

Introdução à Física Atômica e Molecular (4300315)

Professor: Sylvio Canuto

1o semestre de 2021 Aulas:

2ª feira: 21h00 – 22h40

4ª feira: 19h00 – 20h40

Local: <https://zoom.us/j/198853668>

Senha: 449916

**Introdução a Teoria de Grupos
(Grupos Pontuais)**

Symmetry

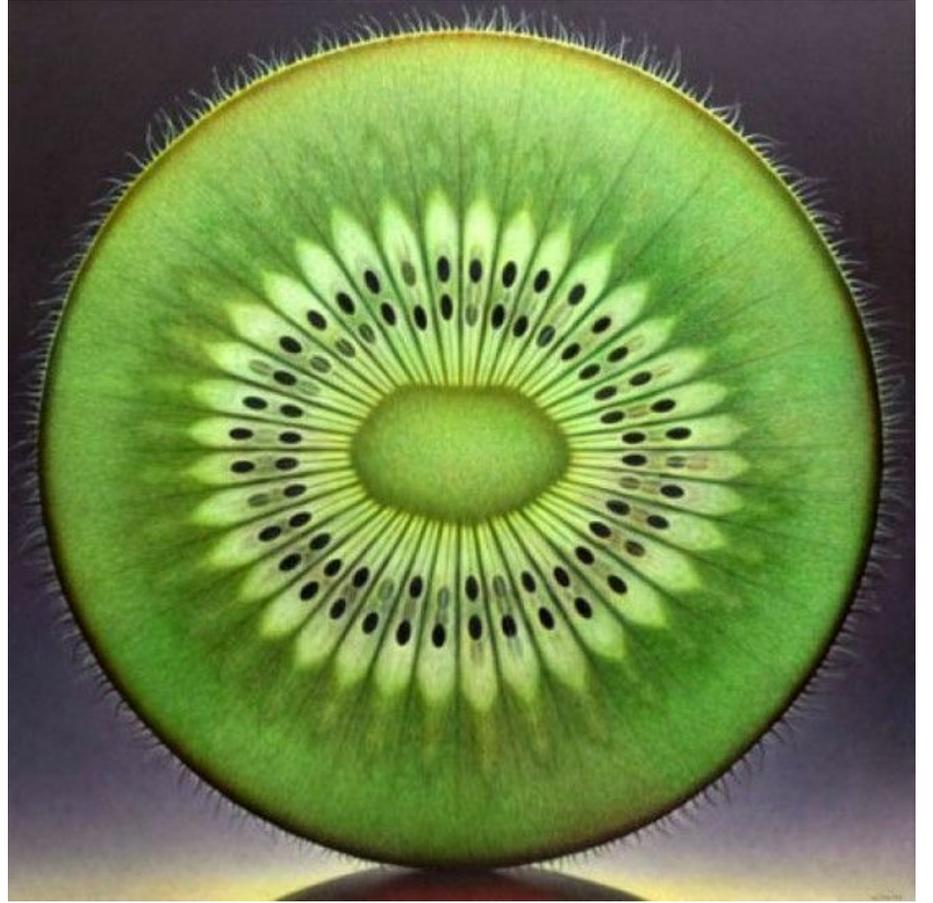


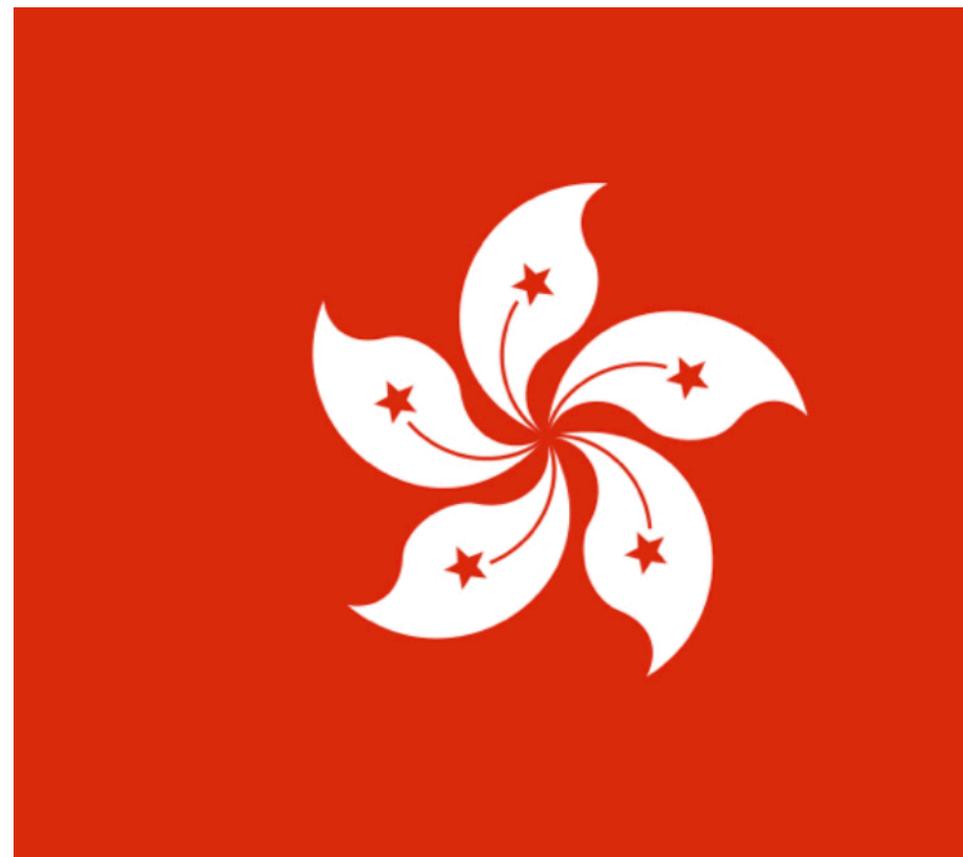


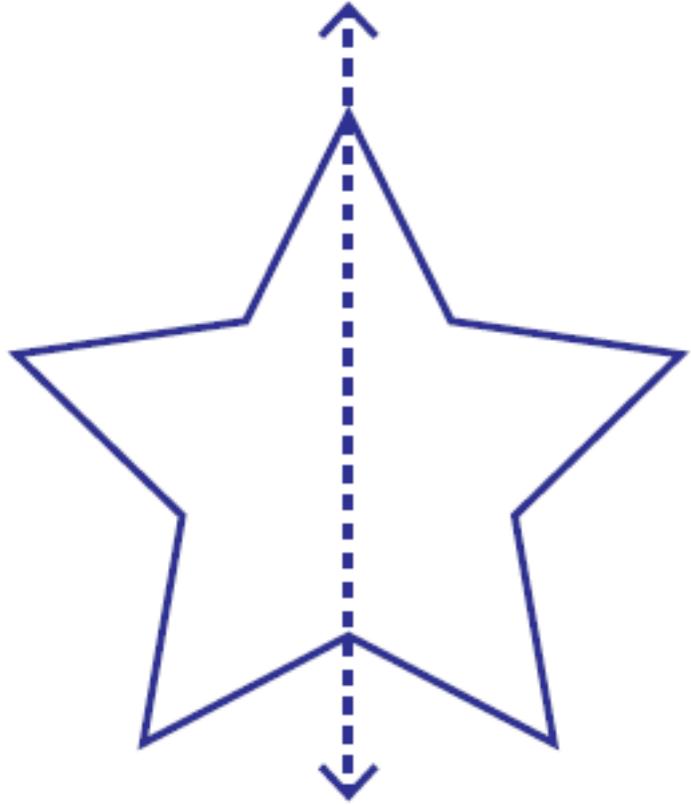
Symmetry is a vast subject, significant in art and nature. Mathematics lies at its root, and it would be hard to find a better one on which to demonstrate the working of the mathematical intellect.

(Hermann Weyl)

izquotes.com

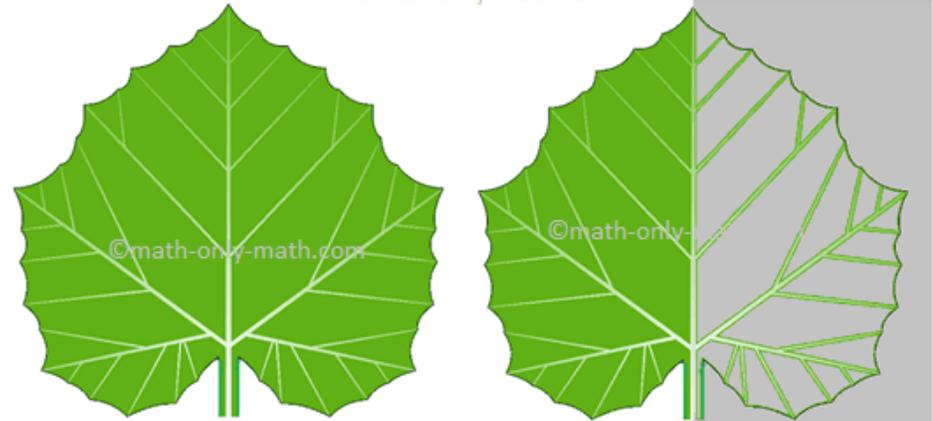






Reflection Symmetry

©math-only-math.com

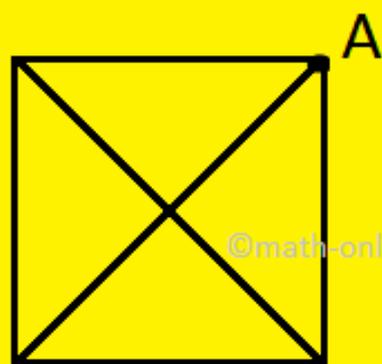


©math-only-math.com

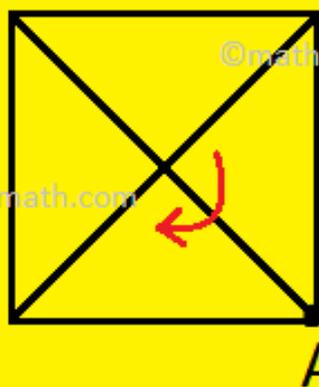
Rotational Symmetry

©math-only-math.com

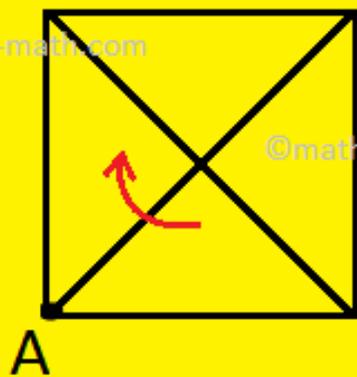
©math-only-math.com



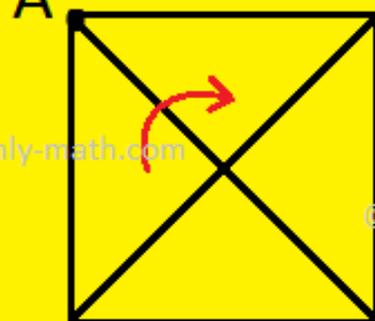
Position after
 90° turn



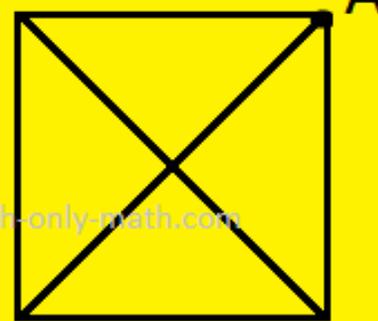
Position after
 180° turn



Position after
 270° turn

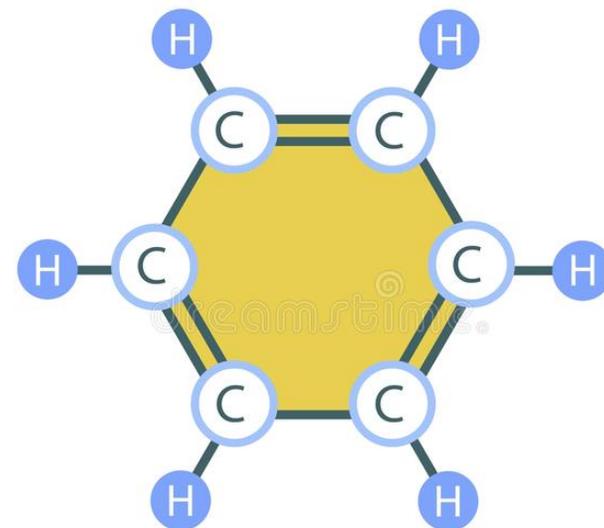
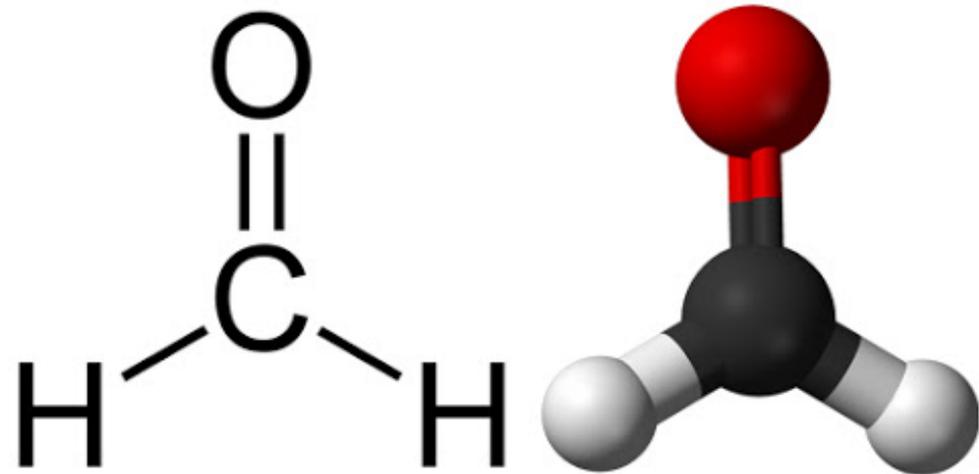


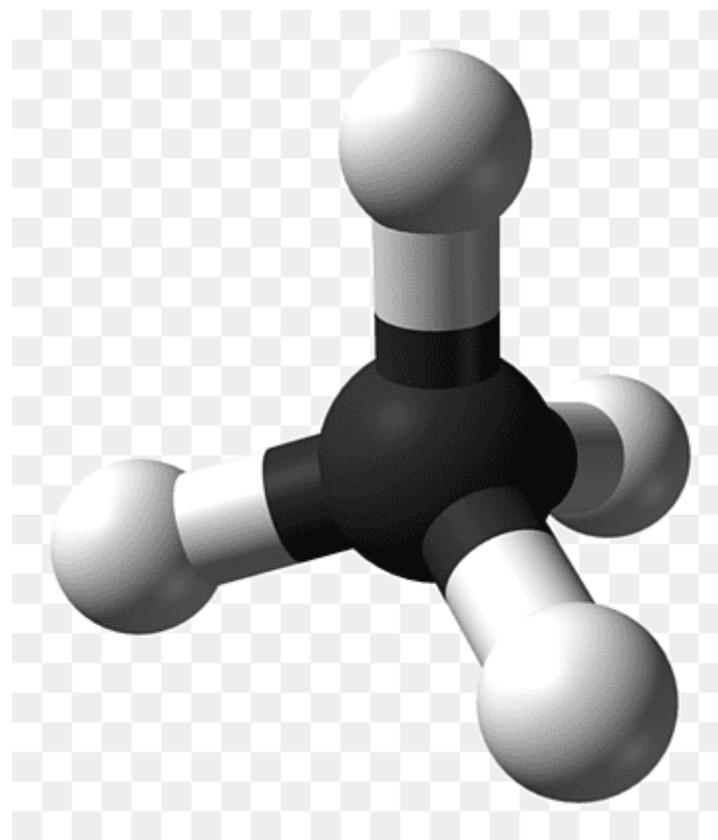
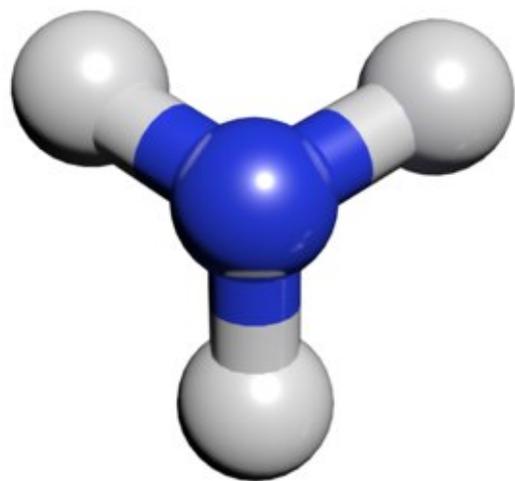
Position after
 360° turn



©math-only-math.com

©math-only-math.com





The Schrödinger equation of Quantum Mechanics

$$\mathcal{H}\Psi = E \Psi$$

The stationary states of an atomic or molecular system are determined by the time-independent Schrödinger equation.

Seja Λ uma operação de simetria

$$[\mathcal{H}, \Lambda] = 0$$

$$\text{Então } \Lambda\Psi = \lambda \Psi$$

Uma Introdução Prática à Teoria de Grupo

Sylvio Canuto

A teoria de grupo (particularmente a *teoria de grupo pontual*) é muito útil para resolução de problemas moleculares. Nesse capítulo apresentamos de maneira breve e sucinta os principais resultados, teoremas e ferramentas que serão utilizadas posteriormente para o estudo de métodos teóricos em física molecular, abrindo mão do formalismo matemático e das demonstrações rigorosas. Desta maneira, não temos a pretensão de substituir textos muito mais completos já existentes sobre essa teoria; queremos apenas facilitar a compreensão do conteúdo que está por vir.

7.1 Elementos de um grupo: o grupo C_{2v}

Já que vamos dispensar o formalismo, vamos trabalhar diretamente com exemplos e tirar deles os resultados mais gerais.

Considere assim a molécula de água (figura 7.1).

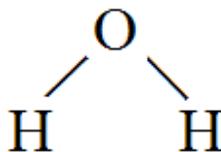


Figura 7.1: a molécula de água. Note que ambos os átomos de hidrogênio distam igualmente do átomo de oxigênio.

Observe o seguinte:

- A molécula de água permanece a mesma se fizermos uma rotação de 180° em torno do eixo Z mostrado na figura 7.2: esse eixo é dito *eixo de simetria*;
- Existe um plano que contém o eixo de simetria e toda a molécula de água. Devido a isso, um espelho plano paralelo a esse plano nos dá uma molécula de água idêntica a original;
- Se colocarmos um espelho perpendicular ao eixo de simetria, a reflexão no espelho faz com que tenhamos uma molécula de água idêntica à original;
- Por fim, se não fizermos nada (!) a molécula permanece a mesma (se essa idéia for incomoda, pode-se pensar que todas as coordenadas da molécula foram multiplicadas por um).

Essas 4 propriedades definem o grupo:

1. A primeira propriedade é dita propriedade C_n : se girarmos a molécula de um ângulo θ

$$\theta = \frac{360^\circ}{n} \quad (7.1)$$

obtemos a mesma molécula. No caso da água, $n = 2$, de forma que dizemos que a molécula de água possui a propriedade C_2 ;

2. A segunda propriedade é chamada de σ_v ;
3. A terceira propriedade é conhecida como σ_v ;
4. A última propriedade nada mais é que a identidade E .

Essas quatro propriedades juntas definem o grupo ao qual a água pertence: o grupo C_{2v} .

Outro exemplo de molécula pertencente ao grupo C_{2v} : formaldeído

Obviamente o grupo C_{2v} não é o único grupo que existe, mas veremos tudo o que é necessário para trabalhar com um grupo utilizando o C_{2v} e depois veremos as diferenças em outros grupos.

7.2 Representação do grupo

Vamos buscar uma *representação matricial* para o grupo C_{2v} . Considere o referencial de coordenadas como dado na figura abaixo.

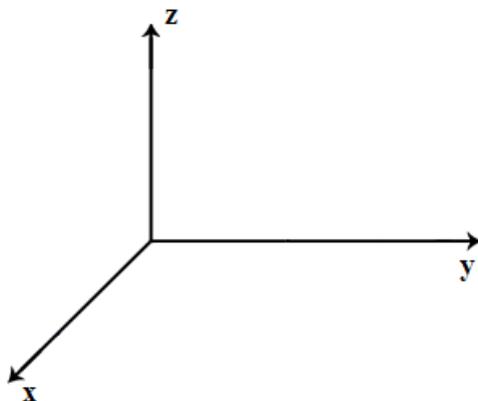


Figura 7.2: O referencial de coordenadas adotado.

Baseados no que vimos na seção anterior, podemos escrever:

$$E \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \Rightarrow E = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (7.2)$$

$$C_2 \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -x \\ -y \\ z \end{pmatrix} \Rightarrow C_2 = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (7.3)$$

$$\sigma_V \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ -y \\ z \end{pmatrix} \Rightarrow \sigma_V = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (7.4)$$

$$\sigma_{V'} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -x \\ y \\ z \end{pmatrix} \Rightarrow \sigma_{V'} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (7.5)$$

Note que cada matriz é sua própria inversa, uma vez que para todas vale a relação

$$A^2 = E \quad (7.6)$$

e além disso, elas comutam, ou seja

$$AB = BA \quad (7.7)$$

Esse tipo de grupo é dito *grupo abeliano comutativo*.

Podemos, desta maneira, construir uma tabela de multiplicação para o grupo C_{2V} :

	E	C_2	σ_V	$\sigma_{V'}$
E	E	C_2	σ_V	$\sigma_{V'}$
C_2	C_2	E	$\sigma_{V'}$	σ_V
σ_V	σ_V	$\sigma_{V'}$	E	C_2
$\sigma_{V'}$	$\sigma_{V'}$	σ_V	C_2	E

Tabela 7.1: Tabela de multiplicação do grupo C_{2V} .

Claramente a tabela 7.1 representa o grupo C_{2V} , pois, por exemplo, considere

$$\sigma_V \cdot C_2 = \sigma_{V'} \quad (7.8)$$

é possível verificar a igualdade graficamente

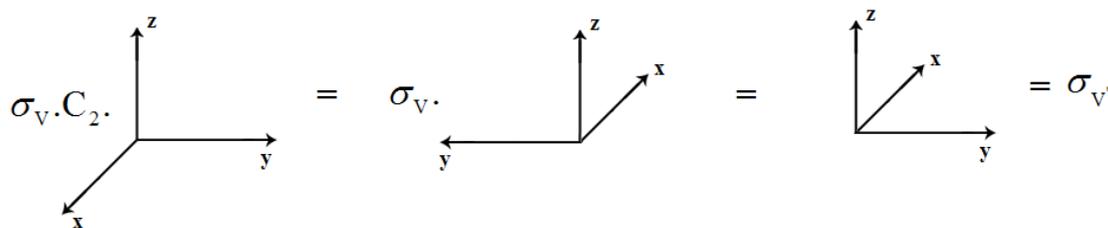


Figura 7.3: verificação gráfica da equação 7.8.

ou matricialmente

$$\begin{matrix} \sigma_v & C_2 & \sigma_{v'} \\ \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} & = & \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \end{matrix} \quad (7.9)$$

Observe que nossa representação tem dimensão 3 porque escolhemos um único conjunto de coordenadas (x,y,z) para representar toda a molécula. Poderíamos optar, por exemplo, em definir um sistema de coordenadas no centro de cada átomo da molécula de água e, dessa maneira, definiríamos uma representação de dimensão 9 (!!). Isso nos leva a concluir que a representação de um grupo não é única. De fato, temos um resultado importante quanto a isso:

Teorema: Suponha que o conjunto de matrizes E, A, B, C, \dots seja uma representação para um grupo. Então o conjunto de matrizes E, A', B', C', \dots * obtidas por uma *transformação de similaridade*, ou seja, através de

$$X' = U^{-1} X U$$

também são uma representação do grupo.

Isso nos dá uma infinidade de possíveis representações para um grupo. Veremos agora como obter a menor delas.

7.3 Representações Redutíveis e Representações Irredutíveis

Do teorema anterior temos que

$$AB = D \Rightarrow A'B' = D' \quad (7.10)$$

Pois

$$A'B' = U^{-1} A U U^{-1} B U = U^{-1} A B U = D' \quad (7.11)$$

* Observe que uma transformação de similaridade na matriz identidade E resulta na própria matriz E .

Suponha agora que U fatora as matrizes A, B, C, \dots em blocos, então se para *todas* elas pudermos escrever uma relação do tipo

$$A' = U^{-1}AU = \begin{bmatrix} A'_1 & & & \\ & A'_2 & & \\ & & A'_3 & \\ & & & \ddots \end{bmatrix} \quad (7.12)$$

onde A'_i são matrizes de ordem inferior, temos que

$$\begin{aligned} D'_1 = A'_1 B'_1 \\ D'_2 = A'_2 B'_2 \end{aligned} \quad \text{e, portanto} \quad \begin{aligned} E, A'_1, B'_1, \dots \\ E, A'_2, B'_2, \dots \end{aligned} \quad \text{são também representações do grupo.}$$

Sempre que for possível achar uma transformação de similaridade que reduza a representação, dizemos que a representação é *reduzível*. Caso contrário, temos uma transformação *irreduzível*.

As representações irreduzíveis são o que realmente caracterizam o grupo.

Para o grupo C_{2V} , a tabela de caracteres da representação irreduzível é dada abaixo.

	E	C_2	σ_V	σ'_V
Γ_1	1	1	1	1
Γ_2	1	1	-1	-1
Γ_3	1	-1	1	-1
Γ_4	1	-1	-1	1

Tabela 7.2: representação irreduzível do grupo C_{2V} .

Note o seguinte:

$$\sum \Gamma_i \Gamma_j = h \delta_{ij} \quad (7.13)$$

onde h é a ordem do grupo.

Exemplo:

$$\begin{aligned} \sum \Gamma_1 \Gamma_2 &= 1.1 + 1.1 + 1.(-1) + 1.(-1) = 0 \\ \sum \Gamma_2 \Gamma_4 &= 1.1 + 1.(-1) - 1.(-1) - 1.1 = 0 \\ \sum \Gamma_2^2 &= 1.1 + 1.1 + 1.(-1) + 1.(-1) = 4 \rightarrow \text{ordem do grupo } C_2 \end{aligned} \quad (7.14)$$

A relação (7.13) é conhecida como *Teorema da Grande Ortogonalidade*.

A tabela 7.2 à primeira vista parece misteriosa, mas sua interpretação é muito simples. Considere o eixo x . Se aplicamos as quatro operações do grupo C_{2V} obtemos:

$$\begin{aligned}
 E(x) &= x \Rightarrow 1 \\
 C_2(x) &= x \Rightarrow -1 \\
 \sigma_v(x) &= x \Rightarrow 1 \\
 \sigma_v'(x) &= x \Rightarrow -1
 \end{aligned}
 \tag{7.15}$$

de onde segue a linha 4 da tabela 7.2. Chamaremos essa linha de agora em diante de B_1 .

Note que o eixo y se transforma segundo B_2 . Dessa maneira, o produto xy se transforma como

$$B_1 \otimes B_2 = 1 \quad 1 \quad -1 \quad -1 \tag{7.16}$$

que é a terceira linha da tabela 7.2, que chamaremos de A_2 . Observe que

$$R_z = (xy' - y'x) \tag{7.17}$$

também se transforma segundo A_2 pois

$$\begin{aligned}
 E(xy' - y'x) &= xy' - y'x \Rightarrow 1 \\
 C_2(xy' - y'x) &= xy' - y'x \Rightarrow 1 \\
 \sigma_v(xy' - y'x) &= -xy' + y'x \Rightarrow -1 \\
 \sigma_v'(xy' - y'x) &= -xy' + y'x \Rightarrow -1
 \end{aligned}
 \tag{7.18}$$

Seguindo esse raciocínio, podemos encontrar que as transformações do grupo C_{2v} são sempre descritas por uma das linhas da tabela 7.2. Assim a tabela completa, com as respectivas transformações é:

	E	C_2	σ_v	σ_v'	Transformações Relacionadas
A_1	1	1	1	1	z, x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z, xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y, xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x, yz

Tabela 7.3: A representação irredutível do grupo C_{2v} e suas respectivas transformações.

7.4 Obtenção de modos vibracionais usando grupos

No capítulo 4 estudamos o espectro vibracional. Lá, calculamos apenas as frequências de vibração de uma molécula. Nessa seção, utilizaremos a Teoria de Grupo para obter os *modos vibracionais*, ou seja, as possíveis maneiras que uma molécula pode vibrar.