Teoria de grupos aplicada a moléculas e sólidos - PGF5261

Grupos e tensores aplicados à ciência dos materiais - 4300409

Lucy V. C. Assali

Instituto de Física
Universidade de São Paulo

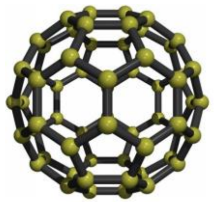
1º Semestre/2023

Aula 1 – 21/03

Teoria de grupos aplicada à ciência de materiais

⟹ relação entre simetria e as propriedades de moléculas e sólidos

⟹ as leis da natureza se originam em simetrias e toda simetria está associada à uma quantidade conservada



PROGRAMA:

1. Teoria de Grupos Abstratos: Definições fundamentais; teoremas básicos; classes; operações de simetria; classificação de moléculas e sólidos por simetria.
2. Teoria das Representações: Operadores lineares; representações de um grupo; teorema de ortogonalidade; decomposição de representações.
3. Simetria e Física: Grupo da Equação de Schrödinger.
4. Grupos de Rotações: momento angular e grupo unitário.
5. Aplicação em Átomos: Grupo da esfera.
6. Aplicação em Moléculas: Projetores; equação secular; classificação dos estados eletrônicos; moléculas lineares; regras de seleção e probabilidade de transição.
7. Aplicação em Sólidos: Propriedades de simetria da rede; grupo de translação; grupo dos vetores de onda $\boldsymbol{k}$; grupos espaciais; classificação dos estados eletrônicos.

Textos Principais

- A. Fazzio e K. Watari, “Introdução à Teoria de Grupos aplicada em moléculas e sólidos” – Editora UFSM.
- M. Tinkham, “Group Theory and Quantum Mechanics” – Dover Publications

Outros Textos

- M. S. Dresselhaus, G. Dresslhaus, and Ado Jorio, “Group Theory: Application to the Physics of Condensed Matter” – Springer
- T. Wolfram and S. Ellialtioglu, “Applications of Group Theory to Atoms, Molecules, and Solids – Cambridge University Press

Lucy V.C. Assali

Teoria de grupos aplicada à ciência de materiais

Propriedades físicas dependentes da *simetria* dos materiais $\Longrightarrow$ moléculas e sólidos

Natureza do problema:

Resolver a equação de Schöringer independente do tempo.

O papel da simetria:

Simplificar eficientemente um problema para que ele possa ser resolvido $\Longrightarrow$ simetria do operador hamiltoniano, ou seja, simetria do potencial externo:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\vec{r}) + V(\vec{r})\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$$

mesmo para os casos mais simples, como núcleos fixos (potencial externo) e elétrons não interagentes, o tamanho das matrizes é enorme!!! É possível conseguir reduzir o tamanho das matrizes?

SIM $\Longrightarrow$ utilizando propriedades de simetria

Teoria de grupos aplicada à ciência de materiais

Propriedades físicas dependentes da *simetria* dos materiais $\Longrightarrow$ moléculas e sólidos

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\vec{r}) + V(\vec{r})\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$$

usamos o que sabemos sobre o potencial externo (núcleos) para diminuir o tamanho da matriz que representa o operador hamiltoniano $\Longrightarrow$ *simetria*

$\exists$ um operador de simetria R que mantém o hamiltoniano invariante $\Longrightarrow$ $RH\psi = HR\psi,\ \forall\,\psi$ $\Longrightarrow$ R comuta com H

representação matricial com base nas autofunções do operador R

$$\sum_j R_{ij}H_{jk} = \sum_j H_{ij}R_{jk} \quad \Longrightarrow \text{ matriz } R \text{ é diagonal}$$

$$S_{ii}H_{ik} = H_{ik}S_{kk} \Longrightarrow (S_{ii} - S_{kk})H_{ik} = 0 \Longrightarrow \boxed{H_{ik} = 0, i \neq k}$$

como i e k referem-se a diferentes autovalores de R então a matriz que representa H não é mais uma matriz $N \times N$ $\Rightarrow$ matriz blocodiagonalizada em submatrizes de dimensões muito menores, pois *não há conexão entre funções de diferentes simetrias*

Teoria de grupos aplicada à ciência de materiais

Propriedades físicas dependentes da *simetria* dos materiais $\Longrightarrow$ moléculas e sólidos

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\vec{r}) + V(\vec{r})\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$$

usamos o que sabemos sobre o potencial externo (núcleos) para diminuir o tamanho da matriz que representa o operador hamiltoniano $\Longrightarrow$ *simetria*

Simetria $\Longrightarrow$ operadores que induzem alguma transformação particular nas coordenadas.

Exemplos:

- operador de inversão i inverte os sinais de todas as coordenadas, levando $\vec{r}$ para $-\vec{r}$
- operadores que induzem reflexões, rotações, translações ou permutações de coordenadas de partículas

Operador de simetria apropriado para um determinado hamiltoniano é aquele que faz com que o hamiltoniano pareça o mesmo após a transformação das coordenadas $\Longrightarrow$ o hamiltoniano é invariante sob a transformação.

Considerando, p.e., a simetria de inversão, podemos encontrar todas as possíveis autofunções de energia considerando apenas as funções que são pares ou ímpares sob inversão $\Longrightarrow$ corta o trabalho detalhado pela metade, além de fornecer algumas informações qualitativas sobre as soluções.

Teoria de grupos aplicada à ciência de materiais

Propriedades físicas dependentes da *simetria* dos materiais $\Longrightarrow$ moléculas e sólidos

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\vec{r}) + V(\vec{r})\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$$

usamos o que sabemos sobre o potencial externo (núcleos) para diminuir o tamanho da matriz que representa o operador hamiltoniano $\Longrightarrow$ *simetria*

$\exists$ vários operadores de simetria que comutam mutuamente, todos os quais comutam com H $\Longrightarrow$ pode-se escolher funções de base que são autofunções simultâneas de todos esses operadores de simetria $\Longrightarrow$ $\exists$ um conjunto completo de autofunções de H que também são autofunções do conjunto completo de operadores de simetria mutuamente comutáveis.

Dimensionalidade das submatrizes dá a degenerescência das autofunções e os rótulos que caracterizam as várias submatrizes e formarão os "bons números quânticos" para o sistema.

Simetria também determina as regras de seleção que governam as transições entre as autofunções $\Longrightarrow$ determinadas só por argumentos teóricos de teoria de grupos sem cálculo explícito dos elementos de matriz

Teoria de grupos aplicada à ciência de materiais

A teoria de grupos é a linguagem natural para descrever as simetrias de um sistema físico

- Simetrias correspondem a quantidades conservadas

- Simetrias nos permitem rotular os estados da mecânica quântica
  - teoria da representação
  - degenerescências / desdobramentos de níveis de energia

- Simetrias permitem estimar elementos de matriz
  - regras de seleção que governam as transições ópticas

- Simetrias permitem construir os elementos da matriz de representação do operador hamiltoniano H
  - H é invariante sob uma transformação de simetria

Teoria de grupos aplicada à ciência de materiais

Propriedades físicas dependentes da *simetria* dos materiais $\Longrightarrow$ moléculas e sólidos

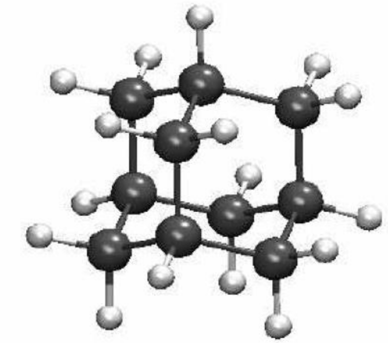
mecânicas

ópticas

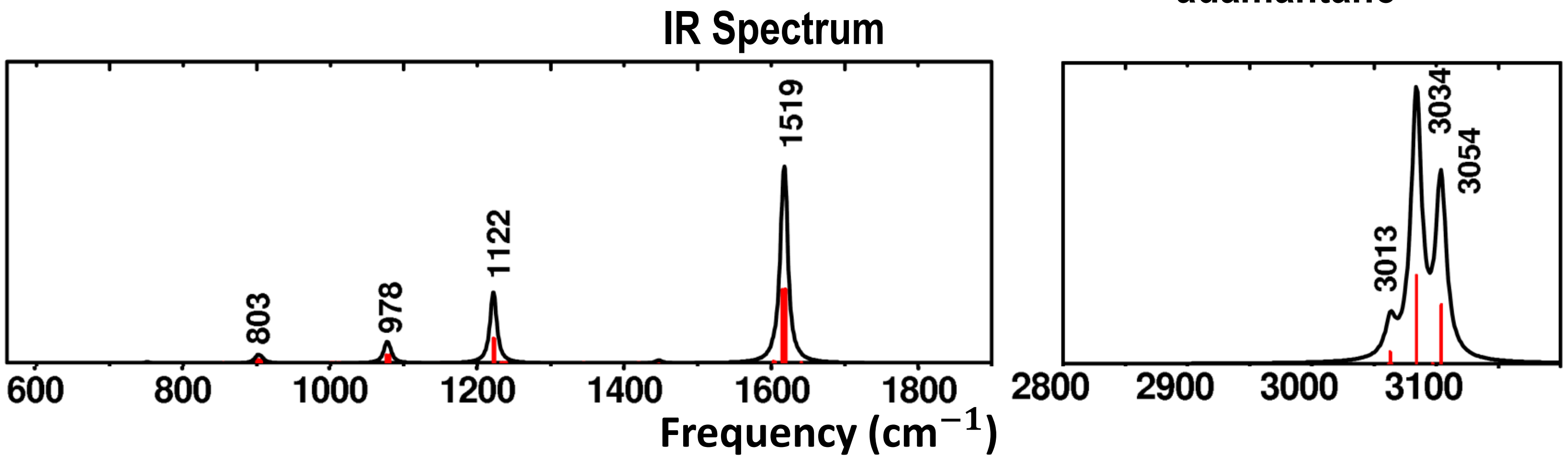
eletrônicas

vibrações, fônons

absorção e emissão



adamantano



Teoria de grupos aplicada à ciência de materiais

__Propriedades físicas__ dependentes da *__simetria__* dos materiais $\Longrightarrow$ moléculas e sólidos

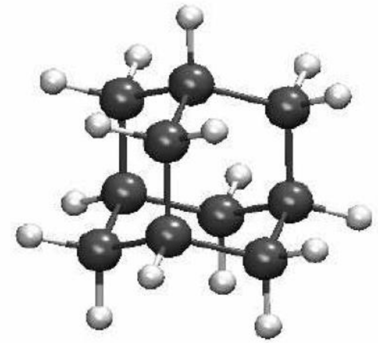
mecânicas

ópticas

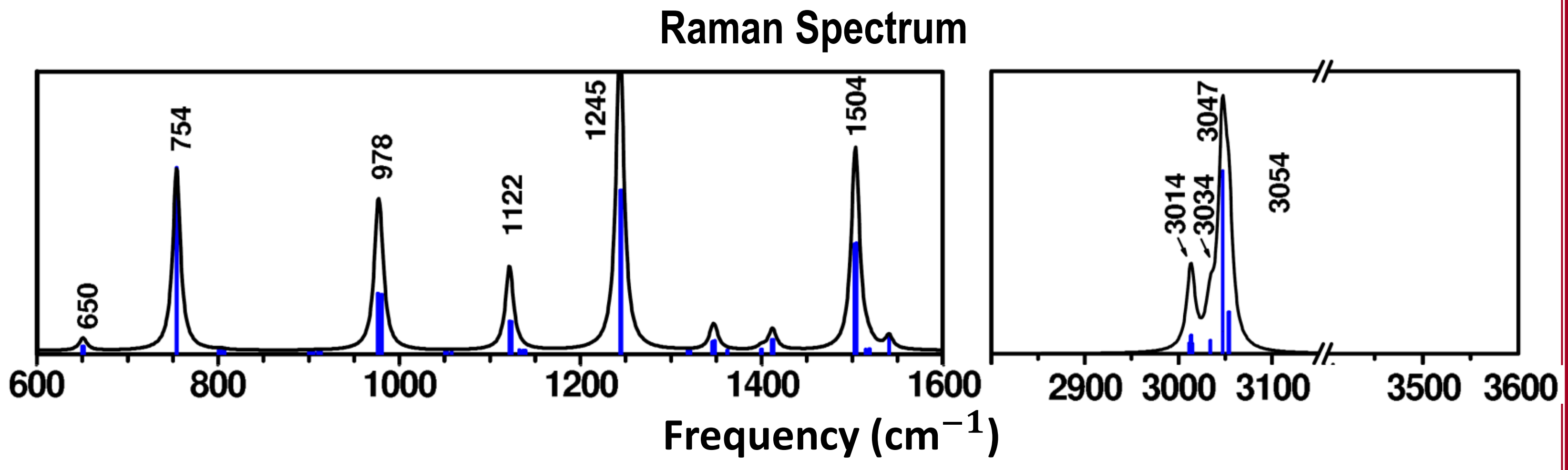
eletrônicas

vibrações, fônons

absorção e emissão



adamantano



Teoria de grupos: definições

Grupo: conjunto de "elementos" associados através de "operações" que obedecem a certas propriedades

Elementos $\Longrightarrow$ números (inteiros, positivos ou negativos; racionais, ...)
$\Longrightarrow$ matrizes (elementos matriciais ...)
$\Longrightarrow$ números relacionados a algo (posições atômicas, ...)

Operações $\Longrightarrow$ soma/subtração
$\Longrightarrow$ multiplicação/divisão
$\Longrightarrow$ rotações em relação à um eixo
$\Longrightarrow$ reflexão (espelhamento) em relação à um plano

Notações diferentes para representar elementos: – Fazzio-Watari $\Rightarrow$ minúsculas $a, b, e, \ldots$

– Tinkham $\Rightarrow$ maiúsculas $A, B, E, \ldots$

Teoria de grupos: definições

Um conjunto $\mathbb{G}$ *é um grupo* (coleção de elementos $A, B, C, \ldots$) se as seguintes propriedades se aplicam:

1. Fechamento ("Closure") $\Longrightarrow$ $A, B \in \mathbb{G} \longrightarrow AB = C \in \mathbb{G}$
   operações sucessivas
2. Associatividade ("Associativity") $\Longrightarrow$ $A, B, C \in \mathbb{G} \longrightarrow (AB)C = A(BC)$
   aplicações sucessivas de mesmos elementos em sequências diferentes
3. Identidade ou elemento neutro ("Identity or neutral element") $\Longrightarrow$ $\exists\, E \in \mathbb{G} \longrightarrow AE = A \;\; \forall\, A \in \mathbb{G}$
4. Elemento inverso ("Inverse element") $\Longrightarrow$ $\forall\, A \in \mathbb{G} \longrightarrow \exists\, B \in \mathbb{G} \mid AB = E \Rightarrow B = A^{-1}$

Corolários

1. $E^{-1} = E$
2. $A^{-1}A = AA^{-1} \;\; \forall\, A \in \mathbb{G}$ (inverso à esquerda = inverso à direita)
3. $EA = AE = A \;\; \forall\, A \in \mathbb{G}$ (neutro à esquerda = neutro à direita)
4. $\forall\, A, B \in \mathbb{G}$ e $C = AB \longrightarrow C^{-1} = (AB)^{-1} = B^{-1}A^{-1}$

Nomenclatura: » grupo *abeliano* se $AB = BA, \; \forall\, A, B \neq E$ [comutatividade ("commutativity")]
» *ordem do grupo* é o número de elementos do grupo

Lucy V.C. Assali

Teoria de grupos: definições

Exemplos:

1. Elementos $\Longrightarrow$ números inteiros $Z \equiv \{\cdots, -m, -n, \cdots, -1, 0, +1, \cdots, +n, +m, \cdots\} \Longrightarrow$ grupo abeliano de ordem infinita

Operação ➢ Adição (+)

- *Elemento neutro da operação*: zero
- *Elemento inverso da operação*: mudança de sinal $+/-$

Propriedades:

1. Fechamento $n + m = p, \quad p \in Z$
2. Associação $(n + m) + p = n + (m + p)$
3. Elemento neutro $n + 0 = 0 + n = n$
4. Inversão $-n + n = 0$

2. Elementos $\Longrightarrow$ números racionais não nulos $Q \equiv \{\cdots, -p, -q, \cdots, \not{0}, \cdots, +q, +p, \cdots\} \Longrightarrow$ grupo abeliano de ordem infinita

Operação ➢ Multiplicação ($\times$)

- *Identidade da operação*: 1
- *Elemento inverso da operação*: $1/p = p^{-1}$

Propriedades:

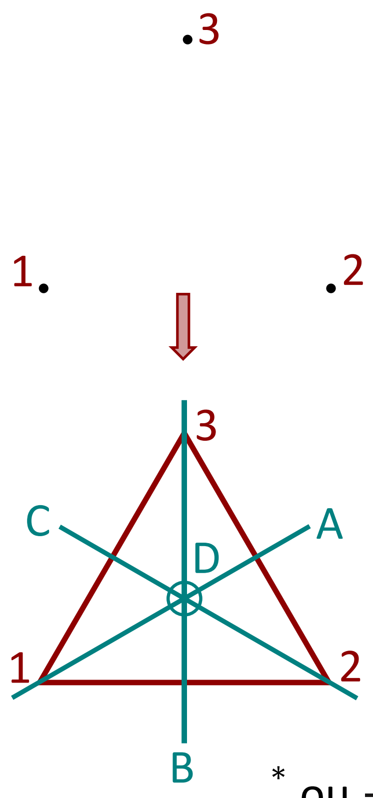
1. Fechamento $p \times q = r, \quad r \in Q$
2. Associação $(p \times q) \times r = p \times (q \times r)$
3. Elemento Identidade $p \times 1 = 1 \times p = p$
4. Inversão $p^{-1} \times p = p \times p^{-1} = 1$

Teoria de grupos: definições

Elementos de simetria

- ✓ *Operação de simetria* ⇒ Uma operação que deixa a aparência de um corpo inalterada depois de efetuada
- ✓ *Operações de simetria típicas* ⇒ rotações, reflexões e inversões
- ✓ Para cada operação de simetria há um componente de simetria correspondente, que é um *ponto*, uma *linha* (eixo de simetria) ou um *plano* (plano de simetria), em relação ao qual se efetua a operação de simetria.

Exemplo: Corpo $\Longrightarrow$ 3 pontos (idênticos, indistinguíveis, só numeráveis) fixos no espaço ⟶ podemos desenhá-lo como um triângulo



Operações:

- ➢ Rotações de π em torno dos eixos A, B, C (fixos no espaço)
- ➢ Rotações de $(2\pi)/3$ e de $2[(2\pi)/3]^*$em torno do eixo D (fixo no espaço)
- ➢ Identidade: rotações de 0 ou 2π em torno do eixo D (fixo no espaço)

Nomenclatura:

- ➢ π em torno de A → A
- ➢ π em torno de B → B
- ➢ π em torno de C → C
- ➢ $2(2\pi/3)$(ah) em torno de D → D (tb. $-2\pi/3$ (h) em torno de D)
- ➢ $2\pi/3$ (ah) em torno de D → F
- ➢ 2π ou 0 em torno de D → E *(identidade)*

* ou $-(2\pi)/3$

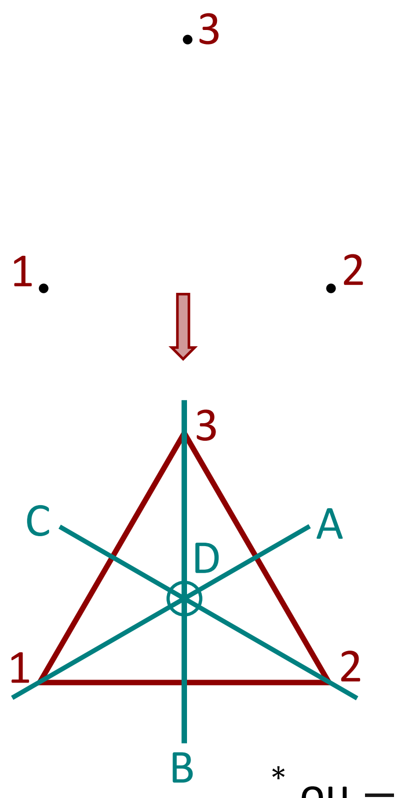
Lucy V.C. Assali

Teoria de grupos: definições

Elementos de simetria

- ✓ *Operação de simetria* ⇒ Uma operação que deixa a aparência de um corpo inalterada depois de efetuada
- ✓ *Operações de simetria típicas* ⇒ rotações, reflexões e inversões
- ✓ Para cada operação de simetria há um componente de simetria correspondente, que é um *ponto*, uma *linha* (eixo de simetria) ou um *plano* (plano de simetria), em relação ao qual se efetua a operação de simetria.

Exemplo: Corpo $\Longrightarrow$ 3 pontos (idênticos, indistinguíveis, só numeráveis) fixos no espaço $\longrightarrow$ podemos desenhá-lo como um triângulo



Operações:

- ➢ Rotações de π em torno dos eixos A, B, C (fixos no espaço)
- ➢ Rotações de $(2\pi)/3$ e de $2[(2\pi)/3]^*$em torno do eixo D (fixo no espaço)
- ➢ Identidade: rotações de 0 ou 2π em torno do eixo D (fixo no espaço)

Nomenclatura:

- ➢ π em torno de A → A
- ➢ π em torno de B → B
- ➢ π em torno de C → C
- ➢ $-2\pi/3$ (h) em torno de D → D
- ➢ $2\pi/3$ (ah) em torno de D → F
- ➢ 2π ou 0 em torno de D → E

} *conjunto tem um total de 6 elementos*

obs.: rotações positivas são no sentido anti-horário ⇒ regra da mão direita

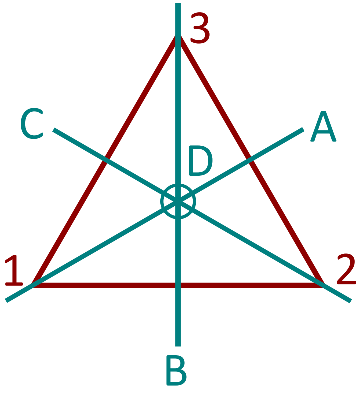
* ou $-(2\pi)/3$

Lucy V.C. Assali

Teoria de grupos: definições

Objeto $\Longrightarrow$ 3 pontos (idênticos, indistinguíveis, só numeráveis) fixos no espaço $\longrightarrow$ Triângulo

Conjunto tem um total de 6 elementos $\Longrightarrow$ ***Grupo de ordem 6***



Propriedades:

1. Fechamento

$$CA(1,2,3) = C(1,3,2) = (2,3,1)$$

$$D(1,2,3) = (2,3,1)$$

$$\therefore CA = D$$

2. Associatividade... Inversão (exercício)

Curiosidade:

Esse grupo é também o ***Grupo de Permutação de 3 objetos*** $\Rightarrow \mathcal{P}_3 \Longrightarrow$ ordem ***fatorial*** (neste caso 3!) e cada elemento (ponto) é rotulado (aqui um número), e a notação é $\Longrightarrow \begin{pmatrix} 1 & 2 & \cdots & n \\ p_1 & p_2 & \cdots & p_n \end{pmatrix}$

Neste exemplo temos as permutações:

$$E = \begin{pmatrix} 1\,2\,3 \\ 1\,2\,3 \end{pmatrix} \quad A = \begin{pmatrix} 1\,2\,3 \\ 1\,3\,2 \end{pmatrix} \quad B = \begin{pmatrix} 1\,2\,3 \\ 2\,1\,3 \end{pmatrix}$$

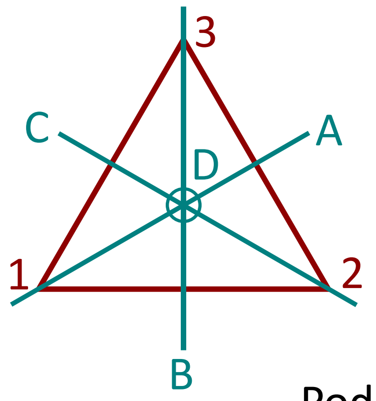
$$C = \begin{pmatrix} 1\,2\,3 \\ 3\,2\,1 \end{pmatrix} \quad D = \begin{pmatrix} 1\,2\,3 \\ 2\,3\,1 \end{pmatrix} \quad F = \begin{pmatrix} 1\,2\,3 \\ 3\,1\,2 \end{pmatrix}$$

Lucy V. C. Assali

Teoria de grupos: definições

Objeto $\Longrightarrow$ 3 pontos (idênticos, indistinguíveis, só numeráveis) fixos no espaço $\longrightarrow$ Triângulo

Conjunto tem um total de 6 elementos $\Longrightarrow$ ***Grupo de ordem 6***



Propriedades:

1. Fechamento

$$CA(1,2,3) = C(1,3,2) = (2,3,1)$$

$$D(1,2,3) = (2,3,1) \quad \therefore CA = D$$

Podemos elaborar uma tabela com as propriedades de fechamento:

Tabela de Multiplicação

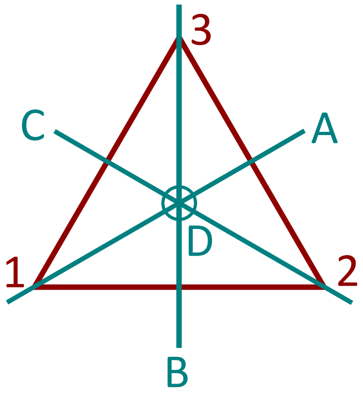
Nomenclatura
"multiplicação" ≡ aplicação sucessiva

$$\begin{cases} A(1,2,3) = (1,3,2) \\ AA(1,2,3) = A(1,3,2) = (1,2,3):\ AA = E \\ \\ D(1,2,3) = (2,3,1) \\ DD(1,2,3) = D(2,3,1) = (3,1,2):\ DD = F \\ \\ B(1,2,3) = (2,1,3) \\ CB(1,2,3) = C(2,1,3) = (3,1,2):\ CB = F \end{cases}$$

... e assim para todas as aplicações

Teoria de grupos: tabela de multiplicação

A tabela é resultado da premissa de que a aplicação sucessiva de duas operações sempre está no grupo (fechamento)



$$AA = E$$

$$DD = F$$

$$CB = F$$

Grupo de Ordem 6: Tabela 6×6

	E	A	B	C	D	F
E	E	A	B	C	D	F
A	A	E	D	F	B	C
B	B	F	E	D	C	A
C	C	D	F	E	A	B
D	D	C	A	B	F	E
F	F	B	C	A	E	D

Leitura – O elemento presente na linha Y e coluna Z é o resultado da aplicação sucessiva YZ (linha × coluna)

Propriedades – Elementos aparecem em todas as linhas, mas apenas uma vez (o mesmo para colunas)

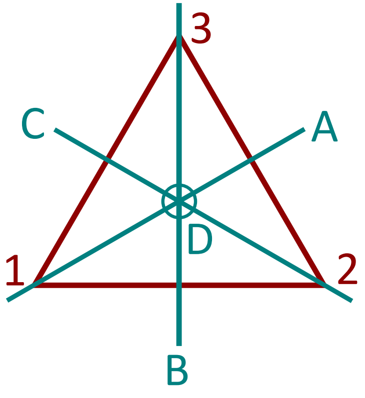
– Toda linha é única (o mesmo para colunas)

– Se grupo *abeliano*, a tabela é simétrica em relação à diagonal, que apresenta somente o elemento E

Lucy V. C. Assali

Teoria de grupos: tabela de multiplicação

A tabela é resultado da premissa de que a aplicação sucessiva de duas operações sempre está no grupo (fechamento)



$$AA = E$$

$$DD = F$$

$$CB = F$$

$$BC = D$$

Grupo de Ordem 6: Tabela 6×6

	E	A	B	C	D	F
E	E	A	B	C	D	F
A	A	E	D	F	B	C
B	B	F	E	$\boxed{D}$	C	A
C	C	D	$\boxed{F}$	E	A	B
D	D	C	A	B	F	E
F	F	B	C	A	E	D

$\Longrightarrow$ a aplicação sucessiva CB resulta diferente da BC $\Longrightarrow$ esse grupo <u>não</u> é abeliano

Lucy V. C. Assali

Teoria de grupos: definições

Definição: potência n de um elemento A de um conjunto: $A^n = AA \ldots AA$

$$\underbrace{\{\overset{\text{gerador}}{A}, A^2, \ldots, A^n = E\}}_{\text{grupo cíclico de ordem } n \text{ (abeliano)}} \implies \text{conjunto satisfaz todas as propriedades de um grupo}$$

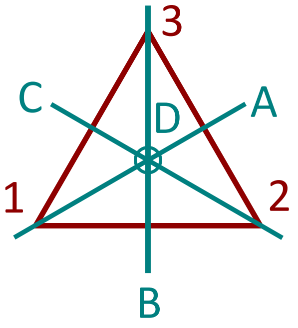
Subgrupo: um conjunto $\mathbb{S}$ de ordem g é um subgrupo de $\mathbb{G}$ de ordem h, com $h > g$, se

i. todos os elementos pertencentes a $\mathbb{S}$ pertencem também a $\mathbb{G} \implies \mathbb{S} \subset \mathbb{G}$

ii. todos os elementos de $\mathbb{S}$ satisfazem as quatro condições que definem um grupo $\implies \mathbb{S}$ é um grupo per se.

Dentre todos os possíveis subgrupos $\mathbb{S}$, chamados subgrupos *próprios*, $\exists$ sempre 2 subgrupos chamados *impróprios* $\implies \{E\}$ e $\mathbb{G}$

Exemplo:



subgrupo impróprio

$D;\ DD = D^2 = F; DDD = D^3 = E$
subgrupo próprio cíclico de ordem 3

	E	A	B	C	D	F
E	E	A	B	C	D	F
A	A	E	D	F	B	C
B	B	F	E	D	C	A
C	C	D	F	E	A	B
D	D	C	A	B	F	E
F	F	B	C	A	E	D

Lucy V.C. Assali

Teoria de grupos: definições

Definição: potência n de um elemento A de um conjunto: $A^n = AA \dots AA$

gerador

$\underbrace{\{A, A^2, \dots, A^n = E\}}_{\text{grupo cíclico de ordem } n \text{ (abeliano)}} \Longrightarrow$ conjunto satisfaz todas as propriedades de um grupo

Subgrupo: um conjunto $\mathbb{S}$ de ordem g é um subgrupo de $\mathbb{G}$ de ordem h, com $h > g$, se

i. todos os elementos pertencentes a $\mathbb{S}$ pertencem também a $\mathbb{G}$ $\Longrightarrow$ $\mathbb{S} \subset \mathbb{G}$

ii. todos os elementos de $\mathbb{S}$ satisfazem as quatro condições que definem um grupo $\Longrightarrow$ $\mathbb{S}$ é um grupo per se.

Dentre todos os possíveis subgrupos $\mathbb{S}$, chamados subgrupos *próprios*, $\exists$ sempre 2 subgrupos chamados *impróprios* $\Longrightarrow \{E\}$ e $\mathbb{G}$

Exercício: Teorema 2.1 do livro FW

Teorema 2.1 Seja $\mathbb{G}$ um grupo de ordem h e seja $\mathbb{S}$ um subgrupo de ordem g contido em $\mathbb{G}$. Qualquer que seja o subgrupo $\mathbb{S}$ contido em $\mathbb{G}$, h deve ser sempre um múltiplo inteiro de g.