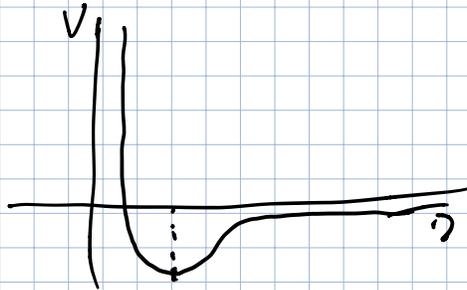
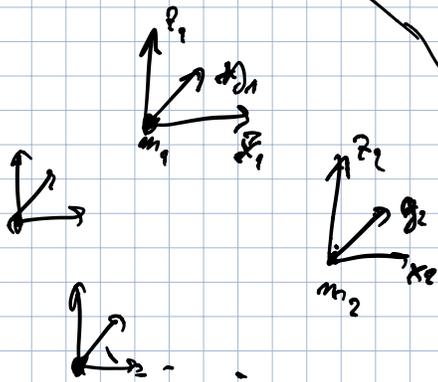
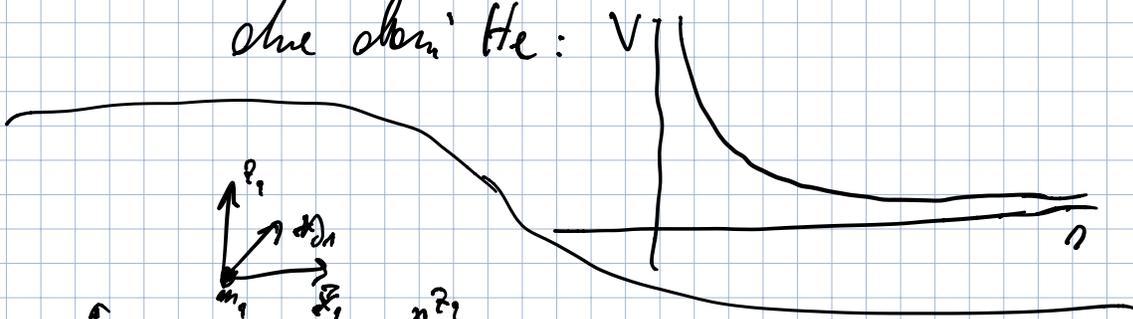


$n$  punti  $P_1, \dots, P_n$  (atomi) costituiscono una molecola se l'energia potenziale  $V(P_1, \dots, P_n)$  (che dipende dalle posizioni dei punti) ha un minimo per certi valori finiti delle distanze.

due atomi H :



due atomi He :



3 atomi, può 3 assi cartesiani per ogni atomo, applicati nei punti di minimo del potenziale

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n m_i \left[ \left( \frac{dx_i}{dt} \right)^2 + \left( \frac{dy_i}{dt} \right)^2 + \left( \frac{dz_i}{dt} \right)^2 \right]$$

energia cinetica.

$$\sqrt{m_1} x_1 = \xi_1, \quad \sqrt{m_1} y_1 = \eta_1, \quad \sqrt{m_1} z_1 = \zeta_1, \dots, \sqrt{m_n} z_n = \zeta_n$$

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \dot{\xi}_i^2 \quad (1)$$

In generale, per avere 3n coordinate generalizzate, definite per combinato lineare:  $\xi_1, \dots, \xi_{3n}$  indipendenti e perizionali.

$V = V(\xi_1, \dots, \xi_{3n})$  energia potenziale

Sviluppo di Taylor (intorno a  $(0, \dots, 0)$  che è il minimo di  $V$ )

$$V = V(0, \dots, 0) + \left( \frac{\partial V}{\partial \xi_1} \right)_0 \xi_1 + \left( \frac{\partial V}{\partial \xi_2} \right)_0 \xi_2 + \dots + \left( \frac{\partial V}{\partial \xi_{3n}} \right)_0 \xi_{3n} \\ + \left( \frac{\partial^2 V}{\partial \xi_1^2} \right)_0 \frac{\xi_1^2}{2} + \left( \frac{\partial^2 V}{\partial \xi_1 \partial \xi_2} \right)_0 \xi_1 \xi_2 + \dots + O(3)$$

= i termini di ordine 1 sono 0 (che si può verificare) e suppongo  $V(0, \dots, 0) = 0$ .

$$= \frac{1}{2} \vec{\xi}^T H \vec{\xi} + \dots$$

$\vec{\xi} = \begin{bmatrix} \xi_1 \\ \vdots \\ \xi_{3n} \end{bmatrix}$

H Hesse calcolato in 0.

Quindi, trascurando i termini di ordine superiore l'energia potenziale diventa una forma quadratica

$$V = \frac{1}{2} \sum_{ij} b_{ij} \xi_i' \xi_j' = \frac{1}{2} \vec{\xi}'^T H \vec{\xi}'$$

in coordinate generalizzate, onde l'energia cinetica

$$T \text{ avrà una forma quadratica } T = \frac{1}{2} \sum_{ij} a_{ij} \dot{\xi}_i \dot{\xi}_j \quad (2)$$

nelle  $\dot{\xi}_i$

oss. La (1) è ovviamente definita positiva

e quindi in generale l'energia cinetica  $T$  sarà detta da una forma quadratica definita positiva

$$L = T - V \quad \text{Le equazioni di moto sono, se}$$

$$L = L(\xi_1, \dots, \xi_n, \dot{\xi}_1, \dots, \dot{\xi}_n) \quad , \text{ date da:}$$

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{\xi}_i} - \frac{\partial L}{\partial \xi_i} = 0 \quad i=1, 2, \dots$$

$$T = \frac{1}{2} \sum \dot{\xi}_i^2 \quad V = \frac{1}{2} \sum_{ij} b_{ij} \xi_i' \xi_j'$$

$$L = \frac{1}{2} \sum \dot{\xi}_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{ij} b_{ij} \xi_i' \xi_j'$$

$$\frac{\partial L}{\partial \dot{\xi}_i} = \dot{\xi}_i \quad \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{\xi}_i} = \ddot{\xi}_i$$

$$\frac{\partial E}{\partial \xi_i} = \sum_{j=1}^n b_{ij} \xi_j$$

---

caso più semplice: se anche  $V$  è diagonale  
con  $\lambda_1, \dots, \lambda_n$  sulle diagonali:

$$V = \frac{1}{2} \sum \lambda_i \xi_i^2$$

le equazioni diventano:

$$\ddot{\xi}_i = \lambda_i \xi_i$$

soluzione  $\xi_i = A_i \cos(\sqrt{\lambda_i} t + \phi)$

---

Trovare coordinate di coordinate in modo che esse  
siano coordinate  $Q_1, Q_2, \dots, Q_n$  se  $T$

che  $V$  siano diagonali: ( $T = \frac{1}{2} \sum \dot{\xi}_i^2$ ,  $V = \frac{1}{2} \sum \lambda_i \xi_i^2$ )

(COORDINATE NORMALI).

Problema: date due forme quadratiche

$$f(\xi_1, \dots, \xi_n) = \vec{\xi}^T A \vec{\xi} \quad A \text{ } n \times n \text{ simmetrica}$$

$$g(\xi_1, \dots, \xi_n) = \vec{\xi}^T B \vec{\xi} \quad B \text{ " simmetrica}$$

è possibile fare un cambiamento di variabili che  
li diagonalizza simultaneamente?

---

richiamo 1) Se  $A$  è la matrice associata a un'applicazione  
lineare  $f: V \rightarrow V$  rispetto a una certa base,  
cambiando base (tramite una matrice  $P$ ) la matrice  
cambia per similitudine  $B = P^{-1} A P$

2) Se  $A$  è la matrice (simmetrica) associata a  
una forma quadratica  $\vec{x} \rightarrow \vec{x}^T A \vec{x}$ , cambiando  
base (tramite  $P$ ) la matrice cambia per congruenza:

$$B = P^T A P.$$

Le due relazioni quindi sono diverse, e coincidono  
soltanto quando  $P^{-1} = P^T$ , cioè  $P$  è

una matrice ORTOGONALE (def  $P$  è ortogonale se

$P P^T = P^T P = I$  : corrisponde alle applicazioni

lineari che conservano le lunghezze e gli angoli, cioè

e simmetrie lineari)

3) Se  $A$  è simmetrica reale,  $\exists P$  ortogonale  
t.c.  $P^{-1}AP = P^TAP = D$  diagonale  
(tutte le diagonali di  $D$  appaiono gli autovalori di  $A$ ).

---

Lemma. Se  $A$  è definita positiva, allora  
le due forme quadratiche  $f$  e  $g$  si diagonalizzano  
simultaneamente.

dim. 1° passo.  $\exists P_1$  t.c.  $P_1^T A P_1 =$   
 $= P_1^{-1} A P_1 = I = \begin{bmatrix} 1 & & 0 \\ & \ddots & \\ 0 & & 1 \end{bmatrix}$

Questo deriva dall'algoritmo di  
Gram-Schmidt di esistenza di una base ortonormale  
rispetto al prodotto scalare definito da  $A$ :  
le colonne di  $P_1$  sono una base ortonormale per tale  
prodotto.

Quindi le nuove coordinate  $\xi'_1, \dots, \xi'_n$   
sono date da

$$\begin{bmatrix} \xi'_1 \\ \vdots \\ \xi'_n \end{bmatrix} = P_1 \begin{bmatrix} \xi_1 \\ \vdots \\ \xi_n \end{bmatrix}$$

La forma  $g$  sarà espressa in queste nuove coordinate come una forma con matrice

$$C = (P_1)^T B (P_1)$$

con  $C$  un'altra matrice simmetrica.

2) Ora diagonalizzo  $I, C$  simultaneamente

Usando una matrice  $P_2$  ortogonale f.c.

$$P_2^T C P_2 = P_2^{-1} C P_2 = D' \text{ diagonale}$$

metà da 
$$P_2^T I P_2 = P_2^{-1} I P_2 = I$$

$$I, C \rightsquigarrow I, D' \quad \square$$


---

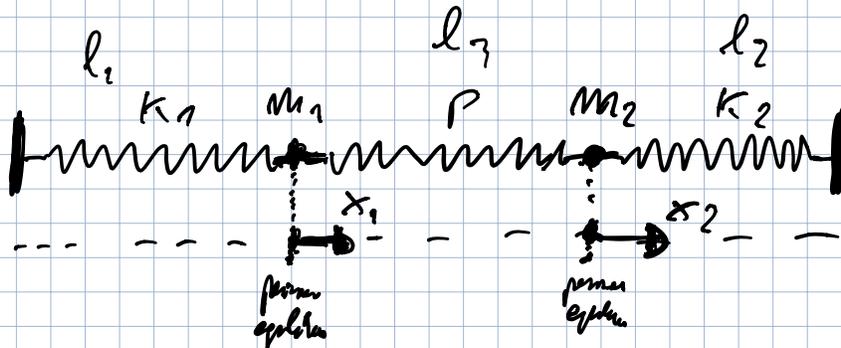
note: si può nel punto 2) prendere più in generale una matrice  $\tilde{P}_2$  strettamente  $P_2$  moltiplicando le sue colonne aiipettivamente per dei numeri ( $\neq 0$ )  $\beta_1, \dots, \beta_n$ . Allora invece di  $D' = \begin{bmatrix} d_1 & 0 \\ 0 & d_n \end{bmatrix}$  otterremo la matrice

$$\tilde{D} = \begin{bmatrix} \beta_1^2 d_1 & & 0 \\ & \ddots & \\ 0 & & \beta_n^2 d_n \end{bmatrix} \text{ ancora diagonale e}$$

invece della matrice identica  $I$  otterremo la matrice diagonale  $\begin{bmatrix} \beta_1^2 & 0 \\ 0 & \beta_n^2 \end{bmatrix}$ .

Ciò equivale a costruire la  $P_2$  con colonne che sono autovettori non necessariamente unitari di  $A \in \mathbb{C}$ .

Esempio



$x_1, x_2$  spostamenti rispetto alle posizioni di equilibrio

$n_1, p, n_2$  costanti delle molle

Gli allungamenti sono  $l_1$   $l_2$   $l_3$   
 $x_1, -x_2, x_2 - x_1$

Le forze:

$$f_1 = -n_1 x_1 \quad f_1' = p(x_2 - x_1)$$
$$f_2 = -n_2 x_2 \quad f_2' = -p(x_2 - x_1)$$

$$V = V(x_1, x_2)$$

$$= \frac{1}{2} n_1 x_1^2 + \frac{1}{2} p (x_2 - x_1)^2 + \frac{1}{2} n_2 (-x_2)^2 =$$

$$= \frac{1}{2} (n_1 + p) x_1^2 - p x_1 x_2 + \frac{1}{2} (n_2 + p) x_2^2$$

$$T = \frac{1}{2} m_1 \dot{x}_1^2 + \frac{1}{2} m_2 \dot{x}_2^2$$

$$T = \frac{1}{2} [\dot{x}_1 \quad \dot{x}_2] \begin{bmatrix} m_1 & 0 \\ 0 & m_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \dot{x}_1 \\ \dot{x}_2 \end{bmatrix}$$

$$V = \frac{1}{2} [x_1 \quad x_2] \begin{bmatrix} k_1 + p & -p \\ -p & k_2 + p \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \end{bmatrix}$$

$$A = \begin{bmatrix} m_1 & 0 \\ 0 & m_2 \end{bmatrix}$$

$$B = \begin{bmatrix} k_1 + p & -p \\ -p & k_2 + p \end{bmatrix}$$

$$x_1' = \sqrt{m_1} x_1$$

$$x_2' = \sqrt{m_2} x_2$$

$$\begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{m_1}} & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{m_2}} \end{bmatrix}^T \begin{bmatrix} m_1 & 0 \\ 0 & m_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{m_1}} & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{m_2}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$\begin{aligned}
 P_1^T B P_1 &= \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{m_1}} & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{m_2}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} k_1 + p & -p \\ -p & k_2 + p \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{m_1}} & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{m_2}} \end{bmatrix} \\
 &= \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{m_1}} & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{m_2}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{k_1 + p}{\sqrt{m_1}} & -\frac{p}{\sqrt{m_2}} \\ -\frac{p}{\sqrt{m_1}} & \frac{k_2 + p}{\sqrt{m_2}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{k_1 + p}{m_1} & -\frac{p}{\sqrt{m_1 m_2}} \\ -\frac{p}{\sqrt{m_1 m_2}} & \frac{k_2 + p}{m_2} \end{bmatrix} e^T
 \end{aligned}$$

devo diagonalizzare quest'ultima con una matrice ortogonale: tale matrice si ottiene prendendo una base ortogonale di autovettori.

nono calcolo autovettori e autovettori di C

$$P(\lambda) = \lambda^2 - \left( \frac{k_1 + p}{m_1} + \frac{k_2 + p}{m_2} \right) \lambda + \frac{k_1 + p}{m_1} \frac{k_2 + p}{m_2} - \frac{p^2}{m_1 m_2} = 0$$

polinomio caratteristico. le soluzioni sono:

$$\lambda_{1,2} = \frac{k_1 + p}{2m_1} + \frac{k_2 + p}{2m_2} \pm \sqrt{\left( \frac{k_1 + p}{2m_1} - \frac{k_2 + p}{2m_2} \right)^2 + \frac{p^2}{m_1 m_2}}$$

Determinando i "vettori" autochetni e normalizzati  $\underline{u}_1, \underline{u}_2$ , la matrice  $P_2$  della dimensione del lemma si trova mettendo  $\underline{u}_1, \underline{u}_2$  come colonne di  $P_2 = [\underline{u}_1 | \underline{u}_2]$

Le coordinate normali  $Q_1, Q_2$  sono legate alle  $x_1, x_2$  da:

$$\begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \end{bmatrix} = P_1 P_2 \begin{bmatrix} Q_1 \\ Q_2 \end{bmatrix} \Leftrightarrow \begin{bmatrix} Q_1 \\ Q_2 \end{bmatrix} = P_2^{-1} P_1^{-1} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \end{bmatrix} =$$

$$= P_2^T \begin{bmatrix} \sqrt{m_1} & 0 \\ 0 & \sqrt{m_2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \end{bmatrix} = P_2^T \begin{bmatrix} \sqrt{m_1} x_1 \\ \sqrt{m_2} x_2 \end{bmatrix} =$$

Nelle coordinate  $Q_1, Q_2$  le espressioni di  $T$  e  $V$  diventano:

$$T = \frac{1}{2} \left[ (\dot{Q}_1)^2 + (\dot{Q}_2)^2 \right]$$

$$V \approx \frac{1}{2} \left( \lambda_1 (Q_1)^2 + \lambda_2 (Q_2)^2 \right)$$

le equazioni di moto diventano  
(però  $L = T - V$ )

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{Q}_i} - \frac{\partial L}{\partial Q_i} = 0 \quad , i = 1, 2$$

Cioè:

$$\ddot{Q}_1 = \lambda_1 Q_1$$

$$\ddot{Q}_2 = \lambda_2 Q_2$$

da detto:  $Q_i = A_i \cos(\sqrt{\lambda_i} t + \phi_i)$ ,  $A_i, \phi_i$  costanti.

Le frequenze  $\frac{\sqrt{\lambda_i}}{2\pi}$  si dicono frequenze normali  
di vibrazione

---

---

Nelle coordinate normali:

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{2n} \lambda_i Q_i^2$$

i  $\lambda_i$  possono essere semplici, doppi, tripli, ...

$$V = \frac{1}{2} \lambda_1 Q_1^2 + \dots + \lambda_n Q_n^2 + \lambda_{n+1} (Q_{n+1}^2 + Q_{n+2}^2)$$

$$+ \dots + \lambda_{n+s} (Q_{n+s}^2 + Q_{n+s}^{\prime 2}) +$$

$$+ \lambda_{n+s+1} (Q_{n+s+1}^2 + Q_{n+s+1}^{\prime 2} + Q_{n+s+1}^{\prime\prime 2}) + \dots$$

---

on. L'espansione dell'energia cinetica e dell'energia potenziale rimane inalterata se la molecola viene sottoposta a una qualunque operazione di simmetria (del gruppo di simmetria della molecola).

---

Gli autospazi relativi ai vari autovaleori sono delle rappresentazioni irriducibili del gruppo di simmetria della molecola.

In altri termini: le coordinate normali relative ad uno stesso autovettore vengono modificate secondo una rappresentazione irriducibile del gruppo di simmetria della molecola.