_{m'l'}] \\
&= \delta_{\alpha\beta} \delta_{lm} \frac{1}{d_\alpha} \sum_{m'} (\phi_{m'}^{(\alpha)}, \psi_{m'}^{(\beta)}). \qquad (26)
\end{aligned}
$$

Nell'Eq. (26) d_α denota la dimensione della rappresentazione $D^{(\alpha)}$.

5 Regole di selezione

Quando si calcolano elementi di matrice in meccanica quantistica, alcuni di questi svaniscono per ragioni di simmetria. La teoria delle rappresentazioni ci aiuta nel giudicare se o meno un dato elemento di matrice svanisce per simmetria. Esaminiamo un' elemento di matrice del tipo $(\phi_m^{(\alpha)}, H\psi_l^{(\beta)})$, dell'operatore Hamiltoniano o di un qualsiasi operatore che sia invariante sotto il gruppo di simmetria $\mathcal{G}$. In tal caso abbiamo che

$$
\begin{aligned}
RH\psi_l^{(\beta)} &= HR\psi_l^{(\beta)} = H \sum_{l'} \psi_{l'}^{(\beta)} D_{l'l}^{(\beta)}(R) \\
&= \sum_{l'} D_{l'l}^{(\beta)}(R)(H\psi_{l'}^{(\beta)}) \qquad (27)
\end{aligned}
$$

e $H\psi_{l'}^{(\beta)}$ si trasforma esattamente come $\psi_{l'}^{(\beta)}$ sotto le operazioni del gruppo $\mathcal{G}$. La relazione di ortogonalità derivata precedentemente, Eq. (24) si applica quindi anche in questo caso e l'elemento di matrice è diverso da zero solo quando $\alpha = \beta$, e $m = l$, ed è indipendente da m. In altre parole, l'Hamiltoniano possiede elementi di matrice diversi da zero solo tra funzioni d'onda che abbiano le stesse proprietà di trasformazione.

Per considerare elementi di matrice di operatori generali, è conveniente definire *operatori tensoriali irriducibili*, ovvero operatori $T_m^{(\alpha)}$ che si trasformano in accordo a:

$$
RT_m^{(\alpha)} R^{-1} = \sum_{m'} T_{m'}^{(\alpha)} D_{m'm}^{(\alpha)}(R). \qquad (28)
$$

Nel gruppo C_{3v} esempi di operatori vettoriali le cui componenti sono operatori tensoriali irriducibili sono il momento angolare, $\boldsymbol{l}$, il momento lineare, $\boldsymbol{p}$ e l'operatore posizione, $\boldsymbol{r}$. Essi appartengono alle seguenti rappresentazioni irriducibili:

$$\begin{cases} A_1 & z, p_z \\ A_2 & l_z \\ E & \{x, y\}, \{p_x, p_y\}, \{l_x, l_y\} \end{cases} \tag{29}$$

Consideriamo adesso un elemento di matrice di un operatore tensoriale $T_j^{(\alpha)}$, $(\phi_m^{(\gamma)}, T_j^{(\alpha)} \psi_l^{(\beta)})$. Le funzioni $T_j^{(\alpha)} \psi_l^{(\beta)}$ si trasformano come funzioni di base della rappresentazione prodotto $D^{(\alpha)} \times D^{(\beta)}$. A causa della relazione di ortogonalità, Eq. (26), l'elemento di matrice è non nullo se la rappresentazione prodotto $D^{(\alpha)} \times D^{(\beta)}$ contiene la componente $\phi_m^{(\gamma)}$. Questo richiede che la rappresentazione $D^{(\gamma)}$ appaia almeno una volta nella decomposizione irriducibile della rappresentazione prodotto $D^{(\alpha)} \times D^{(\beta)}$. Il numero di volte q_γ che $D^{(\gamma)}$ appare nella rappresentazione prodotto è ottenuta al solito dalla relazione:

$$q_\gamma = \frac{1}{g} \sum_R \chi^{(\gamma)}(R)^* \chi^{(\alpha)}(R) \chi^{(\beta)}(R). \tag{30}$$

Se $q_\gamma = 0$, allora l'elemento di matrice $(\phi_m^{(\gamma)}, T_j^{(\alpha)} \psi_l^{(\beta)})$ è nullo per simmetria.
Esempio Consideriamo le regole di selezione per il fotoassorbimento di un atomo posto in un campo di simmetria C_{3v}. L'interazione di un elettrone con la luce ha la forma $\hat{\epsilon} \cdot \boldsymbol{p}$, dove $\hat{\epsilon}$ è il vettore di polarizzazione del campo elettrico. Supponiamo che lo stato iniziale appartenga a una rappresentazione irriducibile Γ_i. Con luce polarizzata lungo l'asse z, la transizione ottica si ha a causa della componente p_z. Dal momento che p_z appartiene alla rappresentazione irriducibile $A_1 \in C_{3v}$, lo stato finale deve appartenere alla rappresentazione $A_1 \times \Gamma_i = \Gamma_i$. Quindi p_z causa transizioni tra stati della stessa simmetria. Quando la luce è polarizzata nel piano (x, y), la transizione si ha a causa delle componenti p_x e p_y che appartengono alla rappresentazione E. La simmetria dello stato finale è ottenuta riducendo la rappresentazione prodotto $E \times \Gamma_i$. Il risultato di questa riduzione è:

$$\begin{cases} E \times A_1 = E & \Gamma_i = A_1 \\ E \times A_2 = E & \Gamma_i = A_2 \\ E \times E = A_1 + A_2 + E & \Gamma_i = E. \end{cases} \tag{31}$$

Gli elementi di matrice dell'Eq. (26) si riferiscono a due differenti set di funzioni di base. Nel caso di elementi di matrice *diagonali*, ovvero elementi di matrice dove le funzioni di base appartengono allo stesso set, scriviamo $(\phi_m, T_j^{(\alpha)} \phi_l)$, dove abbiamo omesso l'indice della rappresentazione irriducibile $D^{(\alpha)}$ a cui appartengono ϕ_m e ϕ_l. Consideriamo orbitali reali e trascuriamo lo spin elettronico. Le regole di selezione per gli elementi di matrice diagonali sono tali che l'elemento di matrice $(\phi_m, T_j^{(\alpha)} \phi_l)$ è non nullo quando i seguenti criteri sono soddisfatti:

1. Se $T^{(\alpha)}$ è un operatore *Hermitiano reale*, come le coordinate o il potenziale, la rappresentazione prodotto simmetrica, $[D \times D]$ contiene $D^{(\alpha)}$. Infatti possiamo scrivere:

$$\begin{aligned} (\phi_m, T_j^{(\alpha)}\phi_l) &= (T_j^{(\alpha)}\phi_m, \phi_l) = (\phi_l, T_j^{(\alpha)}\phi_m)^* \\ &= (\phi_l, T_j^{(\alpha)}\phi_m) \end{aligned} \tag{32}$$

   dove abbiamo usato sia l'hermiticità di $T^{(\alpha)}$ e il fatto che sia $T^{(\alpha)}$ che gli orbitali sono reali. Se scriviamo $M_{ml}(j) = (\phi_m, T_j^{(\alpha)}\phi_l)$ allora abbiamo:

$$M_{ml}(j) = M_{lm}(j). \tag{33}$$

   Usando questo risultato:

$$\begin{aligned} M_{ml}(j) &= \frac{1}{g}\sum_R (R\phi_m, RT_j^{(\alpha)}R^{-1}R\phi_l) \\ &= \frac{1}{g}\sum_R (\sum_{m'} \phi_{m'} D_{m'm}(R), \sum_{j'} T_{j'}^{(\alpha)} D_{j'j}^{(\alpha)}(R) \sum_{l'} \phi_{l'} D_{l'l}(R)) \\ &= \sum_{m'l'j'} M_{m'l'}(j')[\frac{1}{g}\sum_R D_{mm'}(R) D_{j'j}^{(\alpha)}(R) D_{l'l}(R)] \\ &= \sum_{m'l'j'} M_{m'l'}(j')\frac{1}{2g}\sum_R D_{j'j}^{(\alpha)}(R)[D_{mm'}(R)D_{l'l}(R) \\ &+ D_{ml'}(R)D_{m'l}(R)] \end{aligned} \tag{34}$$

   e riconosciamo il termine in parentesi quadrate come l'elemento di matrice della rappresentazione prodotto simmetrico $[D \times D]$. La somma su R svanisce se $[D \times D]$ non contiene $D^{(\alpha)}$.

2. Per un operatore hermitiano immaginario, come il momento o il momento angolare, l'elemento di matrice svanisce a meno che la rappresentazione prodotto antisimmetrico, $\{D \times D\}$, contenga $D^{(\alpha)}$. È facile dimostrare questa proposizione, esaminando le proprietà di simmetria dell'elemento di matrice diagonale $M_{ml}(j)$:

$$\begin{aligned} (\phi_m, T_j^{(\alpha)}\phi_l) &= (T_j^{(\alpha)}\phi_m, \phi_l) = (\phi_l, T_j^{(\alpha)}\phi_m)^* \\ &= -(\phi_l, T_j^{(\alpha)}\phi_m) \end{aligned} \tag{35}$$

   ovvero

$$M_{ml}(j) = -M_{lm}(j) \tag{36}$$

e quindi, ripetendo la derivazione dell'Eq. (34) si otterrà un segno - invece che + nell'espressione tra parentesi quadrate, e l'elemento di matrice svanisce a meno che la rappresentazione prodotto antisimmetrico, $\{D \times D\}$, contenga $D^{(\alpha)}$.

Come esempio, consideriamo ancora il gruppo C_{3v} e la rappresentazione bidimensionale E. Per questa rappresentazione abbiamo già visto che $[E \times E] = A_1 + E$ e $\{E \times E\} = A_2$. Quindi solo z, x, y, e l_z possiedono elementi di matrice diagonali diversi da zero nel livello doppiamente degenere con simmetria E.

6 Operatori di proiezione

Per una data rappresentazione di un gruppo $\mathcal{G}$, le matrici rappresentative possono essere trovate facilmente una volta assegnata una base della rappresentazione. Vogliamo adesso esaminare il caso opposto. Supponiamo che siano date le matrici rappresentative $\hat{D}^{(\alpha)}(R)$ di una rappresentazione irriducibile di un gruppo $\mathcal{G}$ e vogliamo costruire delle funzioni di base che si trasformino in accordo a queste matrici. Queste funzioni di base sono anche dette *funzioni adattate alla simmetria*. Consideriamo una funzione arbitraria f. La funzione f conterrà in generale componenti di varie rappresentazioni irriducibili, in modo tale che possiamo scrivere una sua decomposizione nel seguente modo:

$$f = \sum_{\alpha} \sum_{m} c_m^{(\alpha)} \phi_m^{(\alpha)} \tag{37}$$

dove $c_m^{(\alpha)}$ sono i coefficienti di espansione. Definiamo adesso un operatore di proiezione $P_{l(m)}^{(\beta)}$ nel seguente modo:

$$P_{l(m)}^{(\beta)} = \frac{d_\beta}{g} \sum_R D_{lm}^{(\beta)}(R)^* R \tag{38}$$

e studiamo il suo effetto sulla funzione f:

$$\begin{aligned}
P_{l(m)}^{(\beta)} f &= \frac{d_\beta}{g} \sum_R D_{lm}^{(\beta)}(R)^* R (\sum_{\alpha} \sum_{k} c_k^{(\alpha)} \phi_k^{(\alpha)}) \\
&= \sum_{\alpha} \sum_{k} c_k^{(\alpha)} [\frac{d_\beta}{g} \sum_R D_{lm}^{(\beta)}(R)^* R \phi_k^{(\alpha)}] \\
&= \sum_{\alpha} \sum_{k} c_k^{(\alpha)} \frac{d_\beta}{g} \sum_R D_{lm}^{(\beta)}(R)^* (\sum_{m'} \phi_{m'}^{(\alpha)} D_{m'k}^{(\alpha)}(R) \\
&= \sum_{\alpha} \sum_{k} \sum_{m'} c_k^{(\alpha)} \phi_{m'}^{(\alpha)} \frac{d_\beta}{g} [\sum_R D_{lm}^{(\beta)}(R)^* D_{m'k}^{(\alpha)}(R)] \\
&= \sum_{\alpha} \sum_{k} \sum_{m'} c_k^{(\alpha)} \phi_{m'}^{(\alpha)} \frac{d_\beta}{g} [\frac{g}{d_\alpha} \delta_{\alpha\beta} \delta l m' \delta m k] \\
&= c_m^{(\beta)} \phi_l^{(\beta)}.
\end{aligned} \tag{39}$$

Deduciamo quindi che il proiettore $P_{l(m)}^{(\beta)}$ proietta la funzione adattata alla simmetria $\phi_l^{(\beta)}$. Se f non contiene la componente $\phi_m^{(\beta)}$, allora $P_{l(m)}^{(\beta)} f = 0$. In molte applicazioni è sufficiente utilizzare l'operatore di proiezione diagonale, $P_{l(l)}^{(\beta)}$:

$$P_{l(l)}^{(\beta)} f = c_l^{(\beta)} \phi_l^{(\beta)}. \tag{40}$$

Esercizio: Mostra che:

$$P_{l(m)}^{(\alpha)} P_{l'(m')}^{(\beta)} = \delta_{\alpha\beta} \delta_{ml'} P_{l(m')}^{(\alpha)}. \tag{41}$$

Dalle definizioni

$$P_{l(m)}^{(\alpha)} = \frac{d_\alpha}{g} \sum_R D_{lm}^{(\alpha)}(R)^* R$$

e

$$P_{l'(m')}^{(\beta)} = \frac{d_\beta}{g} \sum_R D_{l'm'}^{(\beta)}(R)^* R$$

otteniamo

$$P_{l(m)}^{(\alpha)} P_{l'(m')}^{(\beta)} = \frac{d_\alpha d_\beta}{g^2} \sum_R \sum_{R'} D_{lm}^{(\alpha)}(R)^* D_{l'm'}^{(\beta)}(R')^* RR' \tag{42}$$

Poniamo $RR' = S$ e per R fissato usiamo il teorema del riarrangiamento. Inoltre, $R' = R^{-1}S$ e per i corrispondenti elementi di matrice abbiamo:

$$\begin{aligned}
D_{l'm'}^{(\beta)}(R') &= D_{l'm'}^{(\beta)}(R^{-1}S) \\
&= \sum_k D_{l'k}^{(\beta)}(R^{-1}) D_{km'}^{(\beta)}(S) \\
&= \sum_k D_{kl'}^{(\beta)}(R)^* D_{km'}^{(\beta)}(S)
\end{aligned}$$

Quindi:

$$\begin{aligned}
P_{l(m)}^{(\alpha)} P_{l'(m')}^{(\beta)} &= \frac{d_\alpha d_\beta}{g^2} \sum_R \sum_S \sum_k D_{lm}^{(\alpha)}(R)^* D_{kl'}^{(\beta)}(R) D_{km'}^{(\beta)}(S)^* S \\
&= \frac{d_\alpha d_\beta}{g^2} \sum_S \sum_k [\sum_R D_{lm}^{(\alpha)}(R)^* D_{kl'}^{(\beta)}(R)] D_{km'}^{(\beta)}(S)^* S \\
&= \frac{d_\alpha d_\beta}{g^2} \sum_S \sum_k [\frac{g}{d_\alpha} \delta_{\alpha\beta} \delta_{lk} \delta_{ml'}] D_{km'}^{(\beta)}(S)^* S \\
&= \delta_{\alpha\beta} \delta_{ml'} \frac{d_\beta}{g} \sum_S D_{lm'}^{(\beta)}(S)^* S \\
&= \delta_{\alpha\beta} \delta_{ml'} P_{l(m')}^{(\alpha)}.
\end{aligned}$$

Un altro operatore di proiezione, più semplice anche se meno utile, è ottenuto sommando gli operatori di proiezione diagonali:

$$\begin{aligned} P^{(\beta)} &= \sum_l P^{(\beta)}_{l(l)} = \sum_l \frac{d_\beta}{g} \sum_R D^{(\beta)}_{ll}(R)^* R \\ &= \frac{d_\beta}{g} \sum_R \chi^{(\beta)}(R)^* R \end{aligned} \tag{43}$$

che può essere facilmente costruito dalla conoscenza del carattere della rappresentazione $D^{(\beta)}$. Il suo effetto su una data funzione f è

$$P^{(\beta)} f = \sum_m P^{(\beta)}_{m(m)} f = \sum_m c^{(\beta)}_m \phi^{(\beta)}_m \tag{44}$$

e $P^{(\beta)}$ proietta la funzione f nel sottospazio della rappresentazione $D^{(\beta)}$. Come vedremo meglio in seguito, tutti questi operatori sono usati nel costruire funzioni di base adattate alla simmetria.

Esempio: Data l'espressione generale

$$P^{(\beta)}_{l(m)} = \frac{d_\beta}{g} \sum_R D^{(\beta)}_{lm}(R)^* R$$

otteniamo, per le tre rappresentazioni irriducibili del gruppo C_{3v}, i seguenti operatori di proiezione:

$$\begin{cases} P^{(A_1)} = \frac{1}{6}(E + C_3 + C_3^{-1} + \sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3) \\ P^{(A_2)} = \frac{1}{6}(E + C_3 + C_3^{-1} - \sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3) \\ P^{(E)}_{1(1)} = \frac{1}{6}(2E - C_3 - C_3^{-1} + 2\sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3) \\ P^{(E)}_{1(2)} = \frac{1}{\sqrt{12}}(-C_3 + C_3^{-1} - \sigma_2 + \sigma_3) \\ P^{(E)}_{2(1)} = \frac{1}{\sqrt{12}}(C_3 - C_3^{-1} - \sigma_2 + \sigma_3) \\ P^{(E)}_{2(2)} = \frac{1}{6}(2E - C_3 - C_3^{-1} - 2\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3) \\ P^{(E)} = P^{(E)}_{1(1)} + P^{(E)}_{2(2)} = \frac{1}{3}(2E - C_3 - C_3^{-1}) \end{cases} \tag{45}$$

Esercizio. Abbiamo visto che usando come funzioni di base i polinomi omogenei di primo grado:

$$\begin{aligned} f_1(x,y,z) &= x \\ f_2(x,y,z) &= y \\ f_3(x,y,z) &= z \end{aligned}$$

si ottiene una rappresentazione riducibile del gruppo C_{3v}. Nella costruzione della rappresentazione abbiamo usato le seguenti proprietà di trasformazione di una generica funzione di tre variabili $f(x,y,z)$ sotto le operazioni del gruppo C_{3v}:

Table 2: Effetto degli operatori di simmetria del gruppo C_{3v} su una arbitraria funzione $f(x,y,z)$.

R	$[Rf](x,y,z)$
E	$f(x,y,z)$
C_3	$f(y,z,x)$
C_3^{-1}	$f(z,x,y)$
σ_1	$f(x,z,y)$
σ_2	$f(z,y,x)$
σ_3	$f(y,x,z)$

La rappresentazione fornita da (f_1, f_2, f_3) può essere ridotta come $A_1 + E$. Abbiamo poi verificato che le funzioni:

$$
\begin{aligned}
f^{(A_1)} &= \frac{1}{\sqrt{3}}(f_1 + f_2 + f_3) \\
f_1^{(E)} &= \frac{1}{\sqrt{6}}(2f_1 - f_2 - f_3) \\
f_2^{(E)} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(f_2 - f_3)
\end{aligned}
$$

costituiscono una base adattata alla decomposizione $A_1 + E$. Adesso siamo nella posizione di costruire questa base usando gli operatori di proiezione del gruppo C_{3v}. Nella tabella sottostante viene riassunto l'effetto degli operatori di simmetria del gruppo C_{3v} sul set di base (f_1, f_2, f_3):

Table 3: Effetto degli operatori di simmetria del gruppo C_{3v} sul set di base (f_1, f_2, f_3).

R	$Rf_1](x,y,z)$	$Rf_2](x,y,z)$	$Rf_3](x,y,z)$
E	f_1	f_2	f_3
C_3	f_2	f_3	f_1
C_3^{-1}	f_3	f_1	f_2
σ_1	f_1	f_3	f_2
σ_2	f_3	f_2	f_1
σ_3	f_2	f_1	f_3

Consideriamo dapprima la rappresentazione A_1. Prendiamo come funzione di prova $f_1(x,y,z) = x$ e applichiamo l'operatore P^{A_1}. Dai risultati in tabella otteniamo:

$$
\begin{aligned}
P^{(A_1)}f_1 &= \frac{1}{6}[E + C_3 + C_3^{-1} + \sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3]f_1 \\
&= \frac{1}{6}[f_1 + f_2 + f_3 + f_1 + f_3 + f_2] \\
&= \frac{1}{3}[f_1 + f_2 + f_3].
\end{aligned}
$$

Il coefficiente $\frac{1}{\sqrt{3}}$ è ottenuto dalla normalizzazione della funzione $\tilde{f} = (f_1 + f_2 + f_3)$.

Troviamo adesso il primo dei due vettori di base della rappresentazione irriducibile E. A tale scopo applichiamo l'operatore di proiezione $P^{(E)}_{1(1)}$ ancora alla funzione di base f_1:

$$
\begin{aligned}
P^{(E)}_{1(1)}f_1 &= \frac{1}{6}[2E - C_3 - C_3^{-1} + 2\sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3]f_1 \\
&= \frac{1}{6}[2f_1 - f_2 - f_3 + 2f_1 - f_2 - f_3] \\
&= \frac{1}{3}[2f_1 - f_2 - f_3].
\end{aligned}
$$

La funzione di base normalizzata $f_1^{(E)}$ si ottiene quindi normalizzando la funzione $P^{(E)}_{1(1)}f_1 = 2f_1 - f_2 - f_3$. Il coefficiente di normalizzazione è $\frac{1}{\sqrt{(2)^2+(-1)^2+(-1)^2}} = \frac{1}{\sqrt{6}}$. Per trovare il secondo dei due vettori di base, applichiamo l'operatore di proiezione $P^{(E)}_{2(2)}$ ancora alla funzione di base f_1:

$$
\begin{aligned}
P^{(E)}_{2(2)}f_1 &= \frac{1}{6}[2E - C_3 - C_3^{-1} - 2\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3]f_1 \\
&= \frac{1}{6}[2f_1 - f_2 - f_3 - 2f_1 + f_2 + f_3] \\
&= 0.
\end{aligned}
$$

Deduciamo quindi che f_1 possiede solo la componente $f_1^{(E)}$. Per trovare una funzione linearmente indipendente da $f_1^{(E)}$, applichiamo l'operatore di proiezione $P^{(E)}_{2(2)}$ a un'altra funzione di base, per esempio f_2:

$$
\begin{aligned}
P^{(E)}_{2(2)}f_2 &= \frac{1}{6}[2E - C_3 - C_3^{-1} - 2\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3]f_2 \\
&= \frac{1}{6}[2f_2 - f_3 - f_1 - 2f_3 + f_2 + f_1] \\
&= \frac{1}{2}[f_2 - f_3].
\end{aligned}
$$

e il coefficiente di normalizzazione è dato da $\frac{1}{\sqrt{(1)^2+(-1)^2}} = \frac{1}{\sqrt{2}}$. Questa funzione di base è ortogonale a $f_1^{(E)}$ e insieme a $f_1^{(E)}$ generano una rappresentazione irriducibile E del gruppo C_{3v}.

Esercizio: Abbiamo visto che la rappresentazione prodotto $E \times E$ in C_{3v} è ridotta a $A_1 + A_2 + E$. Usa gli operatori di proiezione per trovare funzioni di base per la rappresentazioni A_1, A_2 ed E.

Date $\{\phi_1, \phi_2\}$ e $\{\psi_1, \psi_2\}$ due basi per la rappresentazione E del gruppo C_{3v}, ed il set di matrici rappresentative viste precedentemente:

$$\hat{D}^{(E)}(E) = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \hat{D}^{(E)}(C_3) = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix} \quad \hat{D}^{(E)}(C_3^{-1}) = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}$$

$$\hat{D}^{(E)}(\sigma_1) = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \quad \hat{D}^{(E)}(\sigma_2) = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix} \quad \hat{D}^{(E)}(\sigma_3) = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix}$$

i vettori di base si trasformano, sotto le operazioni del gruppo C_{3v} come segue

$$\begin{cases} E\phi_1 = \phi_1 \\ E\phi_2 = \phi_2 \end{cases} \quad \begin{cases} C_3\phi_1 = -\frac{1}{2}\phi_1 + \frac{\sqrt{3}}{2}\phi_2 \\ C_3\phi_2 = -\frac{\sqrt{3}}{2}\phi_1 - \frac{1}{2}\phi_2 \end{cases} \quad \begin{cases} C_3^{-1}\phi_1 = -\frac{1}{2}\phi_1 - \frac{\sqrt{3}}{2}\phi_2 \\ C_3^{-1}\phi_2 = \frac{\sqrt{3}}{2}\phi_1 - \frac{1}{2}\phi_2 \end{cases}$$

$$\begin{cases} \sigma_1\phi_1 = \phi_1 \\ \sigma_1\phi_2 = -\phi_2 \end{cases} \quad \begin{cases} \sigma_2\phi_1 = -\frac{1}{2}\phi_1 - \frac{\sqrt{3}}{2}\phi_2 \\ \sigma_2\phi_2 = -\frac{\sqrt{3}}{2}\phi_1 + \frac{1}{2}\phi_2 \end{cases} \quad \begin{cases} \sigma_3\phi_1 = -\frac{1}{2}\phi_1 + \frac{\sqrt{3}}{2}\phi_2 \\ \sigma_3\phi_2 = \frac{\sqrt{3}}{2}\phi_1 + \frac{1}{2}\phi_2 \end{cases}$$

Illustriamo la procedure usata per trovare la base per la rappresentazione A_1. Le altre funzioni di base adattate alla simmetria per le rappresentazioni irriducibili A_2 ed E sono ottenute allo stesso modo. Enumeriamo le funzioni di base prodotto nel seguente modo: $f_1 = \phi_1\psi_1$, $f_2 = \phi_1\psi_2$, $f_3 = \phi_2\psi_1$, $f_4 = \phi_2\psi_2$. Applichiamo l'operatore di proiezione $P^{(A_1)}$ alla funzione f_1:

$$\begin{aligned} P^{(A_1)} f_1 &= \frac{1}{6}(E + C_3 + C_3^{-1} + \sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3)\phi_1\psi_1 \\ &= \frac{1}{6}[\phi_1\psi_1 + (-\frac{1}{2}\phi_1 + \frac{\sqrt{3}}{2}\phi_2)(-\frac{1}{2}\psi_1 + \frac{\sqrt{3}}{2}\psi_2) + (-\frac{1}{2}\phi_1 - \frac{\sqrt{3}}{2}\phi_2)(-\frac{1}{2}\psi_1 - \frac{\sqrt{3}}{2}\psi_2) \\ &+ \phi_1\psi_1 + (-\frac{1}{2}\phi_1 - \frac{\sqrt{3}}{2}\phi_2)(-\frac{1}{2}\psi_1 - \frac{\sqrt{3}}{2}\psi_2) + (-\frac{1}{2}\phi_1 + \frac{\sqrt{3}}{2}\phi_2)(-\frac{1}{2}\psi_1 + \frac{\sqrt{3}}{2}\psi_2)] \\ &= \frac{1}{2}(\phi_1\psi_1 + \phi_2\psi_2). \end{aligned}$$

Imponendo la condizione di normalizzazione alla funzione trovata otteniamo $\Psi^{A_1} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1\psi_1 + \phi_2\psi_2)$.

Esercizio: Mostra che $\sum_\alpha P^{(\alpha)} = E$ (elemento unità).

Dalla relazione:

$$\sum_\alpha d_\alpha \chi^{(\alpha)} = \begin{cases} 0 \texttt{ se } & G \neq E \\ g \texttt{ se } & G = E \end{cases}$$

$$
\begin{aligned}
\sum_\alpha P^{(\alpha)} &= \sum_\alpha \frac{d_\alpha}{g} \sum_R \chi^{(\alpha)}(R)^* R \\
&= \frac{1}{g} \sum_R [\sum_\alpha d_\alpha \chi^{(\alpha)}(R)^*] R = \frac{1}{g} \sum_R [g \delta_{(R,E)}] \\
&= E.
\end{aligned}
$$

Esercizio: Mostra che $P^{(\alpha)} P^{(\beta)} = \delta_{\alpha\beta} P^{(\alpha)}$.
Usiamo l'Eq. (41):

$$P^{(\alpha)}_{l(m)} P^{(\beta)}_{l'(m')} = \delta_{\alpha\beta} \delta_{ml'} P^{(\alpha)}_{l(m')}$$

poniamo $m = l$ e $m' = l'$:

$$P^{(\alpha)}_{l(l)} P^{(\beta)}_{l'(l')} = \delta_{\alpha\beta} \delta_{ll'} P^{(\alpha)}_{l(l')}.$$

Infine sommiamo su l ed l':

$$
\begin{aligned}
P^\alpha P^\beta &= \sum_l \sum_{l'} P^{(\alpha)}_{l(l)} P^{(\beta)}_{l'(l')} = \delta_{\alpha\beta} \sum_l \sum_{l'} \delta_{ll'} P^{(\alpha)}_{l(l')} \\
&= \delta_{\alpha\beta} P^{(\beta)}.
\end{aligned}
$$

Esercizio: Dimostra che dati due set di funzioni $\phi^{(\alpha)}_l = P^{(\alpha)}_{l(m)} f$ e $\psi^{(\alpha)}_l = P^{(\beta)}_{l(m')} g$ generati con gli operatori di proiezione da due funzioni f e g, l'elemento di matrice dell'Hamiltoniano H è dato da:

$$(\phi^{(\alpha)}_l, H \psi^{(\alpha)}_l) = (P^{(\alpha)}_{m'(m)} f, Hg) = (f, H P^{(\alpha)}_{m(m')} g)$$

Dimostrazione: Abbiamo visto che il vettore $H\psi^{(\alpha)}_l$ si trasforma come $\psi^{(\alpha)}_l$. Possiamo quindi considerare l'integrale $(\phi^{(\alpha)}_l, \psi^{(\alpha)}_l)$:

$$
\begin{aligned}
(\phi^{(\alpha)}_l, \psi^{(\alpha)}_l) &= (P^{(\alpha)}_{l(m)} f, P^{(\beta)}_{l(m')} g) \\
&= \sum_R \sum_{R'} \frac{d^2_\alpha}{g^2} D^{(\alpha)}_{lm}(R)^* D^{(\alpha)}_{lm'}(R') (Rf, R'g) \\
&= \sum_R \sum_{R'} \frac{d^2_\alpha}{g^2} D^{(\alpha)}_{lm}(R)^* D^{(\alpha)}_{lm'}(R') (f, R^{-1} R' g)
\end{aligned}
$$

Poniamo $S = R^{-1} R'$ e $R' = RS$. Per il teorema del riarrangiamento, possiamo sostituire la somma su R' con $\sum_S$:

$$
\begin{aligned}
(\phi_l^{(\alpha)}, \psi_l^{(\alpha)}) &= \sum_R \sum_S \frac{d_\alpha^2}{g^2} \sum_k D_{lm}^{(\alpha)}(R)^* D_{lk}^{(\alpha)}(R) D_{km'}^{(\alpha)}(S)(f, Sg) \\
&= \sum_S \sum_k \frac{d_\alpha^2}{g^2} [\sum_R D_{lm}^{(\alpha)}(R)^* D_{lk}^{(\alpha)}(R)] D_{km'}^{(\alpha)}(S)(f, Sg) \\
&= \sum_S \sum_k \frac{d_\alpha^2}{g^2} [\frac{g}{d_\alpha} \delta_{mk}] D_{km'}^{(\alpha)}(S)(f, Sg) \\
&= \sum_S \frac{d_\alpha}{g} D_{mm'}^{(\alpha)}(S)(f, Sg) \\
&= (f, P_{m(m')}^{(\alpha)} g).
\end{aligned}
$$

Per provare la prima uguaglianza, usiamo l'unitarietà degli operatori R:

$$
\begin{aligned}
(f, P_{m(m')}^{(\alpha)} g) &= \sum_R \frac{d_\alpha}{g} D_{m(m')}^{(\alpha)}(R)(f, Rg) \\
&= \sum_R \frac{d_\alpha}{g} D_{mm'}^{(\alpha)}(R)(R^{-1} f, g) \\
&= \sum_R \frac{d_\alpha}{g} D_{m'm}^{(\alpha)}(R^{-1})^* (R^{-1} f, g) \\
&= (P_{(m')m}^{(\alpha)} f, g).
\end{aligned}
$$

Notiamo che gli operatori di proiezione commutano con l'Hamiltoniano, dal momento che sono espressi come combinazione lineare degli operatori R del gruppo di simmetria dell'Hamiltoniano, $HP_{(m')m}^{(\alpha)} = P_{(m')m}^{(\alpha)} H$.