

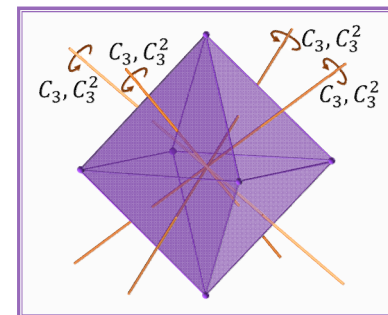
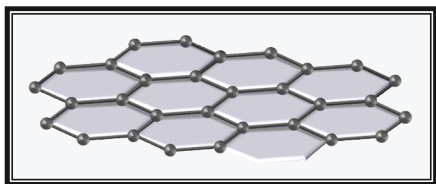


Teoria de grupos aplicada em moléculas e sólidos - PGF5261

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



Gerador de funções de base para as representações irredutíveis

$\varphi_{\kappa}^{(j)} \Rightarrow$ uma função de base pertencente à κ -ésima linha (ou coluna) da j -ésima representação irredutível

$\varphi_{\lambda}^{(j)} \Rightarrow$ outras funções necessárias para completar a base dessa representação irredutível $\Rightarrow$ são chamadas *parceiras* (*partners*) da função $\varphi_{\kappa}^{(j)}$

- Representação $\Gamma^{(j)}$ *unidimensional* $\Rightarrow$ os segundos índices $(\kappa, \lambda, \dots)$ são irrelevantes.
- Representação com dimensão $\ell_j > 1 \Rightarrow$ os segundos índices $(\kappa, \lambda, \dots)$ são necessários $\Rightarrow$ distinção entre as diferentes possibilidades de escolha das funções de base.

Definição: O resultado de se operar com qualquer elemento R do grupo sobre $\varphi_{\kappa}^{(j)}$ pode ser expresso como uma combinação linear de $\varphi_{\kappa}^{(j)}$ e suas parceiras:

$$P_R \varphi_{\kappa}^{(j)} = \sum_{\lambda=1}^{\ell_j} \varphi_{\lambda}^{(j)} \Gamma^{(j)}(R)_{\lambda\kappa}.$$

Multiplicando por $\Gamma^{*(i)}(R)_{\lambda'\kappa'}$ e somando sobre todos os elementos R :

$$\sum_R \Gamma^{*(i)}(R)_{\lambda'\kappa'} P_R \varphi_{\kappa}^{(j)} = \sum_R \sum_{\lambda=1}^{\ell_j} \varphi_{\lambda}^{(j)} \Gamma^{*(i)}(R)_{\lambda'\kappa'} \Gamma^{(j)}(R)_{\lambda\kappa} = \frac{h}{\ell_j} \delta_{ij} \delta_{\kappa\kappa'} \varphi_{\lambda'}^{(j)}$$

Grande Teorema da Ortogonalidade

Lucy V. C. Assali



O Grupo da Equação de Schrödinger



Gerador de funções de base para as representações irredutíveis

$$\sum_R \Gamma^{*(i)}(R)_{\lambda' \kappa'} P_R \varphi_{\kappa}^{(j)} = \sum_R \sum_{\lambda=1}^{\ell_j} \varphi_{\lambda}^{(j)} \Gamma^{*(i)}(R)_{\lambda' \kappa'} \Gamma^{(j)}(R)_{\lambda \kappa} = \frac{h}{\ell_j} \delta_{ij} \delta_{\kappa \kappa'} \varphi_{\lambda'}^{(j)}$$

definindo o operador

$$\frac{\ell_j}{h} \sum_R \Gamma^{*(j)}(R)_{\lambda \kappa} P_R = \mathcal{P}_{\lambda \kappa}^{(j)}$$

$$\mathcal{P}_{\lambda \kappa}^{(j)} \varphi_{\tau}^{(i)} = \varphi_{\lambda}^{(j)} \delta_{ij} \delta_{\kappa \tau}$$

O resultado da aplicação de $\mathcal{P}_{\lambda \kappa}^{(j)}$ sobre uma função de base $\varphi_{\tau}^{(i)}$ é nulo, exceto quando ela pertencer à κ -ésima linha da representação irredutível $\Gamma^{(j)}$.

$$\Rightarrow \text{Se } i = j \text{ e } \tau = \kappa \Rightarrow \mathcal{P}_{\lambda \kappa}^{(j)} \varphi_{\kappa}^{(j)} = \varphi_{\lambda}^{(j)}$$

$\Rightarrow$ aplicar $\mathcal{P}_{\lambda \kappa}^{(j)}$ em $\varphi_{\kappa}^{(j)}$ resulta na obtenção de sua parceira $\varphi_{\lambda}^{(j)}$.

receita para gerar todas as parceiras de uma dada função de base

operador $\mathcal{P}_{\lambda \kappa}^{(j)}$ é chamado operador transferência

$$\Rightarrow \text{Se } \lambda = \kappa \Rightarrow \mathcal{P}_{\kappa \kappa}^{(j)} \varphi_{\kappa}^{(j)} = \varphi_{\kappa}^{(j)} \Rightarrow \varphi_{\kappa}^{(j)} \text{ é uma autofunção de } \mathcal{P}_{\kappa \kappa}^{(j)} \text{ com autovalor unitário.}$$



O Grupo da Equação de Schrödinger



Gerador de funções de base para as representações irreduzíveis

$$\sum_R \Gamma^{*(i)}(R)_{\lambda' \kappa'} P_R \varphi_{\kappa}^{(j)} = \sum_R \sum_{\lambda=1}^{\ell_j} \varphi_{\lambda}^{(j)} \Gamma^{*(i)}(R)_{\lambda' \kappa'} \Gamma^{(j)}(R)_{\lambda \kappa} = \frac{h}{\ell_j} \delta_{ij} \delta_{\kappa \kappa'} \varphi_{\lambda'}^{(j)}$$

definindo o operador

$$\frac{\ell_j}{h} \sum_R \Gamma^{*(j)}(R)_{\lambda \kappa} P_R = \mathcal{P}_{\lambda \kappa}^{(j)}$$

$$\mathcal{P}_{\lambda \kappa}^{(j)} \varphi_{\tau}^{(i)} = \varphi_{\lambda}^{(j)} \delta_{ij} \delta_{\kappa \tau}$$

O resultado da aplicação de $\mathcal{P}_{\lambda \kappa}^{(j)}$ sobre uma função de base $\varphi_{\tau}^{(i)}$ é nulo, exceto quando ela pertencer à κ -ésima linha da representação irreduzível $\Gamma^{(j)}$.

$$\Rightarrow \text{Se } i = j \text{ e } \tau = \kappa \Rightarrow \mathcal{P}_{\lambda \kappa}^{(j)} \varphi_{\kappa}^{(j)} = \varphi_{\lambda}^{(j)}$$

$\Rightarrow$ aplicar $\mathcal{P}_{\lambda \kappa}^{(j)}$ em $\varphi_{\kappa}^{(j)}$ resulta na obtenção de sua parceira $\varphi_{\lambda}^{(j)}$.

receita para gerar todas as parceiras de uma dada função de base

operador $\mathcal{P}_{\lambda \kappa}^{(j)}$ é chamado operador transferência

$$\Rightarrow \text{Se } \lambda = \kappa \Rightarrow \mathcal{P}_{\kappa \kappa}^{(j)} \varphi_{\kappa}^{(j)} = \varphi_{\kappa}^{(j)} \Rightarrow \varphi_{\kappa}^{(j)} \text{ é uma autofunção de } \mathcal{P}_{\kappa \kappa}^{(j)} \text{ com autovalor unitário.}$$



O Grupo da Equação de Schrödinger



Gerador de funções de base para as representações irredutíveis

$$\sum_R \Gamma^{*(i)}(R)_{\lambda' \kappa'} P_R \varphi_{\kappa}^{(j)} = \sum_R \sum_{\lambda=1}^{\ell_j} \varphi_{\lambda}^{(j)} \Gamma^{*(i)}(R)_{\lambda' \kappa'} \Gamma^{(j)}(R)_{\lambda \kappa} = \frac{h}{\ell_j} \delta_{ij} \delta_{\kappa \kappa'} \varphi_{\lambda'}^{(j)}$$

definindo o operador

$$\frac{\ell_j}{h} \sum_R \Gamma^{*(j)}(R)_{\lambda \kappa} P_R = \mathcal{P}_{\lambda \kappa}^{(j)}$$

$$\mathcal{P}_{\lambda \kappa}^{(j)} \varphi_{\tau}^{(i)} = \varphi_{\lambda}^{(j)} \delta_{ij} \delta_{\kappa \tau}$$

O resultado da aplicação de $\mathcal{P}_{\lambda \kappa}^{(j)}$ sobre uma função de base $\varphi_{\tau}^{(i)}$ é nulo, exceto quando ela pertencer à κ -ésima linha da representação irredutível $\Gamma^{(j)}$.

$$\Rightarrow \text{Se } i = j \text{ e } \tau = \kappa \Rightarrow \mathcal{P}_{\lambda \kappa}^{(j)} \varphi_{\kappa}^{(j)} = \varphi_{\lambda}^{(j)} \Rightarrow \text{aplicar } \mathcal{P}_{\lambda \kappa}^{(j)} \text{ em } \varphi_{\kappa}^{(j)} \text{ resulta na obtenção de sua parceira } \varphi_{\lambda}^{(j)}.$$

receita para gerar todas as parceiras de uma dada função de base

operador $\mathcal{P}_{\lambda \kappa}^{(j)}$ é chamado operador transferência

$$\Rightarrow \text{Se } \lambda = \kappa \Rightarrow \mathcal{P}_{\kappa \kappa}^{(j)} \varphi_{\kappa}^{(j)} = \varphi_{\kappa}^{(j)} \Rightarrow \varphi_{\kappa}^{(j)} \text{ é uma autofunção de } \mathcal{P}_{\kappa \kappa}^{(j)} \text{ com autovalor unitário.}$$

Lucy V.C. Assali



O Grupo da Equação de Schrödinger



Gerador de funções de base para as representações irredutíveis

$$\mathcal{P}_{\kappa\kappa}^{(j)} \varphi_{\kappa}^{(j)} = \varphi_{\kappa}^{(j)} \Rightarrow \varphi_{\kappa}^{(j)} \text{ é uma autofunção de } \mathcal{P}_{\kappa\kappa}^{(j)} \text{ com autovalor unitário} \Rightarrow \left[\mathcal{P}_{\kappa\kappa}^{(j)} \right]^2 = \mathcal{P}_{\kappa\kappa}^{(j)} \text{ (idempotente)}$$



Essa propriedade serve para rotular qualquer função de base

$\mathcal{P}_{\kappa\kappa}^{(j)} \Rightarrow$ operador linear $\Rightarrow$ qualquer combinação linear de funções pertencentes à κ -ésima linha de $\Gamma^{(j)}$, mas vindo de diferentes escolhas de funções de base, tal como $(a \varphi_{\kappa}^{(j)} + b \psi_{\kappa}^{(j)})$, também pertencerá àquela linha e representação.

Teorema: Se um grupo de operadores P_R possuir m representações irredutíveis $\Gamma^{(1)}, \Gamma^{(2)}, \dots, \Gamma^{(m)}$, com dimensões ℓ_j ($j = 1, \dots, m$), então qualquer função Φ do espaço operado por P_R pode ser decomposta em uma soma da forma:

$$\Phi = \sum_{j=1}^m \sum_{\kappa=1}^{\ell_j} \phi_{\kappa}^{(j)}$$

função de base pertencente à κ -ésima linha da j -ésima RI ($\Gamma^{(j)}$)

$$\text{Usando } \mathcal{P}_{\lambda\kappa}^{(j)} \varphi_{\tau}^{(i)} = \varphi_{\lambda}^{(j)} \delta_{ij} \delta_{\kappa\tau} \xrightarrow{\lambda=\kappa} \mathcal{P}_{\kappa\kappa}^{(j)} \phi_{\kappa'}^{(j')} = \phi_{\kappa}^{(j)} \delta_{jj'} \delta_{\kappa\kappa'} \xrightarrow{\text{então}} \mathcal{P}_{\kappa\kappa}^{(j)} \Phi = \phi_{\kappa}^{(j)}$$



Operador de projeção $\Rightarrow$ projeta a parte de qualquer função Φ que pertence à κ -ésima linha de $\Gamma^{(j)}$ (j -ésima RI) do espaço dos operadores P_R



O Grupo da Equação de Schrödinger



Gerador de funções de base para as representações irredutíveis

As equações

$$\mathcal{P}_{\lambda\kappa}^{(j)} \varphi_{\kappa}^{(j)} = \varphi_{\lambda}^{(j)} \quad \text{e} \quad \mathcal{P}_{\kappa\kappa}^{(j)} \Phi = \phi_{\kappa}^{(j)}$$

forneem *uma receita para gerar um conjunto de funções de base para qualquer representação irredutível*.

⇒ Primeiramente, aplicando o operador de projeção $\mathcal{P}_{\kappa\kappa}^{(j)}$ sobre uma função arbitrária qualquer Φ , podemos obter a componente $\phi_{\kappa}^{(j)}$, pertencente à κ -ésima linha da j -ésima representação irredutível $\Gamma^{(j)}$. Normalizando-se $\phi_{\kappa}^{(j)}$, obtém-se uma função de base adequada $\varphi_{\kappa}^{(j)}$.

⇒ Daí para frente, aplicando o operador transferência $\mathcal{P}_{\lambda\kappa}^{(j)}$ em $\varphi_{\kappa}^{(j)}$, para diferentes valores de λ , as parceiras de $\varphi_{\kappa}^{(j)}$ são geradas.



O Grupo da Equação de Schrödinger



Gerador de funções de base para as representações irredutíveis

Nas deduções, até o momento, utilizamos a ideia de que temos conhecimento das matrizes completas que representam as representações irredutíveis ou, no mínimo, dos valores de todos os elementos diagonais $\Gamma^{(j)}(R)_{\kappa\kappa}$ delas. Entretanto, é possível obter um resultado semelhante, mas com menos detalhes, conhecendo-se somente os caracteres das representações.

Tomando $\lambda = \kappa$ em $\mathcal{P}_{\lambda\kappa}^{(j)} = \frac{\ell_j}{h} \sum_R \Gamma^{*(i)}(R)_{\lambda\kappa} P_R$ e somando sobre κ , obtém-se um novo operador de projeção:

$$\mathcal{P}^{(j)} = \sum_{\kappa} \mathcal{P}_{\kappa\kappa}^{(j)} = \frac{\ell_j}{h} \sum_R \chi^{*(j)}(R) P_R \Rightarrow \boxed{\mathcal{P}^{(j)} = \frac{\ell_j}{h} \sum_R \chi^{*(j)}(R) P_R} \Rightarrow \mathcal{P}^{(j)} \Phi = \phi^{(j)}$$

operador de projeção $\Rightarrow$ projeta a parte de uma função arbitrária Φ que pertence à representação $\Gamma^{(j)}$

função qualquer que pode ser expressa como soma de funções pertencentes somente a linhas dentro da representação $\Gamma^{(j)}$ e satisfaz $\mathcal{P}^{(j)} \phi^{(j)} = \phi^{(j)}$

$$\mathcal{P}_{\lambda\kappa}^{(j)} \varphi_{\tau}^{(i)} = \varphi_{\lambda}^{(j)} \delta_{ij} \delta_{\kappa\tau} \xrightarrow{\lambda=\kappa \text{ e somando em } j \text{ e } \kappa} \sum_{j\kappa} \mathcal{P}_{\kappa\kappa}^{(j)} \varphi_{\tau}^{(i)} = \sum_j \mathcal{P}^{(j)} \varphi_{\tau}^{(i)} = \sum_{j\kappa} \varphi_{\kappa}^{(j)} \delta_{ij} \delta_{\kappa\tau} = \varphi_{\tau}^{(i)}$$

$$\Rightarrow \boxed{\sum_j \mathcal{P}^{(j)} \varphi_{\tau}^{(i)} = \varphi_{\tau}^{(i)} \Rightarrow \sum_j \mathcal{P}^{(j)} = P_E} \quad (\text{desde que } \chi^{\alpha}(E) = d_{\alpha})$$

Lucy V. C. Assali



O Grupo da Equação de Schrödinger



Gerador de funções de base para as representações irredutíveis

As equações

$$\mathcal{P}_{\kappa\kappa}^{(j)} \Phi = \phi_{\kappa}^{(j)} \quad \text{e} \quad \mathcal{P}_{\lambda\kappa}^{(j)} \phi_{\kappa}^{(j)} = \phi_{\lambda}^{(j)}$$

forneem *uma receita para gerar um conjunto de funções de base para qualquer representação irredutível*.

⇒ Primeiramente, aplicando o operador de projeção $\mathcal{P}_{\kappa\kappa}^{(j)}$ sobre uma função arbitrária qualquer Φ , podemos obter a componente $\phi_{\kappa}^{(j)}$, pertencente à κ -ésima linha da j -ésima representação irredutível $\Gamma^{(j)}$. Normalizando-se $\phi_{\kappa}^{(j)}$, obtém-se uma função de base adequada $\varphi_{\kappa}^{(j)}$.

⇒ Daí para frente, aplicando o operador transferência $\mathcal{P}_{\lambda\kappa}^{(j)}$ em $\varphi_{\kappa}^{(j)}$, para diferentes valores de λ , as parceiras de $\varphi_{\kappa}^{(j)}$ são geradas.

Resultado semelhante, mas com menos detalhes, pode ser obtido conhecendo-se somente os caracteres das representações, através do operador de projeção $\mathcal{P}^{(j)} \Phi = \phi^{(j)}$, que projeta a parte de uma função arbitrária Φ que pertence à representação $\Gamma^{(j)}$.

$$\mathcal{P}_{\kappa\kappa}^{(j)} = \frac{\ell_j}{h} \sum_R \Gamma^{*(j)}(R)_{\kappa\kappa} P_R$$

$$\mathcal{P}_{\lambda\kappa}^{(j)} = \frac{\ell_j}{h} \sum_R \Gamma^{*(j)}(R)_{\lambda\kappa} P_R$$

$$\mathcal{P}^{(j)} = \frac{\ell_j}{h} \sum_R \chi^{*(j)}(R) P_R$$

Lucy V.C. Assali



O Grupo da Equação de Schrödinger



Exemplo da utilização do operador de projeção: Vamos obter as funções que formam uma base para a representação irreduzível E do grupo C_{3v} a partir de uma função genérica $f(x, y, z) = xz + yz + z^2$.

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

Matrizes da representação irreduzível bidimensional E :

$$\Gamma(E) = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$$

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

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

$$\Gamma(\sigma_v) = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$$

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

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

1) Obter o resultado da aplicação dessas operações de simetria nas coordenadas x, y, z :

$$\Gamma(E) \Rightarrow \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix}$$

$$\Gamma(C_3^2) \Rightarrow \begin{bmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 \\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} -x + \sqrt{3}y \\ -\sqrt{3}x - y \end{bmatrix}$$

$$\Gamma(C_3) \Rightarrow \begin{bmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} -x - \sqrt{3}y \\ \sqrt{3}x - y \end{bmatrix}$$

$$\Gamma(\sigma_v) \Rightarrow \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x \\ -y \end{bmatrix}$$

etc...



O Grupo da Equação de Schrödinger



Exemplo da utilização do operador de projeção: Vamos obter as funções que formam uma base para a representação irreduzível E do grupo C_{3v} a partir de uma função genérica $f(x, y, z) = xz + yz + z^2$.

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

Matrizes da representação irreduzível bidimensional E :

$$\Gamma(E) = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$$

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

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

$$\Gamma(\sigma_v) = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$$

$$\Gamma(\sigma'_v) = \begin{bmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 \\ -\sqrt{3}/2 & 1/2 \end{bmatrix}$$

$$\Gamma(\sigma''_v) = \begin{bmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 \\ \sqrt{3}/2 & 1/2 \end{bmatrix}$$

resultado da aplicação das operações de simetria nas coordenadas x, y, z



	x	y	z
E	x	y	z
C_3	$\frac{1}{2}(-x - \sqrt{3}y)$	$\frac{1}{2}(\sqrt{3}x - y)$	z
C_3^2	$\frac{1}{2}(-x + \sqrt{3}y)$	$\frac{1}{2}(-\sqrt{3}x - y)$	z
σ_v	x	$-y$	z
σ'_v	$\frac{1}{2}(-x - \sqrt{3}y)$	$\frac{1}{2}(-\sqrt{3}x + y)$	z
σ''_v	$\frac{1}{2}(-x + \sqrt{3}y)$	$\frac{1}{2}(\sqrt{3}x + y)$	z



O Grupo da Equação de Schrödinger



	x	y	z
E	x	y	z
C_3	$\frac{1}{2}(-x - \sqrt{3}y)$	$\frac{1}{2}(\sqrt{3}x - y)$	z
C_3^2	$\frac{1}{2}(-x + \sqrt{3}y)$	$\frac{1}{2}(-\sqrt{3}x - y)$	z
σ_v	x	$-y$	z
σ'_v	$\frac{1}{2}(-x - \sqrt{3}y)$	$\frac{1}{2}(-\sqrt{3}x + y)$	z
σ''_v	$\frac{1}{2}(-x + \sqrt{3}y)$	$\frac{1}{2}(\sqrt{3}x + y)$	z

Sabendo que: $P_R f(\mathbf{r}) = f(R^{-1}\mathbf{r})$ e que $(C_3)^{-1} = C_3^2$; $(C_3^2)^{-1} = C_3$; $(\sigma_v)^{-1} = \sigma_v$;
 $(\sigma'_v)^{-1} = \sigma'_v$; $(\sigma''_v)^{-1} = \sigma''_v$, temos:

$$P_E f(x, y, z) = f(x, y, z) = xz + yz + z^2$$

$$P_{C_3} f(x, y, z) = f(C_3^2(x, y, z)) = f\left(\frac{1}{2}(-x + \sqrt{3}y), \frac{1}{2}(-\sqrt{3}x - y), z\right)$$

$$P_{C_3} f(x, y, z) = -\frac{1}{2}[xz - \sqrt{3}yz + \sqrt{3}xz + yz] + z^2 = -\frac{1}{2}[(1 + \sqrt{3})xz + (1 - \sqrt{3})yz] + z^2$$

$$P_{C_3^2} f(x, y, z) = f\left(\frac{1}{2}(-x - \sqrt{3}y), \frac{1}{2}(\sqrt{3}x - y), z\right) = -\frac{1}{2}[(1 - \sqrt{3})xz + (1 + \sqrt{3})yz] + z^2$$

$$P_{\sigma_v} f(x, y, z) = f(x, -y, z) = xz - yz + z^2$$

$$P_{\sigma'_v} f(x, y, z) = f\left(\frac{1}{2}(-x - \sqrt{3}y), \frac{1}{2}(-\sqrt{3}x + y), z\right) = -\frac{1}{2}[(1 + \sqrt{3})xz - (1 - \sqrt{3})yz] + z^2$$

$$P_{\sigma''_v} f(x, y, z) = f\left(\frac{1}{2}(-x + \sqrt{3}y), \frac{1}{2}(\sqrt{3}x + y), z\right) = -\frac{1}{2}[(1 - \sqrt{3})xz - (1 + \sqrt{3})yz] + z^2$$



O Grupo da Equação de Schrödinger



resultado da aplicação das operações de simetria nas coordenadas x, y, z



E	x	y	z
C_3	$\frac{1}{2}(-x - \sqrt{3}y)$	$\frac{1}{2}(\sqrt{3}x - y)$	z
C_3^2	$\frac{1}{2}(-x + \sqrt{3}y)$	$\frac{1}{2}(-\sqrt{3}x - y)$	z
σ_v	x	$-y$	z
σ'_v	$\frac{1}{2}(-x - \sqrt{3}y)$	$\frac{1}{2}(-\sqrt{3}x + y)$	z
σ''_v	$\frac{1}{2}(-x + \sqrt{3}y)$	$\frac{1}{2}(\sqrt{3}x + y)$	z

resultado da aplicação das operações de simetria sobre a função $f(x, y, z) = xz + yz + z^2$



E	$xz + yz + z^2$
C_3	$-\frac{1}{2}[(1 + \sqrt{3})xz + (1 - \sqrt{3})yz] + z^2$
C_3^2	$-\frac{1}{2}[(1 - \sqrt{3})xz + (1 + \sqrt{3})yz] + z^2$
σ_v	$xz - yz + z^2$
σ'_v	$-\frac{1}{2}[(1 + \sqrt{3})xz - (1 - \sqrt{3})yz] + z^2$
σ''_v	$-\frac{1}{2}[(1 - \sqrt{3})xz - (1 + \sqrt{3})yz] + z^2$



O Grupo da Equação de Schrödinger



A dimensão da representação é 2 e a ordem do grupo é 6. Vamos aplicar o operador de projeção $\mathcal{P}_{11}^{(E)}$ na função $f(x, y, z)$ para encontrar as funções que formam uma base para a representação irreduzível E do grupo C_{3v} :

E	$xz + yz + z^2$
C_3	$-\frac{1}{2}[(1 + \sqrt{3})xz + (1 - \sqrt{3})yz] + z^2$
C_3^2	$-\frac{1}{2}[(1 - \sqrt{3})xz + (1 + \sqrt{3})yz] + z^2$
σ_v	$xz - yz + z^2$
σ'_v	$-\frac{1}{2}[(1 + \sqrt{3})xz - (1 - \sqrt{3})yz] + z^2$
σ''_v	$-\frac{1}{2}[(1 - \sqrt{3})xz - (1 + \sqrt{3})yz] + z^2$

$$\mathcal{P}_{\kappa\kappa}^{(j)} = \frac{\ell_j}{h} \sum_R \Gamma^{*(j)}(R)_{\kappa\kappa} P_R$$

$$\begin{aligned} \Gamma(E) &= \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} & \Gamma(C_3) &= \begin{bmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 \end{bmatrix} & \Gamma(C_3^2) &= \begin{bmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 \\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 \end{bmatrix} \\ \Gamma(\sigma_v) &= \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} & \Gamma(\sigma'_v) &= \begin{bmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 \\ -\sqrt{3}/2 & 1/2 \end{bmatrix} & \Gamma(\sigma''_v) &= \begin{bmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 \\ \sqrt{3}/2 & 1/2 \end{bmatrix} \end{aligned}$$

$$\mathcal{P}_{11}^{(E)}(xz + yz + z^2) =$$

$$\begin{aligned} &= \frac{2}{6} \left\{ (1)(xz + yz + z^2) + \left[-\frac{1}{2} \right] \left\{ -\frac{1}{2} [(1 + \sqrt{3})xz + (1 - \sqrt{3})yz] + z^2 \right\} + \left[-\frac{1}{2} \right] \left\{ -\frac{1}{2} [(1 - \sqrt{3})xz + (1 + \sqrt{3})yz] + z^2 \right\} \right. \\ &\quad \left. + (1)(xz - yz + z^2) + \left[-\frac{1}{2} \right] \left\{ -\frac{1}{2} [(1 + \sqrt{3})xz - (1 - \sqrt{3})yz] + z^2 \right\} + \left[-\frac{1}{2} \right] \left\{ -\frac{1}{2} [(1 - \sqrt{3})xz - (1 + \sqrt{3})yz] + z^2 \right\} \right\} \end{aligned}$$

$$= \frac{2}{6} [(3)xz + (0)yz + (0)z^2] \Rightarrow \boxed{\mathcal{P}_{11}^{(E)}(xz + yz + z^2) = xz} \Rightarrow \text{xz constitui uma base para a RI } E$$

Lucy V.C. Assali



O Grupo da Equação de Schrödinger



O próximo passo é encontrar a outra função de base para termos as duas funções que formam uma base para a representação irreduzível E . Para isso podemos seguir dois caminhos diferentes. 1. aplicamos o operador de projeção $\mathcal{P}_{22}^{(E)}$ na função $f(x, y, z)$

E	$xz + yz + z^2$
C_3	$-\frac{1}{2}[(1 + \sqrt{3})xz + (1 - \sqrt{3})yz] + z^2$
C_3^2	$-\frac{1}{2}[(1 - \sqrt{3})xz + (1 + \sqrt{3})yz] + z^2$
σ_v	$xz - yz + z^2$
σ'_v	$-\frac{1}{2}[(1 + \sqrt{3})xz - (1 - \sqrt{3})yz] + z^2$
σ''_v	$-\frac{1}{2}[(1 - \sqrt{3})xz - (1 + \sqrt{3})yz] + z^2$

$$\mathcal{P}_{\kappa\kappa}^{(j)} = \frac{\ell_j}{h} \sum_R \Gamma^{*(j)}(R)_{\kappa\kappa} P_R$$

$\Gamma(E) = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\Gamma(C_3) = \begin{bmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 \end{bmatrix}$	$\Gamma(C_3^2) = \begin{bmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 \\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 \end{bmatrix}$
$\Gamma(\sigma_v) = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$	$\Gamma(\sigma'_v) = \begin{bmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 \\ -\sqrt{3}/2 & 1/2 \end{bmatrix}$	$\Gamma(\sigma''_v) = \begin{bmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 \\ \sqrt{3}/2 & 1/2 \end{bmatrix}$



O Grupo da Equação de Schrödinger



O próximo passo é encontrar a outra função de base para termos as duas funções que formam uma base para a representação irreduzível E . Para isso podemos seguir dois caminhos diferentes. **1.** aplicamos o operador de projeção $\mathcal{P}_{22}^{(E)}$ na função $f(x, y, z)$ ou **2.** Usando a função de base obtida pela aplicação de $\mathcal{P}_{11}^{(E)}$, geramos a sua parceira mediante a aplicação do operador transferência $\mathcal{P}_{21}^{(E)}$ em xz . Vamos iniciar com o primeiro caminho.

E	$xz + yz + z^2$
C_3	$-\frac{1}{2}[(1 + \sqrt{3})xz + (1 - \sqrt{3})yz] + z^2$
C_3^2	$-\frac{1}{2}[(1 - \sqrt{3})xz + (1 + \sqrt{3})yz] + z^2$
σ_v	$xz - yz + z^2$
σ'_v	$-\frac{1}{2}[(1 + \sqrt{3})xz - (1 - \sqrt{3})yz] + z^2$
σ''_v	$-\frac{1}{2}[(1 - \sqrt{3})xz - (1 + \sqrt{3})yz] + z^2$

$$\begin{aligned} \Gamma(E) &= \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} & \Gamma(C_3) &= \begin{bmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 \end{bmatrix} & \Gamma(C_3^2) &= \begin{bmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 \\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 \end{bmatrix} \\ \Gamma(\sigma_v) &= \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} & \Gamma(\sigma'_v) &= \begin{bmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 \\ -\sqrt{3}/2 & 1/2 \end{bmatrix} & \Gamma(\sigma''_v) &= \begin{bmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 \\ \sqrt{3}/2 & 1/2 \end{bmatrix} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_{22}^{(E)}(xz + yz + z^2) &= \\ &= \frac{2}{6} \left\{ (1)(xz + yz + z^2) + \left[-\frac{1}{2} \right] \left\{ -\frac{1}{2} [(1 + \sqrt{3})xz + (1 - \sqrt{3})yz] + z^2 \right\} + \left[-\frac{1}{2} \right] \left\{ -\frac{1}{2} [(1 - \sqrt{3})xz + (1 + \sqrt{3})yz] + z^2 \right\} \right. \\ &\quad \left. + (-1)(xz - yz + z^2) + \left[\frac{1}{2} \right] \left\{ -\frac{1}{2} [(1 + \sqrt{3})xz - (1 - \sqrt{3})yz] + z^2 \right\} + \left[\frac{1}{2} \right] \left\{ -\frac{1}{2} [(1 - \sqrt{3})xz - (1 + \sqrt{3})yz] + z^2 \right\} \right\} \\ &= \frac{2}{6} [(0)xz + (3)yz + (0)z^2] \Rightarrow \boxed{\mathcal{P}_{22}^{(E)}(xz + yz + z^2) = yz} \Rightarrow \begin{cases} xz \text{ e } yz \text{ constituem uma base para a} \\ \text{representação irreduzível } E \end{cases} \end{aligned}$$



O Grupo da Equação de Schrödinger



Seguindo o segundo caminho, vamos usar a função de base obtida pela aplicação de $\mathcal{P}_{11}^{(E)}$ para gerar a sua parceira mediante a aplicação do operador transferência $\mathcal{P}_{12}^{(E)}$ em xz .

E	$xz + yz + z^2$
C_3	$-\frac{1}{2}[(1 + \sqrt{3})xz + (1 - \sqrt{3})yz] + z^2$
C_3^2	$-\frac{1}{2}[(1 - \sqrt{3})xz + (1 + \sqrt{3})yz] + z^2$
σ_v	$xz - yz + z^2$
σ_v'	$-\frac{1}{2}[(1 + \sqrt{3})xz - (1 - \sqrt{3})yz] + z^2$
σ_v''	$-\frac{1}{2}[(1 - \sqrt{3})xz - (1 + \sqrt{3})yz] + z^2$

$$\mathcal{P}_{\lambda\kappa}^{(j)} = \frac{\ell_j}{h} \sum_R \Gamma^{*(j)}(R)_{\lambda\kappa} P_R$$

$$\begin{aligned} \Gamma(E) &= \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} & \Gamma(C_3) &= \begin{bmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 \end{bmatrix} & \Gamma(C_3^2) &= \begin{bmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 \\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 \end{bmatrix} \\ \Gamma(\sigma_v) &= \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} & \Gamma(\sigma_v') &= \begin{bmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 \\ -\sqrt{3}/2 & 1/2 \end{bmatrix} & \Gamma(\sigma_v'') &= \begin{bmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 \\ \sqrt{3}/2 & 1/2 \end{bmatrix} \end{aligned}$$

$$\mathcal{P}_{12}^{(E)}(xz) =$$

$$= \frac{2}{6} \left\{ (0)(xz) - \frac{\sqrt{3}}{2} \left[-\frac{1}{2} \right] (x + \sqrt{3}y)z + \frac{\sqrt{3}}{2} \left[-\frac{1}{2} \right] (x - \sqrt{3}y)z + (0)(xz) - \frac{\sqrt{3}}{2} \left[-\frac{1}{2} \right] (x + \sqrt{3}y)z + \frac{\sqrt{3}}{2} \left[-\frac{1}{2} \right] (x - \sqrt{3}y)z \right\}$$

$$= \frac{2}{6} [(0)xz + (3)yz + (0)z^2] \Rightarrow \boxed{\mathcal{P}_{12}^{(E)}(xz) = yz} \Rightarrow xz \text{ e } yz \text{ constituem uma base para a representação irreduzível } E$$

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$		
A_1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	-1	R_z	
E	2	-1	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy), (xz, yz)$

Lucy V.C. Assali



O Grupo da Equação de Schrödinger



Outra maneira de obter as funções que formam uma base para a representação irreduzível E do grupo C_{3v} a partir de uma função genérica é utilizando somente os caracteres, em vez das matrizes, e os operadores

E	$xz + yz + z^2$
C_3	$-\frac{1}{2}[(1 + \sqrt{3})xz + (1 - \sqrt{3})yz] + z^2$
C_3^2	$-\frac{1}{2}[(1 - \sqrt{3})xz + (1 + \sqrt{3})yz] + z^2$
σ_v	$xz - yz + z^2$
σ'_v	$-\frac{1}{2}[(1 + \sqrt{3})xz - (1 - \sqrt{3})yz] + z^2$
σ''_v	$-\frac{1}{2}[(1 - \sqrt{3})xz - (1 + \sqrt{3})yz] + z^2$

$$\mathcal{P}^{(j)} = \frac{\ell_j}{h} \sum_R \chi^{*(j)}(R) P_R$$

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$		
A_1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	-1	R_z	
E	2	-1	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy), (xz, yz)$

$$\mathcal{P}^{(E)}(xz + yz + z^2) =$$

$$= \frac{2}{6} \left\{ (2)(xz + yz + z^2) + (-1) \left\{ -\frac{1}{2}[(1 + \sqrt{3})xz + (1 - \sqrt{3})yz] + z^2 \right\} + (-1) \left\{ -\frac{1}{2}[(1 - \sqrt{3})xz + (1 + \sqrt{3})yz] + z^2 \right\} \right.$$

$$\left. + (0)(xz - yz + z^2) + (0) \left\{ -\frac{1}{2}[(1 + \sqrt{3})xz - (1 - \sqrt{3})yz] + z^2 \right\} + (0) \left\{ -\frac{1}{2}[(1 - \sqrt{3})xz - (1 + \sqrt{3})yz] + z^2 \right\} \right\}$$

$$= \frac{2}{6} [(3)xz + (3)yz + (0)z^2] \Rightarrow \boxed{\mathcal{P}^{(E)}(xz + yz + z^2) = xz + yz} \Rightarrow$$

Elimina parte da função que não pertence ao subespaço da representação irreduzível E