Apêndice B

Representação Irredutível e o Lema de Schur

Como discutido no capítulo introdutório, as matrizes (7) compõe um grupo isomórfico às operações de simetria de um triângulo equilátero, formando uma representação para este grupo. O conjunto de matrizes abaixo têm as duas primeiras linhas e colunas idênticas às matrizes (7), mas é acrescido de uma terceira linha e coluna que têm como diferente de zero apenas o elemento M_{33}:

$$E = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \qquad A = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \qquad B = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$
$$C = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad D = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad F = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \tag{B.1}$$

Note que $M_{33} = 1$ para as matrizes E, D e F, e $M_{33} = -1$ para as matrizes A, B e C. Desta forma, enquanto as duas primeiras linhas e colunas descrevem as transformações do triângulo equilátero no plano xy, o elemento M_{33} descreve o que acontece com o eixo z, que fica invariante para E, D e F e inverte para A, B e C.

Os conjuntos de matrizes (7) e (B.1) exemplificam o que chamamos, respectivamente, de matrizes **irredutíveis** e **redutíveis**.

Definição: Se todos os elementos da representação de um grupo podem ser apresentados em uma forma diagonal por blocos, através de uma única operação de similaridade (ver §1.2), esta representação é dita redutível. Caso contrário, ela é dita irredutível.

Analisando o grupo das operações de simetria do triângulo podemos ter uma intuição física do que significa ser redutível e irredutível. Uma operação de rotação dos eixos cartesianos é uma operação de similaridade, e pode misturar os eixos xyz, de forma que as matrizes (B.1) não terão a forma de blocos apresentada. Entretanto, uma rotação inversa trás as matrizes de volta a forma (B.1), que é uma forma redutível em uma matriz 2×2 que representa as transformações no plano xy, e uma matriz unidimensional que representa as transformações do eixo z. Isto acontece porque, efetivamente, não há nenhuma operação de simetria de um triângulo equilátero que conecte o plano xy com o eixo z. Como consequência, se você imaginar uma molécula que tem a forma de um triângulo equilátero, a estrutura eletrônica, vibrational, ou qualquer propriedade que seja consequência de sua forma geométrica terá características distintas no plano xy e fora dele.

Lema de Schur: *Se as representações de um determinado grupo são irredutíveis, um operador que comuta com os operadores desse grupo só pode ser uma matriz constante (múltiplo da identidade).*

Prova: Seja M uma matriz que comuta com todas as matrizes de uma representação $A_1, A_2, \ldots, A_h$

$$MA_x = A_x M. \tag{B.2}$$

Tome a adjunta em ambos os lados da Eq. B.2 para obter

$$A_x^\dagger M^\dagger = M^\dagger A_x^\dagger. \tag{B.3}$$

Como A_x pode, de forma genérica, ser considerada uma matriz unitária, multiplicando à direita e à esquerda da Eq. B.3 por A_x leva a

$$M^\dagger A_x = A_x M^\dagger \tag{B.4}$$

de forma que se M comuta com A_x, $M^\dagger$ também comuta, assim como as matrizes Hermitianas H_1 e H_2 definidas por

$$\begin{aligned} H_1 &= M + M^\dagger \\ H_2 &= i(M - M^\dagger), \end{aligned} \tag{B.5}$$

$$H_j A_x = A_x H_j \quad \text{onde} \quad j = 1, 2. \tag{B.6}$$

Agora vamos mostrar que uma matriz Hermitian comutante é uma matriz constante, de onde segue que $M = H_1 - iH_2$ é também uma matriz constante.

Como H_j $(j = 1, 2)$ é uma matriz Hermitiana, ela pode ser diagonalizada. Seja U a matriz que diagonaliza H_j (por examplo H_1) gerando a matriz diagonal d

$$d = U^{-1} H_j U. \tag{B.7}$$

Realizemos agora uma tansformação unitária nas matrizes A_x da representação, $\hat{A}_x = U^{-1}A_xU$. Das relações de comuntação Eqs. B.2, B.3 e B.6, uma transformação unitária em todas as matrizes $H_jA_x = A_xH_j$ leva a

$$\underbrace{(U^{-1}H_jU)}_{d}\underbrace{(U^{-1}A_xU)}_{\hat{A}_x} = \underbrace{(U^{-1}A_xU)}_{\hat{A}_x}\underbrace{(U^{-1}H_jU)}_{d}. \tag{B.8}$$

Então agora nós temos uma matriz diagonal d que comuta com todas as matrizes da representação. Na sequência, vamos mostrar que esta matriz diagonal d é uma matriz constante, se as matrizes $\hat{A}_x$ (e assim também as matrizes A_x) formam uma representação irredutível. Começando com a Eq. B.8

$$d\hat{A}_x = \hat{A}_x d \tag{B.9}$$

pegamos os elementos ij em ambos os lados da Eq. B.9

$$d_{ii}(\hat{A}_x)_{ij} = (\hat{A}_x)_{ij}d_{jj} \tag{B.10}$$

de forma que

$$(\hat{A}_x)_{ij}(d_{ii} - d_{jj}) = 0 \tag{B.11}$$

para todas as matrizes A_x.

Se $d_{ii} \neq d_{jj}$, para que a matriz d não seja uma matriz diagonal constante, então $(\hat{A}_x)_{ij}$ deve ser 0 para todos os $\hat{A}_x$. Isto significa que a transformação unitária ou de similaridade $U^{-1}A_xU$ trouxe todas as matrizes da representação $\hat{A}_x$ na mesma forma de bloco, já que sempre que $d_{ii} \neq d_{jj}$ todas as matrizes $(\hat{A}_x)_{ij}$ são matrizes nulas. Assim, por definição a representação A_x é redutível. Mas assumimos que o A_x é uma representação irredutível. Portanto $(\hat{A}_x)_{ij} \neq 0$ para todo $\hat{A}_x$, de modo que seja necessário que $d_{ii} = d_{jj}$, e o lema de Schur está provados.