

§ Grupo de Rotações, dim 3

O grupo de rotações é um subgrupo do grupo ortogonal $O(3)$, como veremos mais a frente.

As transformações ortogonais deixam invariante a distância em \mathbb{R}^3 e também o produto escalar entre vetores ordinários. Seja $R \in O(3)$

$$R\vec{a} \equiv \vec{a}', \quad R\vec{b} \equiv \vec{b}'$$

Usando uma base ortonormal, representamos R por uma matriz real (3×3) :

$$a'_i = \sum_j R_{ij} a_j, \quad b'_k = \sum_m R_{km} b_m$$

Fazendo o produto escalar:

$$\vec{a}' \cdot \vec{b}' = \sum_i a'_i b'_i = \sum_{ijk} a_j b_k R_{ij} R_{ik}$$

$$= \sum_{jk} a_j b_k \sum_i R_{ij} R_{ik}$$

devemos exigir $\sum_i R_{ij} R_{ik} = \sum_i R_{ji}^T R_{ik} = \delta_{jk}$

ou $R^T \cdot R = 1 (= R \cdot R^T)$

Aí temos: $\vec{a}' \cdot \vec{b}' = \vec{a} \cdot \vec{b}$

Conseqüência:

$$\vec{a}' \cdot \vec{a}' = \|\vec{a}'\|^2 = \vec{a} \cdot \vec{a} = \|\vec{a}\|^2$$

Matrizes reais, com $R^T = R^{-1}$, são chamadas matrizes ortogonais.

O grupo tem duas peças. Veja que

$$\begin{aligned} \det(R^T \cdot R) &= 1 = (\det R^T)(\det R) \\ &= (\det R)^2, \end{aligned}$$

com $\det R = \pm 1$

(i) Peça com $\det R = +1$, é um subgrupo de $O(3)$ chamado $SO(3)$, que contém as rotações

(ii) Peça com $\det R = -1$, não é subgrupo. São chamadas de operações 'impróprias'. A operação fundamental é a inversão, que é representada pela matriz

$$I \doteq \begin{pmatrix} -1 & & \\ & -1 & \\ & & -1 \end{pmatrix}$$

Seja \mathbb{S}_2 o grupo $\{E, I\}$. A inversão I comuta com qualquer outra operação ortogonal. Temos:

$$O(3) = SO(3) \times \mathbb{S}_2,$$

O grupo ortogonal completo é um produto direto. As representações de \mathbb{S}_2 são chamadas de par e ímpar:

\mathbb{S}_2	E	I
$\Gamma^{(+)}$	1	1
$\Gamma^{(-)}$	1	-1

Obtidas as RI de $SO(3)$, $\Gamma^{(e)}$, as RI's de $O(3)$ são dadas multiplicando pela 'paridade' ($\Gamma^{(+)}$ e $\Gamma^{(-)}$).

Quantos parâmetros independentes tem o grupo?

As condições de ortogonalidade

$$\sum_i R_{ji}^T R_{ik} = \delta_{jk},$$

para $\dim 3$, são $\binom{3}{2} + 3 = 6$ relações independentes. Daí, o número de parâmetros do grupo é

$$9 - 6 = 3, \quad \text{reais todos.}$$

Generalizando essa conta para dim n , obtemos

$$n^2 - \left[\binom{n}{2} + n \right] = \frac{n(n-1)}{2},$$

que é o número de parâmetros reais independentes de $O(n)$.

§ Representações de $SO(3)$

Os espaços invariantes são construídos como soluções de eq. de Laplace

$$\nabla^2 \phi = 0,$$

notando que o operador Laplaciano ∇^2 é invariante por rotações. Desde o ponto de vista físico, ∇^2 é essencialmente o Hamiltoniano de partícula livre na rep. de coordenadas:

$$\mathcal{H}_0 = \frac{\vec{p}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$$

Esse sistema é evidentemente invariante por rotações.

$$[\Theta_R, \mathcal{H}_0] = 0, \text{ para } \forall R \in SO(3),$$

ou seja, $[\Theta_R, \nabla^2] = 0.$

Seja $\phi(\vec{x})$ solução da eq. de Laplace:

$$\nabla^2 \phi(\vec{x}) = 0.$$

Temos $\Theta_R (\nabla^2 \phi(\vec{x})) = 0$
 $= \nabla^2 \Theta_R \phi(\vec{x}) = 0$

⇒ Se $\phi(\vec{x})$ satisfaz a Eq. de Laplace, a função rodada,

$$\phi(\vec{x}) \equiv \Theta_R \phi(\vec{x}),$$

também é solução da Eq. de Laplace. ■

Passando para coordenadas esféricas (r, θ, φ) ,

$$\nabla^2 = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2},$$

obtemos soluções particular por separação de variáveis:

$$Y_m^l(\theta, \varphi) \begin{cases} r^l, & \text{singulares em } \infty \\ \frac{1}{r^{l+1}}, & \text{singulares em } r=0 \end{cases}$$

$$l = 0, 1, 2, \dots, \quad -l \leq m \leq l \quad (m = 0, \pm 1, \dots, \pm l)$$

As soluções da Eq. de Laplace são chamadas de

funções Harmônicas.

Teorema.

As funções Harmônicas

$$r^l Y_m^l(\theta, \varphi)$$

são polinômios homogêneos em (x, y, z) de grau l

$$r^l Y_m^l(\theta, \varphi) = \sum_{j,k} A_{jk} x^j y^k z^{l-(j+k)}$$

$$0 \leq j+k \leq l$$

Dem

Escrevemos $Y_m^l = C_{l,m}^{imcp} (\sin \theta)^{|m|} P_l^{(|m|)}(\cos \theta)$,

onde $P_l^{(|m|)}(\cos \theta)$ é um polinômio de paridade definida, de grau $(l-|m|)$ em $\cos \theta$, obtido derivando $|m|$ vezes um polinômio de Legendre.

$$(\sin \theta)^{|m|} P_l^{(|m|)}(\cos \theta) \text{ é}$$

chamada função associada de Legendre

Em coordenadas polares

$$\begin{cases} (x \pm iy) = r e^{\pm i\varphi} \sin \theta, \\ z = r \cos \theta \end{cases}$$

$$r^l Y_m^l(\theta, \varphi) = r^{|m|} (e^{\pm i\varphi} \sin \theta)^{|m|} \times \\ \times r^{l-|m|} P_l^{(|m|)}(\cos \theta)$$

- O primeiro fator:

$$r^{|m|} (e^{\pm i\varphi} \sin \theta)^{|m|} = (x \pm iy)^{|m|}$$

é um polinômio em (x, y) de grau $|m|$.

- O segundo fator tem termos do tipo:

$$r^{l-|m|} \cos^k \theta = (x^2 + y^2 + z^2)^{\frac{k}{2}} z^{l-|m|-2k}$$

que é homogêneo de grau $(l-|m|)$ em (x, y, z) .

Em total:

$$r^l Y_m^l(\theta, \varphi)$$

é homogênea em (x, y, z) , de grau l .

COMO EXEMPLO (Lembrança de Métodos Matemáticos)

Para $\dim = 3$ chamaremos $SO(3)$ o grupo de rotações (incluindo só as "rotações próprias") e $O(3)$ será o grupo ortogonal completo (incluindo também as "rotações impróprias"). Temos a relação

$$O(3) = SO(3) \times \mathbb{S}_2$$

onde $\mathbb{S}_2 = \{E, I\}$.

Tentaremos construir "informalmente" por enquanto RI de $SO(3)$ primeiro, e depois algumas das RI de $O(3)$.

Sem demonstração:

"Construiremos todas as RI, univalentes do grupo $SO(3)$ ".

O nosso ponto de partida é a equação de Laplace e as suas soluções para a esfera unidade

Teorema. A eq. de Laplace $\nabla^2 \phi(r) = 0$ é invariante frente à uma transformação ortogonal.

Dem. Trabalhamos em $\dim n$. A transformação mais geral que deixa $\nabla^2 \phi = 0$ invariante é

$$q_j = \sum_{k=1}^n a_{jk} x_k + b_j \quad , \quad j=1,2,\dots,n$$

com a matriz a_{ij} ortogonal: $a_{jk}^{-1} = a_{kj}$, $\det(a_{ij}) = \pm 1$

É trivial comprovar que

$$\nabla^2 = \sum_{k=1}^n \frac{\partial^2}{\partial x_k^2} = \nabla'^2 = \sum_{j=1}^n \frac{\partial^2}{\partial q_j^2} \quad \text{q.e.d.}$$

Separando variáveis as únicas soluções particulares da Eq. de Laplace que são analíticas na esfera unidade ($r=1$) são

$$r^l Y_m^l(\theta, \phi)$$

com l inteiro positivo ou zero, $l=0,1,2,\dots$ e $-l \leq m \leq l$.

Os $Y_m^l(\theta, \phi)$ são os harmônicos esféricos que com a convenção da fase de Condon e Shortley se escrevem como

$$Y_m^l(\theta, \phi) = \epsilon_m \left[\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{4\pi (l+|m|)!} \right]^{1/2} e^{im\phi} (\sin\theta)^{|m|} P_l^{(|m|)}(\cos\theta)$$

$$\epsilon = \begin{cases} (-1)^m & \text{para } m > 0 \\ +1 & \text{para } m \leq 0 \end{cases}, -l \leq m \leq l.$$

onde os $P_l^{(n)}(\cos\theta)$ são as n -ésimas derivadas dos polinômios de Legendre de ordem l .

A continuação temos vários teoremas sobre os harmônicos esféricos

Teorema 1. Para l fixo, as $(2l+1)$ funções $Y_m^l(\theta, \phi)$ são ortogonais na superfície da esfera unidade ($r=1$), e portanto l.i.

$$\begin{aligned} \langle Y_m^l(\theta, \phi), Y_{m'}^l(\theta, \phi) \rangle &= \int_{4\pi} d\Omega Y_m^{l*}(\theta, \phi) Y_{m'}^l(\theta, \phi) \\ &= \int_0^\pi d\theta \sin\theta \int_0^{2\pi} d\phi Y_m^{l*}(\theta, \phi) Y_{m'}^l(\theta, \phi) = |A_{lm}|^2 \delta_{mm'} \end{aligned}$$

Com a escolha feita acima $|A_{lm}|^2 = 1$.

Teorema 2. Se $l \neq l'$, toda função Y_m^l é ortogonal a $Y_{m'}^{l'}$.

$$\langle Y_m^l, Y_{m'}^{l'} \rangle = \int_{4\pi} d\Omega Y_m^{l*}(\theta, \phi) Y_{m'}^{l'}(\theta, \phi) = 0, \quad l \neq l'$$

Teorema 3.

As funções harmônicas ($\nabla^2 \phi = 0$) $\psi_m^l(r, \theta, \phi) \equiv r^l Y_m^l(\theta, \phi)$ formam um conjunto de polinômios harmônicos, homogêneos em (x, y, z) de grau l .

Estas funções assim definidas formam um espaço vetorial de dim $(2l+1)$, que é um espaço invariante frente a rotações (melhor frente a $O(3)$ completo) e que serve de suporte à RI de $SO(3)$ (e também de $O(3)$).

Dem. Se O_R é um operador de rotação a função rodada

$$O_R \psi_m^l(\theta, \phi) = \psi_m^l(R^{-1} \vec{r})$$

também é solução da eq. de Laplace (já vimos que $\nabla^2 \phi = 0$ é invariante frente à rotações). Como uma rotação é uma transformação linear o grau do polinômio não muda e também não o grau de homogeneidade. Todas as funções rodadas estão no mesmo espaço. Temos gerado assim uma rep. do grupo $SO(3)$

$$O_R \psi_m^l(\underline{r}) = \sum_{-l \leq m' \leq l} \psi_{m'}^l(\underline{r}) \Gamma_{m'm}^{(l)}(R)$$

Sem demonstração:

Estas rep. são RI univalentes de $SO(3)$, de dim $(2l+1)$.

Para grupos contínuos, que são os geradores do grupo?

Por causa da continuidade temos neste caso geradores infinitesimais.

Veremos adiante que os geradores infinitesimais de $SO(3)$ formam uma álgebra de Lie. Vamos achar os geradores de $SO(3)$

In[2]:= **SphericalHarmonicY[3, 3, θ , ϕ]**

$$\text{Out}[2]= -\frac{1}{8} e^{3i\phi} \sqrt{\frac{35}{\pi}} \sin[\theta]^3$$

In[3]:=

SphericalHarmonicY[3, -3, θ , ϕ]

$$\text{Out}[3]= \frac{1}{8} e^{-3i\phi} \sqrt{\frac{35}{\pi}} \sin[\theta]^3$$

In[4]:=

SphericalHarmonicY[3, 2, θ , ϕ]

$$\text{Out}[4]= \frac{1}{4} e^{2i\phi} \sqrt{\frac{105}{2\pi}} \cos[\theta] \sin[\theta]^2$$

In[5]:=

SphericalHarmonicY[3, -2, θ , ϕ]

$$\text{Out}[5]= \frac{1}{4} e^{-2i\phi} \sqrt{\frac{105}{2\pi}} \cos[\theta] \sin[\theta]^2$$

In[6]:=

SphericalHarmonicY[3, 1, θ , ϕ]

$$\text{Out}[6]= -\frac{1}{8} e^{i\phi} \sqrt{\frac{21}{\pi}} (-1 + 5 \cos[\theta]^2) \sin[\theta]$$

In[7]:=

SphericalHarmonicY[3, -1, θ , ϕ]

$$\text{Out}[7]= \frac{1}{8} e^{-i\phi} \sqrt{\frac{21}{\pi}} (-1 + 5 \cos[\theta]^2) \sin[\theta]$$

In[8]:=

SphericalHarmonicY[3, 0, θ , ϕ]

$$\text{Out}[8]= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{7}{\pi}} (-3 \cos[\theta] + 5 \cos[\theta]^3)$$

Representação polar do momento angular:

$$\hat{L}_z = -i \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

$$\hat{L}_x = i \left(\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos \varphi}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right)$$

$$\hat{L}_y = i \left(-\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\sin \varphi}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right)$$

$$\hat{L}_{\pm} = e^{\pm i\varphi} \left(\pm \frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right)$$

$$\hat{L}^2 = - \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right)$$

Equação de Schrödinger em coordenadas polares para um potencial central $V(r)$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hat{L}^2 \hbar^2}{2mr^2} + V(r) \right] \psi(r, \theta, \varphi) = E \psi(r, \theta, \varphi)$$

Equação de Laplace em coordenadas polares

$$\left[\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{1}{r^2} \hat{L}_{(\theta, \varphi)}^2 \right] f(r, \theta, \varphi) = 0$$

Pequemos a rotação mais simples

$R_z(\theta)$: uma rotação com eixo z e ângulo θ

$$R_z(\theta) = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta & 0 \\ \sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad R_z^{-1}(\theta) = \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta & 0 \\ -\sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Consideremos agora um ângulo "muito pequeno" $\delta\theta$. Por continuidade esperamos que $R_z(\delta\theta)$ seja muito próxima da identidade e a mesma coisa para O_R .

$$\widehat{O}_{R^z(\delta\theta)} = (\mathbb{1} + \delta\widehat{O}) + o(\delta\theta^2)$$

Vejamos o que é o operador infinitesimal $\delta\widehat{O}$

$$O_{R^z(\delta\theta)} \psi(\underline{x}) = \psi(R^z(-\delta\theta)\underline{x}) = \psi(\underline{x}) + \delta\psi(\underline{x}) + o(\delta\theta^2)$$

$$R^z(-\delta\theta) = \begin{pmatrix} 1 & +\delta\theta & 0 \\ -\delta\theta & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} + o(\delta\theta^2) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} + \delta\theta \begin{pmatrix} 0 & +1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$R^z(-\delta\theta) \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x + \delta\theta y \\ -\delta\theta x + y \\ z \end{pmatrix} \Rightarrow \boxed{\begin{matrix} x' = x + \delta\theta y, & y' = y - \delta\theta x \\ z' = z \end{matrix}}$$

Vejamos agora a ação na função $\psi(\underline{x})$

$$\begin{aligned} O_{R^z(\delta\theta)} \psi(\underline{x}) &= \psi(\underline{x}') = \psi(R^z(-\delta\theta)\underline{x}) = \psi(x', y', z') = \psi(x, y, z) + \delta\psi(\underline{x}) \\ &= \psi(x + \delta\theta y, y - \delta\theta x, z) \end{aligned}$$

desenvolvendo em série de Taylor em torno de (x, y, z) obtemos

$$\begin{aligned}\psi(\underline{r}') &= \psi(\underline{r}) + (\delta\theta)y \frac{\partial\psi}{\partial x} + (\delta\theta)x \frac{\partial\psi}{\partial y} + o(\delta\theta^2) \\ &= \left[\mathbb{1} + \delta\theta \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \right] \psi(\underline{r}) + o(\delta\theta^2)\end{aligned}$$

Daqui obtemos o operador infinitesimal $\delta\mathcal{O}$ em primeira ordem em $\delta\theta$

$$\delta\mathcal{O} = -\delta\theta \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \equiv -i \delta\theta \hat{L}_z$$

O operador $i \hat{L}_z \equiv x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x}$ chama-se MOMENTUM ANGULAR,
(componente z do)

As outras componentes são:

$$\begin{cases} i \hat{L}_y = z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \\ i \hat{L}_x = y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \end{cases}$$

Estes operadores formam um algebra de "comutadores" (Algebra de Lie)

$$[\hat{L}_i, \hat{L}_j] = i \epsilon_{ijk} \hat{L}_k \quad , \quad \epsilon_{ijk} : \text{símbolo de Levi-Civita,}$$

ou simbolicamente

$$\underline{\hat{L}} \times \underline{\hat{L}} = i \underline{\hat{L}}$$

Temos então a relação

$$\mathcal{O}_{R^z(\delta\theta)} = \mathbb{1} + i \delta\theta \hat{L}_z$$

Tomando uma rotação infinitesimal de eixo arb. $\underline{\hat{n}}$ e ângulo $\delta\theta$ obtemos

$$O_{R^{\hat{n}}(\delta\theta)} = 1 + i\delta\theta \hat{n} \cdot \underline{\hat{L}}$$

Fala-se então que as componentes do momentum angular ($\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z$) são os geradores infinitesimais do grupo de rotações. Vejamos como pode-se construir uma rotação arb. a partir de uma infinitesimal:

$$O_{R^{\hat{n}}(\theta)} = \lim_{N \rightarrow \infty} \left(1 + i \frac{\theta}{N} \hat{n} \cdot \underline{\hat{L}} \right)^N \\ \equiv \exp(i\theta \hat{n} \cdot \underline{\hat{L}})$$

Iteramos uma rotação infinitesimal. Assim temos gerado os operadores unitários

$$O_{R^{\hat{n}}(\theta)} = \exp(i\theta \hat{n} \cdot \underline{\hat{L}}).$$

Em particular

$$O_{R^z(\theta)} = e^{-i\theta \hat{L}_z},$$

$$O_{R^y(\phi)} = e^{-i\phi \hat{L}_y},$$

$$O_{R^x(\alpha)} = e^{-i\alpha \hat{L}_x}.$$

Classes Conjugadas:

Em $SO(3)$ as classes conjugadas são formadas por todas as rotações num mesmo ângulo de eixo arbitrário.

Em $O(3)$ todas as reflexões são conjugadas e também todas as rotoreflexões por um mesmo ângulo.

Para calcular os caracteres na base $\{\psi_m^l(\underline{r})\}_m$ podemos tomar então a rotação mais conveniente.

Teorema. As funções $\{\psi_m^l(\underline{r})\}_m$ são autofunções do operador \hat{L}_z com autovalores m .

$$\begin{aligned} \hat{L}_z \psi_m^l(\underline{r}) &= -i \frac{\partial}{\partial \phi} \psi_m^l(\underline{r}) \\ &= -i \epsilon_{ml} \left[\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{4\pi (l+|m|)!} \right]^{1/2} r^l P_l^{(|m|)}(\cos\theta) \frac{\partial}{\partial \phi} e^{im\phi} \end{aligned}$$

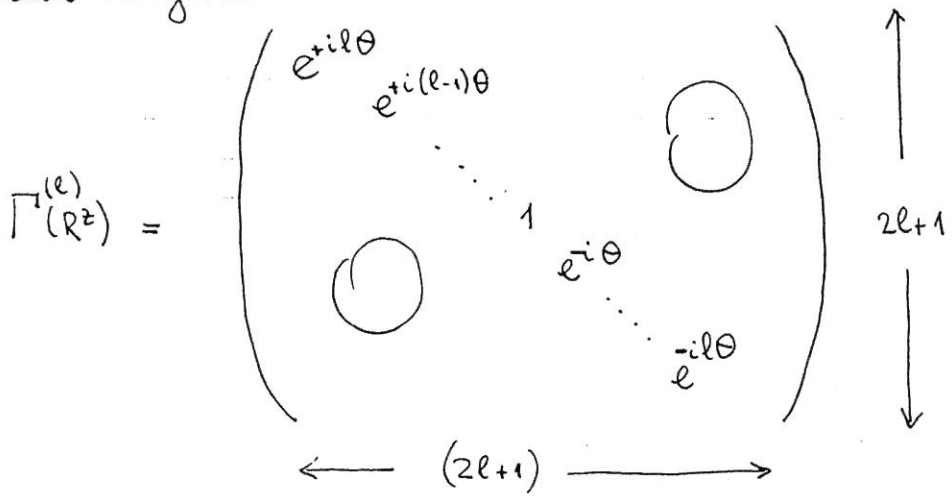
$\hat{L}_z \psi_m^l = m \psi_m^l(\underline{r})$

q.e.d.

Portanto $\exp(i\theta \hat{L}_z) \psi_m^l(\underline{r}) = e^{-im\theta} \psi_m^l(\underline{r}) = \sum_{m'} \psi_{m'}^l(\underline{r}) \Gamma_{m'm}^{(l)}(R^z)$

$$\Gamma_{m'm}^{(l)}(R^z(\theta)) = \delta_{mm'} e^{-im\theta}$$

a matriz resulta diagonal



O cálculo do traço resulta trivial:

$$\begin{aligned} \chi^{(l)}(R^z(\theta)) &= \sum_{-l \leq m \leq l} e^{im\theta} = e^{il\theta} (1 + e^{-i\theta} + \dots + e^{-2il\theta}) \\ &= \frac{\sin(2l+1)\theta/2}{\sin \theta/2} \end{aligned}$$

Como todas as rotações no mesmo ângulo são equivalentes temos

$$\chi^{(l)}(\theta) = \frac{\sin(2l+1)\theta/2}{\sin \theta/2}$$

O próximo passo é construir as RI de $O(3)$. Como temos que $O(3) = SO(3) \times \{E, I\}$ para obter as RI de $O(3)$ basta o produto direto de RI de $SO(3)$ e $\mathbb{S}_2 = \{E, I\}$.

As RI de \mathbb{S}_2 são bem conhecidas e as chamaremos de $\Gamma^{(+)}$ e $\Gamma^{(-)}$

\mathbb{S}_2	E	I
$\Gamma^{(+)}$	1	1
$\Gamma^{(-)}$	1	-1

Se chamamos $\Gamma^{(l)}$ as RI de $SO(3)$ construídas com os harmônicos esféricos podemos gerar RI de $O(3)$ por produtos diretos

$$\Gamma^{(l)} \times \Gamma^{(+)} \equiv \Gamma^{(l+)}, \quad \chi^{(l+)} = \chi^{(l)} \cdot \chi^{(+)}$$

$$\Gamma^{(l)} \times \Gamma^{(-)} \equiv \Gamma^{(l-)}, \quad \chi^{(l-)} = \chi^{(l)} \cdot \chi^{(-)}$$

Vamos ver que tipo daquelas $\Gamma^{(l\pm)}$ geramos com os harmônicos esféricos:

$$\begin{cases} \chi^{(\ell,+)} = \chi^{(\ell)} \chi^{(+)} \\ \chi^{(\ell,-)} = \chi^{(\ell)} \chi^{(-)} \end{cases}$$

Procuramos o caráter de I na rep. das funções $\{\psi_m^\ell(\underline{r})\}$:

$$I: (r, \theta, \phi) \rightarrow (r, \pi - \theta, \phi + \pi), \quad \text{sen}(\pi - \theta) = \text{sen} \theta$$

$$\begin{aligned} O_I \psi_m^\ell(\underline{r}) &= \epsilon_m C_{\ell m} e^{im\pi} e^{im\phi} (\text{sen} \theta)^{|m|} P_\ell^{(|m|)}(-\cos \theta), \\ &= \epsilon_m C_{\ell m} e^{im\pi} e^{im\phi} (-1)^{\ell - |m|} (\text{sen} \theta)^{|m|} P_\ell^{(|m|)}(\cos \theta), \\ &= (-1)^\ell \psi_m^\ell(\underline{r}). \end{aligned}$$

$$\langle \psi_{m'}^{\ell'}(\underline{r}), O_I \psi_m^\ell(\underline{r}) \rangle = (-1)^\ell \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'}$$

$$\chi_I^{(\ell)} = (2\ell + 1) (-1)^\ell$$

$$\chi_I^{(\ell)} = \begin{cases} \chi_E^{(\ell)} & \text{se } \ell \text{ par,} \\ -\chi_E^{(\ell)} & \text{se } \ell \text{ ímpar.} \end{cases}$$

► As RI construídas assim têm paridade definida e é a paridade dos harmônicos esféricos $(-1)^\ell$

Calculamos agora os caracteres dos novos elementos gerados (em $O(3)$) com a inclusão da inversão.

Como todas as reflexões são conjugadas basta calcular o caráter de uma delas. Consideremos σ_h

$$\sigma_h: (r, \theta, \phi) \Rightarrow (r, \pi - \theta, \phi)$$

$$O_{\sigma_h} \psi_m^\ell(\underline{r}) = (-1)^{\ell - |m|} \psi_m^\ell(\underline{r})$$

$$\begin{aligned} \chi_{\sigma_R}^{(\ell)} &= \sum_{m=-\ell}^{\ell} (-1)^{\ell-|m|} = (-1)^{\ell} \sum_{m=-\ell}^{\ell} (-1)^m = (-1)^{\ell} (-1)^{\ell} \times \frac{(-1)^{2\ell+1} - (+1)}{(-1) - (+1)} \\ &= (+1) \left(\frac{-2}{-2} \right) = 1 \end{aligned}$$

Resultado:

$$\chi_{\sigma_R}^{(\ell)} = 1$$

Faltam apenas as rotoreflexões. Consideremos S_{θ} com eixo z :

$$S_{\theta} = C_{\theta} \sigma_h = \sigma_h \cdot C_{\theta}$$

$$\begin{aligned} O_{S_{\theta}} \psi_m^{\rho}(\underline{r}) &= O_{C_{\theta}} O_{\sigma_h} \psi_m^{\rho}(\underline{r}) = (-1)^{\ell+|m|} O_{C_{\theta}} \psi_m^{\rho}(\underline{r}) \\ &= (-1)^{\ell-|m|} e^{-im\theta} \psi_m^{\rho}(\underline{r}) \end{aligned}$$

$$O_{S_{\theta}} \psi_m^{\rho}(\underline{r}) = (-1)^{\ell-|m|} e^{-im\theta} \psi_m^{\rho}(\underline{r})$$

Para o caráter

$$\begin{aligned} \chi^{(\ell)}(S_{\theta}) &= (-1)^{\ell} \sum_{m=-\ell}^{\ell} (-1)^m e^{-im\theta} = (-1)^{\ell} \sum_{m=\ell}^{\ell} e^{-im(\theta+\pi)} \\ &= (-1)^{\ell} \frac{\text{sen}((2\ell+1)(\theta/2 + \pi/2))}{\text{sen}(\theta/2)} \end{aligned}$$

$$\chi^{(\ell)}(S_{\theta}) = \frac{\cos((2\ell+1)\theta/2)}{\cos \theta/2}$$

§ Aplicação para Teoria de Perturbação: Redução da Simetria

Se a perturbação V tem simetria mais baixa que H_0 ,

$$\begin{aligned} H_0 &\longrightarrow G, \\ V &\longrightarrow G' \subset G, \end{aligned}$$

O Hamiltoniano total $H = H_0 + V$ terá a simetria G' e os níveis de energia serão classificados segundo as RI de G' . Em geral, devido à simetria menor, a degenerescência será parcialmente levantada. Vejamos como pode ser pensado esse processo. Seja $\Gamma(G)$ uma RI do grupo G . Obtemos de maneira imediata uma representação do subgrupo $G' \subset G$, selecionando apenas as matrizes $\Gamma(G)$ que correspondem ao subgrupo G' . É evidente que estas $\Gamma(G')$ são uma representação de G' .

Pergunta: Ela é redutível ou irredutível para G' ?

Resposta: Mesmo que $\Gamma(G)$ é uma RI de G , a $\Gamma(G')$ induzida em G' pode ser redutível. Pensado em termos da Teoria de Perturbações, mesmo que as funções não perturbadas correspondentes a um nível E de H_0 , formam uma base de uma RI de G , para G' elas podem pertencer a uma RR. A perturbação V separará os níveis de energia.

$$\begin{array}{ccc} \Gamma(G), \text{ RI de } G & \longrightarrow & \Gamma(G') \text{ pode ser RR de } G' \\ G & \longrightarrow & G' \end{array}$$

Em ordem mais baixa de Teoria de Perturbações, precisamos calcular a equação secular nos níveis degenerados. A Teoria de Grupos prevê quantas soluções diferentes podemos ter. Um cálculo mais eficiente pode ser feito, se as funções não perturbadas têm a simetria correta, isto é a do novo grupo G' . Isto pode ser realizado, usando os operadores de projeção para os subespaços invariantes das RI's de G' :

$$\Gamma(G) \longrightarrow \Gamma(G') = \sum_m a_m \Gamma^{(m)}(G')$$

$$G \longrightarrow G'$$

RI de G

$$P_{\mu}^{(\lambda/m)} \longrightarrow \text{projeta sobre } \Gamma^{(m)}(G')$$

Neste caso, o número de elementos de matriz a calcular, pode ser minimizado. Se C/RI de G' aparece apenas uma vez, basta calcular um elemento de matriz por C/RI (Teorema de Wigner - Eckart).

► Exemplo. Considere o desdobramento dos níveis atômicos correspondentes a $l=0,1,2,3$ do átomo A quando ele passa a formar parte da molécula AB_4 do problema da pag. 92.

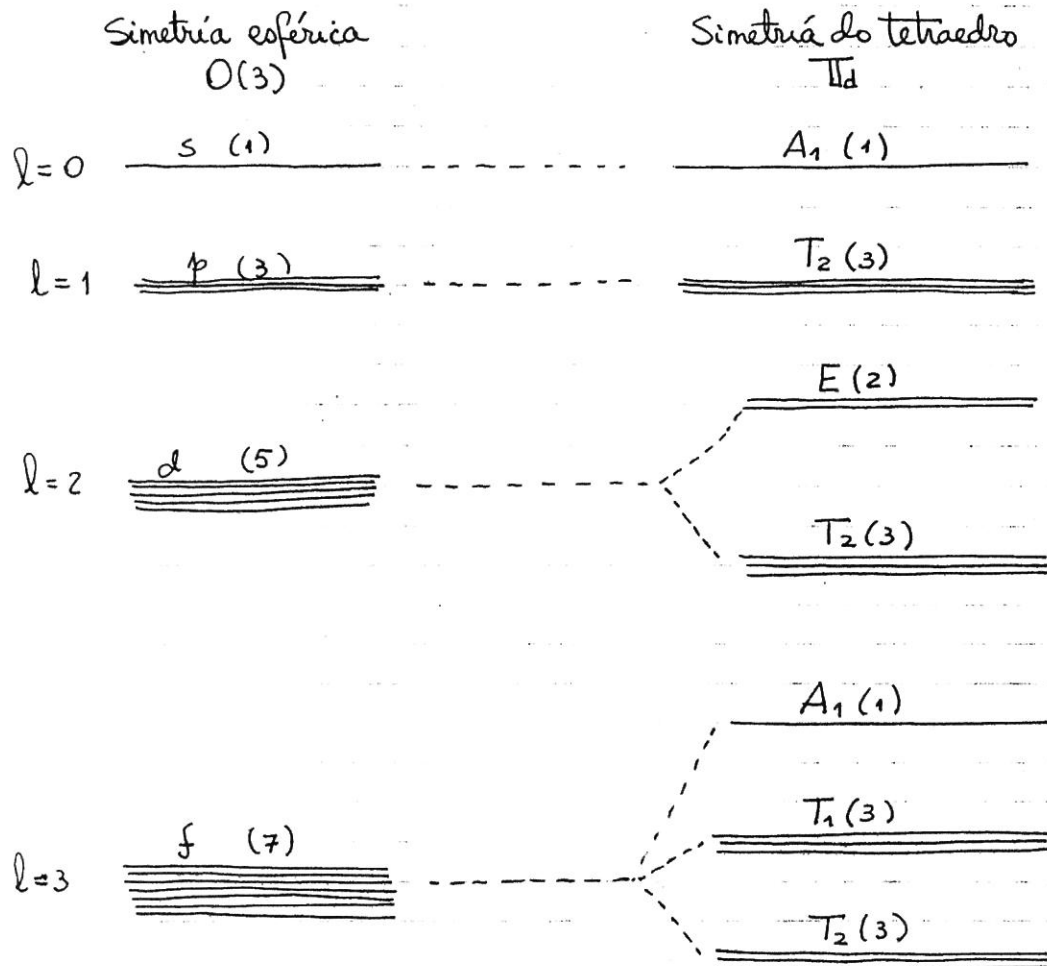
O campo cristalino na molécula tem simetria T_d

		E	$C_3(8)$	$C_2(3)$	$S_4(6)$	$\sigma_d(6)$
$x^2+y^2+z^2$	A_1	1	1	1	1	1
	A_2	1	1	1	-1	-1
$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$	E	2	-1	2	0	0
(R_x, R_y, R_z)	T_1	3	0	-1	1	-1
$(x, y, z)(xy, xz, yz)$	T_2	3	0	-1	-1	1
ψ_0	$\Gamma^{(0)}$	1	1	1	1	1
$(\psi_{-1}^1, \psi_0^1, \psi_1^1)$	$\Gamma^{(1)}$	3	0	-1	-1	1
(ψ_j^2)	$\Gamma^{(2)}$	5	-1	1	-1	1
(ψ_m^3)	$\Gamma^{(3)}$	7	1	-1	1	1

Olhando a tabelinha temos

s	$\Gamma^{(0)} = A_1$	funções bases 1
p	$\Gamma^{(1)} = T_2$	x, y, z
d	$\Gamma^{(2)} = E \oplus T_2$	$E: (2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2), T_2: (xy, xz, yz)$
f	$\Gamma^{(3)} = A_1 \oplus T_1 \oplus T_2$	

Temos então o seguinte quadro para o desdobramento dos níveis:



Vejamos agora as funções bases:

$$l=0 \quad \psi_0^0(\underline{r}) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

$$l=1 \quad \psi_m^1(\underline{r}) = \epsilon_m \kappa \sqrt{\frac{3}{4\pi} \frac{(1-|m|)!}{(1+|m|)!}} e^{im\phi} \sin^{|m|} \theta \cdot P_1^{(|m|)}(\cos\theta)$$

$$\psi_m^1(\underline{r}) = \begin{cases} m=-1, & \kappa \sqrt{\frac{3}{8\pi}} e^{-i\phi} \sin\theta \cdot 1 = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} (x-iy) \\ m=0, & \kappa \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} z \\ m=1, & -\kappa \sqrt{\frac{3}{8\pi}} e^{i\phi} \sin\theta \cdot 1 = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} (x+iy) \end{cases}$$

$$x = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{8\pi}{3}} (\psi_{-1}^1 - \psi_1^1), \quad y = \frac{1}{2i} \sqrt{\frac{8\pi}{3}} (\psi_1^1 + \psi_{-1}^1), \quad z = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \psi_0^1$$

$$l=2 \quad P_l(x) = \frac{3}{2}x^2 - \frac{1}{2} \quad P_l^{(1)} = 3x \quad , \quad P_l^{(2)} = 3$$

$$\Psi_m^2(\underline{r}) = \begin{cases} m=-2 & , \quad \sqrt{\frac{5}{4\pi}} r^2 e^{-2i\phi} \sin^2\theta \cdot 3 \frac{1}{\sqrt{24}} \\ m=2 & , \quad \frac{3}{\sqrt{24}} \sqrt{\frac{5}{4\pi}} r^2 e^{2i\phi} \sin^2\theta \\ m=-1 & , \quad 3 \sqrt{\frac{5}{4\pi}} \cdot \frac{1}{6} r^2 e^{-i\phi} \sin\theta \cos\theta \\ m=1 & , \quad -3 \sqrt{\frac{5}{24\pi}} r^2 e^{i\phi} \sin\theta \cos\theta \\ m=0 & , \quad \sqrt{\frac{5}{4\pi}} r^2 \left(\frac{3}{2} \cos^2\theta - \frac{1}{2} \right) \end{cases}$$

$$\left\{ \Psi_{\pm 2}^2(\underline{r}) = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} [(x^2 - y^2) \pm i 2xy] \right.$$

$$\left\{ \Psi_{\pm 1}^2(\underline{r}) = \mp \frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} (xz \pm iy\bar{z}) \right.$$

$$\left\{ \Psi_0^2(\underline{r}) = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}} (3z^2 - z^2 - x^2 - y^2) = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}} (2z^2 - x^2 - y^2) \right.$$

$$E: \begin{cases} 2z^2 - x^2 - y^2 = 4\sqrt{\frac{\pi}{5}} \Psi_0^2 \\ x^2 - y^2 = 2\sqrt{\frac{2\pi}{15}} (\Psi_{+2}^2 + \Psi_{-2}^2) \end{cases}$$

$$T_2: \begin{cases} xy = \frac{2}{i} \sqrt{\frac{2\pi}{15}} (\Psi_2^2 - \Psi_{-2}^2) \\ xz = \sqrt{\frac{2\pi}{15}} (\Psi_{-1}^2 - \Psi_{+1}^2) \\ yz = -i \sqrt{\frac{2\pi}{15}} (\Psi_{-1}^2 + \Psi_{+1}^2) \end{cases}$$

Como exercício fazer a mesma coisa para $l=3$, isto é achar as funções bases das RI (A_1, T_1, T_2) de Π_d e escrever ditas funções bases como combinações lineares dos harmônicos $\{\Psi_m^3(\underline{r})\}_{-3 \leq m \leq 3}$.

Este procedimento pode ser generalizado para os grupos cristalinos usando os projetores (ou tentando não usar os projetores). Para isso precisamos conhecer com maior exatidão a ação dos operadores sobre os harmônicos $\Psi_m^l(\underline{r})$.

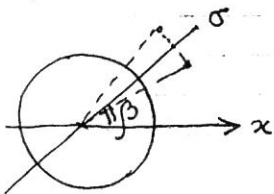
(a) Ação de σ_h . Já foi calculado

$$\theta \rightarrow \pi - \theta$$

$$\phi \rightarrow \phi$$

$$O_{\sigma_h} \Psi_m^l(\underline{r}) = (-1)^{l-|m|} \Psi_m^l(\underline{r})$$

(b) Ação de σ_v : plano de reflexão vertical que forma ângulo β com o eixo x

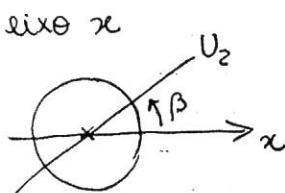


$$\sigma_v(\beta) : \begin{cases} \theta \rightarrow \theta \\ \phi \rightarrow \phi + 2(\beta - \phi) = 2\beta - \phi \end{cases}$$

$$O_{\sigma_v(\beta)} \Psi_m^l(\underline{r}) = \epsilon_m C_{lm} e^{im(2\beta - \phi)} (\sin\theta)^{|m|} P_l^{(|m|)}(\cos\theta) r^l$$

$$= (-1)^{|m|} e^{2im\beta} \Psi_{-m}^l(\underline{r}) = e^{2im\beta} \Psi_m^{l*}(\underline{r}) \cdot (-1)^{|m|}$$

(c) Ação de U_2 : eixo C_2 no plano, formando ângulo β com o



$$U_2 : \begin{cases} \theta \rightarrow \pi - \theta \\ \phi \rightarrow 2\beta - \phi \end{cases}$$

$$O_{U_2(p)} \psi_m^p(\vec{r}) = (-1)^{l-|m|} e^{2im\beta} \psi_{-m}^p(\vec{r}) \quad (\text{cancel})$$

$$= (-1)^l e^{2im\beta} \psi_{-m}^p(\vec{r})$$

$$O_{U_2(p)} \psi_m^p(\vec{r}) = (-1)^l e^{2im\beta} \psi_{-m}^p(\vec{r})$$

(d) Ação de C_n (com eixo principal)

$$C_n: \begin{aligned} \theta &\rightarrow \theta \\ \phi &\rightarrow \phi + 2\pi/n \end{aligned}$$

$$O_{C_n} \psi_m^p(\vec{r}) = \psi_m^p(r, \theta, \phi - 2\pi/n) = \psi_m^p(C_n^{-1} \circ \vec{r})$$

$$O_{C_n} \psi_m^p(\vec{r}) = e^{-\frac{2\pi im}{n}} \psi_m^p(\vec{r})$$

(e) Ação de uma roto-reflexão (com eixo principal)

$$S_n = C_n \cdot \sigma_h = \sigma_h \cdot C_n$$

$$O_{S_n} \psi_m^p(\vec{r}) = e^{-\frac{2\pi im}{n}} O_{C_n} \psi_m^p(\vec{r}) = (-1)^{l-|m|} e^{-\frac{2\pi im}{n}} \psi_m^p(\vec{r})$$

$$O_{S_n} \psi_m^p(\vec{r}) = (-1)^{l-|m|} e^{-\frac{2\pi im}{n}} \psi_m^p(\vec{r})$$

Com estes resultados é possível construir as funções bases cristalinas aplicando os projetores nos harmônicos esféricos.