

Apêndice B

Simetrias

B.1 Introdução

Pode-se definir, em termos bastante gerais, uma transformação de simetria simplesmente como uma mudança do nosso ponto de vista que não modifica os resultados de nossos possíveis experimentos [31]. Uma transformação de simetria aplicada à hamiltoniana de um sistema consiste numa transformação linear das coordenadas tal que a forma funcional do operador H não se altere no novo sistema de coordenadas. Ou seja, se aplicarmos uma transformação linear T (uma rotação, por exemplo) à hamiltoniana $H(x_i, y_i, z_i)$, a condição de invariância é expressa como

$$T\hat{H}(x_i, y_i, z_i) = \hat{H}(X_i, Y_i, Z_i), \quad (\text{B.1})$$

onde (X_i, Y_i, Z_i) são as novas coordenadas do sistema.

Considere a equação de Schrödinger expressa nas coordenadas (x_i, y_i, z_i) ,

$$\hat{H}(x_i, y_i, z_i)\psi_1(x_i, y_i, z_i) = E\psi_1(x_i, y_i, z_i). \quad (\text{B.2})$$

Aplicando qualquer transformação de simetria T obtemos

$$\hat{H}(X_i, Y_i, Z_i)\psi_2(X_i, Y_i, Z_i) = E\psi_2(X_i, Y_i, Z_i), \quad (\text{B.3})$$

onde, em geral, ψ_1 e ψ_2 possuem formas funcionais distintas. Contudo, como a hamiltoniana mantém sua forma funcional, concluímos que ψ_2 também é uma autofunção de $\hat{H}$ como o mesmo autovalor E . Dessa forma, percebemos que as transformações de simetria servem para relacionar diferentes autofunções associadas ao mesmo nível de energia, fornecendo então informações sobre o grau de degenerescência de E .

B.2 Representações de um grupo

Representações de um grupo de simetria são obtidas através das propriedades de transformação de certas funções sob atuação dos elementos do grupo. As representações possuem as mesmas propriedades multiplicativas dos elementos do grupo. Considere um conjunto de funções linearmente independentes $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n$ e um grupo G de transformações lineares. Se as funções e transformações são tais que $T\phi_i$ (onde T é um elemento de G) pode, para qualquer i , ser expresso como uma combinação linear das outras funções do conjunto, ou seja,

$$T\phi_j = D_{ij}(T)\phi_i, \quad (\text{B.4})$$

nós obtemos o conjunto de representações $D_{ij}(T)$. Além disso, essas matrizes formam uma representação de G , pois obedecem as mesmas propriedades dos respectivos elementos do grupo. As funções ϕ_i formam a base para representação $D_{ij}(T)$. Pode-se dizer, alternativamente, que as funções ϕ_i transformam-se de acordo com a representação $D_{ij}(T)$ de G .

B.3 Equivalência e Redutibilidade de Representações

Duas representações $D_{ij}(T)$ e $D'_{ij}(T)$ de um grupo G são equivalentes se existir uma matriz P que relacione ambas da seguinte forma:

$$D'(T) = P^{-1}D(T)P. \quad (\text{B.5})$$

Uma representação $D_{ij}(T)$ de um grupo G é redutível a representações $D^{(k)}$, onde $k = 1, 2, \dots, s$, se existir uma transformação do tipo (B.6) que transforme todas as matrizes $D_{ij}(T)$ da representação em matrizes diagonais por blocos. Uma representação que não pode ser reduzida desta forma recebe o nome de irredutível. Considere agora um espaço vetorial $\mathfrak{R}(\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n)$ cujos vetores base transformam-se de acordo com uma representação redutível $D_{ij}(T) = \sum_{k=1}^s D^{(k)}$. Um espaço vetorial que se transforma de acordo com uma representação redutível é denominado redutível. A redução das matrizes D a matrizes diagonais por blocos através da transformação (B.6) é equivalente à escolha de uma nova base funcional

ϕ'_i em $\mathfrak{R}$ que se transforme, por sua vez, de acordo com essas novas matrizes. Além disso, como a matriz resultante é diagonal por blocos, o espaço vetorial total $\mathfrak{R}$ é subdividido em s subspaços invariantes $\mathfrak{R}^{(i)}$ (note que os primeiro n_1 vetores ϕ'_i onde n_1 é a dimensão de $D^{(1)}$, formam um subspaço, e assim por diante).

B.4 Simetrias em Mecânica Quântica

Em geral, em Mecânica Quântica associam-se operadores unitários $U(T)$ no espaço de Hilbert a operações de simetria T (Teorema de Wigner, 1930 [25, 31, 32]).

Operações de simetria que diferem infinitesimalmente da transformação identidade podem ser escritas como

$$\hat{U} = \hat{1} - i\varepsilon\hat{G}, \quad (\text{B.6})$$

onde G é denominado gerador do operador de simetria em questão. Uma outra forma de expressar a invariância da hamiltoniana perante a transformação de simetria T é

$$\hat{U}^\dagger \hat{H} \hat{U} = \hat{H}, \quad (\text{B.7})$$

que é equivalente a

$$[\hat{G}, \hat{H}] = 0. \quad (\text{B.8})$$

Assim, utilizando a equação de movimento de Heisenberg obtemos o seguinte resultado:

$$\frac{d\hat{G}}{dt} = 0, \quad (\text{B.9})$$

ou seja, G é uma constante de movimento. Por exemplo, se H for invariante perante rotações, o momento angular é uma constante de movimento.

Suponha que em $t = 0$ o sistema esteja num autoestado de G . Então, num determinado instante t posterior, o sistema estará no estado

$$\psi_g(t) = \hat{U}(t, 0)\psi_g(0). \quad (\text{B.10})$$

Aplicando o operador G nessa equação obtemos

$$G\psi_g(t) = U(t, 0)G\psi_g(0) = gU(t, 0)\psi_g(0) = g\psi_g(t), \quad (\text{B.11})$$

ou seja, se uma função for autoestado de G em $t = 0$ e $[\hat{G}, \hat{H}] = 0$ ele será autoestado de G com o mesmo autovalor para qualquer t subsequente.

Outra importante propriedade é que se o sistema for invariante perante uma determinada operação de simetria $U(T)$ e ψ_n for um autoestado de H , o estado $U\psi_n$ também é autoestado de H com o mesmo autovalor:

$$\hat{H}(\hat{U}\psi_n) = \hat{U}\hat{H}\psi_n = E_n(\hat{U}\psi_n). \quad (\text{B.12})$$

Se ψ_n e $\hat{U}\psi_n$ forem estados quânticos diferentes, eles serão ditos degenerados. Um bom exemplo de operação de simetria são as rotações. Se a hamiltoniana for invariante a rotações nós obtemos

$$[\hat{D}(R), \hat{H}] = 0.$$

O fato do operador momento angular $\hat{J}$ ser gerador das rotações implica que

$$[\hat{J}^2, \hat{H}] = 0$$

e

$$[\hat{J}_z, \hat{H}] = 0.$$

Como a hamiltoniana comuta com $\hat{J}^2$ e $\hat{J}_z$, na base de autoestados comuns a esses dois operadores, a mesma possui a forma de diagonal de blocos. O operador $\hat{D}$ atuando sobre esses autoestados simultâneos de $\hat{H}$, $\hat{J}^2$ e $\hat{J}_z$,

$$\hat{D}(R)\psi_{n,j,m},$$

gera estados com mesmo autovalor de $\hat{J}^2$, ou seja, $j(j+1)$, e com a mesma energia. No entanto, como, em geral, $[\hat{D}(R), \hat{J}_z] \neq 0$, o estado $\hat{D}(R)\psi_{n,j,m}$ mistura valores de m , ou seja,

$$\hat{D}(R)\psi_{n,j,m} = \sum_{m'} \psi_{n,j,m'} \hat{D}_{m'm}^{(j)}(R).$$

A matriz $(2j+1) \times (2j+1)$ formada pelos elementos $\hat{D}_{m'm}^{(j)}(R)$ é irredutível, ou seja, a matriz que representa uma rotação (não necessariamente com o mesmo j) pode, com a escolha de uma base conveniente, ser transformada numa matriz diagonal por blocos irredutíveis onde cada bloco está associado a um determinado valor de j . Se todos os estados $\hat{D}(R)\psi_{n,j,m}$ para qualquer $\hat{D}(R)$ possuírem a mesma energia, e como $\hat{D}(R)\psi_{n,j,m}$ é uma combinação linear de estados $\psi_{n,j,m}$, conclui-se que cada um deles com m diferente possui a mesma energia. Dessa forma, caracteriza-se uma degenerescência $(2j+1)$.

Repare que mesmo na presença de um termo de acoplamento spin-órbita do tipo $V_{LS}(r)\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$, a degenerescência não é quebrada, visto que $[\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}, \hat{J}^2] = [\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}, \hat{J}_z] = 0$. Para haver a quebra da degenerescência em m , de modo que os números quânticos n , j e m definam unicamente o estado, o sistema deve estar sujeito, por exemplo, a um campo elétrico externo (Efeito Stark).

Pode-se generalizar a utilização dos conceitos de simetria em Mecânica Quântica através de dois teoremas:

TEOREMA I: Se a hamiltoniana é invariante pela atuação do grupo G de simetria, suas autofunções pertencentes a um mesmo nível de energia forma uma base para representação de G .

TEOREMA II: Se a hamiltoniana é invariante pela atuação do grupo G de simetria, suas autofunções que se transformam de acordo com uma determinada representação irredutível de G pertencem ao mesmo nível de energia.

B.5 Grupos Pontuais

Grupos pontuais são grupos de rotações em torno de um ponto, ou seja, rotações cujos eixos se interceptam num ponto [30]. Essa propriedade os distingue do grupo espacial mais geral que inclui translações e rotações em torno de eixos que não se interceptam. Abaixo, alguns grupos pontuais estão listados, com sua respectiva descrição [25]. Esses grupos podem ser utilizados para descrever a simetria de redes cristalinas:

i) grupos C_n : existe apenas um eixo de simetria de ordem n , ou seja, rotações de $\frac{2\pi}{n}$ em torno desse eixo deixam o cristal invariante;

ii) grupos D_n : se adicionarmos ao eixo de simetria de ordem n um eixo de ordem 2 perpendicular à ele, isso acarreta o aparecimento de $n - 1$ eixos dessa natureza. Logo, existirão n eixos horizontais de ordem 2 se interceptando em ângulos $\frac{\pi}{n}$. O grupo D_n contém então $2n$ elementos. A rotação de π em torno desses eixos horizontais é denotada por U_2 , de modo a diferenciar de C_2 que é uma rotação de π em torno do eixo vertical;

iii) grupos D_{nh} : obtido ao adicionarmos ao grupo D_n o grupo C_i que consiste em reflexões em torno dos planos que passam pelo eixo vertical e por um dos eixos horizontais;

iv) grupo T (tetragonal): o sistema de eixos desse grupo é o sistema de eixos de simetria de um tetraedro. Pode ser obtido ao adicionarmos ao grupo D_2 quatro eixos oblíquos de terceira ordem que levam os três eixos de segunda ordem neles próprios. As operações desse grupo podem ser visualizadas indicando os três eixos de segunda ordem como aqueles que atravessam os centros de faces opostas e os eixos de terceira ordem como as diagonais de cubo, por exemplo. O grupo T possui doze elementos, o elemento identidade, as três rotações C_2 , as quatro rotações C_3 e as quatro rotações C_3^2 (onde o índice superior indica a dupla aplicação da rotação, ou seja, uma rotação de $\frac{4\pi}{3}$);

v) grupo T_h : obtido ao adicionarmos ao grupo T o grupo C_i de reflexões em torno de planos mutuamente perpendiculares que passam por cada par de eixos de segunda ordem;

vi) grupo O : o sistema de eixos desse grupo é o sistema de eixos de simetria de um cubo. São três eixos de quarta ordem passando através dos centros de faces opostas, quatro eixos de terceira ordem que passam por vértices opostos e seis eixos de segunda ordem que passam através dos pontos médios de arestas opostas;

v) grupo O_h : o grupo de todas as transformações de simetria do cubo. Obtido adicionando ao grupo O o grupo C_i que define um centro de simetria por onde passam diversos planos que definem simetrias de reflexão. O grupo contém 48 elementos.