

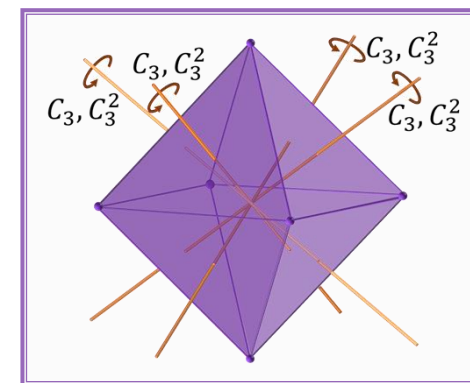
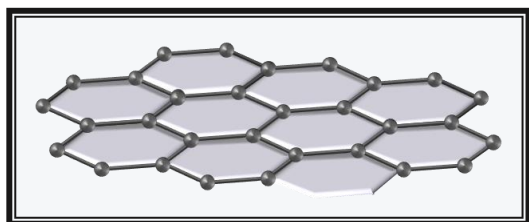


Teoria de grupos aplicada em moléculas e sólidos - PGF5261

Grupos e tensores aplicados à ciência dos materiais - 4300409

Lucy V. C. Assafí

Instituto de Física
Universidade de São Paulo





O Grupo da Equação de Schrödinger: sistemas eletrônicos



Sistemas: átomos, moléculas e sólidos: estados eletrônicos estacionários e conservação da energia

Equação de Schrödinger eletrônica independente do tempo: $\hat{H}\Psi = E\Psi$
interações núcleo-núcleo, elétron-núcleo e elétron-elétron



Erwin Schrödinger

1926 – Erwin Schrödinger

- formulou as bases da mecânica quântica (equação de Schrödinger)
- possibilitou grandes avanços na área de física
- ferramentas matemáticas são instrumentos não muito eficientes para resolver as equações (só átomo de H)



O Grupo da Equação de Schrödinger: sistemas eletrônicos



Sistemas: átomos, moléculas e sólidos: estados eletrônicos estacionários e conservação da energia

Equação de Schrödinger eletrônica independente do tempo: $\hat{H}\Psi = E\Psi$
interações núcleo-núcleo, elétron-núcleo e elétron-elétron

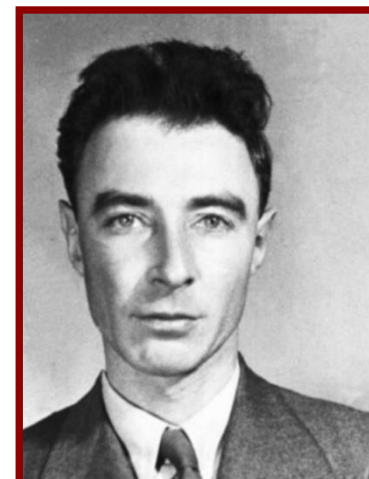
Desprezar o movimento dos núcleos: rotações (molécula) e vibrações $\Rightarrow$ aproximação adiabática

1927 – Max Born e Robert Oppenheimer

- introduziram a aproximação adiabática
- ferramenta teórica básica na área molecular e de física e química de estado sólido
- separa os movimentos eletrônico e nuclear (simplificação para as interações elétron-núcleo)
- não há mistura de diferentes estados estacionários eletrônicos devido à interação com os núcleos (maioria dos sistemas)
- escala temporal: o movimento nuclear é geralmente muito mais lento do que o dos elétrons (massa do próton ≈ 1836 massa do elétron) e, classicamente, pode-se dizer que a velocidade do elétron é muito maior do que a do próton.



Max Born



Robert Oppenheimer



O Grupo da Equação de Schrödinger: sistemas eletrônicos



Aproximação adiabática

Para entendermos as bases da aproximação adiabática, vamos estimar a magnitude das energias envolvidas em um sistema molecular simples, onde o espectro eletrônico é discreto. Em uma molécula existem, essencialmente, três tipos de movimento: eletrônico, vibracional e rotacional.

Seja $a = 1 \text{ \AA}$ a distância interatômica, m a massa do elétron e M a massa do núcleo.

Utilizando o princípio da incerteza $\Delta x \Delta p \approx \hbar$ e assumindo que $\Delta x = a$, temos que $(\Delta p)^2 \approx \hbar^2 / a^2$. Com isso, podemos estimar as energias envolvidas nos três tipos de movimento da molécula:

Energia eletrônica $\mathcal{E}_e$:

$$\text{Energia cinética} \Rightarrow \mathcal{E}_e \approx \frac{p^2}{2m} \approx \frac{(\Delta p)^2}{2m} \approx \frac{\hbar^2}{2ma^2} \Rightarrow \boxed{\mathcal{E}_e \approx \frac{1}{m} \left(\frac{\hbar^2}{a^2} \right)}$$



O Grupo da Equação de Schrödinger: sistemas eletrônicos



Aproximação adiabática

Para entendermos as bases da aproximação adiabática, vamos estimar a magnitude das energias envolvidas em um sistema molecular simples, onde o espectro eletrônico é discreto. Em uma molécula existem, essencialmente, três tipos de movimento: eletrônico, vibracional e rotacional.

Seja $a = 1 \text{ \AA}$ a distância interatômica, m a massa do elétron e M a massa do núcleo.

Utilizando o princípio da incerteza $\Delta x \Delta p \approx \hbar$ e assumindo que $\Delta x = a$, temos que $(\Delta p)^2 \approx \hbar^2 / a^2$. Com isso, podemos estimar as energias envolvidas nos três tipos de movimento da molécula:

Energia vibracional $\mathcal{E}_v$:

Na aproximação harmônica: $\mathcal{E}_v \approx \hbar \omega \Rightarrow \omega ?$

MHS de amplitude a (causa a dissociação da molécula) $\Rightarrow$ energia cinética vibracional $\Rightarrow \frac{1}{2} M \omega^2 a^2$

Ligação química $\Rightarrow$ compartilhamento de elétrons $\Rightarrow \frac{1}{2} M \omega^2 a^2 \approx \varepsilon_e \approx \frac{\hbar^2}{2ma^2} \Rightarrow \omega = \left(\frac{\hbar}{a^2} \right) \frac{1}{\sqrt{Mm}}$

$$\mathcal{E}_v \approx \hbar \omega \approx \frac{1}{\sqrt{Mm}} \left(\frac{\hbar^2}{a^2} \right) \Rightarrow \boxed{\mathcal{E}_v = \left(\frac{m}{M} \right)^{1/2} \varepsilon_e}$$



O Grupo da Equação de Schrödinger: sistemas eletrônicos



Aproximação adiabática

Para entendermos as bases da aproximação adiabática, vamos estimar a magnitude das energias envolvidas em um sistema molecular simples, onde o espectro eletrônico é discreto. Em uma molécula existem, essencialmente, três tipos de movimento: eletrônico, vibracional e rotacional.

Seja $a = 1 \text{ \AA}$ a distância interatômica, m a massa do elétron e M a massa do núcleo.

Utilizando o princípio da incerteza $\Delta x \Delta p \approx \hbar$ e assumindo que $\Delta x = a$, temos que $(\Delta p)^2 \approx \hbar^2 / a^2$. Com isso, podemos estimar as energias envolvidas nos três tipos de movimento da molécula:

Energia rotacional $\mathcal{E}_r$:

$$\text{Energia cinética rotacional} \Rightarrow \mathcal{E}_r \approx \frac{L^2}{2I} \approx \frac{(\Delta p)^2 a^2}{M a^2} \approx \frac{\hbar^2}{M a^2} \Rightarrow \mathcal{E}_r \approx \frac{1}{M} \left(\frac{\hbar^2}{a^2} \right) \Rightarrow \boxed{\mathcal{E}_r = \frac{m}{M} \mathcal{E}_e}$$



O Grupo da Equação de Schrödinger: sistemas eletrônicos



Aproximação adiabática

Energia eletrônica $\mathcal{E}_e$: $\mathcal{E}_e \approx \frac{p^2}{2m} \approx \frac{(\Delta p)^2}{2m} \approx \frac{\hbar^2}{2ma^2} \Rightarrow \boxed{\mathcal{E}_e \approx \frac{1}{m} \left(\frac{\hbar^2}{a^2} \right)}$

Energia vibracional $\mathcal{E}_v$: $\mathcal{E}_v \approx \hbar\omega \approx \frac{1}{\sqrt{Mm}} \left(\frac{\hbar^2}{a^2} \right) \Rightarrow \boxed{\mathcal{E}_v = \left(\frac{m}{M} \right)^{1/2} \mathcal{E}_e}$

Energia rotacional $\mathcal{E}_r$: $\mathcal{E}_r \approx \frac{L^2}{2I} \approx \frac{(\Delta p)^2 a^2}{Ma^2} \approx \frac{\hbar^2}{Ma^2} \Rightarrow \mathcal{E}_r \approx \frac{1}{M} \left(\frac{\hbar^2}{a^2} \right) \Rightarrow \boxed{\mathcal{E}_r = \frac{m}{M} \mathcal{E}_e}$

Relação entre as três escalas de energia tomando $\Lambda = \left(\frac{M}{m} \right)^{1/4}$:

$$\mathcal{E}_e \approx \Lambda^2 \mathcal{E}_v \approx \Lambda^4 \mathcal{E}_r \Rightarrow \boxed{\mathcal{E}_e \gg \mathcal{E}_v \gg \mathcal{E}_r} \Rightarrow \text{Se } M = 10^4 m \Rightarrow \mathcal{E}_e \approx 10^2 \mathcal{E}_v \approx 10^4 \mathcal{E}_r$$



O Grupo da Equação de Schrödinger: sistemas eletrônicos



Aproximação adiabática

Espectroscopia eletrônica: fótons na região do visível/UV $\Rightarrow \lambda \sim 30 \text{ nm}$	}	$\Rightarrow \Delta \mathcal{E}_e \approx \frac{hc}{\lambda} \approx \frac{2 \times 10^{-25}}{3 \times 10^{-7}} \approx 7 \times 10^{-18} \text{ J} \approx 3,5 \text{ eV}$
Espectroscopia vibracional: fótons na região do infravermelho $\Rightarrow \lambda \sim 200 \text{ }\mu\text{m}$		$\Rightarrow \Delta \mathcal{E}_v \approx \frac{hc}{\lambda} \approx \frac{2 \times 10^{-25}}{2 \times 10^{-8}} \approx 1 \times 10^{-17} \text{ J} \approx 1 \times 10^{-2} \text{ eV}$
Espectroscopia rotacional: fótons na região de micro-ondas $\Rightarrow \lambda \sim 1 \text{ cm}$		$\Rightarrow \Delta \mathcal{E}_r \approx \frac{hc}{\lambda} \approx \frac{2 \times 10^{-25}}{1 \times 10^{-2}} \approx 2 \times 10^{-23} \text{ J} \approx 1 \times 10^{-4} \text{ eV}$

Podemos dizer, de maneira figurada, que a aproximação adiabática significa que a nuvem eletrônica acompanha instantaneamente o movimento vibracional e rotacional dos núcleos, sem se deformar.

Em sistemas estendidos o espectro eletrônico é contínuo e, em princípio, o mesmo ocorre com os espectros excitados. Para isolantes e semicondutores a menor energia de excitação é a energia do gap, que cai na região de poucos eV, como no caso das moléculas, e a aproximação adiabática pode ser utilizada. Para metais, as excitações eletrônicas formam um contínuo e, formalmente, $\Delta \mathcal{E}_e = 0$ e, em princípio, a aproximação adiabática não deveria ser aplicável. Vamos analisar esta situação depois.



O Grupo da Equação de Schrödinger: sistemas eletrônicos



Aproximação adiabática

Aproximação adiabática $\Rightarrow$ ideia de que qualquer sistema atômico permanece em um mesmo estado quântico quando uma ação externa varia suficientemente devagar.

Sistema de elétrons em uma molécula ou em um sólido $\Rightarrow$ a ação externa é devida aos núcleos $\Rightarrow$ o estado eletrônico não será afetado se o movimento nuclear for lento comparado com o movimento eletrônico.

Elétrons podem ser considerados como seguindo instantaneamente os núcleos, permanecendo sempre no mesmo estado do hamiltoniano eletrônico $\Rightarrow$ posições nucleares (distâncias internucleares) podem ser olhadas como parâmetros adiabáticos variando lentamente. Desse modo, podemos tratar o movimento dos núcleos considerando-o como uma perturbação no sistema eletrônico.

A solução da equação de Schrödinger na aproximação adiabática pode ser dividida em uma solução representando o *movimento dos elétrons no campo dos núcleos fixos* e uma solução representando *o movimento dos núcleos no potencial gerado pela presença dos elétrons*.



O Grupo da Equação de Schrödinger: sistemas eletrônicos



Aproximação adiabática

Seja um sistema composto por N elétrons e p núcleos. Cada elétron tem massa m e sua posição é dada por $\mathbf{r}_i$, enquanto que os núcleos têm massa M_k e sua posição é dada por $\mathbf{R}_k$. O operador hamiltoniano $\hat{H}$ do sistema será:

$$\hat{H} = \hat{T}_R + \hat{T}_r + \underbrace{\hat{V}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_k)}_{\text{operador que descreve as interações elétron-elétron e elétron-núcleo}} + \hat{V}(\mathbf{R}_k)$$

Diagram illustrating the components of the Hamiltonian operator $\hat{H}$:

- $\hat{T}_R$: operador energia cinética dos núcleos
- $\hat{T}_r$: operador energia cinética dos elétrons
- $\hat{V}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_k)$: operador que descreve as interações elétron-elétron e elétron-núcleo
- $\hat{V}(\mathbf{R}_k)$: operador que descreve as interações núcleo-núcleo

Na aproximação adiabática, inicialmente, resolve-se a equação de autovalores para o hamiltoniano eletrônico $\hat{H}_0$, não perturbado, que não contém os operadores energia cinética dos núcleos e que descreve as interações núcleo-núcleo:

$$\hat{H}_0 \phi_n(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_k) = [\hat{T}_r + \hat{V}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_k)] \phi_n(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_k) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + V(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_k) \right] \phi_n(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_k) = \varepsilon_n(\mathbf{R}_k) \phi_n(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_k)$$

Diagram illustrating the components of the electronic Hamiltonian equation:

- $\phi_n(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_k)$: representa o estado eletrônico quântico
- $\mathbf{R}_k$: parâmetro (posição fixa dos núcleos)
- $\phi_n(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_k)$ (boxed): conjunto completo ortonormal

Em seguida resolve-se a equação de autovalores para o hamiltoniano $\hat{H}$ por teoria de perturbação de ordem zero:

$$[\hat{H}_0 + \hat{T}_R + \hat{V}(\mathbf{R}_k)] \psi_n(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_k) = [\hat{H}_0 + \hat{T}_R + \hat{V}(\mathbf{R}_k)] \sum_n C_n(\mathbf{R}_k) \phi_n(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_k) = E \sum_n C_n(\mathbf{R}_k) \phi_n(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_k)$$



O Grupo da Equação de Schrödinger: sistemas eletrônicos



Aproximação adiabática

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2} \sum_k \frac{1}{M_k} \nabla_{\mathbf{R}_k}^2 + \underbrace{\varepsilon_m(\mathbf{R}_k)}_{\text{energia eletrônica}} + V(\mathbf{R}_k) + \underbrace{\int \phi_m^*(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_k) T_R \phi_m(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_k) d\mathbf{r}}_{\text{energia cinética nuclear}} \right] C_m^0(\mathbf{R}_k) = E C_m^0(\mathbf{R}_k)$$

indica que é perturbação de ordem zero

o operador energia potencial adiabática a que os núcleos estão sujeitos é a energia $\varepsilon_m(\mathbf{R}_k)$ do sistema eletrônico, corrigida pelo valor médio da energia cinética nuclear no estado eletrônico $\phi_m(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_k)$.

⇒ *Aproximação adiabática*

Aproximação de Born-Oppenheimer

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2} \sum_k \frac{1}{M_k} \nabla_{\mathbf{R}_k}^2 + \underbrace{\varepsilon_m(\mathbf{R}_k)}_{\text{energia eletrônica}} + V(\mathbf{R}_k) \right] C_m^{\text{BO}}(\mathbf{R}_k) = E C_m^{\text{BO}}(\mathbf{R}_k)$$

a energia $\varepsilon_m(\mathbf{R}_k)$ do sistema eletrônico se comporta como um operador energia potencial agindo sobre os núcleos.



despreza a correção dada pelo valor médio da energia cinética nuclear no estado eletrônico $\phi_m(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_k)$

⇒ equações que contêm operadores que atuam somente nas coordenadas nucleares, podendo, cada uma, ser considerada uma equação do tipo Schrödinger para os núcleos.



O Grupo da Equação de Schrödinger: sistemas eletrônicos



$$\left[-\frac{\hbar^2}{2} \sum_k \frac{1}{M_k} \nabla_{\mathbf{R}_k}^2 + \mathcal{E}_m(\mathbf{R}_k) + V(\mathbf{R}_k) + \int \phi_m^*(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_k) T_R \phi_m(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_k) d\mathbf{r} \right] C_m^0(\mathbf{R}_k) = E C_m^0(\mathbf{R}_k) \Rightarrow \text{Aproximação adiabática}$$

$$\Rightarrow \psi_n(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_k) = \sum_n C_n^0(\mathbf{R}_k) \phi_n(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_k)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2} \sum_k \frac{1}{M_k} \nabla_{\mathbf{R}_k}^2 + \mathcal{E}_m(\mathbf{R}_k) + V(\mathbf{R}_k) \right] C_m^{\text{BO}}(\mathbf{R}_k) = E C_m^{\text{BO}}(\mathbf{R}_k) \Rightarrow \text{Aproximação de Born-Oppenheimer}$$

$$\Rightarrow \psi_n(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_k) = \sum_n C_n^{\text{BO}}(\mathbf{R}_k) \phi_n(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_k)$$

- ❖ Em geral, a função de onda eletrônica $\phi_n(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_k)$ varia lentamente com $\mathbf{R}_k \Rightarrow$ valor médio da energia cinética nuclear é desprezível em comparação com $\mathcal{E}_m(\mathbf{R}_k)$, e as duas aproximações passam a ser sinônimos.
- ❖ Aproximação adiabática e/ou de Born-Oppenheimer $\Rightarrow$ o sistema eletrônico segue o movimento dos núcleos adiabaticamente, no sentido que o sistema eletrônico permanece no mesmo estado quântico quando a posição dos núcleos sofre uma variação infinitamente lenta. No entanto, esta energia muda em correspondência com o movimento nuclear.

Em ambas aproximações, a equação que descreve o movimento eletrônico é:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + \hat{V}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_k) \right] \phi_n(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_k) = \mathcal{E}_n(\mathbf{R}_k) \phi_n(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_k)$$



O Grupo da Equação de Schrödinger: sistemas eletrônicos



$$\left[-\frac{\hbar^2}{2} \sum_k \frac{1}{M_k} \nabla_{\mathbf{R}_k}^2 + \mathcal{E}_m(\mathbf{R}_k) + V(\mathbf{R}_k) + \int \phi_m^*(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_k) T_R \phi_m(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_k) d\mathbf{r} \right] C_m^0(\mathbf{R}_k) = E C_m^0(\mathbf{R}_k) \Rightarrow \text{Aproximação adiabática}$$

$$\Rightarrow \psi_n(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_k) = \sum_n C_n^0(\mathbf{R}_k) \phi_n(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_k)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2} \sum_k \frac{1}{M_k} \nabla_{\mathbf{R}_k}^2 + \mathcal{E}_m(\mathbf{R}_k) + V(\mathbf{R}_k) \right] C_m^{\text{BO}}(\mathbf{R}_k) = E C_m^{\text{BO}}(\mathbf{R}_k) \Rightarrow \text{Aproximação de Born-Oppenheimer}$$

$$\Rightarrow \psi_n(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_k) = \sum_n C_n^{\text{BO}}(\mathbf{R}_k) \phi_n(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_k)$$

- ❖ Em geral, a função de onda eletrônica $\phi_n(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_k)$ varia lentamente com $\mathbf{R}_k \Rightarrow$ valor médio da energia cinética nuclear é desprezível em comparação com $\mathcal{E}_m(\mathbf{R}_k)$, e as duas aproximações passam a ser sinônimos.
- ❖ Aproximação adiabática e/ou de Born-Oppenheimer $\Rightarrow$ o sistema eletrônico segue o movimento dos núcleos adiabaticamente, no sentido que o sistema eletrônico permanece no mesmo estado quântico quando a posição dos núcleos sofre uma variação infinitamente lenta. No entanto, esta energia muda em correspondência com o movimento nuclear.

Em ambas aproximações, a equação que descreve o movimento eletrônico é:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + \hat{V}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_k) \right] \phi_n(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_k) = \mathcal{E}_n(\mathbf{R}_k) \phi_n(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_k)$$

$\Rightarrow$ equação do tipo Schrödinger, onde as coordenadas dos núcleos estão envolvidas como parâmetros e a função de onda $\phi_n(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_k)$ descreve o movimento dos elétrons para os núcleos fixos na posição global $\mathbf{R}_k$.



O Grupo da Equação de Schrödinger



Operadores de transformação

Seja um conjunto de transformações de coordenadas x para x' : $x' = Rx$ ($R^{-1} = R^\dagger = R^t$)

transformações reais e ortogonais

Seja um conjunto de operadores P_R correspondentes a cada elemento R . Este conjunto de operadores atua em funções e é isomórfico ao grupo de transformações de coordenadas. Devemos ter que

$$P_R f(x) = f(R^{-1}x)$$

modifica a forma funcional de modo a compensar as transformações de coordenadas x .

Propriedade: $P_S P_R = P_{SR}$

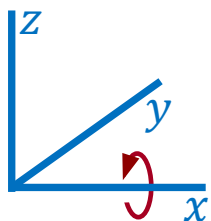


O Grupo da Equação de Schrödinger



Operadores de transformação

Exemplo: $R \Rightarrow$ Rotação de $\frac{\pi}{2}$ em torno de x no sentido anti-horário $\Rightarrow$ transformação de coordenadas
 $\Rightarrow x' = x; \quad y' = z; \quad z' = -y$



$$\Rightarrow \text{matriz da transformação} \Rightarrow D(R) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \end{bmatrix}$$

$$\Rightarrow \text{matriz da transformação inversa} \Rightarrow D(R^{-1}) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

$$\text{transformação inversa de } \mathbf{r} \Rightarrow x' = x; \quad y' = -z; \quad z' = y$$

$$\Rightarrow P_R f(x, y, z) = P_R f(\mathbf{r}) = f(R^{-1}\mathbf{r}) = f(x, -z, y)$$

Quando se aplica o operador P_R sobre funções, o mapa das funções sofre uma rotação de $\frac{\pi}{2}$ no sentido horário.
Isto é equivalente a manter o mapa fixo e rodar o eixo de $\frac{\pi}{2}$ no sentido anti-horário

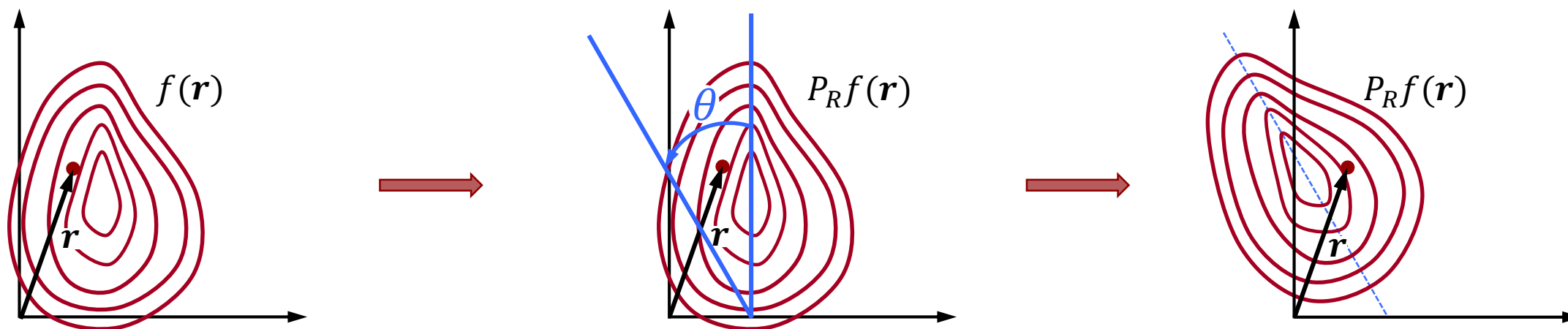


O Grupo da Equação de Schrödinger



Operadores de transformação

Exemplo: $R \Rightarrow$ Rotação de θ em torno do eixo perpendicular ao slide



Aplicar o operador P_R sobre funções: o mapa das funções sofre uma rotação de θ em um sentido (anti-horário)

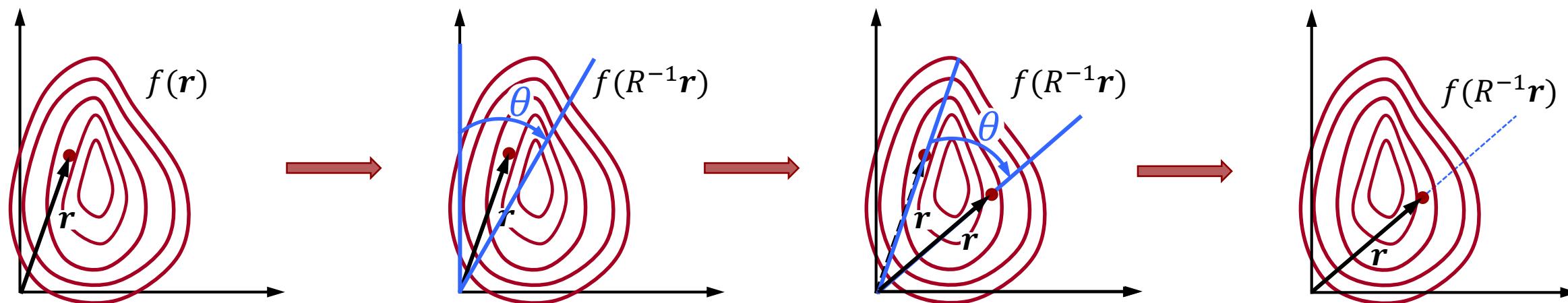


O Grupo da Equação de Schrödinger



Operadores de transformação

Exemplo: $R \Rightarrow$ Rotação de θ em torno do eixo perpendicular ao slide



Aplicar R^{-1} sobre as coordenadas: rodar o eixo de θ no sentido horário e manter o mapa fixo

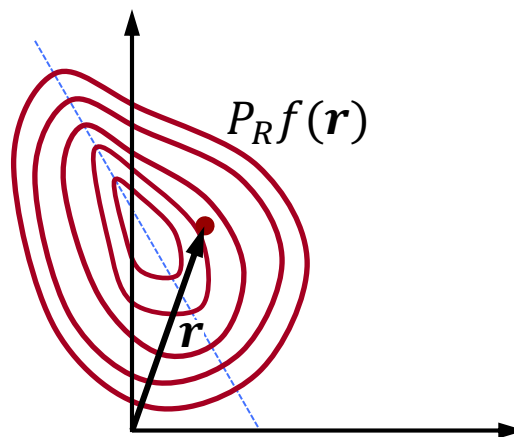
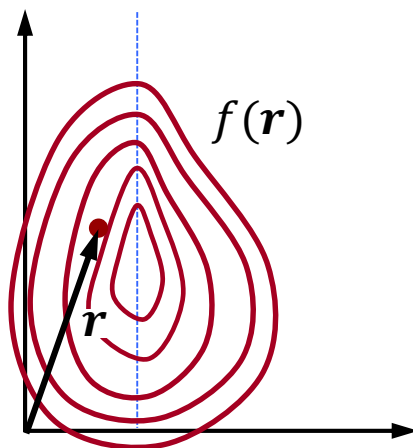


O Grupo da Equação de Schrödinger

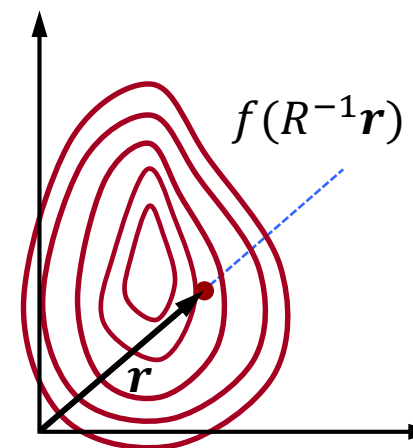


Operadores de transformação

Exemplo: $R \Rightarrow$ Rotação de θ em torno do eixo perpendicular ao slide



aplicar o operador P_R sobre funções: o mapa das funções sofre uma rotação de um ângulo θ em um sentido



equivale a manter o mapa fixo e rodar o eixo do mesmo ângulo θ , mas no outro sentido



O Grupo da Equação de Schrödinger



Seja um grupo especial de operadores P_R que comutam com o operador hamiltoniano $\hat{H}$:

$$[\hat{H}, P_R] = \hat{H}P_R - P_R\hat{H} = 0$$

operadores de transformações
que deixam $\hat{H}$ invariante

Qualquer grupo formado por operadores que comutam com o hamiltoniano é denominado *grupo da equação de Schrödinger*

Sejam:

⇒ o operador hamiltoniano de um sistema eletrônico em um campo central: $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] + \hat{V}(r)$

⇒ o operador de rotação de $\frac{\pi}{2}$ em torno de x : $P_R f(x, y, z) = P_R f(\mathbf{r}) = f(R^{-1}\mathbf{r}) = f(x, -z, y)$

Então $P_R \hat{H} \Phi(x, y, z) = P_R \left\{ \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + \hat{V}(r) \right] \Phi(x, y, z) \right\} =$

$$= \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial (-z)^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right] + \hat{V}(\sqrt{x^2 + (-z)^2 + y^2}) \right\} \Phi(x, -z, y) =$$

$$= \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] + \hat{V}(r) \right\} \Phi(x, -z, y) = \hat{H} P_R \Phi(x, y, z) \Rightarrow [\hat{H}, P_R] = 0$$

este operador comuta com o hamiltoniano



O Grupo da Equação de Schrödinger



Equação de Schrödinger independente do tempo $\Rightarrow$ equação de autovalores da forma:

$$\hat{H}\Phi_n = E_n\Phi_n$$

Pré-multiplicando essa equação por um operador P_R , obtém-se

$$P_R\hat{H}\Phi_n = P_RE_n\Phi_n \Rightarrow \text{se } P_R \text{ for um operador de simetria do grupo que comuta com } \hat{H} \Rightarrow \hat{H}(P_R\Phi_n) = E_n(P_R\Phi_n)$$

$P_R\Phi_n$ são autofunções de $\hat{H}$ com o mesmo autovalor E_n que as autofunções Φ_n

$\therefore$ dada qualquer Φ_n , autofunção de $\hat{H}$, outras autofunções degeneradas a ela podem ser geradas pela aplicação de todos os operadores de simetria que comutam com $\hat{H}$, e são ditas **autofunções normais**. Quaisquer conjuntos de autofunções degeneradas que não podem ser obtidas dessa forma são ditas **acidentalmente degeneradas**.

Exemplo: com uma das funções atômicas p , outras duas, degeneradas à primeira, podem ser geradas mediante aplicação de rotações que comutam com $\hat{H} \Rightarrow$ a degenerescência dos orbitais atômicos p é do tipo normal. A degenerescência dos orbitais $2s$ e $2p$ do átomo de hidrogênio é acidental.



O Grupo da Equação de Schrödinger



Representações:

Sejam E_n os autovalores de $\hat{H}$, com degenerescência $\ell_n \Rightarrow$ escolhemos um conjunto ℓ_n de autofunções ortonormais correspondentes ao mesmo E_n , que formam uma base em um espaço vetorial de dimensão $\ell_n \Rightarrow$ subespaço das autofunções de $\hat{H} \Rightarrow$ invariante sob todas as operações do grupo da equação de Schrödinger.

O efeito de cada operador de transformação P_R , em qualquer função desse subespaço, pode ser representado por uma matriz, que pode ser, por sua vez, computada considerando-se o efeito do operador em cada uma das funções de base. As matrizes Γ são definidas por

$$P_R \Phi_v^{(n)} = \sum_{\kappa=1}^{\ell_n} \Phi_{\kappa}^{(n)} \Gamma^{(n)}(R)_{\kappa v}$$

ℓ_n autofunções degeneradas com mesma energia E_n da $\Phi_v^{(n)}$

matrizes que formam uma representação ℓ_n -dimensional do grupo da equação de Schrödinger

Propriedade: $\Gamma(SR) = \Gamma(S)\Gamma(R)$

$\Rightarrow$ o conjunto de ℓ_n autofunções $\Phi_v^{(n)}$ degeneradas, correspondentes à energia E_n , forma uma base para uma representação irreduzível e unitária $\Gamma^{(n)}$, de dimensão ℓ_n , do grupo da equação de Schrödinger.

$\Rightarrow$ a escolha de um conjunto diferente de funções de base, pela combinação linear das funções de base do primeiro conjunto, meramente produz uma representação equivalente à primeira $\Rightarrow$ exceto por uma transformação de semelhança, existe uma representação unívoca do grupo da equação de Schrödinger, correspondendo a cada autovalor do hamiltoniano.



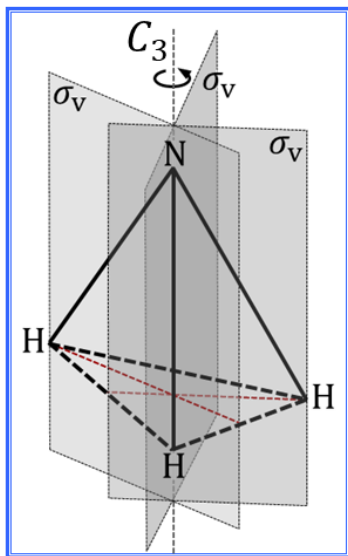
O Grupo da Equação de Schrödinger



Teoria de grupos e bons números quânticos

- ⇒ Um conjunto de autofunções sempre pode ser classificado univocamente de acordo com a representação irredutível a qual pertence.
- ⇒ A teoria de grupos fornece bons números quânticos para qualquer problema, na forma de rótulo de uma representação.
- ⇒ A *degenerescência associada ao autovalor é simplesmente a dimensão da representação* ⇒ encontrando a dimensionalidade de todas as representações irredutíveis do grupo da equação de Schrödinger, as degenerescências (não acidentais) possíveis de qualquer problema podem ser determinadas.

Exemplo: Vamos obter os autoestados de um elétron se movimentando no campo criado por quatro prótons dispostos na estrutura geométrica da molécula de NH_3 ⇒ grupo de simetria C_{3v} (ordem 6) ⇒ só são possíveis estados não degenerados e duplamente degenerados. Degenerescências mais altas estão automaticamente excluídas só utilizando teoria de grupos.



Autofunções pertencentes à representação irredutível A_1 ⇒ invariantes sob todas as operações do grupo.

Autofunções pertencentes à representação A_2 ⇒ as funções de base da representação irredutível A_2 são invariantes sob as operações E , C_3 , C_3^2 e trocam de sinal sob as três reflexões σ_v , o que pode ser observado da tabela de caracteres uma vez que para as representações unidimensionais $\chi(R) = \Gamma(R)$.

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0



O Grupo da Equação de Schrödinger



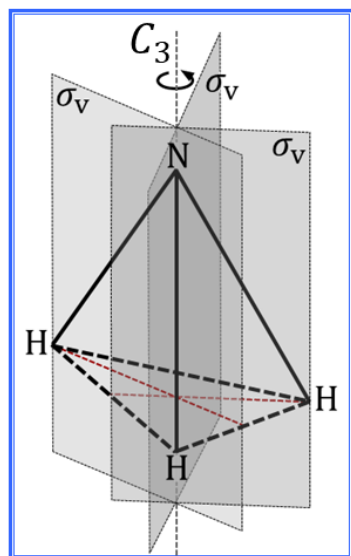
Teoria de grupos e bons números quânticos

Autofunções pertencentes à representação E $\Rightarrow$ as funções duplamente degeneradas (ϕ_1 e ϕ_2) da representação E misturam-se entre si no subespaço invariante de dimensão 2. Utilizando a matriz 2×2 que representa a operação C_3 :

$$\Gamma(C_3) = \begin{bmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 \end{bmatrix},$$

e $P_R \Phi_v^{(n)} = \sum_{\kappa=1}^{\ell_n} \Phi_{\kappa}^{(n)} \Gamma^{(n)}(R)_{\kappa v}$, o resultado obtido pela aplicação do operador P_{C_3} nessas funções é

$$[\phi_1 \quad \phi_2] \begin{bmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 \end{bmatrix} = \left[-\frac{1}{2}\phi_1 + \frac{\sqrt{3}}{2}\phi_2 \quad -\frac{\sqrt{3}}{2}\phi_1 - \frac{1}{2}\phi_2 \right]$$



$$\phi_1 \xrightarrow{\text{se transforma como}} -\frac{1}{2}\phi_1 + \frac{\sqrt{3}}{2}\phi_2$$

$$\phi_2 \xrightarrow{\text{se transforma como}} -\frac{\sqrt{3}}{2}\phi_1 - \frac{1}{2}\phi_2$$

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0