

## § RELAÇÕES COM A MECÂNICA QUÂNTICA

Problema básico em MQ:

"Dado o Hamiltoniano de um sistema, encontrar as autofunções e autovalores"

Uma solução típica do problema consiste na construção da matriz do Hamiltoniano usando um conjunto de funções arbitrariamente escolhido (através de algum critério físico por exemplo). O seguinte passo é diagonalizar a matriz assim construída. Geralmente uma diagonalização completa do Hamiltoniano está fora de cogitação, dada a enorme dificuldade do problema. Pode ser dada uma volta por cima porém, escolhendo de maneira inteligente o conjunto de funções de jeito que o "Hamiltoniano seja o mais diagonal possível". As contribuições não-diagonais serão nesse caso pequenas e poderão ser negligenciadas ou tratadas com teoria de perturbações.

É bom notar que simplificações rigorosamente EXATAS podem ser feitas usando a teoria de GRUPOS e o conhecimento das simetrias do Hamiltoniano.

Como exemplo consideremos o caso quando o Hamiltoniano é invariante por inversão de coordenadas

$$(x, y, z) \xrightarrow{I} (-x, -y, -z)$$

Chamamos  $\hat{P}$  ou PARIDADE o operador associado com a inversão  $I$

$$\hat{P}\psi(x, y, z) = \psi(-x, -y, -z)$$

$\hat{P}$  é linear e hermiteano, e sendo uma simetria, ele comuta com o Hamiltoniano:

$$a) \quad \hat{P}^2 = \hat{E}$$

$$\dagger \hat{P} \cdot \hat{H} \cdot \hat{P} = \hat{P} \cdot \hat{H} \cdot \hat{P} = \hat{H}$$

ou

$$b) \quad [\hat{P}, \hat{H}] = 0$$

Da relação a) tiramos que os únicos autovalores de  $\hat{P}$  são  $\pm 1$

$$\hat{P}\psi_\lambda = \lambda\psi_\lambda \quad \hat{P}^2\psi_\lambda = \lambda^2\psi_\lambda = \psi_\lambda$$

$$\Rightarrow \lambda^2 = 1 \quad \text{ou} \quad \lambda = \pm 1$$

Os autovalores  $\lambda = \pm 1$  correspondem a paridade positiva e negativa.

As autofunções de  $\hat{P}$  são portanto funções pares e ímpares. Dada uma função arbitrária, ela sempre pode ser escrita como combinação linear de funções de paridade definidas

$$\psi(\vec{r}) = \frac{\psi(\vec{r}) + \hat{P}\psi(\vec{r})}{2} + \frac{\psi(\vec{r}) - \hat{P}\psi(\vec{r})}{2}$$

Se  $\psi(\vec{r})$  é autofunção do Hamiltoniano  $\hat{P}\psi(\vec{r})$  também o é,

$$\hat{H}(\hat{P}\psi) = (\hat{H}\hat{P})\psi = (\hat{P}\hat{H})\psi = \hat{P}(\hat{H}\psi) = E(\hat{P}\psi),$$

e degenerada com a função original. Assim temos que as autofunções do Hamiltoniano sempre podem ser escolhidas como sendo de paridade definida (ou diagonalizando  $\hat{P}$ ). Nesta nova base vejamos o significado da relação b):

$$(\hat{P}\hat{H})_{ik} = (\hat{H}\hat{P})_{ik}$$

$$\sum_j P_{ij} H_{jk} = \sum_j H_{ij} P_{jk},$$

mas lembremos que

$$P_{ij} = P_{ii} \delta_{ij}$$

dai

$$P_{ii} H_{ik} = H_{ik} P_{kk} \quad \text{ou} \quad H_{ik} (P_{ii} - P_{kk}) = 0$$

o que significa que  $H_{ik} = 0$

cada vez que  $P_{ii} \neq P_{kk}$ . Isto é os elementos de matriz ligando estados de paridade diferente são idênticamente nulos.

Usando a simetria do Hamiltoniano temos atingido uma diagonalização parcial do mesmo:

"O conhecimento de todas as operações que comutam com o Hamiltoniano e formam o seu grupo de simetria será de grande utilidade na simplificação de um problema em MQ."

No exemplo estudado achamos alguns fatos que gostaríamos de generalizar

- 1)  $\hat{P}$  é um operador linear e unitário;
- 2)  $\hat{P}$  comuta com o Hamiltoniano. Se  $\psi$  é uma autofunção de  $\hat{H}$  então  $\hat{P}\psi$  é degenerada com  $\psi$
- 3)  $\hat{P}$  e a identidade  $\hat{E}$  formam um grupo:  $\mathbb{S}_2$

Todas as RI desse grupo são unidimensionais

$\mathbb{S}_2$	$\hat{E}$	$\hat{P}$
$\Gamma_p$	1	1
$\Gamma_i$	1	-1

4) As funções de paridade positiva  $\hat{P}\psi_p = \psi_p$  são base da RI unidimensional  $\Gamma_p$ . As funções de paridade negativa  $\hat{P}\psi_i = -\psi_i$  são funções base de RI unidimensional  $\Gamma_i$ .

5) Funções pares e ímpares são ortogonais

$$\langle \psi_p, \psi_i \rangle = 0$$

6) O Hamiltoniano não tem elementos de matriz entre funções pares e ímpares (que transformam segundo RI diferentes de  $S_2$ )

$$\langle \psi_p, \hat{H}\psi_i \rangle = 0$$

7) Toda função no espaço do Hamiltoniano pode ser desenvolvida como combinação linear de funções de paridade definida (ou como combinação linear de funções que transformam segundo os RI do grupo de simetria)

$$\psi(\vec{r}) = \frac{\psi(\vec{r}) + \hat{P}\psi(\vec{r})}{2} + \frac{\psi(\vec{r}) - \hat{P}\psi(\vec{r})}{2}$$

$$\psi_p = \frac{\psi + \hat{P}\psi}{2}, \quad \psi_i = \frac{\psi - \hat{P}\psi}{2}$$

Os projetores nos espaços de representação são neste caso:

$$\hat{P}_p = \frac{1}{2} (1 + \hat{P})$$

$$\hat{P}_i = \frac{1}{2} (1 - \hat{P})$$

## DEGENERESCÊNCIA NORMAL

Seja  $E_i$  um nível de energia  $n_i$  vezes degenerado, com um conjunto  $\{\psi_\nu^{(i)}\}_{\nu=1, \dots, n_i}$  de funções linearmente independentes

que gera o subespaço de degenerescência. Temos

$$\hat{H}\psi_\nu^{(i)} = E_i \psi_\nu^{(i)}, \quad \nu = 1, 2, \dots, n_i$$

Seja agora  $\hat{O}_R$  um operador de simetria do grupo do Hamiltoniano. Dai

$$\hat{H}(\hat{O}_R \psi_\nu^{(i)}) = \hat{O}_R(\hat{H}\psi_\nu^{(i)}) = E_i(\hat{O}_R \psi_\nu^{(i)})$$

é dizer  $\hat{O}_R \psi_\nu^{(i)}$  é também autofunção de  $\hat{H}$  com o mesmo autovalor.

Como o conjunto  $\{\psi_\nu^{(i)}\}$  gera todo esse espaço,  $\hat{O}_R \psi_\nu^{(i)}$  deve ser um vetor naquele espaço para todo  $R \in G$ , para todo  $\nu = 1, \dots, n_i$ , isto é

$$\hat{O}_R \psi_\nu^{(i)} = \sum_\mu \psi_\mu^{(i)} \Gamma_{\mu\nu}^{(i)}(R)$$

Fixemos agora o índice  $\nu$  e formemos o conjunto de autofunções  $\hat{O}_R \psi_\nu^{(i)}$  para todas as  $R \in G$ . Se este conjunto gera o mesmo espaço que o conjunto  $\{\psi_\nu^{(i)}\}$  fala-se que a degenerescência é NORMAL

## DEGENERESCÊNCIA ACCIDENTAL

Se o conjunto  $\hat{O}_R \psi_\nu^{(i)}$ , para  $R$  percorrendo o grupo do Hamiltoniano, gera apenas um subespaço do espaço completo associado com as autofunções de  $E_i$ , então os subespaços separados são chamados ACCIDENTALMENTE degenerados.

RECEITA:

- 1) Encontrar todas as operações de simetria do Hamiltoniano que formam um grupo  $G = \{E, R, S, T, \dots\}$
- 2) Testar se o conjunto de funções  $\hat{O}_R \psi_v^{(i)}$ , para um dado  $v$ , gera todo o espaço de degenerescência
- 3) Se a resposta à pergunta 2) é sim, então a degenerescência é normal
- 4) Se a resposta é não, a degenerescência ainda pode ser normal, pois pode acontecer que não tenhamos encontrado o grupo completo do Hamiltoniano
- 5) É difícil ter certeza sobre se a degenerescência é realmente accidental (?)

— o —

Mais comumente a degenerescência accidental refere-se a um conjunto fixo de operações de simetria do Hamiltoniano, já seja o grupo completo ou não, como sendo a degenerescência que não está ligada à simetria.

Neste sentido a degenerescência normal é consequência da simetria assumida, sendo que a degenerescência accidental não o é. Podemos então remover a degenerescência accidental variando uma constante de acoplamento do Hamiltoniano sem modificar a simetria dele.

Seja  $G = \{e, g_2, g_3, \dots\}$  o grupo do Hamiltoniano e seja  $\{\hat{O}_g\}_{g \in G}$  o correspondente grupo de operadores no espaço de Hilbert das funções.

► Def. Produto Escalar

No espaço de Hilbert das funções definimos um produto escalar com métrica hermiteana

$$\langle \psi, \phi \rangle \equiv \int_{\text{Tudo o Espaço}} d\vec{r} \psi^*(\vec{r}) \phi(\vec{r})$$

Propriedades:

a)  $\langle \psi, \phi \rangle = \langle \phi, \psi \rangle^*$

b) Seja  $\hat{\Omega}$  um operador qualquer. Define-se o adjunto  $\hat{\Omega}^\dagger$  por

$$\langle \psi, \hat{\Omega} \phi \rangle \equiv \langle \hat{\Omega}^\dagger \psi, \phi \rangle$$

c)  $\langle \psi, \alpha \phi_1 + \beta \phi_2 \rangle = \alpha \langle \psi, \phi_1 \rangle + \beta \langle \psi, \phi_2 \rangle$   
 $\langle \alpha \psi_1 + \beta \psi_2, \phi \rangle = \alpha^* \langle \psi_1, \phi \rangle + \beta^* \langle \psi_2, \phi \rangle$

O produto escalar é linear em relação ao segundo argumento e antilinear em relação ao primeiro

Fazemos a continuação em resumo de propriedades

## Tiradas da Teoria de Grupos

i) Um conjunto de autofunções  $\{\psi_i^{(\nu)}\}_{i=1,2,\dots,n_\nu}$  do Hamiltoniano que transforma segundo uma RI  $\Gamma^{(\nu)}$  do grupo, é um conjunto degenerado necessariamente.

ii) Diferentes conjuntos de funções-base de uma mesma RI não são necessariamente degenerados. Mais claramente, sejam  $\{\psi_j^{(\nu)}\}_j$  e  $\{\phi_i^{(\nu)}\}_i$  dois conjuntos base da mesma RI  $\Gamma^{(\nu)}$  de  $G$ . Os requerimentos de simetria exigem que apenas as  $\phi$ 's sejam degeneradas entre si, e a mesma coisa com as  $\psi$ 's. As funções degeneradas são aquelas que transformam entre si sob o efeito das operações do grupo. A degenerescência dos conjuntos  $\{\psi\}$  e  $\{\phi\}$  implicará degenerescência acidental.

iii) Bases de diferentes RI de  $G$  são ortogonais. Em efeito

$$\begin{aligned} \langle \psi_i^{(\mu)}, \phi_j^{(\nu)} \rangle &= \langle \hat{O}_g \psi_i^{(\mu)}, \hat{O}_g \phi_j^{(\nu)} \rangle = \frac{1}{h} \sum_{g \in G} \langle \hat{O}_g \psi_i^{(\mu)}, \hat{O}_g \phi_j^{(\nu)} \rangle \\ &= \frac{1}{h} \sum_{g \in G} \sum_{k,m} \langle \psi_k^{(\mu)}, \phi_m^{(\nu)} \rangle \Gamma_{ki}^{(\mu)*}(g) \Gamma_{mj}^{(\nu)}(g) \\ &= \sum_{k,m} \langle \psi_k^{(\mu)}, \phi_m^{(\nu)} \rangle \frac{1}{h} \sum_{g \in G} \Gamma_{ki}^{(\mu)*}(g) \Gamma_{mj}^{(\nu)}(g) \end{aligned}$$



e usando o GTO para RI obtemos:

$$= \sum_{k,m} \langle \psi_k^{(\mu)} | \phi_m^{(\nu)} \rangle \frac{1}{n_\nu} \delta_{\nu\mu} \delta_{km} \delta_{ij}$$

e finalmente:

$$\langle \psi_i^{(\mu)} | \phi_j^{(\nu)} \rangle = \frac{1}{n_\nu} \delta_{\nu\mu} \delta_{ij} \sum_k \langle \psi_k^{(\mu)} | \phi_k^{(\nu)} \rangle$$

No caso de ter  $\nu \equiv \mu$ , e  $i \equiv j$

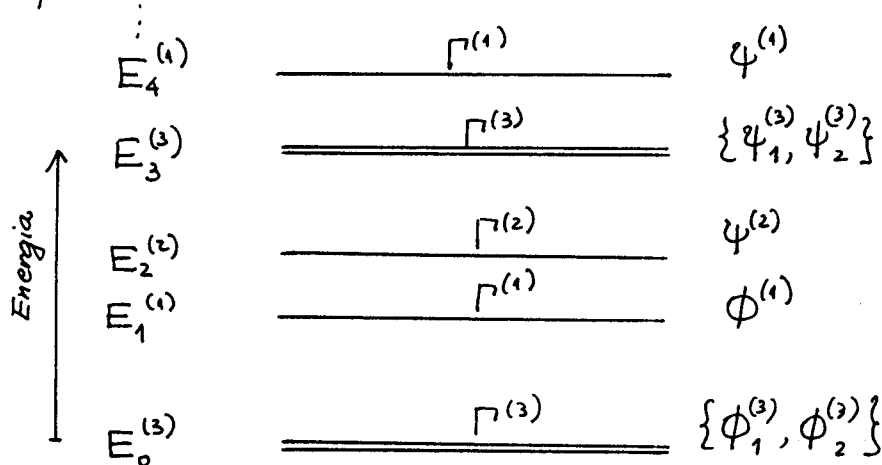
$$\langle \psi_i^{(\nu)} | \phi_i^{(\nu)} \rangle = \frac{1}{n_\nu} \sum_k \langle \psi_k^{(\nu)} | \phi_k^{(\nu)} \rangle$$

o produto escalar independe de do índice  $i$ .

iv) Quando a degenerescência é normal, o conhecimento do grupo de simetria da muita informação sobre o tipo de níveis de energia que pode ser esperado. Tomemos como exemplo o caso do grupo  $G$  ser o grupo de triângulo equilátero  $C_{3v}$

$C_{3v}$	$E$	$C_3(2)$	$\sigma_v(3)$	funções base
$\Gamma^{(1)}$	1	1	1	$\psi^{(1)}$
$\Gamma^{(2)}$	1	1	-1	$\psi^{(2)}$
$\Gamma^{(3)}$	2	-1	0	$\{\psi_1^{(3)}, \psi_2^{(3)}\}$ , $\{\phi_1^{(3)}, \phi_2^{(3)}\}$

Neste caso só três tipos de níveis pode ser esperado: dois tipos de singletos e um tipo de dupletos. Os singletos se diferenciam pela simetria de reflexão. Um esquema possível de níveis é dado abaixo



Daquí vemos que os níveis de energia do sistema podem ser classificados com dois números quânticos

$$E_n^{(\nu)},$$

onde o subíndice  $n$  (chamado às vezes número quântico principal) dá a ordem dos níveis na escala das energias, e o superíndice  $\nu$  dá as propriedades de simetria (RI do grupo e degenerescência). Autofunções de diferentes autovalores sempre são ortogonais

Teorema. O operador Hamiltoniano não tem elementos de matriz entre funções que pertencem a RI diferentes.

Dem. Sejam  $\psi_i^{(\mu)}$  e  $\phi_j^{(\nu)}$  duas funções que transformam segundo as RI  $\Gamma^{(\mu)}$  e  $\Gamma^{(\nu)}$  de  $G$ , com  $\nu \neq \mu$ . Temos

$$\langle \psi_i^{(\mu)}, \hat{H} \phi_j^{(\nu)} \rangle = \frac{1}{h} \sum_{g \in G} \langle \hat{O}_g \psi_i^{(\mu)}, \hat{H} \hat{O}_g \phi_j^{(\nu)} \rangle$$

$$= \frac{1}{h} \sum_{g \in G} \sum_{k,m} \langle \psi_k^{(\mu)}, \hat{H} \phi_m^{(\nu)} \rangle \Gamma_{ki}^{(\mu)*}(g) \Gamma_{mj}^{(\nu)}(g)$$

$$= \sum_{k,m} \langle \psi_k^{(\mu)}, \hat{H} \phi_m^{(\nu)} \rangle \underbrace{\frac{1}{h} \sum_{g \in G} \Gamma_{ki}^{(\mu)*}(g) \Gamma_{mj}^{(\nu)}(g)}_{\frac{1}{n_\nu} \delta_{\nu\mu} \delta_{km} \delta_{ij}}$$

$$= \frac{1}{n_\nu} \delta_{\nu\mu} \delta_{ij} \sum_k \langle \psi_k^{(\mu)}, \hat{H} \phi_k^{(\nu)} \rangle$$

ou  $\langle \psi_i^{(\mu)}, \hat{H} \phi_j^{(\nu)} \rangle \equiv 0$  para  $\nu \neq \mu$  ..

#

v) Seja  $\phi(\vec{r})$  uma função arbitrária. Usando os projetores podemos decompô-la em soma de projeções que transformam

segundo as diversas RI do grupo:

$$\phi(\vec{r}) = \sum_{\nu \in RI} \alpha_{\nu} \phi^{(\nu)}(\vec{r})$$

Seja  $\psi^{(1)}$  uma função que transforma segundo a RI trivial  $\Gamma^{(1)}$ . Temos

$$\langle \psi^{(1)}, \phi(\vec{r}) \rangle = \sum_{\nu} \alpha_{\nu} \langle \psi^{(1)}, \phi^{(\nu)} \rangle = \alpha_1 \langle \psi^{(1)}, \phi^{(1)} \rangle$$

$\psi^{(1)}$  é um invariante e pode ser escolhido como sendo a constante  $1 \equiv \psi^{(1)}$

$$\langle 1, \phi(\vec{r}) \rangle = \int d\vec{r} \phi(\vec{r}) = \alpha_1 \int d\vec{r} \phi^{(1)}(\vec{r})$$

A integral  $\int d\vec{r} \phi(\vec{r})$  de uma função arbitrária  $\phi(\vec{r})$  só é diferente de zero quando  $\phi(\vec{r})$  contém a representação trivial. Se fala que  $\int d\vec{r} \phi(\vec{r})$  fornece a parte invariante de  $\phi(\vec{r})$ .

vi) Sejam duas bases  $\{\psi_i^{(\nu)}\}_i$  e  $\{\phi_j^{(\mu)}\}_j$  que transformam como as RI  $\Gamma^{(\nu)}$  e  $\Gamma^{(\mu)}$  respectivamente.

Formemos agora os produtos

$$\chi_{ij}^{(\nu \times \mu)}(\vec{r}) = \psi_i^{(\nu)}(\vec{r}) \phi_j^{(\mu)}(\vec{r})$$

Vejam os:

$$\begin{aligned}\hat{O}_g X_{ij}^{(\nu\mu)}(\underline{n}) &= X_{ij}^{(\nu\mu)}(g^{-1}\underline{n}) = \Psi_i^{(\nu)}(g^{-1}\underline{n}) \cdot \Phi_j^{(\mu)}(g^{-1}\underline{n}) \\ &= [\hat{O}_g \Psi_i^{(\nu)}(\underline{n})] \cdot [\hat{O}_g \Phi_j^{(\mu)}(\underline{n})] \\ &= \sum_k \Psi_k^{(\nu)}(\underline{n}) \Gamma_{ki}^{(\nu)}(g) \cdot \sum_m \Phi_m^{(\mu)}(\underline{n}) \Gamma_{mj}^{(\mu)}(g)\end{aligned}$$

$$= \sum_{km} \Psi_k^{(\nu)}(\underline{n}) \Phi_m^{(\mu)}(\underline{n}) \Gamma_{ki}^{(\nu)}(g) \Gamma_{mj}^{(\mu)}(g) = \sum_{km} \Psi_k^{(\nu)}(\underline{n}) \Phi_m^{(\mu)}(\underline{n}) \Gamma_{km,ij}^{(\nu\mu)}(g)$$

Em total

$$\hat{O}_g X_{ij}^{(\nu\mu)}(\underline{n}) = \sum_{km} X_{km}^{(\nu\mu)}(\underline{n}) \Gamma_{km,ij}^{(\nu\mu)}(g)$$

isto é as funções produtos  $X_{ij}^{(\nu\mu)}(\underline{n}) \equiv \Psi_i^{(\nu)}(\underline{n}) \Phi_j^{(\mu)}(\underline{n})$  transformam-se segundo a rep. produto Kronecker  $\Gamma^{(\nu)} \times \Gamma^{(\mu)} \equiv \Gamma^{(\nu\mu)}$

### Exemplo importante. GRUPO DE TRASLAÇÕES EM 1-dim



Se não tivermos interesse em propriedades de superfícies, podemos considerar as condições de contorno de Born-von Karman (condições cíclicas de contorno) onde a cadeia é fechada de jeito que

$$1+N=1$$

Mais precisamente, em termos de operadores de translação, teremos:

$$\hat{T}_a x \equiv x+a$$

Definida a ação nas coordenadas temos as propriedades

$$(\hat{T}_a)^2 x = \hat{T}_a(x+a) = x+2a = (\hat{T}_{2a}) x$$

As condições cíclicas de contorno fazem com que o grupo gerado seja cíclico e portanto abeliano

$$(\hat{T}_a)^N = E$$

e todos os elementos do grupo são

$$\mathcal{C}_a \equiv \{E, \hat{T}_a, \hat{T}_a^2, \dots, (\hat{T}_a)^{N-1}\}, \text{ ordem de } \mathcal{C}_a \equiv N.$$

As operações do grupo ligam um ponto de coordenada  $x$  com outro ponto qualquer  $x'$ , mas equivalente ao primeiro. Isto é

$$-Na \leq x' - x = \Delta x = m \cdot a \leq Na, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm N.$$

Como o grupo  $\mathcal{C}_a$  é abeliano todas as suas representações irredutíveis são unidimensionais e os caracteres estão ligados as raízes  $N$ -ésimas da unidade:

$$\alpha^\nu \equiv e^{i \frac{2\pi \nu}{N}}, \quad \nu = 0, 1, 2, \dots, (N-1).$$

Chamamos de  $\Gamma^{(\nu)}$  as RI, com  $\nu = 0, 1, 2, \dots, (N-1)$

	E	$\hat{T}_a$	$\hat{T}_a^2$	...	...	$(\hat{T}_a)^{N-1}$
$\Gamma^{(0)}$	1	1	1	...	...	1
$\Gamma^{(1)}$	1	$\alpha$	$\alpha^2$	...	...	$\alpha^{N-1}$
$\Gamma^{(2)}$	1	$\alpha^2$	$\alpha^4$	...	...	$\alpha^{2(N-1)}$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
$\Gamma^{(N-1)}$	1	$\alpha^{N-1}$	$\alpha^{2(N-1)}$	...	...	$\alpha^{(N-1)^2}$

Temos para uma RI dada

$$\chi^{(\nu)}(\hat{T}_a^n) = \Gamma^{(\nu)}(\hat{T}_a^n) = \left[ e^{i \frac{2\pi \nu}{N}} \right]^n = \alpha^{\nu n}, \quad n = 0, 1, \dots, N-1,$$

escrevemos assim

$$\Gamma^{(v)}(\hat{T}_{na}) = \exp\left\{\frac{2\pi i v \cdot na}{Na}\right\} = \exp\{i k_v(na)\}$$

onde  $0 \leq k_v = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{v}{N}\right) \leq \frac{2\pi}{a}$

$k_v$  é chamado de NÚMERO de ONDA e é usado para designar as RI do grupo discreto de translações. Escreveremos simplesmente  $k$ .

Como operamos sobre uma função da coordenada?

$$\hat{O}_{Tna} f(x) = f(\hat{T}_{na}^{-1} x) = f(x-na).$$

Seja agora  $\Psi^{(k)}(x)$  uma função que transforma como  $\Gamma^{(k)}$ . Dai

$$\begin{aligned} \hat{O}_{Tna} \Psi^{(k)}(x) &= \Psi^{(k)}(x-na) = \Gamma^{(k)}(\hat{T}_{na}) \Psi^{(k)}(x) \\ &= e^{ik(na)} \Psi^{(k)}(x) \end{aligned}$$

obtemos a relação importante

$$\Psi^{(k)}(x-na) = e^{ikna} \Psi^{(k)}(x)$$

Se escrevermos  $\Psi^{(k)}(x) \equiv e^{-ikx} U_k(x)$  temos.

$$e^{-ik(x-na)} U_k(x-na) = e^{ikna} e^{-ikx} U_k(x),$$

dai

$$U_k(x-na) = U_k(x) \quad \text{é periódica, com período}$$

$a$ . Este resultado é conhecido com o nome de TEOREMA de BLOCH,

isto é que as funções bases das RI do grupo discreto de translações

podem ser escritas como

$$\Psi^{(k)}(x) \equiv e^{-ikx} U_k(x), \quad \text{com } U_k(x-na) = U_k(x).$$

Os resultados que acabamos de mostrar, são rigorosamente exatos. Porém, soluções exatas da equação de Schrödinger são raras. Na maioria dos casos, para resolver problemas na prática, usamos métodos aproximados. Desses, a teoria de perturbações, independente ou dependente do tempo, é um caso importante. A base dela é, que o Hamiltoniano do sistema pode ser separado como

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V},$$

sendo que conhecemos as soluções exatas de  $\hat{H}_0$ . Também conhecemos o grupo de simetria  $G_1$  de  $\hat{H}_0$  (Hamiltoniano não perturbado). Este grupo é igual o contém o grupo de simetria de  $\hat{H}$ , que chamamos  $G'$ :

$$G' \subseteq G_1.$$

Fisicamente, esperamos que a ação da perturbação  $V$  irá a remover algumas degenerescências de  $\hat{H}_0$ . No caso de termos uma perturbação dependente do tempo,

$$\hat{V} = \hat{V}(t),$$

ela irá induzir transições entre os níveis de  $\hat{H}_0$ . Neste último caso, a teoria de grupos permite formular regras de seleção rigorosamente exatas a partir das propriedades de simetria de  $\hat{V}$



## Degenerescência accidental e teoria de perturbações

Seja  $G$  o grupo de simetria de  $\hat{H}_0$ . Assumamos também que temos degenerescência accidental. Neste caso temos várias RI, correspondentes ao mesmo nível de energia:

$$E : \{ \psi_{\mu}^{(i)} \}, \quad i = 1, 2, \dots, n_i, \quad \mu = 1, 2, \dots, n_i,$$

com a possibilidade de ter alguma RI aparecendo mais de uma vez.

Vamos a introduzir agora uma perturbação  $\hat{V}$  que tem o mesmo grupo de simetria que  $\hat{H}_0$ .

► At. A perturbação  $\hat{V}$  só pode remover a degenerescência accidental

a) Assumamos que as RI do espaço degenerado aparecem apenas uma vez. Temos o resultado geral:

$$\langle \psi_{\mu}^{(i)}, \hat{V} \phi_{\nu}^{(j)} \rangle = \delta_{ij} \delta_{\mu\nu} V(i)$$

$$\langle \psi_{\mu}^{(i)}, \hat{V} \phi_{\nu}^{(j)} \rangle = \frac{1}{h} \sum_{g \in G} \langle \hat{O}_g \psi_{\mu}^{(i)}, \hat{O}_g \hat{V} \phi_{\nu}^{(j)} \rangle$$

$$= \frac{1}{h} \sum_{g \in G} \langle \hat{O}_g \psi_{\mu}^{(i)}, \hat{V} \hat{O}_g \phi_{\nu}^{(j)} \rangle = \frac{1}{h} \sum_{\lambda, \sigma} \frac{\Gamma_{\lambda\nu}^{(j)}(g) \Gamma_{\sigma\mu}^{(i)*}(g)}{g} \langle \psi_{\sigma}^{(i)}, \hat{V} \phi_{\lambda}^{(j)} \rangle$$

por GTO

$$= \frac{1}{n_i} \delta_{ij} \sum_{\lambda, \sigma} \delta_{\lambda\sigma} \delta_{\nu\mu} \langle \psi_{\sigma}^{(i)}, \hat{V} \phi_{\lambda}^{(j)} \rangle$$

$$= \frac{1}{n_i} \delta_{ij} \delta_{\nu\mu} \sum_{\lambda} \langle \psi_{\lambda}^{(i)}, \hat{V} \phi_{\lambda}^{(j)} \rangle =$$

$$= \delta_{ij} \delta_{\nu\mu} \frac{1}{n_i} \sum_{\lambda} \langle \psi_{\lambda}^{(i)}, \hat{V} \phi_{\lambda}^{(i)} \rangle = \delta_{ij} \delta_{\nu\mu} V(i)$$

não depende da função particular para uma mesma RI.

Se as RI estão apenas contidas uma vez, os únicos elementos de matriz não nulos são diagonais:

$$\langle \psi_{\mu}^{(i)}, \hat{V} \psi_{\mu}^{(i)} \rangle \equiv V_i$$

Em teoria de perturbações degenerada a primeira ordem obtemos a equação secular:

$$0 = \begin{vmatrix} V_1 - \lambda & & & \\ & \underbrace{V_1 - \lambda \dots V_1 - \lambda}_{n_1} & & \\ & & \ddots & \\ & & & 0 \\ & & & & \ddots & \\ & & & & & \underbrace{V_2 - \lambda \dots V_2 - \lambda}_{n_2} & \\ & & & & & & \ddots & \\ & & & & & & & 0 \end{vmatrix}, \quad \lambda = E^{(1)}$$

assim a degenerescência é levantada, pois em geral  $V_i \neq V_j$

b) Uma mesma RI aparece mais de uma vez. Neste caso temos termos não diagonais do tipo:

$$\langle \psi_{\mu}^{(i)}, \hat{V} \phi_{\mu}^{(i)} \rangle = V_i(\psi, \phi)$$

Também não depende do vetor particular da RI.

Como antes, precisamos resolver a eq. secular

$$\det [V_{\mu\nu} - E^{(1)} \delta_{\mu\nu}] = 0, \text{ em 1.ª ordem.}$$

Esta equação pode ser separada em blocos. As RI's que aparecem uma vez apenas fornecem submatrizes diagonais.

Precisamos apenas diagonalizar submatrizes não diagonais para as RI's que aparecem mais de uma vez.

Ex: Rep. bidimensional que aparece duas vezes, com funções  $(\psi_1, \psi_2)$  e  $(\phi_1, \phi_2)$  que transf. de outra maneira:

$\psi$	$\psi_1$	$\psi_2$	$\phi_1$	$\phi_2$
$\psi_1$	$V_0$	0	$V_1^*$	0
$\psi_2$	0	$V_0$	0	$V_1^*$
$\phi_1$	$V_1$	0	$V_1$	0
$\phi_2$	0	$V_1$	0	$V_1$

$$0 = \begin{vmatrix} V_0 - \epsilon & 0 & V_1^* & 0 \\ 0 & V_0 - \epsilon & 0 & V_1^* \\ V_1 & 0 & V_1 - \epsilon & 0 \\ 0 & V_1 & 0 & V_1 - \epsilon \end{vmatrix}$$

$$= (V_0 - \epsilon) \begin{vmatrix} V_0 - \epsilon & 0 & V_1^* \\ 0 & V_1 - \epsilon & 0 \\ V_1 & 0 & V_1 - \epsilon \end{vmatrix} + V_1 \begin{vmatrix} 0 & V_1^* & 0 \\ V_0 - \epsilon & 0 & V_1^* \\ V_1 & 0 & V_1 - \epsilon \end{vmatrix}$$

$$\begin{aligned}
0 &= (V_0 - \varepsilon) \left[ (V_0 - \varepsilon)(V_1 - \varepsilon)^2 - |V'|^2 (V_1 - \varepsilon) \right] + \\
&\quad + |V'|^4 - |V'|^2 (V_0 - \varepsilon)(V_1 - \varepsilon) \\
&= (V_0 - \varepsilon)(V_1 - \varepsilon) \left[ (V_0 - \varepsilon)(V_1 - \varepsilon) - |V'|^2 \right] \\
&\quad + |V'|^4 - |V'|^2 (V_0 - \varepsilon)(V_1 - \varepsilon) \\
&= (V_0 - \varepsilon)(V_1 - \varepsilon) \left[ (V_0 - \varepsilon)(V_1 - \varepsilon) - 2|V'|^2 \right] + |V'|^4
\end{aligned}$$

Def :  $x \equiv (V_0 - \varepsilon)(V_1 - \varepsilon)$

$$x^2 - 2|V'|^2 x + |V'|^4 = 0 = (x - |V'|^2)^2$$

Resolver :

$$(V_0 - \varepsilon)(V_1 - \varepsilon) = |V'|^2$$

$$\varepsilon^2 - (V_0 + V_1)\varepsilon + V_0 V_1 - |V'|^2 = 0$$

$$\varepsilon_{\pm} = \frac{V_0 + V_1}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{(V_0 + V_1)^2 - 4V_0 V_1 + 4|V'|^2}$$

$$= \frac{V_0 + V_1}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{(V_0 - V_1)^2 + 4|V'|^2}$$

Cada raiz com degenerescência 2  $\Rightarrow$  remove a deg. acidental.

128

Seja agora o caso em que  $\hat{V}$  tem menos simetria que  $\hat{H}_0$

$\Rightarrow$  o Hamiltoniano total  $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$  tem grupo de simetria  $G'$ , que é um subgrupo de  $G$ ,  $G' \subset G$ , onde  $G$  é o grupo de simetria do Hamiltoniano não perturbado  $\hat{H}_0$ .

Seja dada uma representação  $\Gamma(G)$  de  $G$ . Obtemos de imediato uma representação do grupo  $G'$ , selecionando de  $\Gamma(G)$  somente as matrizes de elementos de  $G'$ . Se  $\Gamma(G)$  é uma RI de  $G$ , a representação assim gerada para  $G'$  poderá não ser irredutível (consequência da menor simetria de  $G'$ ).

A perturbação  $\hat{V}$  separará o nível, levantando a degenerescência.

Veremos vários exemplos deste caso.

Considerar o caso de Hamiltoniano  $H_0$  de simetria  $D_n$ . A perturbação faz descer a simetria para  $C_{4v}$ , por exemplo, aplicando pressão uniaxial sobre a amostra, preservando a simetria de apenas um eixo  $C_4$ .

$D_n$	$\longrightarrow$	$C_{4v}$
6 $C_4$	$\longrightarrow$	2 $C_4$
3 $C_2$	$\longrightarrow$	$C_2$
3 $\sigma_h$	$\longrightarrow$	2 $\sigma_v$
6 $\sigma_d$	$\longrightarrow$	2 $\sigma_d$

Todas as outras simetrias são perdidas. Como a simetria é reduzida, esperamos que parte da degenerescência original de  $D_n$  será levantada.

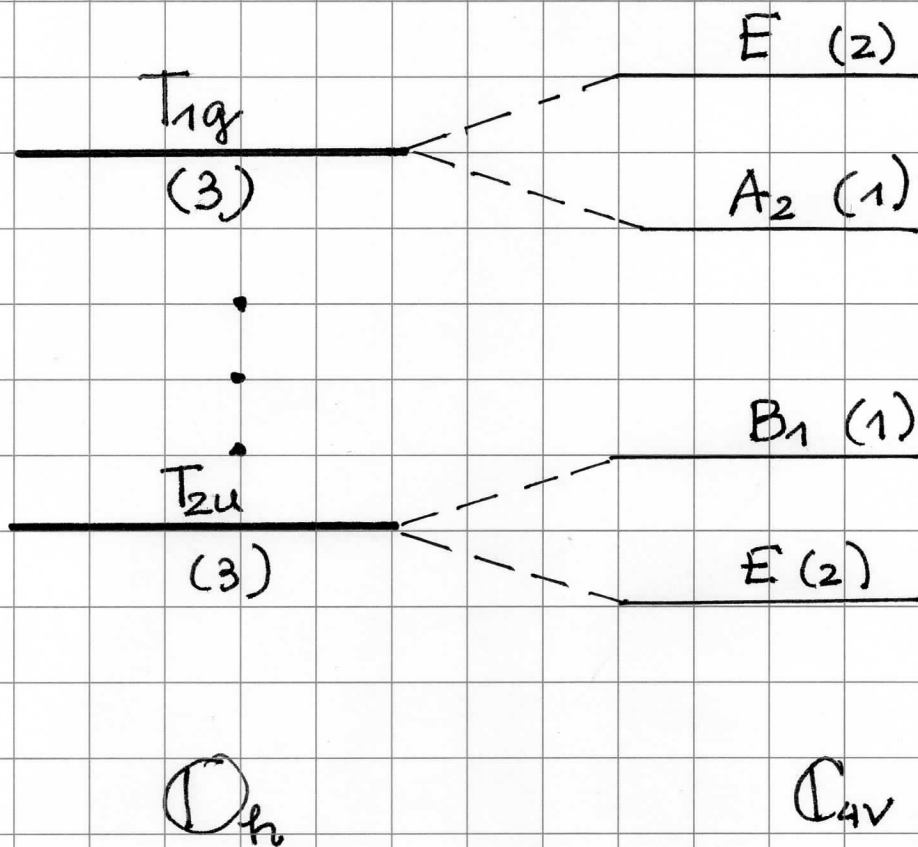
Focar a atenção nos tripletos  $T_{1g}$ ,  $T_{2g}$ ,  $T_{1u}$ ,

$T_{2u}$

$O_h$ ( $m\bar{3}m$ )	$E$	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2$ ( $=C_4^2$ )	$i$	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
$A_{2g}$	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1
$E_g$	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0
$T_{1g}$	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1
$T_{2g}$	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1
$A_{1u}$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1
$A_{2u}$	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1
$E_u$	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0
$T_{1u}$	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1
$T_{2u}$	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1

$C_{4v}$ ( $4mm$ )	$E$	$2C_4$	$C_2$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	
$A_1$	1	1	1	1	1	
$A_2$	1	1	1	-1	-1	
$B_1$	1	-1	1	1	-1	
$B_2$	1	-1	1	-1	1	
$E$	2	0	-2	0	0	
$T_{1g}$	3	1	-1	-1	-1	$E + A_2$
$T_{2g}$	3	-1	-1	-1	1	$E + B_2$
$T_{1u}$	3	1	-1	1	1	$E + A_1$
$T_{2u}$	3	-1	-1	1	-1	$E + B_1$

Num esquema de níveis temos o processo:





Seja  $\Gamma^{(\nu)}$  uma RI do grupo  $G$ . Seja  $\{\Psi_j^{(\nu)}\}_{j=1,2,\dots,n_\nu}$  um sistema de funções base que gera o espaço  $\mathcal{L}^{(\nu)}$  da representação.

Em geral, a ação de um operador  $\hat{T} \in G$  "tirará" uma função do seu espaço invariante  $\mathcal{L}^{(\nu)}$

$$\hat{T} \Psi_j^{(\nu)}(\underline{r}) = \sum_{\mu, i} \Psi_i^{(\mu)}(\underline{r}) \alpha_{ij}^{(\mu)}(\Gamma) \quad (1)$$

Aparece agora a pergunta natural: Quais as RI  $\Gamma^{(\mu)}$  que aparecem na combinação linear (1) acima?

Notemos primeiro o seguinte. Sejam  $\phi(\underline{r})$  e  $\psi(\underline{r})$  duas funções ligadas por  $\hat{T}$ , isto é.

$$\phi(\underline{r}) \equiv \hat{T} \psi(\underline{r})$$

Como é que estão ligadas as correspondentes funções transformadas pelos operadores do grupo?

Seja  $\mathcal{G} = \{\hat{O}_g \text{ com } g \in G\}$  o correspondente grupo isomorfo de operadores. Seja também

$$\phi'(\underline{r}) \equiv \hat{O}_g \phi(\underline{r}) \quad \text{e} \quad \psi'(\underline{r}) \equiv \hat{O}_g \psi(\underline{r})$$

$$\begin{aligned} \phi'(\underline{r}) &= \hat{O}_g \phi(\underline{r}) = \hat{O}_g \hat{T} \psi(\underline{r}) = \hat{O}_g \hat{T} \hat{O}_g^{-1} \cdot \hat{O}_g \psi(\underline{r}) \\ &= (\hat{O}_g \cdot \hat{T} \cdot \hat{O}_g^{-1}) \psi'(\underline{r}) \end{aligned}$$

Definimos  $\hat{T}' \equiv \hat{O}_g \cdot \hat{T} \cdot \hat{O}_g^{-1}$

$$\phi(\underline{r}) = \hat{T} \psi(\underline{r}) \longleftrightarrow \phi'(\underline{r}) = \hat{T}' \psi'(\underline{r})$$

onde

$$\hat{T}' = \hat{O}_g \hat{T} \hat{O}_g^{-1}.$$

Se  $\hat{T}$  representa uma propriedade física que é invariante sobre a ação de  $g$ , então

$$\hat{T}' = \hat{O}_g \hat{T} \hat{O}_g^{-1} = \hat{T} \quad \text{ou} \quad [\hat{T}, \hat{O}_g] = 0.$$

Isso acontece com o Hamiltoniano para todos os  $\hat{O}_g \in G$ , isto é, nenhum operador novo é gerado por transformações de semelhança

$$\hat{\Omega} \longrightarrow \hat{O}_g \hat{\Omega} \hat{O}_g^{-1} = \hat{\Omega}' \equiv \hat{\Omega}(\hat{\Omega})$$

No caso geral, começando por um operador  $\hat{T} \notin G$ , geramos toda uma família de operadores, que chamaremos  $\{\hat{T}_\alpha\}$

$$\alpha = 1, 2, \dots, n$$

Estes operadores transformam em combinações lineares sobre a ação das diferentes operações do grupo

$$\hat{\Omega}_g(\hat{T}_\alpha) = \hat{O}_g \hat{T}_\alpha \hat{O}_g^{-1} = \sum_{(\beta)} \hat{T}_\beta \Gamma_{\beta\alpha}^{(\tau)}(g)$$

Se o grupo  $G$  é finito a família gerada  $\{\hat{T}_\alpha\}$  é necessariamente finita.

As matrizes  $\Gamma_{\alpha\beta}^{(\tau)}(g)$  formam uma representação do grupo. Chamamos esta representação de  $\Gamma^{(\tau)}$ , lembrando que é a representação associada com o operador  $\hat{T}$ . No caso de ser  $\hat{H} = \hat{T}$ , a representação  $\Gamma^{(\tau)}$  é a representação trivial.

No caso geral  $\Gamma^{(\tau)}$  será redutível. Escrevemos então

$$\Gamma^{(\tau)} = \sum_{(\nu)} a_{\nu} \Gamma^{(\nu)}$$

Teorema 1. As RI que aparecem na combinação linear

$$\hat{T} \Psi_j^{(\nu)} = \sum_{\mu, i} \Psi_i^{(\mu)} \alpha_{ij}^{(\mu)} \quad (1)$$

são exatamente as RI que aparecem na decomposição do produto

$$\text{Krönercker } \Gamma^{(\tau)} \times \Gamma^{(\nu)} = \sum_{\mu} a_{\mu} \Gamma^{(\mu)}$$

Dem. Sendo que em geral a representação  $\Gamma^{(\tau)}$  será redutível escrevemos

$$\Gamma^{(\tau)} = \sum_{(\nu)} a_{\nu} \Gamma^{(\nu)},$$

o que significa que todo operador  $\hat{T}_{\alpha}$  pode ser decomposto em operadores  $\hat{T}_{\alpha}^{(\nu)}$  que operam em espaços de representações irredutíveis (espaços invariantes)

$$\hat{T}_{\alpha} = \sum_{(\nu)} \hat{T}_{\alpha}^{(\nu)}, \quad \alpha = 1, 2, \dots, n$$

isto é'

$$\hat{O}_g \cdot \hat{T}_{\alpha}^{(\nu)} \cdot \hat{O}_g^{-1} = \hat{D}_g(\hat{T}_{\alpha}^{(\nu)}) = \sum_{(\beta)} T_{\beta}^{(\nu)} \Gamma(g)_{\beta\alpha}$$

Estes operadores  $\hat{T}_{\beta}^{(\nu)}$ ,  $\beta = 1, 2, \dots, n$ ,  $\nu = 1, 2, \dots$

formam uma "base" no sentido que o operador  $\hat{T}$  pode ser escrito como combinação linear deles

$$\hat{T} = \sum_{\nu} \sum_{\beta} \lambda_{\beta}^{(\nu)} \hat{T}_{\beta}^{(\nu)}$$

No produto Krönercker teremos então

$$\begin{aligned}\Gamma^{(\tau)} \times \Gamma^{(\sigma)} &= \sum_{(\nu)} a_{\nu} (\Gamma^{(\nu)} \times \Gamma^{(\sigma)}) \\ &= \sum_{(\nu)} a_{\nu} \Gamma^{(\nu \times \sigma)}\end{aligned}$$

Vejam agora como transformam as funções  $\hat{T}_{\beta}^{(\nu)} \Psi_j^{(\sigma)}(\underline{r})$  sobre à ação dos elementos do grupo  $\hat{O}_g \in G$

$$\begin{aligned}\hat{O}_g [\hat{T}_{\beta}^{(\nu)} \Psi_j^{(\sigma)}(\underline{r})] &= (\hat{O}_g \hat{T}_{\beta}^{(\nu)} \hat{O}_g^{-1}) (\hat{O}_g \Psi_j^{(\sigma)}(\underline{r})) \\ &= \sum_{(\alpha)} \hat{T}_{\alpha}^{(\nu)} \Gamma(g)_{\alpha\beta} \sum_i \Psi_i^{(\sigma)} \Gamma(g)_{ij} \\ &= \sum_{\alpha, i} [\hat{T}_{\alpha}^{(\nu)} \Psi_i^{(\sigma)}(\underline{r})] [\Gamma(g)_{\alpha\beta} \Gamma(g)_{ij}] \\ &= \sum_{\alpha, i} \left( \hat{T}_{\alpha}^{(\nu)} \Psi_i^{(\sigma)}(\underline{r}) \right) \Gamma(g)_{\alpha i, \beta j}\end{aligned}$$

Isto é as funções  $\left\{ \hat{T}_{\alpha}^{(\nu)} \Psi_i^{(\sigma)}(\underline{r}) \right\}_{\substack{\alpha=1,2,\dots,n \\ i=1,\dots,n_{\sigma}}}$  transformam como a representação produto Kronecker  $\Gamma^{(\nu \times \sigma)}$ , ou melhor dito formam uma base de representação de  $\Gamma^{(\nu \times \sigma)}$ . Como  $\Gamma^{(\tau)} = \sum_{(\nu)} a_{\nu} \Gamma^{(\nu)}$ , as funções  $\hat{T}_{\alpha}^{(\nu)} \Psi_i^{(\sigma)}(\underline{r})$  transformarão como a soma direta das representações produtos  $\bigoplus_{(\nu)} \Gamma^{(\nu \times \sigma)} \cdot a_{\nu}$ , onde os  $\Gamma^{(\nu)}$  são exatamente as RI que aparecem na decomposição  $\Gamma^{(\tau)} = \sum_{(\nu)} a_{\nu} \Gamma^{(\nu)}$

TEOREMA 2. Sejam  $\Gamma^{(\nu)}$  e  $\Gamma^{(\mu)}$  duas RI m3o equivalentes ou iguais.

Sejam  $\{\psi_i^{(\nu)}\}_i$  e  $\{\phi_j^{(\mu)}\}_j$  as respectivas bases de representa33o.

Para o produto escalar

$$\langle \psi_i^{(\nu)}, \phi_j^{(\mu)} \rangle = \int_{\mathcal{X}} dr \psi_i^{(\nu)*}(r) \phi_j^{(\mu)}(r)$$

temos as seguintes possibilidades

$$\langle \psi_i^{(\nu)}, \phi_j^{(\mu)} \rangle = \begin{cases} 0 & \text{para } \nu \neq \mu; \\ 0 & \text{para } \nu = \mu, \text{ mas } i \neq j; \\ \neq 0 & \text{para } \nu = \mu, i = j, \text{ mas independe dos} \\ & \text{3ndices } i, j \end{cases}$$

Dem. Vamos supor representa33es e operadores unit3rios. Operadores unit3rios preservam o produto escalar, logo

$$\langle \psi_i^{(\nu)}, \phi_j^{(\mu)} \rangle = \langle \hat{O}_g \psi_i^{(\nu)}, \hat{O}_g \phi_j^{(\mu)} \rangle, \text{ para todo } \hat{O}_g \in G$$

$$= \frac{1}{h} \sum_{g \in G} \langle \hat{O}_g \psi_i^{(\nu)}, \hat{O}_g \phi_j^{(\mu)} \rangle$$

$$= \frac{1}{h} \sum_{g \in G} \sum_{k, m} \Gamma^{(\nu)*}(g)_{ki} \Gamma^{(\mu)}(g)_{mj} \langle \psi_k^{(\nu)}, \phi_m^{(\mu)} \rangle$$

$$= \sum_{k, m} \langle \psi_k^{(\nu)}, \phi_m^{(\mu)} \rangle \cdot \frac{1}{h} \sum_{g \in G} \Gamma^{(\nu)*}(g)_{ki} \Gamma^{(\mu)}(g)_{mj}$$

e usando o GTO obtemos o resultado:

$$= \sum_{k, m} \langle \psi_k^{(\nu)}, \phi_m^{(\mu)} \rangle \cdot \frac{1}{n_\nu} \delta_{\nu\mu} \delta_{km} \delta_{ij}$$

$$= \frac{1}{n_\nu} \delta_{\nu\mu} \delta_{ij} \left( \sum_k \langle \psi_k^{(\nu)}, \phi_k^{(\nu)} \rangle \right)$$

q. e. d

## TEOREMA 3

Considerando as mesmas hipóteses dos Teoremas 1 e 2 podemos formular REGRAS DE SELEÇÃO para os elementos de matriz de um operador  $\hat{T} \in \mathcal{G} = \{ \hat{O}_g \mid g \in G \}$ .

Sejam então  $\{ \Psi_i^{(\nu)} \}$  e  $\{ \Phi_j^{(\mu)} \}$  as bases dos espaços invariantes das RI  $\Gamma^{(\nu)}$  e  $\Gamma^{(\mu)}$  de  $G$ . Temos então a regra de seleção

$\langle \Psi_i^{(\nu)}, \hat{T} \Phi_j^{(\mu)} \rangle = 0$  se na decomposição de  $\Gamma^{(\nu)} \times \Gamma^{(\mu)}$  não aparece a RI  $\Gamma^{(\nu)}$ .

Equivalentemente:

$\langle \Psi_i^{(\nu)}, \hat{T} \Phi_j^{(\mu)} \rangle = 0$  se na decomposição de  $\bar{\Gamma}^{(\nu)} \times \Gamma^{(\tau)} \times \Gamma^{(\mu)}$  não aparece a RI trivial  $\Gamma^{(1)}$  de  $G$ .

Dem. Escrevemos

$$\hat{T} = \sum_{\nu, \alpha} \hat{T}_\alpha^{(\nu)} \quad (1)$$

no contexto dos teoremas 1 e 2, onde as RI que aparecem são exatamente as RI da decomposição  $\Gamma^{(\tau)} = \sum_{(\nu)} a_\nu \Gamma^{(\nu)}$ . Dai o resultado

$$\hat{T} \Phi_j^{(\mu)}(\xi) = \sum_{\nu, \alpha} \hat{T}_\alpha^{(\nu)} \Phi_j^{(\mu)}(\xi) \quad (2)$$

Sabemos que  $\chi_{\alpha j}^{(\nu \times \mu)} \equiv \hat{T}_\alpha^{(\nu)} \Phi_j^{(\mu)}(\xi)$  transformam como base da representação produto  $\Gamma^{(\nu \times \mu)}$ . Dai que  $\hat{T} \Phi_j^{(\mu)}$  transforme como a soma direta de todos os produtos  $\Gamma^{(\nu \times \mu)}$  que aparecem em  $\Gamma^{(\tau)} \times \Gamma^{(\mu)}$ .

Isto é  $\hat{T} \Phi_j^{(\mu)}$  pode ser escrito como combinação linear das funções base de todas as RI  $\Gamma^{(1)}$  que aparecem na decomposição

$$\text{de } \Gamma^{(\tau)} \times \Gamma^{(\mu)} = \sum_{(\nu)} a_{\nu} \Gamma^{(\nu, \mu)} = \sum_{(\sigma)} b_{\sigma} \Gamma^{(\sigma)}$$

139

e então

$$\hat{T} \phi_j^{(\mu)}(\Omega) = \sum_{k, \sigma, m} \phi_k^{(\sigma)m}(\Omega) C_{kj}^{\sigma m}, \quad (3)$$

logo

$$\langle \Psi_i^{(\nu)}, \hat{T} \phi_j^{(\mu)} \rangle = \sum_{k, \sigma, m} C_{kj}^{\sigma m} \langle \Psi_i^{(\nu)}, \phi_k^{(\sigma)m} \rangle$$

$$= \sum_{k, \sigma, m} C_{kj}^{\sigma m} \frac{1}{n_{\nu}} \delta_{\nu\sigma} \delta_{ik} \sum_{m'} \langle \Psi_{m'}^{(\nu)}, \phi_{m'}^{(\nu)m} \rangle$$

$$= \sum_{\sigma} \frac{1}{\sigma n_{\nu}} \delta_{\nu\sigma} C_{ij}^{\sigma m} \left( \sum_{m'} \langle \Psi_{m'}^{(\nu)}, \phi_{m'}^{(\nu)m} \rangle \right)$$

$$= \sum_{\sigma} \frac{1}{\sigma n_{\nu}} C_{ij}^{\nu m} \left( \sum_{m'} \langle \Psi_{m'}^{(\nu)}, \phi_{m'}^{(\nu)m} \rangle \right)$$

$C_{ij}^{\nu m} \equiv 0$  se  $\nu$  não aparece no desenvolvimento (3) acima. Isso demonstra o teorema.

O enunciado equivalente segue facilmente pois

$$\langle \Psi_i^{(\nu)}, \hat{T} \phi_j^{(\mu)} \rangle = \int d\Omega [\Psi_i^{(\nu)}(\Omega)]^* [\hat{T} \phi_j^{(\mu)}]$$

Definindo a função produto

$$\Phi_{ij}^{(\nu, \tau, \mu)}(\Omega) \equiv \Psi_i^{(\nu)}(\Omega)^* \hat{T} \phi_j^{(\mu)}$$

temos

$$\langle \Psi_i^{(\nu)}, \hat{T} \phi_j^{(\mu)} \rangle = \langle 1, \Phi_{ij}^{(\nu, \tau, \mu)} \rangle$$

Lembrando que as funções produto  $\{\Phi_{ij}^{(\nu, \tau, \mu)}\}$  transformam como o produto Kronecker  $\Gamma^{(\nu)} \times \Gamma^{(\tau)} \times \Gamma^{(\mu)}$ , obtemos o afirmado no

$$\langle \Psi_i^{(\nu)}, \hat{T} \Phi_j^{(\mu)} \rangle = \langle 1, \Phi_{ij}^{(\nu T \mu)} \rangle = 0 \text{ se na decomposição de}$$

$\Gamma^{(\nu)} \times \Gamma^{(\tau)} \times \Gamma^{(\mu)}$  não aparece a RI trivial  $\Gamma^{(1)}$ .

Obs. Usamos as letras  $\Psi^{(\nu)}$  e  $\Phi^{(\nu)}$  para chamar a atenção do fato que uma mesma representação  $\Gamma^{(\nu)}$  pode ser gerada por mais de um conjunto de funções.

Exemplo: A RI bidimensional  $E$  de  $C_{3v}$ . Tanto  $(x, y)$  como  $(zx, zy)$  geram a mesma representação (e não representações equivalentes)



Os teoreminhas que acabamos de mostrar jogam um rol importante na teoria de Perturbações em Mecânica Quântica. Imagine-mos que temos um sistema físico de Hamiltoniano  $\hat{H}$  com grupo de simetria  $G$ . Imaginemos também que o sistema é agora submetido à uma perturbação "fraca" (fraca no sentido da teoria clássica de perturbações), possivelmente dependente do tempo. Seja a perturbação representada por um operador  $T$  (dipolo elétrico, dipolo magnético, quadrupolo elétrico, etc....).

Se a perturbação é fraca não afetará muito o nosso esquema da simetria inicial, mas o operador  $T$  pode causar transições entre os diferentes níveis energéticos. As probabilidades de transição estão ligadas aos termos

$$|\langle \psi_j^{(v)}, T \phi_{j'}^{(u)} \rangle|^2$$

para teoria de perturbações em primeira ordem,

onde  $\phi_{j'}^{(u)}$  representa o estado inicial e  $\psi_j^{(v)}$  o estado final. Com argumentos de simetria podemos saber a priori quais as transições PROIBIDAS.

Obtemos então (baseados nos teoreminhas 1, 2 e 3) uma fórmula elegante, econômica e útil para determinar REGRAS DE SELEÇÃO.

Para sistemas atômicos, moleculares e os tratados na Física do estado sólido (sistemas cristalinos) as transições mais importantes são de origem eletromagnética. Destas estudaremos explicitamente as DIPOLARES elétricas e magnéticas e as QUADRUPOLES elétricas.

Como já falamos, cada uma destas transições tem associado um operador  $T$ , o qual pode ser decomposto em operadores que transformam segundo as RI do grupo de simetria  $G$  do sistema físico. Chamaremos de  $\Gamma^{(\tau)}$  a rep. induzida pelo operador de transição  $T$ .

(a) As transições dipolares elétricas tem associado um operador  $T = (T_x, T_y, T_z)$  que transforma como um vetor tridimensional da mesma maneira que as coordenadas  $(x, y, z)$ . Chamaremos este tipo de operadores "vetores polares". Este tipo de operadores mudam de sinal frente à inversão

$$I \cdot \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -x \\ -y \\ -z \end{pmatrix}$$

Exemplo: Potencial de um dipolo elétrico

$$\phi(\underline{r}) \sim \frac{\vec{p} \cdot \vec{r}}{r^3} = \frac{1}{r^3} (p_x X + p_y Y + p_z Z)$$

$\vec{p}$  é o momento dipolar

(b) com vetores polares é possível gerar outro tipo de vetores que chamaremos "axiais" (ou alternativamente de "pseudovetores"). Estes vetores não mudam de sinal frente à inversão. Exemplos: produtos vetoriais de vetores polares.

Sejam  $\vec{P}, \vec{Q}$  dois vetores polares.

$$I \cdot \begin{pmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{pmatrix}, \quad I \cdot \begin{pmatrix} Q_x \\ Q_y \\ Q_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} Q_x \\ Q_y \\ Q_z \end{pmatrix}$$

$$\vec{P} \times \vec{Q} = \begin{pmatrix} P_y Q_z - P_z Q_y \\ P_z Q_x - P_x Q_z \\ P_x Q_y - P_y Q_x \end{pmatrix}$$

As componentes destes vetores não mudam de sinal com  $I$  (evidente!)

Exemplos do dia a dia são momento angular, velocidade angular, dipolo magnético.

(c) As transições quadrupolares elétricas têm associado um operador que transforma como as componentes de um tensor de ordem 2, que é simétrico com traço nulo

$$\begin{pmatrix} Q_{xx} & Q_{xy} & Q_{xz} \\ Q_{xy} & Q_{yy} & Q_{yz} \\ Q_{xz} & Q_{yz} & Q_{zz} \end{pmatrix} \text{ com } Q_{xx} + Q_{yy} + Q_{zz} = 0$$

$Q_{x_i x_j}$  transforma como o produto  $x_i x_j$ ,  $i, j = 1, 2, 3$

EXEMPLO. Transições dipolares elétricas no grupo  $\mathcal{O}$ .

Quando consideramos transições induzidas por absorção de radiação eletromagnética, a componente dominante é de tipo dipolar (isto é a interação entre o momento dipolar de um átomo e o campo elétrico aplicado). Então os elementos de matriz que determinam as regras de seleção são do tipo

$$\langle \Psi_i, e\hat{r} \Psi_f \rangle$$

onde  $e\hat{r}$  é o operador MOMENTO DIPOLAR,  $\Psi_i$  é o estado inicial e  $\Psi_f$  o estado final da transição considerada.

Vejamos o que acontece quando o grupo de simetria é  $\mathcal{O}$ , o grupo próprio do cubo. Sabemos que o grupo  $\mathcal{O}$  é gerado por 3 rotações  $C_4$  de eixos perpendiculares. Chamamos elas de  $\{C_{4x}, C_{4y}, C_{4z}\}$ .

Observemos como elas agem sobre as coordenadas. Em rigor precisamos das transformações inversas também

	$C_{4x}$	$C_{4y}$	$C_{4z}$	$C_{4x}^{-1}$	$C_{4y}^{-1}$	$C_{4z}^{-1}$
x	x	z	-y	x	-z	y
y	-z	y	x	z	y	-x
z	y	-x	z	-y	x	z

Procuramos a representação induzida pelo operador momento dipolar  $e\hat{r} = e(\hat{x}, \hat{y}, \hat{z})$ .

Na representação de coordenadas a ação destes operadores é do tipo  $\hat{x} \Psi(x,y,z) \equiv x \Psi(x,y,z)$

ii)  
 Consideramos então a componente  $\hat{X}$  do momento dipolar e procuramos a família gerada por este operador por transformações de semelhança

$$\hat{X}' = \hat{O}_g \hat{X} \hat{O}_g^{-1}$$

Sabemos que basta fazer este trabalho com os geradores do grupo. Seja:

$$\hat{X}' \equiv \hat{O}_{C_{4x}} \hat{X} \hat{O}_{C_{4x}}^{-1}$$

$$\hat{X}'' \equiv \hat{O}_{C_{4y}} \hat{X} \hat{O}_{C_{4y}}^{-1}$$

$$\hat{X}''' \equiv \hat{O}_{C_{4z}} \hat{X} \hat{O}_{C_{4z}}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \hat{X}' \Psi(x, y, z) &= \hat{O}_{C_{4x}} \hat{X} \Psi(C_{4x} \vec{r}) = (\hat{O}_{C_{4x}} \hat{X}) \Psi(x, z, +y) \\ &= \hat{O}_{C_{4x}} (x \Psi(x, z, +y)) = x \Psi(x, y, z) \end{aligned}$$

isto é  $\hat{X}' = \hat{O}_{C_{4x}} \hat{X} \hat{O}_{C_{4x}}^{-1} = \hat{X}$  ou  $[\hat{O}_{C_{4x}}, \hat{X}] = 0$

e não geramos nada novo. Continuemos a nossa tarefa

$$\begin{aligned} \hat{X}'' \Psi(x, y, z) &= (\hat{O}_{C_{4y}} \hat{X}) \Psi(+z, y, -x) \\ &= \hat{O}_{C_{4y}} (x \Psi(+z, y, -x)) = -z \Psi(x, y, z) \end{aligned}$$

Como a função  $\Psi(\vec{r})$  é arbitrária obtemos o resultado

$$\hat{X}'' = \hat{O}_{C_{4y}} \hat{X} \hat{O}_{C_{4y}}^{-1} = -\hat{Z}$$

Finalmente

$$\begin{aligned} \hat{X}''' \Psi(x, y, z) &= (\hat{O}_{C_{4z}} \hat{X}) \Psi(-y, +x, z) \\ &= \hat{O}_{C_{4z}} (x \Psi(-y, +x, z)) \\ &= +y \Psi(x, y, z) \end{aligned}$$

ou  $\hat{X}''' = \hat{O}_{C_{4z}} \hat{X} \hat{O}_{C_{4z}}^{-1} = +\hat{Y}$

Toda a família gerada a partir de  $\hat{X}$  é

iii)

$$\{\hat{X}, \hat{Y}, \hat{Z}\} = \{\hat{T}_\alpha\}$$

e esta família serve de base para uma representação do grupo.

Temos o quadro de transformações

$$S_g(\hat{X}_i) \equiv \hat{O}_g \cdot \hat{X}_i \cdot \hat{O}_g^{-1}$$

$S$	$C_{4x}$	$C_{4y}$	$C_{4z}$
$\hat{X}$	$\hat{X}$	$-\hat{Z}$	$+\hat{Y}$
$\hat{Y}$	$+\hat{Z}$	$\hat{Y}$	$-\hat{X}$
$\hat{Z}$	$-\hat{Y}$	$+\hat{X}$	$\hat{Z}$

e portanto obtemos a seguinte representação

$$\Gamma^{(\tau)}(C_{4x}) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \Gamma^{(\tau)}(C_{4y}) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\Gamma^{(\tau)}(C_{4z}) = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ +1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\chi^{(\tau)}(C_{4x}) = \chi^{(\tau)}(C_{4y}) = \chi^{(\tau)}(C_{4z}) = 1$$

A representação construída corresponde, neste caso particular, a uma RI de  $\mathbb{O}$  de dim 3; aquela que tem base  $(x, y, z)$  exatamente. Isto dá uma dica bastante geral de como procurar a correspondente representação  $\Gamma^{(\tau)}$  associada com um operador de transição. Se o operador  $\hat{T}$  transforma como alguma função das coordenadas, procuramos a rep.

do grupo onde aquela função serve de base.

iv)

Para o grupo  $D$  temos

	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3(C_4=C_2)$	
$A_1$	1	1	1	1	1	$x^2+y^2+z^2$
$A_2$	1	1	-1	-1	1	$(z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$
E	2	-1	0	0	2	$(xy, xz, yz)$
$T_1$	3	0	1	-1	-1	$(x, y, z)$
$\Gamma^{(D)} = T_2$	3	0	-1	1	-1	$(R_x, R_y, R_z)$
$\Gamma^{(D)} \times A_1$	3	0	-1	1	-1	$T_2$
$\Gamma^{(D)} \times A_2$	3	0	1	-1	-1	$T_1$
$\Gamma^{(D)} \times E$	6	0	0	0	-2	$T_1 + T_2$
$\Gamma^{(D)} \times T_1$	9	0	-1	-1	1	$T_1 + T_2 + E + A_2$
$\Gamma^{(D)} \times T_2$	9	0	1	1	1	$T_1 + T_2 + E + A_1$

Obtemos todas as transições proibidas por simetria

$$A_1 \not\rightarrow A_1, A_1 \not\rightarrow A_2, A_1 \not\rightarrow E, A_1 \not\rightarrow T_1$$

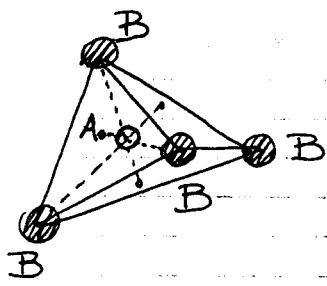
$$A_2 \not\rightarrow A_2, A_2 \not\rightarrow A_1, A_2 \not\rightarrow E, A_2 \not\rightarrow T_2$$

$$E \not\rightarrow A_1, E \not\rightarrow A_2, E \not\rightarrow E$$

$$T_1 \not\rightarrow A_1$$

$$T_2 \not\rightarrow A_2$$

PROBLEMA. Considere uma molécula  $AB_4$ , com os quatro átomos B nos vértices de um tetraedro, e o átomo A no centro.



É evidente que o campo "enxergado" em A tem simetria  $T_d$ , o grupo completo do tetraedro. Olhando a tabela de caracteres de  $T_d$  sabemos que tipos de níveis atômicos

podemos esperar para A:

$T_d$	E	$C_3(8)$	$C_2(3)$	$S_4(6)$	$\sigma_d(6)$	
$A_1$	1	1	1	1	1	$x^2+y^2+z^2, 1$
$A_2$	1	1	1	-1	-1	$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$
E	2	-1	2	0	0	
$T_1$	3	0	-1	1	-1	$(R_x, R_y, R_z)$
$T_2$	3	0	-1	-1	1	$(x, y, z)(xy, xz, yz)$

Na listinha temos apresentado também diferentes tipos de funções bases para algumas RI.

Tarefa: Determinar todas as regras de seleção para transições dipolares magnéticas e elétricas

(a) Transições dipolares elétricas (TDE)

O operador TDE transforma que nem a RI chamada de  $T_2$  de  $T_d$  (RI de dim 3). Basta fazer todos os produtos Kronecker de Rep.

$$T_2 \times A_1 = T_2$$

Transições proibidas:  $A_1 \nrightarrow A_1, A_1 \nrightarrow A_2, A_1 \nrightarrow E, A_1 \nrightarrow T_1$



única permitida:  $A_1 \rightarrow T_2$

$$T_2 \times A_2 = T_1$$

Resultado:  $A_2 \not\rightarrow A_1$ ,  $A_2 \not\rightarrow A_2$ ,  $A_2 \not\rightarrow E$ ,  $A_2 \not\rightarrow T_2$

$$A_2 \rightarrow T_1$$

$X$					
$E \times T_2$	6	0	-2	0	0

$$E \times T_2 = T_1 \oplus T_2$$

Resultado:

$$E \not\rightarrow A_1, E \not\rightarrow A_2, E \not\rightarrow E$$

$$E \rightarrow T_1, E \rightarrow T_2$$

$X$					
$T_1 \times T_2$	9	0	1	-1	-1

$$T_1 \times T_2 = T_2 + T_1 + E + A_2$$

Resultado:  $T_1 \not\rightarrow A_1$

$$T_1 \rightarrow A_2, T_1 \rightarrow E, T_1 \rightarrow T_1, T_1 \rightarrow T_2$$

$X$					
$T_2 \times T_2$	9	0	1	1	1

$$T_2 \times T_2 = T_2 + T_1 + E + A_1$$

Resultado:  $T_2 \not\rightarrow A_2$

$$T_2 \rightarrow A_1, T_2 \rightarrow E, T_2 \rightarrow T_1, T_2 \rightarrow T_2$$

Transiçõs proibidas por simetria:

$A_1 \not\rightarrow A_1$ ,  $A_1 \not\rightarrow A_2$ ,  $A_1 \not\rightarrow E$ ,  $A_1 \not\rightarrow T_1$ ,  $A_2 \not\rightarrow A_2$ ,  $A_2 \not\rightarrow E$ ,  
 $A_2 \not\rightarrow T_2$ ,  $E \not\rightarrow E$ , e as suas simétricas.

(b) Transições dipolares magnéticas (TDM)

vii)

O operador TDM transforma como as componentes  $(R_x, R_y, R_z)$  de um vetor axial, e então como a RI  $T_1$  de  $\Pi_1$

Ja' sabemos

$$T_1 \times T_2 = A_2 + E + T_1 + T_2$$

Assim

$$T_2 \rightarrow A_1$$

$$T_2 \rightarrow A_2, T_2 \rightarrow E, T_2 \rightarrow T_1, T_2 \rightarrow T_2$$

para TDM.

Como exercício complete todo o quadro das Regras de seleção para TDM e procure também o mesmo para as transições Quadrupolares elétricas (TQE).

## § SÉRIES E COEFICIENTES DE CLEBSCH-GORDAN

Em geral, o produto Kronecker de RI é redutível e pode ser decomposto em soma direta de RI do grupo:

$$\Gamma^{(i)} \times \Gamma^{(j)} = \sum_{m \in RI} a_m \Gamma^{(m)}, \quad (1)$$

onde  $a_m$  é um coeficiente inteiro que dá a multiplicidade da RI  $\Gamma^{(m)}$ . Sabemos que ele pode ser obtido por

$$a_m = \frac{1}{h} \sum_{g \in G} \chi^{(i)}(g) \chi^{(j)}(g) \chi^{(m)*}(g), \quad (2)$$

isto é depende dos dois índices iniciais  $(i, j)$ . Escrevemos explicitamente esta dependência:

$$(ijm) \equiv \frac{1}{h} \sum_{g \in G} \chi^{(i)}(g) \chi^{(j)}(g) \chi^{(m)*}(g) = (jim). \quad (3)$$

A soma direta de (1) fica:

$$\Gamma^{(i)} \times \Gamma^{(j)} = \sum_{m \in RI} (ijm) \Gamma^{(m)}, \quad (4)$$

e é chamada série de CLEBSCH-GORDAN. A base para a representação produto  $\Gamma^{(i)} \times \Gamma^{(j)}$  é obtida por produto das funções que pertencem a  $\Gamma^{(i)}$  e  $\Gamma^{(j)}$ . Em efeito, sejam  $\{\psi_\mu^{(i)}\}$  e  $\{\phi_\nu^{(j)}\}$  bases de  $\Gamma^{(i)}$  e  $\Gamma^{(j)}$  respectivamente. Vejamos como transformam os produtos:

$$\left\{ \psi_\mu^{(i)} \phi_\nu^{(j)} \right\}_{\mu, \nu}$$

Escrevemos

$$F_{\mu\nu}^{(ij)} = \phi_{\nu}^{(j)} \psi_{\mu}^{(i)}$$

$$\begin{aligned} \hat{O}_g F_{\mu\nu}^{(ij)} &= \left[ \hat{O}_g \psi_{\mu}^{(i)} \right] \left[ \hat{O}_g \phi_{\nu}^{(j)} \right] = \\ &= \sum_{(\alpha, \beta)} \psi_{\alpha}^{(i)} \phi_{\beta}^{(j)} \Gamma_{\alpha\mu}^{(i)}(g) \Gamma_{\beta\nu}^{(j)}(g) \\ &= \sum_{(\alpha, \beta)} F_{\alpha\beta}^{(ij)} \left( \Gamma^{(i)}(g) \times \Gamma^{(j)}(g) \right)_{\alpha\beta, \mu\nu} \end{aligned}$$

Temos  $n_i n_j$  funções produto  $\{ F_{\mu\nu}^{(ij)} \}$ ,  $\mu=1, \dots, n_i$ ,  $\nu=1, \dots, n_j$  que geram o espaço de  $\Gamma^{(i)} \times \Gamma^{(j)} = \sum_m (ijm) \Gamma^{(m)}$ . Estas

funções poderão ser projetadas nos diferentes espaços invariantes da série de Clebsch-Gordan, na base que reduz a representação produto à forma de blocos. Escrevamos esta base como:

$$\left\{ \Psi_{\lambda}^{(l, s_l)} \right\}, \quad \begin{array}{l} \lambda = 1, 2, \dots, n_l \\ s_l = 1, 2, \dots, (ijl) \end{array}$$

Ela pode ser escrita como combinação linear das funções produto

$$\Psi_{\lambda}^{(l, s_l)} = \sum_{(\mu\nu)} \psi_{\mu}^{(i)} \phi_{\nu}^{(j)} (i\mu, j\nu | l, s_l, \lambda)$$

Os coeficientes desta expansão são chamados de coeficientes de CLEBSCH-GORDAN. Temos  $n_i n_j$  destes coeficientes, pois

$$\dim(\Gamma^{(i)} \times \Gamma^{(j)}) = n_i n_j = \sum_l (ijl) n_l$$

A relação entre as bases pode também ser escrita da maneira inversa:

$$\psi_{\mu}^{(i)} \phi_{\nu}^{(j)} = \sum_{(\lambda, \rho, \lambda)} \Phi_{\lambda}^{(\lambda, \rho, \lambda)} (\lambda, \rho, \lambda | i\mu, j\nu),$$

com coeficientes lineares  $(\lambda, \rho, \lambda | i\mu, j\nu)$ . Como as transformações são inversas temos

$$\sum_{\substack{ij \\ \mu\nu}} (\lambda', \rho', \lambda' | i\mu, j\nu) (i\mu, j\nu | \lambda, \rho, \lambda) = \delta_{\lambda\lambda'} \delta_{\rho\rho'} \delta_{\lambda\lambda'}$$

$$\sum_{(\lambda, \rho, \lambda)} (i\mu, j\nu | \lambda, \rho, \lambda) (\lambda, \rho, \lambda | i\mu', j\nu') = \delta_{\mu\mu'} \delta_{\nu\nu'}$$

Se as respectivas bases estão normalizadas, a matriz dos coeficientes de Clebsch-Gordan é unitária e temos a relação:

$$(\lambda, \rho, \lambda | i\mu, j\nu) = (i\mu, j\nu | \lambda, \rho, \lambda)^*$$

com:

$$\Phi_{\lambda}^{(\lambda, \rho, \lambda)} = \sum_{(\mu, \nu)} \psi_{\mu}^{(i)} \phi_{\nu}^{(j)} (i\mu, j\nu | \lambda, \rho, \lambda)$$

$$\psi_{\mu}^{(i)} \phi_{\nu}^{(j)} = \sum_{(\lambda, \rho, \lambda)} \Phi_{\lambda}^{(\lambda, \rho, \lambda)} (i\mu, j\nu | \lambda, \rho, \lambda)^*$$

$$\sum_{(\mu\nu)} (i\mu, j\nu | l s_l \lambda)^* (i\mu', j\nu' | l' s_{l'} \lambda') = \delta_{ll'} \delta_{s_l s_{l'}} \delta_{\lambda\lambda'}$$

$$\sum_{(l, s_l, \lambda)} (i\mu, j\nu | l s_l \lambda)^* (i\mu', j\nu' | l s_l \lambda) = \delta_{\mu\mu'} \delta_{\nu\nu'}$$

### § TEOREMA de WIGNER-ECKART

Seja  $\hat{T}_\alpha^{(m)}$  a componente irredutível de um operador que transforma como a representação irredutível  $\Gamma^{(m)}$ . Estudamos os elementos de matriz:

$$\langle \psi_\mu^{(i)} | \hat{T}_\alpha^{(m)} | \phi_\nu^{(j)} \rangle,$$

onde as funções  $\{\psi_\mu^{(i)}\}$  e  $\{\phi_\nu^{(j)}\}$  transformam como as RI  $\Gamma^{(i)}$  e  $\Gamma^{(j)}$ .

Sabemos que as funções

$$\hat{T}_\alpha^{(m)} | \phi_\nu^{(j)} \rangle \equiv F_{\alpha\nu}^{(mj)}$$

transformam segundo a representação produto Kronecker

$$\Gamma^{(m \times j)} = \Gamma^{(m)} \times \Gamma^{(j)}$$

Decompomos  $\Gamma^{(m)} \times \Gamma^{(j)}$  na sua série de Clebsch-Gordan

$$\Gamma^{(m)} \times \Gamma^{(j)} = \sum_{(l)} (mj|l) \Gamma^{(l)},$$

e obtemos as bases para a decomposição em blocos usando os

coeficientes de Clebsch-Gordan:

$$F_{\alpha\nu}^{(mj)} = \hat{T}_{\alpha}^{(m)} \phi_{\nu}^{(j)} = \sum_{(l, l_e, \lambda)} \Psi_{\lambda}^{(l, l_e)} (m\alpha, j\nu | l, l_e, \lambda)^*$$

Calculando o elemento de matriz desejado:

$$\langle \Psi_{\mu}^{(i)}, \hat{T}_{\alpha}^{(m)} \phi_{\nu}^{(j)} \rangle = \sum_{(l, l_e, \lambda)} (m\alpha, j\nu | l, l_e, \lambda)^* \langle \Psi_{\mu}^{(i)}, \Psi_{\lambda}^{(l, l_e)} \rangle$$

Sabemos que para RI temos:

$$\langle \Psi_{\mu}^{(i)}, \Psi_{\lambda}^{(l, l_e)} \rangle = \delta_{il} \delta_{\mu\lambda} \left( \frac{1}{n_i} \sum_{\sigma} \langle \Psi_{\sigma}^{(i)}, \Psi_{\sigma}^{(i, s_i)} \rangle \right);$$

no caso não nulo, independe dos índices  $(\mu, \lambda)$ . Daí:

$$\langle \Psi_{\mu}^{(i)}, \hat{T}_{\alpha}^{(m)} \phi_{\nu}^{(j)} \rangle = \sum_{s_i} (m\alpha, j\nu | i, s_i, \mu)^* \cdot \left( \frac{1}{n_i} \sum_{\sigma} \langle \Psi_{\sigma}^{(i)}, \Psi_{\sigma}^{(i, s_i)} \rangle \right)$$

Assim, o elemento de matriz calculado é uma soma de termos, cada um dos quais pode ser fatorado. Toda a dependência nos índices  $(\mu, \alpha, \nu)$  está contida nos coeficientes de Clebsch-Gordan. O outro fator é chamado de elemento reduzido de matriz. Escrevemos para ele:

$$\langle \Psi_{\mu}^{(i)}, \Psi_{\mu}^{(i, s_i)} \rangle = \frac{1}{n_i} \sum_{\sigma} \langle \Psi_{\sigma}^{(i)}, \Psi_{\sigma}^{(i, s_i)} \rangle = \langle i || \hat{T}^{(m)} || j \rangle_{s_i}$$

para mostrar explicitamente que apenas depende dos RI.

Este resultado é chamado de Teorema de Wigner-Eckart:

$$\langle \psi_{\mu}^{(i)} | \hat{T}_{\alpha}^{(m)} | \phi_{\nu}^{(j)} \rangle = \sum_{s_i} (m_{\alpha}, j_{\nu} | i s_i \mu)^* \langle i || \hat{T}^{(m)} || j \rangle_{s_i}$$

Caso particular: a multiplicidade da rep.  $\Gamma^{(i)}$  e  $a_i = 1$ .  
Aqui:

$$\langle \psi_{\mu}^{(i)} | \hat{T}_{\alpha}^{(m)} | \phi_{\nu}^{(j)} \rangle = (m_{\alpha}, j_{\nu} | i \mu)^* \langle i || \hat{T}^{(m)} || j \rangle$$



## § Apêndice: Regras de Seleção para termos diagonais

### Propriedades das Séries de Clebsch-Gordan

Na série de Clebsch-Gordan

$$\Gamma^{(i)} \times \Gamma^{(j)} = \sum_{(m)} (ijm) \Gamma^{(m)}$$

os coeficientes da série são dados por

$$(ijm) = \frac{1}{h} \sum_{g \in G} \chi^{(i)}(g) \chi^{(j)}(g) \chi^{(m)*}(g) = (jim)$$

A simetria dos coeficientes vem da comutabilidade do produto Kronecker. Para representações unitárias,  $\chi^{(m)*}(g)$  são os caracteres da representação adjunta  $\Gamma^{(m)}$ . Logo temos:

$$(ij\bar{m}) = \frac{1}{h} \sum_{g \in G} \chi^{(i)}(g) \chi^{(j)}(g) \chi^{(m)}(g),$$

esta expressão sendo completamente simétrica nos índices  $\{i, j, m\}$ ; logo temos a identidade:

$$(ij\bar{m}) = (im\bar{j}) = (jm\bar{i})$$

Teorema. Se todos os caracteres do grupo  $G$  são reais, os símbolos  $(ijm)$  são completamente simétricos

Dem. Evidente, de

$$(ijm) = \frac{1}{h} \sum_{g \in G} \chi^{(i)}(g) \chi^{(j)}(g) \chi^{(m)}(g)$$

## § Produtos Simetrizados e anti-simetrizados

Sejam  $\{\psi_\mu^{(i)}\}$  e  $\{\phi_\nu^{(i)}\}$  duas bases da mesma RI  $\Gamma^{(i)}$   
As funções produto

$$\{\psi_\mu^{(i)} \phi_\nu^{(i)}\}$$

$\mu, \nu = 1, 2, \dots, n_i$

formam uma base de representação do produto Kronecker

$$\Gamma^{(i)} \times \Gamma^{(i)}$$

Temos então a relação:  $(g \in G, \hat{O}_g \in \mathcal{G})$

$$\hat{O}_g \{\psi_\mu^{(i)} \phi_\nu^{(i)}\} = \sum_{(\alpha\beta)} \psi_\alpha^{(i)} \phi_\beta^{(i)} \Gamma_{\alpha\mu}^{(i)}(g) \Gamma_{\beta\nu}^{(i)}(g)$$

trocando  $\mu \rightleftharpoons \nu$  obtemos:

$$\hat{O}_g \{\psi_\nu^{(i)} \phi_\mu^{(i)}\} = \sum_{(\alpha\beta)} \psi_\alpha^{(i)} \phi_\beta^{(i)} \Gamma_{\alpha\nu}^{(i)}(g) \Gamma_{\beta\mu}^{(i)}(g)$$

De maneira que:

$$\hat{O}_g (\psi_\mu^{(i)} \phi_\nu^{(i)} \pm \psi_\nu^{(i)} \phi_\mu^{(i)}) = \sum_{(\alpha\beta)} \psi_\alpha^{(i)} \phi_\beta^{(i)} \left( \Gamma_{\alpha\mu}^{(i)}(g) \Gamma_{\beta\nu}^{(i)}(g) \pm \Gamma_{\alpha\nu}^{(i)}(g) \Gamma_{\beta\mu}^{(i)}(g) \right)$$

e trocando os índices mudos  $\alpha \rightleftharpoons \beta$

$$= \frac{1}{2} \sum_{(\alpha\beta)} (\psi_\alpha^{(i)} \phi_\beta^{(i)} \pm \psi_\beta^{(i)} \phi_\alpha^{(i)}) \left( \Gamma_{\alpha\mu}^{(i)}(g) \Gamma_{\beta\nu}^{(i)}(g) \pm \Gamma_{\alpha\nu}^{(i)}(g) \Gamma_{\beta\mu}^{(i)}(g) \right)$$

Deixando de lado o caso unidimensional ( $n_i=1$ ), o produto Kronecker de uma representação consigo mesma sempre pode ser reduzido à soma de uma representação simétrica e uma anti-simétrica:

$$\Gamma^{(i)} \times \Gamma^{(i)} = [\Gamma^{(i)} \times \Gamma^{(i)}] + \{ \Gamma^{(i)} \times \Gamma^{(i)} \}$$

Conv:

$$[\Gamma^{(i)} \times \Gamma^{(i)}]_{\alpha\beta, \mu\nu} \equiv \frac{1}{2} (\Gamma_{\alpha\mu}^{(i)}(g) \Gamma_{\beta\nu}^{(i)}(g) + \Gamma_{\alpha\nu}^{(i)}(g) \Gamma_{\beta\mu}^{(i)}(g))$$

$$\{ \Gamma^{(i)} \times \Gamma^{(i)} \}_{\alpha\beta, \mu\nu} \equiv \frac{1}{2} (\Gamma_{\alpha\mu}^{(i)}(g) \Gamma_{\beta\nu}^{(i)}(g) - \Gamma_{\alpha\nu}^{(i)}(g) \Gamma_{\beta\mu}^{(i)}(g))$$

A simetria (e anti-simetria) se expressa por

$$[\Gamma^{(i)} \times \Gamma^{(i)}]_{\alpha\beta, \mu\nu} = [\Gamma^{(i)} \times \Gamma^{(i)}]_{\beta\alpha, \nu\mu}$$

$$= [\Gamma^{(i)} \times \Gamma^{(i)}]_{\alpha\beta, \nu\mu}$$

$$\dim [\Gamma^{(i)} \times \Gamma^{(i)}] = \frac{1}{2} n_i (n_i + 1) \text{ componentes simétricas,}$$

$$\dim \{ \Gamma^{(i)} \times \Gamma^{(i)} \} = \frac{1}{2} n_i (n_i - 1) \text{ componentes anti-simétricas}$$

Calculamos os caracteres de ambas as rep.

$$[\chi^{(i)} \times \chi^{(i)}](g) = \sum_{\alpha\beta} [\Gamma^{(i)} \times \Gamma^{(i)}]_{\alpha\beta, \alpha\beta}(g)$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} (\Gamma_{\alpha\alpha}^{(i)}(g) \Gamma_{\beta\beta}^{(i)}(g) + \Gamma_{\alpha\beta}^{(i)}(g) \Gamma_{\beta\alpha}^{(i)}(g))$$

$$= \frac{1}{2} (\chi^{(i)}(g) \chi^{(i)}(g) + \sum_{\alpha} \Gamma_{\alpha\alpha}^{(i)}(g^2))$$



$$[\chi^{(i)} \times \chi^{(i)}](g) = \frac{1}{2} \left( \chi^{(i)}(g) + \chi^{(i)}(g^2) \right),$$

e da mesma maneira temos

$$\{\chi^{(i)} \times \chi^{(i)}\}(g) = \frac{1}{2} \left( \chi^{(i)}(g) - \chi^{(i)}(g^2) \right)$$

Notamos também que se as bases são idênticas,  $\phi_\mu \equiv \psi_\mu$  os produtos anti-simétricos são idênticamente nulos, ficando apenas a representação simétrica  $[\Gamma^{(i)} \times \Gamma^{(i)}]$

### § Elementos diagonais nas Regras de Seleção

Quando pesquisamos os elementos de matriz da forma

$$\langle \psi_\mu^{(i)} | \hat{T}_\alpha | \phi_\nu^{(j)} \rangle,$$

sempre resolvemos o produto  $\Gamma^{(i)} \times \Gamma^{(j)}$  e vemos se ele contém a representação  $\Gamma^{(i)}$ . Para representações com caracteres reais (que cobre a maior parte das aplicações), temos que os símbolos de Clebsch-Gordan são completamente simétricos:

$$(Tji) = \# \text{ de vezes que } \Gamma^{(i)} \text{ está contida em } \Gamma^{(j)} \times \Gamma^{(i)}$$

$$= (ijT) = \# \text{ de vezes que } \Gamma^{(j)} \text{ está contida em } \Gamma^{(i)} \times \Gamma^{(i)}$$

de maneira que a regra de seleção pode ser implementada fazendo os produtos  $\Gamma^{(i)} \times \Gamma^{(i)}$  e verificando se eles contêm  $\Gamma^{(i)}$ . No caso de elementos diagonais,  $i \equiv j$ ,

$$\psi_\mu \equiv \phi_\mu$$

devemos considerar os produtos simetrizados

Ex. Grupo  $C_{3v}$

$C_{3v}$	E	$2C_3$	$3C_2$	
$A_1$	1	1	1	z
$A_2$	1	1	-1	$R_z$
E	2	-1	0	$(x,y)(R_x,R_y)$
$E \times E$	4	1	0	$A_1 + A_2 + E$
$[E \times E]$	3	0	1	$A_1 + E$
$\{E \times E\}$	1	1	-1	$A_2$
$[A_1 \times A_1]$	1	1	1	$A_1$
$[A_2 \times A_2]$	1	1	1	$A_1$

$$\{A_1 \times A_1\} = \{A_2 \times A_2\} = 0$$

$$C_3^2 = C_3^{-1} \sim C_3, \quad \sigma^2 = E$$

Tomando a mesma base  $(x,y)$  de E não podemos gerar a base completa de  $E \times E$ . Obtemos apenas a base de  $[E \times E]$ .  
As funções antisimétricas são identicamente nulas

$$(x,y) \in E \rightarrow (x^2, y^2, xy) \in [E \times E]$$

O operador dipolo elétrico está na representação

$$\Gamma^{(\pi)} = A_1 + E,$$

e o dipolo magnético em

$$\Gamma^{(\pi)} = A_2 + E$$

Para radiação dipolar magnética polarizada segundo o eixo  $z$ , a componente irreduzível  $R_2$  transforma segundo  $A_2$ . Para elementos de matriz diagonais, temos

$$[E \times E] = A_1 + E,$$

de maneira que a transição  $E \rightarrow E$ , de um mesmo nível, é proibida por radiação dipolar magnética polarizada segundo o eixo  $z$ . Notar a diferença com:

$$E \times E = A_1 + A_2 + E,$$

que contém  $A_2$ . O mesmo acontece para as outras transições diagonais:

$$A_1 \rightarrow A_1, \quad A_2 \rightarrow A_2,$$

todas elas são proibidas. Se a radiação dipolar não é polarizada, temos:

$$[A_1 \times A_1] = A_1, \quad [A_2 \times A_2] = A_1, \quad [E \times E] = A_1 + E$$

a) todas as transições diagonais para dipolo elétrico são permitidas; ( $\Gamma^{(\tau)} = A_1 + E$ )

b) para dipolo magnético, a única permitida é  $E \rightarrow E$  ( $\Gamma^{(\tau)} = A_2 + E$ ). As outras são proibidas

$$A_1 \not\rightarrow A_1, \quad A_2 \not\rightarrow A_2$$

## § Momento de Quadrupolo

Um tensor de 2ª ordem em  $dim = 3$ , é definido como um conjunto de 9 grandezas  $A_{ij}$  ( $i, j = 1, 2, 3$ ) que transforma como o produto das componentes de dois vetores independentes. Seja a transformação de coordenadas

$$x'_i = \sum_j a_{ij} x_j,$$

temos

$$x'_i y'_j = \sum_{km} a_{ik} a_{jm} x_k y_m.$$

As componentes  $A_{ij}$  transformam da mesma maneira:

$$A'_{ij} = \sum_{km} a_{ik} a_{jm} A_{km}$$

Falamos que este tensor é simétrico se

$$A_{ij} = A_{ji}$$

A propriedade de simetria é invariante  $\Rightarrow A'_{ij} = A'_{ji}$ . Um tensor simétrico tem 6 componentes independentes. Um tensor simétrico típico é obtido por

$$(x, y, z) \otimes \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} x^2 & xy & xz \\ xy & y^2 & yz \\ xz & yz & z^2 \end{pmatrix}$$

O tensor de quadrupolo é simétrico, mas está sujeito à condição adicional de

$$Tr A = A_{xx} + A_{yy} + A_{zz} = 0,$$

de maneira que tem apenas 5 componentes independentes.

correspondentes aos harmônicos esféricos com  $l=2$ .

Tomamos o exemplo do grupo  $C_{2v}$

$C_{2v}$	E	$2C_2$	$3\sigma_v$	
$A_1$	1	1	1	$z, x^2+y^2$
$A_2$	1	1	-1	
E	2	-1	0	$(x, y)$
$A_1 \times A_1$	1	1	1	$z^2, A_1$
$A_1 \times E$	2	-1	0	$(zx, zy) E$
$[E \times E]$	3	0	1	$A_1 + E$ $(x^2+y^2) (x^2-y^2, xy)$

De maneira que as componentes de um tensor simétrico de 2ª ordem transformam segundo as RI:

$$A_1: \begin{cases} A_{zz} \\ A_{xx} + A_{yy} \end{cases}, \quad E: \begin{cases} (A_{xx}, A_{yy}) \\ (A_{xx} - A_{yy}, A_{xy}) \end{cases}$$

Traco nulo implica  $A_{zz} = -A_{xx} - A_{yy}$ , de maneira que

$$\Gamma^{(\tau)} = A_1 + 2E,$$

e as regras de seleção para transições diagonais são

$$[A_1 \times A_1] = A_1, \quad [A_2 \times A_2] = A_1, \quad [E \times E] = A_1 + E,$$

de maneira que todas são permitidas. As outras são obtidas dos produtos:

$$A_1 \times A_1 = A_1 \quad A_1 \times A_2 = A_2 \quad A_1 \times E = E$$

$$\leftarrow \text{spiral} \quad \text{NNN} \quad A_1 \rightarrow A_1$$

$$A_1 \rightarrow A_2$$

$$A_1 \rightarrow E$$



$$A_2 \times A_1 = A_2$$

$$A_2 \rightarrow A_1$$

$$A_2 \times A_2 = A_1$$

$$A_2 \rightarrow A_2$$

$$A_2 \times E = E$$

$$A_2 \rightarrow E$$

$$E \times A_1 = E$$

$$E \rightarrow A_1$$

$$E \times A_2 = E$$

$$E \rightarrow A_2$$

$$E \times E = A_1 + A_2 + E$$

$$E \rightarrow E$$

Campo eletromagnético pura % de radiação:

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} (\vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A})^2 = \underbrace{\frac{\vec{p}^2}{2m}}_{\mathcal{H}_0} - \underbrace{\frac{e}{2mc} [(\vec{p} \cdot \vec{A}) + (\vec{A} \cdot \vec{p})]}_{V(t)} + \dots$$

Usar calibre transversal (Coulomb):

$$\phi \equiv 0, \quad \nabla \cdot \vec{A} = 0 \Rightarrow \vec{k} \perp \underbrace{(\vec{E}_1, \vec{E}_2)}_{\text{polarização}}$$

$$e = -|e| \quad \Downarrow \quad [\vec{p}, \vec{A}] = 0$$

$$V(t) = -\frac{e}{mc} (\vec{A} \cdot \vec{p}) = \frac{|e|}{mc} (\vec{A} \cdot \vec{p})$$

No caso geral,  $\vec{A}$  pode ser expandido em componentes de Fourier.

$$\vec{A} = \sum_{\vec{k}, \alpha} \left[ \underbrace{A_{\vec{k}\alpha} \vec{E}^{(\alpha)} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{x} - \omega_k t)}}_{\text{abs. de 1 fóton}} + \underbrace{A_{\vec{k}\alpha}^* \vec{E}^{(\alpha)} e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{x} - \omega_k t)}}_{\text{emissão de 1 fóton}} \right]$$

Interessa calcular elemento de matriz de

$$\langle f | [A_{\vec{k}\alpha} \vec{E}^{(\alpha)} \cdot \vec{p}] e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}} | i \rangle \equiv \langle f | (A_{\vec{k}}^{(\alpha)} \cdot \vec{p}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}} | i \rangle$$

$$\equiv M_{fi}(\vec{k}, \alpha)$$

$$\langle f | U_I(t) | i \rangle = -\frac{i(e|)}{\hbar(mc)} \sum_{\vec{k}, \alpha} \left\{ \int_0^t dt e^{i(\omega_{fi} - \omega) \tau} M_{fi}(\vec{k}, \alpha) + \int_0^t dt e^{i(\omega_{fi} + \omega) \tau} M_{fi}^*(\vec{k}, \alpha) \right\}$$

para abs do 1- fóton guardamos o 1º termo que seja resonante para  $\hbar\omega_k = E_f - E_i > 0$

ou  $E_f = E_i + \hbar\omega_k$

Concentrarse esse:

$$M_{fi}(\vec{k}, \alpha) = \langle f | (\vec{A}_{\vec{k}}^{(\alpha)} \cdot \vec{p}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}} | i \rangle$$

Notar que  $|\vec{k} \cdot \vec{x}| \leq \frac{2\pi}{\lambda} r$ ,  $r \equiv |\vec{x}|$

Se as funções  $|i\rangle, |f\rangle$  são funções atômicas, elas são localizadas em distâncias da ordem do tamanho do átomo  $r \sim a_B$ . Usamos que  $\lambda \gg a_B \Rightarrow |\vec{k} \cdot \vec{x}| \ll 1$ .

Assim

$$e^{i(\vec{k} \cdot \vec{x})} = 1 + \underbrace{i(\vec{k} \cdot \vec{x})}_{\text{dipolo elétrico}} - \frac{1}{2} \underbrace{(\vec{k} \cdot \vec{x})^2}_{\text{dipolo magnético + quadrupolo elétrico}} + \dots$$

A integral temporal fornece a condição de ressonância

$$g(\Delta\omega, t) = \int_0^t dt e^{i(\omega_{fi} - \omega_k)t} = \frac{1}{i(\omega_{fi} - \omega_k)} \left[ e^{i(\omega_{fi} - \omega_k)t} - 1 \right]$$

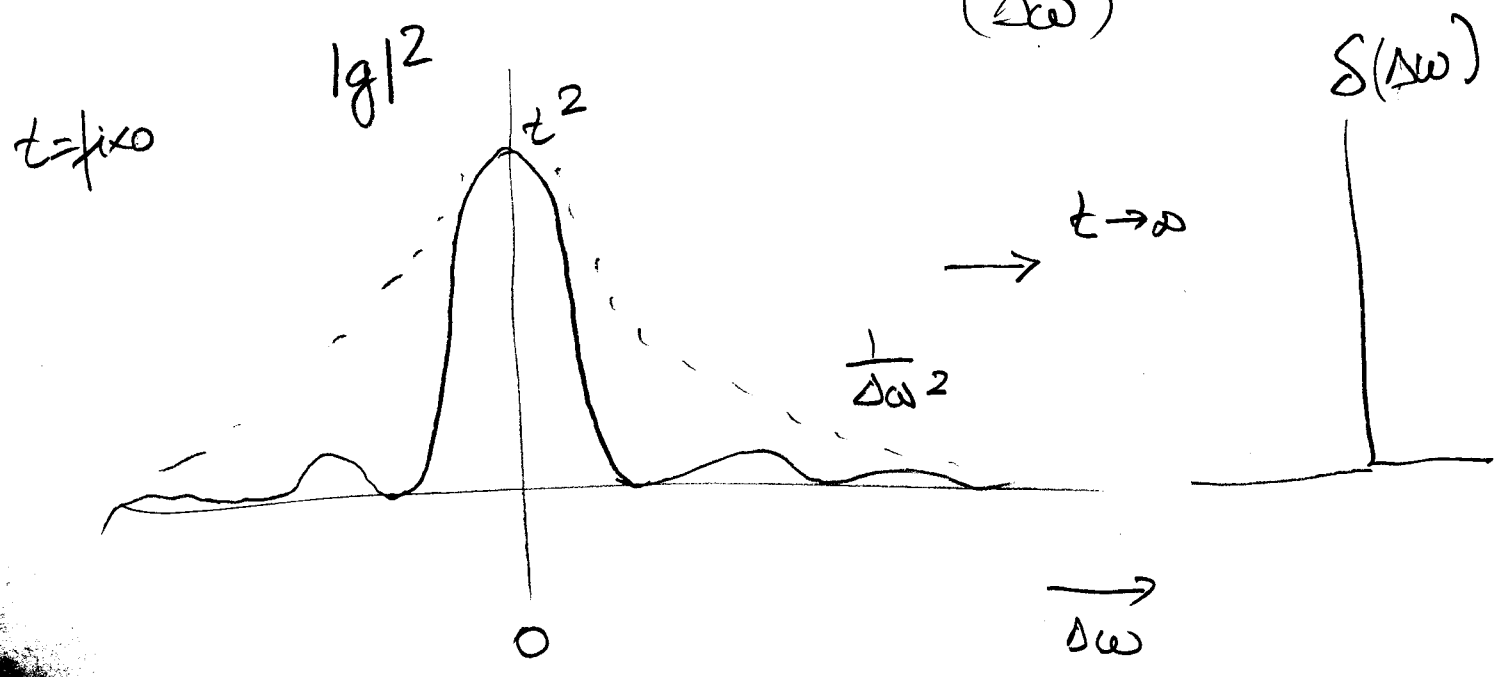
Def.  $\Delta\omega \equiv \omega_{fi} - \omega$ , desvio da ressonância.

$$g(\Delta\omega, t) = \frac{1}{i\Delta\omega} (e^{i\Delta\omega t} - 1) = \frac{e^{i\Delta\omega t/2} (e^{i\Delta\omega t/2} - e^{-i\Delta\omega t/2})}{2i\Delta\omega/2}$$

$$= e^{i\Delta\omega t/2} \frac{\text{sen}(\Delta\omega t/2)}{\Delta\omega/2}$$

para a prob. de transições:

$$|g(\Delta\omega, t)|^2 = \frac{4 \text{sen}^2(\Delta\omega t/2)}{(\Delta\omega)^2}$$



Aproximação de dipolo elétrico:

54

$$\approx \langle f | (\vec{A}_k \cdot \vec{p}) | i \rangle = \vec{A}_k \cdot \langle f | \vec{p} | i \rangle$$

Rep. de interação:

$$\langle i | \vec{p} | j \rangle = \langle i | \vec{p}_I | j \rangle_I$$

$$= m \langle i | \left( \frac{d\vec{x}}{dt} \right)_I | j \rangle_I = m \langle i | \frac{1}{i\hbar} [\vec{x}, H_0]_I | j \rangle$$

$$= \frac{1}{i\hbar} (E_j - E_i) m \langle i | \vec{x}_I | j \rangle_I$$

Voltando para a rep original:

$$\langle i | \vec{p} | j \rangle = \frac{m(E_j - E_i)}{i\hbar} \langle i | \vec{x} | j \rangle$$

$$\langle i | \vec{A}_k \cdot \vec{p} | j \rangle = \frac{m(E_j - E_i)}{i\hbar} \langle i | (\vec{A}_k \cdot \vec{x}) | j \rangle$$

Calcular elementos de matriz de  $\vec{x}$

$$H = \frac{1}{2m} \left( \vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 \quad (\vec{k} \cdot \vec{x}) \left( \frac{d\vec{x}}{dt} \cdot \vec{a}_k \right) \rightarrow \vec{L}, \vec{Q}$$

$$\langle f | \vec{A}_k \cdot \vec{p} | i \rangle = \frac{m(E_i - E_f)}{i\hbar} \langle f | \vec{A}_k \cdot \vec{x} | i \rangle$$

$$= im \omega_{fi} \vec{A}_k \cdot \langle f | \vec{x} | i \rangle$$

Def. Operador (dipolo elétrico)?

$$\vec{d} \equiv |e| \vec{x}$$

$$\langle f | U_I(t) | i \rangle = -\frac{i}{\hbar c} im \omega_{fi} \vec{A}_k \cdot \langle f | \vec{d} | i \rangle$$

$$g(\Delta\omega, t)$$

$$= \frac{\omega_{fi}}{\hbar c} g(\Delta\omega, t) \vec{A}_k \cdot \langle f | \vec{d} | i \rangle$$

e por causa das condições de ressonância,  $\Delta\omega \approx 0$

$$= \frac{\omega_k}{\hbar c} g(\Delta\omega, t) \vec{A}_k \cdot \langle f | \vec{d} | i \rangle$$

Se reduz a calcular elementos de matriz de  $\vec{d}$ , o operador dipolo elétrico.

Hamiltoniano de interação:

$$V(t) = \frac{1e}{mc} (\vec{A} \cdot \vec{p}) \rightarrow \dots - \vec{E} \cdot \vec{d}$$

não é invariante de gauge ( $\omega_{fi} \rightarrow \omega_R$ ) é invariante de gauge.

① operador de dipolo  $\vec{d} = 1e \vec{x}$  transforma como a coordenada  $\vec{x}$

— o —

Ordem maior de aproximação:

$$i \langle f | (\vec{A}_k \cdot \vec{p}) (\vec{k} \cdot \vec{x}) | i \rangle$$

comutação com o gauge transversos  $\vec{k} \cdot \vec{A}_k = 0$

na rep. de interação:

$$\vec{p} = m \frac{d\vec{x}}{dt}$$

$$m \vec{A}_k \cdot \frac{d\vec{x}}{dt} (\vec{k} \cdot \vec{x})$$

Usar identidade:

$$\begin{aligned} \vec{k} \times (\vec{p} \times \vec{x}) &= \vec{k} \times \vec{p} \\ &= \vec{p} (\vec{k} \cdot \vec{x}) - (\vec{k} \cdot \vec{p}) \vec{x} \end{aligned}$$

(5)

$$(\vec{k} \cdot \vec{p}) \vec{x} = m \left( \vec{k} \cdot \frac{d\vec{x}}{dt} \right) \vec{x}$$

$$= m \frac{d}{dt} [(\vec{k} \cdot \vec{x}) \vec{x}] - m (\vec{k} \cdot \vec{x}) \frac{d\vec{x}}{dt}$$

$$= m \frac{d}{dt} [(\vec{k} \cdot \vec{x}) \vec{x}] - (\vec{k} \cdot \vec{x}) \vec{p}$$

---

$$(\vec{k} \cdot \vec{x}) \vec{p} = \vec{p} (\vec{k} \cdot \vec{x}) + i\hbar \vec{k}$$

---

$$(\vec{k} \cdot \vec{p}) \vec{x} = m \frac{d}{dt} [(\vec{k} \cdot \vec{x}) \vec{x}] - \vec{p} (\vec{k} \cdot \vec{x}) - i\hbar \vec{k}$$

$$\vec{k} \times (\vec{p} \times \vec{x}) = \vec{k} \times \vec{L} =$$

$$= \vec{p} (\vec{k} \cdot \vec{x}) - \left\{ m \frac{d}{dt} (\vec{k} \cdot \vec{x}) \vec{x} - \vec{p} (\vec{k} \cdot \vec{x}) \right\}$$

$$= 2\vec{p} (\vec{k} \cdot \vec{x}) - m \frac{d}{dt} [(\vec{k} \cdot \vec{x}) \vec{x}]$$

Resultado:

$$\vec{p} (\vec{k} \cdot \vec{x}) = \frac{1}{2} \vec{k} \times \vec{L} + \frac{m}{2} \frac{d}{dt} [(\vec{k} \cdot \vec{x}) \vec{x}]$$



$$(\vec{A}_k \cdot \vec{p})(\vec{k} \cdot \vec{x}) = \frac{1}{2} \underbrace{\vec{L} \cdot (\vec{A}_k \times \vec{k})}_{\text{dip. mag}} + \frac{m}{2} \vec{A}_k \cdot \underbrace{\frac{d}{dt}[(\vec{k} \cdot \vec{x}) \vec{x}]}_{\text{quadrupolo elétrico}}$$

Calcular

$$\langle f | \frac{d}{dt}[(\vec{k} \cdot \vec{x}) \vec{x}] | i \rangle_I = \frac{1}{i\hbar} \langle f | [(\vec{k} \cdot \vec{x}) \vec{x}, \hat{H}_I] | i \rangle_I$$

$$= i \left( \frac{E_f - E_i}{\hbar} \right) \langle f | (\vec{k} \cdot \vec{x}) \vec{x} | i \rangle_I$$

$$= i \omega_{fi} \langle f | (\vec{k} \cdot \vec{x}) \vec{x} | i \rangle \approx i \omega_R \langle f | (\vec{k} \cdot \vec{x}) \vec{x} | i \rangle$$

↖ ressonância

Elementos da matriz do operador

$$(\vec{A}_k \cdot \vec{x})(\vec{k} \cdot \vec{x}) = (A_k^x A_k^y A_k^z) \vec{x} \otimes \vec{x} \begin{pmatrix} k_x \\ k_y \\ k_z \end{pmatrix}$$

$$\vec{x} \otimes \vec{x} = \begin{pmatrix} x^2 & xy & xz \\ & y^2 & yz \\ & & z^2 \end{pmatrix}$$

Retirar invariante

$$\text{Tr}(\vec{x} \otimes \vec{x}) = x^2 + y^2 + z^2 = r^2 \text{ invariante}$$

$$\vec{A} \cdot \begin{pmatrix} x^2 - \Delta & xy & xz \\ & y^2 - \Delta & yz \\ & & z^2 - \Delta \end{pmatrix} \cdot \vec{k} + \vec{A} \cdot \begin{pmatrix} \Delta & & \\ & \Delta & \\ & & \Delta \end{pmatrix} \cdot \vec{k}$$

$$\text{Tr}(x \otimes x - \Delta) = x^2 + y^2 + z^2 - 3\Delta = r^2 - 3\Delta = 0$$
$$\Delta = \frac{1}{3} r^2$$

Def Tensor de quadrupolo:

$$\frac{1}{2} (\vec{x} \otimes \vec{x} - \frac{1}{3} r^2)$$

$$= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} x^2 - \frac{1}{3} r^2 & xy & xz \\ & y^2 - \frac{1}{3} r^2 & yz \\ & & z^2 - \frac{1}{3} r^2 \end{pmatrix}$$

5 Componentes independentes.

$\Gamma_{DM} \sim \mu | \vec{L}$  transforma como

(60)

um pseudo-velor:

$$\vec{h} = \vec{p} \times \vec{x} = \begin{pmatrix} p_y z - p_z y \\ p_z x - p_x z \\ p_x y - p_y x \end{pmatrix}$$

Seus componentes de um

tensor antisimétrico  $\{\vec{p} \otimes \vec{x}\}$

$$= \begin{pmatrix} 0 & L_z & -L_y \\ -L_z & 0 & L_x \\ L_y & -L_x & 0 \end{pmatrix}$$

transforma igual  
que um vetor  
(polar) por  
rotações.

Muda de sinal ante a inversão e se relaciona a  
um vetor polar:

$$\vec{x} \xrightarrow{I} -\vec{x}$$

$$\vec{p} \xrightarrow{I} -\vec{p}$$

$$\vec{L} = \vec{p} \times \vec{x} \xrightarrow{I} \vec{p} \times \vec{x} = \vec{L}$$

Q transforma como os produtos  $(x^e, x^y, x^z, \dots)$   
retirando esse invariante