

TRANSFORMAÇÃO DE REFERENCIAL E A CLASSIFICAÇÃO DOS
ESTADOS ROTOVIBRÔNICOS EM MOLÉCULAS

FERNANDO JORGE DA PAIXÃO FILHO

Orientador: PROF.Dr. WILLIAM G. HARTER

Tese apresentada no Instituto de Física "Gleb Wataghin" da UNICAMP para a obtenção do Grau de Mestre em Física.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE FÍSICA
BIBLIOTECA

Campinas
1976

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Dr. William G. Harter a orientação prestada, sem a qual este trabalho não seria realizado. Agradeço também as demais pessoas que de uma maneira ou de outra me ajudaram a que esta tese fosse possível.

Agradeço ainda a ajuda financeira da FAPESP no início deste trabalho e à Universidade Federal da Paraíba.

ÍNDICE

	<u>Página</u>
<u>Capítulo I</u>	
Aspectos Gerais do problema	01
<u>Capítulo II</u>	
Introdução	12
Simetria Interna e Externa	14
Rotor com Simetria Interna Finita	19
Grupos pontuais que possuem inversão	23
Comentário sobre a aproximação Born-Oppenheimer	27
<u>Capítulo III</u>	
Pião Esférico	30
Moléculas Poliatômicas	34
Elemento de Matriz de um operador de Multipolo	39
Interpretação do índice de simetria B	42
<u>Capítulo IV</u>	
Aplicação e Discussão dos Resultados	44
Bibliografia	62
Apêndice A	63
Apêndice B	64

CAPÍTULO I - ASPECTOS GERAIS DO PROBLEMA

A idéia de usar o grupo de simetria de uma molécula para analisar os níveis rotacionais e daí deduzir o seu peso estatístico em moléculas poliatômicas, foi introduzida por Wilson.⁶ Anteriormente este problema foi tratado por Hund¹⁰ que propôs um método geral e analisou o caso específico do NH_3 . A seguir W. Eleert¹¹ aplica este método para o CH_4 .

O desenvolvimento das técnicas de espectroscopia recentemente tornou possível a resolução das linhas rovibracionais em moléculas tais como o SF_6 ¹². Os resultados foram tais que nem sempre concordavam com as previsões teóricas conhecidas.

Vamos tentar desenvolver neste capítulo as idéias de Wilson^{6,7}, Hougen^{4,5} e Landau⁹, Cantrell e Gailbraith¹³ no que se refere a classificação dos níveis rotacionais de moléculas e sua degenerescência.

O ponto de partida para todos estes trabalhos, inclusive este, é escrever a função de onda do sistema na forma seguinte.

$$\Psi = \Psi_e \Psi_v \Psi_R \Psi_S \quad 1.1$$

Onde os índices E, V, R, S referem-se respectivamente a parte eletrônica, vibracional, rotacional e spin nuclear. Ou seja, supondo-se que as energias correspondentes a cada subdivisão de função de onda total, sejam de ordens de grandeza bem diferentes, a separação da função de onda total em diferentes partes, em princípio, pode ser aceita.

Na definição da função correspondente à parte ro-

tacional, é necessário supor um sistema de referência que se move junto a molécula.

No caso específico do CH_4 , estudado por Wilson⁶, é suposto que as funções rotacionais são as mesmas que as de um pião esférico e tem degenerescência $(2N + 1)^2$ para cada nível com um número quântico N .

Podemos, analisando o Hamiltoniano de rotação de uma molécula que possui esta simetria, a de pião esférico, obter uma maneira de perceber este fator $(2N + 1)^2$ como degenerescência. Se tomarmos então $I = I_{xx} = I_{yy} = I_{zz}$ para a molécula, podemos afirmar que o Hamiltoniano de rotação, supondo a molécula rígida, seria:

$$H = \frac{N^2}{2I} \Rightarrow H \Psi_{MK}^N = \frac{N(N+1)}{2I} \Psi_{MK}^N$$

Este Hamiltoniano certamente possui uma simetria $O_3 * O_3$ e seus níveis possuem uma degenerescência $(2j + 1)^2$. Uma dúvida quanto a simetria pode surgir, se questionarmos o fato da molécula ser rígida, ou seja, deveríamos incluir mais termos neste Hamiltoniano.

No intuito de classificar estes níveis, a primeira tentativa foi a de Wilson, quando este propôs um subgrupo do grupo pontual da molécula do CH_4 , que é formado pelas rotações do grupo T_d . Isto é obtido analisando as permutações que correspondem a uma rotação nesta molécula. Este grupo de permutações é isomorfo com T . Neste aspecto Jahn¹⁴ propôs que não só um subgrupo do grupo pontual da molécula seja usado para classificar os níveis, mas todo o grupo. Hougen⁵ propõe que

que esta classificação não seja usada só para moléculas com as características rotacionais de pião esférico, mas que as de pião simétrico também sejam classificadas através do grupo total da molécula.

Um pião simétrico caracteriza-se por $I_{xx} = I_{yy} \neq I_{zz}$ de forma que o seu Hamiltoniano de rotação é:

$$H = \frac{J^2}{2I_{xx}} + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{I_{zz}} - \frac{1}{I_{xx}} \right) J_z^2 \quad 1.2$$

Supondo como solução para parte rotacional

$$\Psi_{MK}^J = \langle \dots |_{MK}^J \rangle$$

$$H \Psi_{MK}^J = \left[\frac{J(J+1)}{2I_{xx}} + \frac{K^2}{2} \left(\frac{1}{I_{zz}} - \frac{1}{I_{xx}} \right) \right] \Psi_{MK}^J \quad 1.3$$

Ou seja, a solução do pião esférico ainda se presta para analisar o comportamento de moléculas tipo "pião simétrico". Nestas a degenerescência será $(2J + 1)$ se $K = 0$ e $2(2J + 1)$ se $K \neq 0$ que, simples de perceber, pela forma dos autovalores da energia de rotação, onde a troca K por $-K$ deixa o nível com a mesma energia. Este tipo de Hamiltoniano possui uma simetria O_2 e a generalidade desta classificação só pode ser garantida no caso deste tipo de molécula ser rígida.

Quanto a parte da função de onde total correspondente ao spin, até o surgimento do trabalho de Cantrell e Galbraith¹³, nada foi acrescentado ao método proposto por Wilson⁶. O método deste último quanto ao spin nuclear é semelhante a sua classificação para níveis rotacionais. Assim como as funções rotacionais formavam uma base para uma representação redutível do subgrupo rotacional, as funções de spin formam também uma ba

se redutível para o subgrupo de notações do grupo da molécula. Vejamos a análise de Wilson para o grupo CH_4 .

Um átomo de hidrogênio tem como um núcleo um próton de spin $1/2$, possuindo o CH_4 2^4 funções de spin.

1	2	3	4	
$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	1
$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	4
$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	6
$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	4
$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	1

O sub grupo T de Td, possui 4 classes

$$\{E\}; \{3C_2\} \{4C_3\} \{4C_3'\}$$

Para se conhecer o caráter de cada classe nesta representação irreductível, faz-se a analogia entre rotações e permutações, obtendo-se daí: $X_E = 16$ $X_{C_2} = 4$ $X_{C_3} = 4$ $X_{C_3'} = 4$

Podemos, usando-se a tabela de caracteres do grupo

T, obter o seguinte desdobramento:

$$\psi \rightarrow 5A + E + 3T \quad 1.4$$

Este processo pode ser aplicado a qualquer grupo rotacional inferindo-se daí os valores dos pesos estatísticos ,

devido ao spin nuclear.

A simetria da função de onda total, segundo Wilson⁶, pode ser obtida fazendo-se o produto direto das representações irredutíveis das partes e restringindo a simetria total ao caso simétrico ou antissimétrico, conforme estejamos tratando com bósons ou fermions respectivamente.

No intuito de explicar o desdobramento das linhas rotacionais da estrutura fina do SF⁶ obtidos por Aldrige e outros¹², Cantrell e Galbraith¹³, afirmam ter obtido os valores corretos para a multiplicidade, já que as teorias aceitas dão "resultados que são mutuamente inconsistentes e difíceis de concordar com as experiências¹²".

Recordemos agora uma das proposições de Wilson⁵. Este coloca que, para se definir uma função de onda rotacional é necessário um sistema de referência preso ao corpo. Este problema foi inicialmente tratado por Eckart¹⁵. Vejamos o seguinte: um estado molecular pode ser visto como uma mistura de estados eletrônicos, vibracionais, rotacionais e de spin nuclear. O estudo das vibrações é usualmente feito na aproximação harmônica, ou seja se tomarmos o limite de pequenas vibrações, um potencial pode ser expandido em uma série de potências em torno do ponto de equilíbrio, de tal forma que o termo linear só é anulado, sendo então o termo quadrático o mais importante e normalmente o dominante, na maioria dos casos. No instante em que temos vibração e rotação coexistindo, a descrição pelos modos normais "implica na existência de um particular sistema de referência girante para se situar estes modos¹⁵".

Esta é a maneira com que Eckart vê o problema.

Num sistema formado por N partículas temos 3N graus de liberdade e destes teríamos 3N-6 correspondentes à vibração (*), ou seja, para se obter as coordenadas normais devem existir seis equações entre as coordenadas do corpo.

Suponhamos então um sistema de referência para descrever as partículas fixo, no laboratório. Neste, as coordenadas de um átomo a serão definidas:

$$\vec{X}_a = \sum_i x_{ia} \vec{e}_i \quad 1.5$$

Suponhamos então um sistema girante tal que a sua posição seja descrita pelo vetor \vec{X} localizado no centro de massa do sistema

$$\vec{X}_{cm} = \sum_i x_{im} \vec{e}_i \quad 1.6$$

De tal forma que a posição de um átomo a quando descrita em qualquer dos sistemas pode se relacionar como

$$\begin{aligned} \vec{X}_a - \vec{X}_{cm} &= \sum_j y_{ja} \vec{E}_j \\ x_{ia} - x_{im} &= \sum_j c_{ij} y_{ja} \\ c_{ij} &= \vec{E}_j \cdot \vec{e}_i \end{aligned}$$

Neste sistema podemos restringir as coordenadas para cada modo normal de tal forma que

$$\sum_a m_a y_{ia} = 0 \quad 1.7$$

De forma a obter novas restrições para os y_{ja} é necessário analisar mais o problema.

Devido a que no sistema girante é constante pode-

(*) As moléculas lineares neste aspecto estão excluídas.

Esta é a maneira com que Eckart vê o problema.

Num sistema formado por N partículas temos 3N graus de liberdade e destes teríamos 3N-6 correspondentes à vibração (*), ou seja, para se obter as coordenadas normais devem existir seis equações entre as coordenadas do corpo.

Suponhamos então um sistema de referência para descrever as partículas fixo, no laboratório. Neste, as coordenadas de um átomo a serão definidas:

$$\vec{X}_a = \sum_i x_{ia} \vec{e}_i \quad 1.5$$

Suponhamos então um sistema girante tal que a sua posição seja descrita pelo vetor \vec{X} localizado no centro de massa do sistema

$$\vec{X}_{cm} = \sum_i x_{im} \vec{e}_i \quad 1.6$$

De tal forma que a posição de um átomo a quando descrita em qualquer dos sistemas pode se relacionar como

$$\begin{aligned} \vec{X}_a - \vec{X}_{cm} &= \sum_j \gamma_{ja} \vec{E}_j \\ x_{ia} - x_{im} &= \sum_j c_{ij} \gamma_{ja} \\ c_{ij} &= \vec{E}_j \cdot \vec{e}_i \end{aligned}$$

Neste sistema podemos restringir as coordenadas para cada modo normal de tal forma que

$$\sum_a m_a \gamma_{ia} = 0 \quad 1.7$$

De forma a obter novas restrições para os γ_{ja} é necessário analisar mais o problema.

Devido a que no sistema girante é constante pode-

(*) As moléculas lineares neste aspecto estão excluídas.

mos afirmar que

$$\frac{d\vec{E}_j}{dt} = \vec{\Omega} \times \vec{E}_j \quad 1.8$$

A velocidade de cada partícula será definida como

$$\frac{d(\vec{x}_a - \vec{x}_{cm})}{dt} = \sum_j (\vec{\Omega} \times \vec{E}_j \gamma_{ja} + \vec{E}_j \dot{\gamma}_{ja}) \quad 1.9$$

O momentum angular em tórno do centro de massa é

$$\vec{M} = \sum_a \sum_i \sum_j m_a (\vec{E}_i \gamma_{ia}) \times (\vec{\Omega} \times \vec{E}_j \gamma_{ja} + \vec{E}_j \dot{\gamma}_{ja}) \quad 1.10$$

Um importante fato desta equação é que mesmo supondo-se o $\vec{\Omega} = 0$

será possível obter-se $\vec{M} \neq 0$

Fazendo $\vec{\Omega} = 0$ na equação (1.10) teremos

$$\Lambda = \sum_a \sum_i \sum_j m_a \epsilon_{ijk} \vec{E}_k \gamma_{ia} \dot{\gamma}_{ja} \quad 1.11$$

onde ϵ_{ijk} são os símbolos Levi-Civita

$$\epsilon_{ijk} = \begin{cases} 1 & \text{se } ijk \text{ estão em ordem cíclica} \\ -1 & \text{se } ijk \text{ não estão em ordem cíclica} \\ 0 & \text{nos outros casos} \end{cases}$$

De um modo geral teremos

$$M_i = \sum_j A_{ij} \Omega_j + \Lambda_i \quad 1.12$$

onde A_{ij} é o Tensor de inércia do sistema.

$$A_{ij} = \sum_a m_a (\gamma_{ja}^2 + \gamma_{ka}^2) \quad i \neq j \neq k$$

$$A_{ij} = - \sum_a m_a \gamma_{ia} \gamma_{ja}$$

Pode-se definir uma energia cinética para o sistema

$$T = 1/2 \left\{ \sum_i \sum_j A_{ij} \Omega_i \Omega_j + 2 \sum_i \sum_j B_{\lambda i} \Omega_i + \sum_\lambda \sum_\mu C_{\lambda\mu} \dot{q}_\lambda \dot{q}_\mu \right\} \quad 1.13$$

$$\text{onde} \quad B_{\lambda k} = \sum_a \sum_i \sum_j m_a \epsilon_{ijk} \gamma_{ia} \frac{\partial \gamma_{ja}}{\partial q_\lambda}$$

$$C_{\lambda\mu} = \sum_a \sum_i m_a \frac{\partial \gamma_{ia}}{\partial q_\lambda} \frac{\partial \gamma_{ia}}{\partial q_\mu}$$

o momentum conjugado ao modo q será

$$p_\lambda = \sum_\mu C_{\lambda\mu} \dot{q}_\mu + \sum_i B_{\lambda i} \Omega_i \quad 1.14$$

que pode ser diferente de zero se $\dot{q}_\lambda = 0$

Pode-se escrever a energia cinética na formulação

Hamiltoniana para o caso $C_{\lambda\mu} = \delta_{\lambda\mu}$

$$T = \frac{1}{2} \left\{ \sum_i \sum_j \alpha_{ij} M_i M_j - 2 \sum_\lambda \sum_i P_\lambda \beta_{\lambda i} M_i + \sum_\lambda \sum_\mu \gamma_{\lambda\mu} P_\lambda P_\mu \right\} \quad 1.15$$

$$\text{onde } (\alpha^{-1})_{ij} = A_{ij} - \sum_\lambda B_{\lambda i} B_{\lambda j}$$

$$\gamma_{\lambda\mu} = \delta_{\lambda\mu} + \sum_\delta B_{\lambda\delta} B_{\mu\delta}$$

$$\beta_{\lambda i} = \sum_j B_{\lambda j} \alpha_{ji}$$

Para se satisfazer a condição de Casimir de que o termo linear é pequeno e da ordem de magnitude do termo quadrático, deve-se exigir $\beta_{\lambda i} = 0$ para todos os q_λ que implica em requerer $B_{\lambda i} = 0$

Para sobrepor as dificuldades Eckart propõe a existência de um sistema de referência no qual a condição de Casimir é obedecida.

Recentemente⁸ Louck e Galbraith expuseram um método de obter a classificação dos modos normais de uma molécula usando o sistema de referência de Eckart. Podemos sintetizar agora nossa exposição explicitando o seguinte: segundo Eckart, o uso das coordenadas normais exige a existência de um único sistema de referência, de forma a garantir a condição de Casimir seguindo Louck e Galbraith este sistema de referência tem um papel fundamental na teoria dos estados vibracionais e rotacionais da molécula de tal maneira as vibrações podem ser obtidas usando o grupo de simetria que mantém este sistema invariante.

Seguindo então a análise de Louck e Galbraith⁸ um método geral para o cálculo do peso estatístico no caso de

moléculas com características rotacionais de pião esférico é proposto por Cantrell e Galbraith ¹⁵ .

A análise feita em nosso trabalho possui certas semelhanças com o método citado. Vamos expor alguns fatos relevantes deste para concluirmos a colocação inicial que nos propuzemos.

Para Cantrell e Galbraith o grupo de simetria da molécula é chamado de "grupo possível" conceito inicialmente sugerido por Hougen ^(4,5) e Longuet-Higgins ⁽¹⁷⁾ . Para tanto são definidos dois tipos de operação de simetria que atuam nas variáveis do problema molecular. O primeiro tipo são as rotações próprias e impróprias $R(\theta, \hat{n})$ e $R(\theta, \hat{n})^*$ da posição das partículas, e que induzem transformações no sistema de Eckart fixo no corpo.

$$R(\theta, \hat{n})[\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}] \rightarrow [R(\theta, \hat{n})\bar{x}, R(\theta, \hat{n})\bar{y}, R(\theta, \hat{n})\bar{z}] \quad 1.16$$

mas deixa as coordenadas normais da molécula invariante.

O segundo tipo são operações de simetria interna que transforma os modos normais mas deixando o sistema de referência de Eckart invariante. O "grupo possível" então é definido como:

$$G = \begin{cases} (R(p), L(p)^{-1}) & R \text{ rotação própria} \\ (R(p'), L(p')^{-1}) & R \text{ rotação imprópria} \end{cases}$$

Este grupo G é isomorfo ao grupo de simetria da molécula.

As funções de onda do elétron, do estado vibração e as rotacionais estão definidas num espaço de Hilbert. O gru

po G atua neste espaço conforme a expressão seguinte:

$$T_G \Psi(x, y, z, \{q^\alpha\}) = \Psi([RCP]^{-1}x, [RCP]^{-1}y, [RCP]^{-1}z, \{[CP]^{-1}q^\alpha\}) \quad 1.17$$

ou seja os elementos do grupo G formados pelo par (R,L), o primeiro atuam nas coordenadas e o outro nos modos normais.

No que se refere a parte rotacional o grupo O_3 é restringido ao sub grupo SO_3 , que contém operações de simetria tais que:

$$\det R = 1 \quad 1.18$$

Em geral, a aplicação de uma operação de simetria do grupo SO_3 sobre um estado de simetria definida pode ser representada como

$$T_R \Psi_\alpha^J = \sum_\beta D_{\beta\alpha}^J(R) \Psi_\beta^J \quad 1.19$$

Porém as representações irredutíveis do grupo total O_3 expressas como $(\det R)^k D^J(R)$

onde k pode ser 0 ou 1 e $\det R = \pm 1$ dependendo da Rotação ser própria ou imprópria. De forma que a paridade de um estado simetricamente definido é dado por $(-1)^{J+k}$, ou seja, para o mesmo J a paridade pode ser ± 1 .

Para se restringir na parte rotacional ao subgrupo SO_3 , que forma uma base redutível para o grupo possível G, tomam-se duas representações irredutíveis deste que possuem as seguintes características

$$\Gamma_1^0(p) = 1 \quad \text{para qualquer } p$$

$$\Gamma_1^1(p) = \begin{cases} 1 & \text{rotações próprias} \\ -1 & \text{rotações impróprias} \end{cases}$$

Desta forma pode-se escrever que $\Gamma_1^k(p) = (\det R)^k$. Esta restrição pode ser aceita, já que é suposto os níveis diferentes sã em k serem degenerados.

A função de onda total é escrita na aproximação de Born - Oppenheimer

$$\Psi = \Psi_E \Psi_V \Psi_R \Psi_S$$

As N partículas idênticas, no sentido de Louck e Galbraith⁸ podem ter seus spin simetrizado conforme o grupo S^N . As representações irredutíveis deste grupo são redutíveis em relação ao grupo G. De forma que é necessário no produto

$$\Gamma_1^k \otimes \Gamma_{\xi} \otimes S \quad 1.20$$

onde Γ_{ξ} é uma representação irredutível, obtida restringido SO_3 para G, com qualquer valor de J. Usualmente as representações do grupo S, são redutíveis em relação a G, de forma que o produto $\Gamma_1^k \otimes S$ pode ser escrito como: $\sum_{\eta} a_{\eta,k} \Gamma_{\eta}$

A degenerescência será obtida através do número de produtos de $\Gamma_1^k \otimes \Gamma_{\xi} \otimes S$ cujo resultado final seja compatível com o tipo de partículas em questão, bosons ou fe

Em relação a Wilson⁶ há um notável avanço no trabalho de Cantrell e Galbraith, já que este toma o grupo possível, isomorfo ao grupo pontual. Segundo o ponto de partida não é o grupo R_3 mas sim O_3 . E sempre que os níveis diferentes em k forem possíveis de se supor degenerados. Este método fornece resultados iguais ao que iremos propor³. No capítulo IV, iremos explicitar mais alguns aspectos deste problema e comparar os resultados obtidos.

CAPÍTULO IIINTRODUÇÃO

A nossa maneira de encarar o problema deve muito às idéias desenvolvidas por Fano⁽¹⁾ e Chang⁽²⁾ no estudo do espectro do H_2 e colisão elétron-molécula²

O tratamento formal de um espectro ou espalhamento molecular é extremamente complicado, de forma que qualquer idéia que simplifique o formalismo em qualquer região da interação elétron-molécula é essencial. No cálculo da interação elétron-molécula, podemos dividi-la em três regiões distintas. A distâncias muito grandes, o elétron enxerga a molécula como uma carga pontual, a interação será fraca e central. Nesta região, o momentum angular da molécula, elétron e o spin podem ser considerados como bons números quânticos. A distâncias não muito grandes, a interação é suficientemente forte e não central para acoplar o momentum do elétron e da molécula, sendo que o elétron passa efetivamente a participar da notação molecular. A distâncias muito pequenas, o elétron está tão próximo a molécula que teremos efetivamente um problema a N corpos.

Devido as características peculiares a cada região de interação, as aproximações usadas em uma região tornam-se ruins em outra, de forma que é interessante conseguir-se exatamente uma transformação que leva de uma base para outra.

Vamos introduzir então dois sistemas de referência: um fixo ao laboratório e outro a molécula. O sistema laboratório é um bom sistema de referência para descrever a situação na

qual o elétron e a molécula estão distantes de forma que o momentum angular do elétron e da molécula são bons números quânticos. Por outro lado, quando o elétron está próximo e efetivamente toma parte na notação molecular, um sistema preso a molécula torna a descrição mais simples, pois enquanto que o sistema laboratório vê um sistema girante, o sistema molecular vê o sistema em repouso. Para então conceituar a idéia de transformação de sistemas de coordenadas para o problema molecular, definiremos como a transformação unitária que nos liga de uma boa base em um sistema de referência a outra boa base no outro sistema. De forma a obter explicitamente estes resultados, vamos discutir a idéia de simetria interna e externa.

SIMETRIA INTERNA E EXTERNA

Para analisar a idéia de simetria interna e externa iniciaremos com o rotor esfericamente simétrico. Supomos também dois sistemas de referência: um fixo no laboratório e um outro fixo no rotor.

Uma operação de simetria $R(\alpha\beta\gamma)$ gira o rotor dos ângulos de Euler α, β, γ em relação ao sistema laboratório. Supondo inicialmente estes sistemas como coincidentes, vamos expressar esta operação de simetria no estado inicial como:

$$R(\alpha\beta\gamma) |000\rangle = |\alpha\beta\gamma\rangle \quad 2.1$$

Além deste outro tipo de operação de simetria pode ser efetuada supondo-se que o rotor é mantido fixo e todo o universo girar. Definimos como $\bar{R}(\alpha'\beta'\gamma')$ com uma operação de simetria, que gira todo o universo dos ângulos de Euler α', β', γ' em relação ao sistema preso no rotor (*).

Com estes dois tipos de operações de simetria atuam em espaços diferentes, comutam.

$$R(\alpha\beta\gamma) \bar{R}(\alpha'\beta'\gamma') = \bar{R}(\alpha'\beta'\gamma') R(\alpha\beta\gamma) \quad 2.2$$

O grupo de simetria destas rotações é o grupo R_3 , sendo este formado por todas as rotações de uma esfera. Estas operações podem ser expressas pelos geradores deste grupo de forma que

$$R(\alpha\beta\gamma) = R(\alpha 0 0) R(0 \beta 0) R(0 0 \gamma) \quad 2.3$$

$$R(\alpha\beta\gamma) = e^{-iJ_z\alpha} e^{-iJ_y\beta} e^{-iJ_z\gamma} \quad 2.4$$

(*) Ver figura 1 para a definição destas operações de simetria.

Apesar de definirmos dois tipos de operação de simetria o importante é a posição relativa, não importando para isto se foi o "universo" ou o rotor quem girou. Surge então a necessidade de se relacionar uma operação de simetria no laboratório ou no rotor. Para simplificar esta análise, iniciaremos com o estado $|000\rangle$, ou seja, quando os eixos coincidem.

Como as operações de simetria no sistema do rotor são inversas^(*) ao sistema laboratório teremos:

$$R(\alpha\beta\gamma)|000\rangle = \bar{R}^{-1}(\alpha\beta\gamma)|000\rangle = \bar{R}(\gamma-\beta-\alpha)|000\rangle \quad 2.5$$

Salientamos que nesta equação não obtemos que $R(\alpha\beta\gamma) = \bar{R}(\gamma-\beta-\alpha)$ mas sim que sobre o estado inicial $|000\rangle$ geram o mesmo estado final.

Para sistema com esta simetria, é possível definir uma base simetricamente definidas através dos projetores do grupo.

$$\begin{aligned} |N_{mn}\rangle &= P_{mn}^N |000\rangle / \rho^{1/2} = \int d(\alpha\beta\gamma) D_{mn}^{N*}(\alpha\beta\gamma) R(\alpha\beta\gamma) |000\rangle / \rho^{1/2} \\ |N_{mn}\rangle &= \int d(\alpha\beta\gamma) D_{mn}^{N*}(\alpha\beta\gamma) |\alpha\beta\gamma\rangle / \rho^{1/2} \quad 2.6 \end{aligned}$$

Nesta formulação, podemos interpretar $|D_{mn}^{N*}|^2$ como sendo proporcional à probabilidade do rotor se encontrar na posição $|\alpha\beta\gamma\rangle$

Com esta base, podemos garantir certas características "a priori" da representação matricial do Hamiltoniano do sistema

(*) Ver figura 1

ma com esta simetria, ou seja R_3 .

Seja pois H o Hamiltoniano do sistema que possui a simetria R_3 . Isto implica em que o Hamiltoniano comuta com todas as operações de simetria deste grupo. O elemento de matriz $\langle m'u' | H | mu \rangle$ em vista disto terá algumas restrições garantidas pela simetria do sistema

$$\langle 000 | P_{m'u'}^{j'j} H P_{mu}^j | 000 \rangle / p^{1/2} p'^{1/2} = \langle m'u' | H | mu \rangle \quad 2.7$$

Mas como H comuta com $R(\alpha\beta\gamma)$ comuta também com P_{mu}^j

Usando este fato e ainda que:

$$P_{mu}^{j'} = P_{um}^j \quad 2.8$$

$$P_{m'u'}^{j'} P_{mu}^j = \sum_{m''u''} S^{j'j''} S_{m''u''} P_{m''u''}^j \quad 2.9$$

teremos que: a equação (2.7) ficará assim expressa:

$$\langle m'u' | H | mu \rangle = \langle 000 | H P_{m'u'}^j | 000 \rangle / p^{1/2} p'^{1/2} \cdot \sum_{m''u''} S^{j'j''} \delta_{m''u''} \quad 2.10$$

Ou seja, sem conhecer detalhes sobre o Hamiltoniano envolvido podemos assegurar que sua representação será em blocos de dimensão $(2J+1)$.

Analisemos agora qual o efeito de operações de simetria executadas no sistema laboratório e do rotor.

Qualquer operação de simetria do grupo pode ser expressa em termos dos projetores como:

$$R(\alpha\beta\gamma) = \sum_j \sum_{mn} D_{mn}^j(\alpha\beta\gamma) P_{mn}^j \quad 2.11$$

logo

$$R(\alpha\beta\gamma) | mu \rangle = R(\alpha\beta\gamma) P_{mu}^j | 000 \rangle / p^{1/2} \quad 2.12$$

usando (2.9) e (2.11)

$$R(\alpha\beta\gamma) P_{mu}^j = \sum_{m'} D_{m'u'}^j(\alpha\beta\gamma) P_{m'u'}^j$$

Lógo a equação (2.12) ficará

$$R(\alpha\beta\gamma) | mu \rangle = \sum_{m'} D_{m'u'}^j(\alpha\beta\gamma) | m'u' \rangle \quad 2.13$$

Por outro lado, podemos analisar o efeito de uma operação $\bar{R}(\alpha\beta\gamma)$ que "gira o universo" sobre estes estados.

$$\bar{R}(\alpha\beta\gamma) |m_n^j\rangle = \bar{R}(\alpha\beta\gamma) P_{mn}^j |000\rangle / p^{1/2} \quad 2.14$$

mas como já afirmamos $\bar{R}(\alpha\beta\gamma)$ comuta com $R(\alpha'\beta'\gamma')$ logo

$$\bar{R} P_{mn}^j = P_{mn}^j \bar{R} \quad 2.15$$

Assim a equação 2.14 ficará

$$\bar{R}(\alpha\beta\gamma) |m_n^j\rangle = P_{mn}^j \bar{R}(\alpha\beta\gamma) |000\rangle \quad 2.16$$

mas sobre o estado inicial podemos, usando a equação (2.5), relacionar estes dois tipos de operação de simetria. Também pelo uso das equações (2.9) e (2.11) teremos:

$$P_{mn}^j R(\alpha\beta\gamma) = \sum_{n'} P_{nn'}^j D_{nn'}^j(\alpha\beta\gamma) \quad 2.17$$

Teremos assim na equação (2.16)

$$\bar{R}(\alpha\beta\gamma) |m_n^j\rangle = \sum_{n'} D_{nn'}^j(-\gamma-\beta-\alpha) |m_{n'}^j\rangle \quad 2.18$$

como os $D_{nn'}^j$ representam uma transformação unitária.

$$D_{nn'}^j(-\gamma-\beta-\alpha) = D_{n'n}^{j*}(\alpha\beta\gamma) \quad 2.19$$

Desta forma teremos

$$\bar{R}(\alpha\beta\gamma) |m_n^j\rangle = \sum_{n'} D_{n'n}^{j*}(\alpha\beta\gamma) |m_{n'}^j\rangle \quad 2.20$$

Dos resultados obtidos pelas equações (2.13) e (2.20) que um estado simetricamente definido $|m_n^N\rangle$ apresenta características diferentes se fazemos atuar sobre o mesmo uma operação de simetria externa ou interna. Outro fato importante é o valor da componente do momentum angular no eixo "z" do laboratório e do rotor.

$$J_z |m_n^j\rangle = m |m_n^j\rangle^* \quad 2.19$$

$$\bar{J}_z |m_n^j\rangle = -n |m_n^j\rangle \quad 2.22$$

(*). Usamos $\hbar = 1$

Para fugir ao sinal menos da simetria definimos

$$J_z = -\bar{J}_z \quad J_x = -\bar{J}_x \quad J_y = -\bar{J}_y \quad 2.23$$

Este tipo de análise do rotor mostra que, tanto externamente como internamente, mostra o momentum angular como um bom número quântico. Porém, um sistema que possui uma simetria de rotação implica que o momentum angular se conserva e é o gerador das transformações neste sistema. Isto é o que foi obtido neste parágrafo. Levantar esta questão neste ponto é importante na medida em que uma molécula possui simetria interna, finita e externa esfericamente simétrica.

ROTOR COM SIMETRIA INTERNA FINITA

Todas as moléculas se caracterizam por possuir um grupo de simetria que é subgrupo de O_3 . Afora as moléculas lineares de simetria ∞v e ∞h , as demais se caracterizam por um número finito de operações de simetria. Por outro lado, existem certas moléculas que são consideradas rígidas como CH_4 , SF_6 , e possuem um hamiltoniano de rotação com características de pião esférico.

$$H = \frac{J^2}{2I}$$

Este hamiltoniano tem uma simetria $O_3 * O_3$ e cada nível possui uma degenerescência $(2j + 1)^2$, porém este tipo de comportamento é característico de sistemas que possuem uma simetria interna infinita! No caso de CH_4 e SF_6 temos os grupos pontuais Td e Oh . Isto implica que esta simetria finita não garante o momentum angular como bom número quântico. Ou seja, como estas moléculas não são rígidas devemos incluir neste hamiltoniano inicial algum termo para mostrar o desdobramento destes níveis - devido aos efeitos centrífugos - causado pela rotação da molécula. Chegamos pois a uma situação em que a simetria externa e interna mostram características bem diferentes, uma com simetria R_3 (em geral O_3) e outra finita G .

Uma situação semelhante, em certos aspectos, a esta é a de um elétron num sólido. Se este estiver num meio com densidade de carga constante em todos os pontos podemos afirmar que este sistema possui uma simetria de translação implicando na conservação do momentum da partícula, além deste ser o gerador das transformações neste sistema. Caso tomemos um modelo deste sólido agora descrito por um potencial periódico esta alta simetria translacional será restringida a certos elementos de simetria determinados pela estrutura da rede. No caso simples unidimensional uma translação é representada por e^{ikx} , onde k é um pseudo momentum. Na realidade e^{ikx} é uma representação irredutível de um grupo de simetria translacional discreta. Porém, é importante lembrar que, neste caso, o momentum da partícula não se conserva. No mais, este grupo translacional possui características bem diferentes do grupo de rotação, por ser abeliano leva a simplificações algébricas pois suas representações irredutíveis são unidimensionais.

Este exemplo pode nos dar uma idéia de como a função de onda de um rotor rígido esfericamente simétrico deve ser modificada para exibir a simetria interna finita. Na seção anterior tínhamos

$$\Gamma_{mn}^N = D_{mn}^N(\alpha\beta\gamma) \sqrt{2N+1} \quad 2.22$$

onde m, n representam respectivamente as componentes do momentum angular nos eixos do sistema laboratório e do rotor. Como a simetria externa continua R_3 (em geral O_3) e \underline{N} e \underline{m} permanecem bons número quânticos, apenas devemos agora modificar para a si

metria interna M , m de forma a expressar este fato.

Sob este aspecto, temos um problema semelhante ao de um elétron colocado no campo cristalino de um sólido.

Num envoltório esférico temos que a parte angular da função de onda eletrônica se transforma como

$$R(\alpha\beta\gamma) |l_m\rangle = \sum_{m'} D_{m'm}^l(\alpha\beta\gamma) |l_{m'}\rangle \quad 2.23$$

Quando este elétron é submetido a um campo cristalino de simetria G , cada representação irredutível vai se desdobrar em representações irredutíveis do grupo G . Os polinômios $Y_m^l(\theta, \phi)$ podem ser vistos como polinômios de ordem l em $(x/a, y/a, z/a)$

. Por outro lado, é possível construir polinômios com simetria definida para um grupo finito. Através da relação entre estes polinômios poderemos escrever a função de onda eletrônica em primeira ordem, transformando os polinômios do grupo R_3 para G .

$$Y_a^A = \sum_m C_m^l(A) Y_m^l \quad 2.24$$

Na apêndice A mostraremos a maneira de se obter estes coeficientes $C_m^l(A)$. É importante reafirmar que o polinômio Y_a^A se transforma segundo a representação irredutível A do grupo G .

$$G Y_a^A = \sum_{a'} D_{a'a}^A(G) Y_{a'}^A$$

Desta forma através destes coeficientes $C_m^l(A)$ vamos definir a função de onda do rotor quando este possui como simetria interna um subgrupo de R_3 (ou O_3)

$$\Gamma_m^N(\beta^*) = \sum_n C_n^N(\beta) D_{mn}^{N*}(\alpha\beta\gamma) \sqrt{2N+1} \quad 2.25$$

Definida desta forma, esta função de onda contém as características deste sistema em questão. Se por um lado, mostra o N como bom número quântico representando assim que o envoltório do rotor é esfericamente simétrico, de outro, apresenta um outro índice de simetria B que representa a sua simetria interna e que é obtido pelo desdobramento da representação irredutível N inicial.

A relação de ortogonalidade do grupo R_3 dada por:

$$\frac{1}{8\pi^2} \int_0^{2\pi} d\alpha \int_0^\pi \sin\alpha \, d\beta \int_0^{2\pi} d\gamma \, D_{m'w'}^{N'}(\alpha\beta\gamma) D_{mu}^N(\alpha\beta\gamma) (2N+1) = \delta^{NN'} \delta_{mm'} \delta_{uu'} \quad 2.26$$

implica obviamente que:

$$\frac{1}{8\pi^2} \int_0^{2\pi} d\alpha \int_0^\pi \sin\alpha \, d\beta \int_0^{2\pi} d\gamma \, D_{m'w'}^{N'}(\alpha\beta\gamma) D_{mu}^N(\alpha\beta\gamma) = \delta^{NN'} \delta_{mm'} \delta_{uu'} \quad 2.27$$

Para um rotor com simetria interna finita teremos:

$$\frac{1}{8\pi^2} \int_0^{2\pi} d\alpha \int_0^\pi \sin\alpha \, d\beta \int_0^{2\pi} d\gamma \, D_{m'}^N(\beta^*) D_{m'}^{N'}(\beta') = \delta^{NN'} \delta^{BB'} \delta_{mm'} \delta_{bb'} \quad 2.28$$

usando para isto a equação (2.26) e equação (4.7) do apêndice A.

GRUPOS PONTUAIS QUE POSSUEM INVERSÃO

Uma boa parte dos grupos de simetria molecular possuem operações de simetria que envolvem uma inversão ou a própria inversão como simetria. Se for admitida a simetria inicial R_3 , certamente para reduzir esta simetria a um grupo finito em que a inversão esteja envolvida, só o subgrupo das rotações puras é que se poderá obter na redução do R_3 . Este fato pode nos fornecer uma justificativa para o uso que Wilson faz apenas do subgrupo rotacional do grupo pontual da molécula para indiciar os níveis rotacionais.

Para estudar então, grupos de simetria que possuem a inversão envolvida é interessante estudar o grupo O_3 .

Os estudo do grupo O_3 pode ser feito através do grupo R_3 com um grupo $C_i = \{1, i\}$ na forma $O_3 = R_3 \times C_i$ onde I é a inversão. Como a inversão comuta com qualquer rotação, podemos esperar que a cada representação irredutível de R_3 , quando usadas para gerar as de O_3 , dê origem a duas cuja diferença seja uma paridade.

Para os nossos estados de "posição" $|\alpha\beta\gamma\rangle$, vamos definir dois conjuntos: um descrito num sistema que segue a regra da mão direita e outro o da mão esquerda.

$$\left\{ \begin{array}{l} |000D\rangle \dots \quad |\alpha\beta\gamma D\rangle = R(\alpha\beta\gamma) |000D\rangle \dots \\ |000E\rangle = I|000D\rangle \dots \quad |\alpha\beta\gamma E\rangle = I \cdot R(\alpha\beta\gamma) |000D\rangle \dots \end{array} \right\}$$

A semelhança do que foi feito para o grupo R_3 podemos estabele-

cer estados simetricamente definidos na forma

$$|N_{mn}^{\pm}\rangle = P_{mn}^{N^{\pm}} |000D\rangle / \sqrt{p_z} = \int d(\alpha\beta\gamma) D_{mn}^{N^{\pm}}(\alpha\beta\gamma) |\alpha\beta\gamma\rangle$$

onde

$$|\alpha\beta\gamma\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\alpha\beta\gamma D\rangle \pm |\alpha\beta\gamma E\rangle)$$

o resultado é então semelhante aos estados que foram construídos com uma simetria R_3 , com a diferença que para cada valor de N, m, n teremos dois estados com paridade diferentes

$$I |\alpha\beta\gamma\rangle = \pm 1 |\alpha\beta\gamma\rangle$$

Para escrever a função de onda, no caso de uma simetria finita, podemos usar os coeficientes da Teoria do campo cristalino, para se obter uma função coerente com a simetria interna finita de forma que

$$\langle \dots | N_m^P B_b \rangle = \pi_n^{N^P} \binom{B^P}{b} (O(\alpha\beta\gamma))$$

Pois de maneira similar ao grupo R_3 podemos definir uma operação de simetria interna $\bar{O}(\alpha\beta\gamma)$ de forma que

$$\begin{aligned} \bar{O}(\alpha\beta\gamma) |\alpha'\beta'\gamma'\rangle &= \bar{O}(\alpha\beta\gamma) R(\alpha'\beta'\gamma') |000\rangle \\ &= R(\alpha'\beta'\gamma') \bar{O}(\alpha\beta\gamma) |000\rangle \\ &= R(\alpha'\beta'\gamma') O^{-1}(\alpha\beta\gamma) |000\rangle \end{aligned}$$

$$O^{-1}(\alpha\beta\gamma) |000\rangle = \begin{cases} R(\alpha-\beta-\alpha) |000\rangle & \underline{O} \text{ notação própria} \\ \pm R(\gamma-\beta-\alpha) |000\rangle & \underline{O} \text{ notação imprópria} \end{cases}$$

Para se obter explicitamente as funções de simetria interna finita, para o caso de paridade $p = (-1)^N$ podemos usar o mesmo procedimento anterior, já que nestes tivemos $D^{0+}, D^{1-}, D^{2+}, \dots$ e os esféricos harmônicos possuem paridade $Y_m^l = (-1)^l$. Desta forma, as funções de onda do rotor poderão ser escritas pa

ra a paridade $(-1)^N$ como

$$n_m^{N^p}(B^*) = \sum_n C_n^{N^p}(B^*)^* D_{mn}^{N^p} \sqrt{2N+1}$$

onde $p = (-1)^N$.

Para o caso em que $D_{mn}^{N^p}$ tem paridade $(-1)^{M+1}$ uma análise mais cuidadosa deverá ser feita:

Em um grupo que possui a operação inversão envolvida existe uma representação pseudo escalar

$$D^{PS}(\bar{O}_g) = \begin{cases} 1 & \bar{O}_g \text{ notação própria} \\ -1 & \bar{O}_g \text{ notação imprópria} \end{cases}$$

Desta forma podemos definir uma função de onda para o rotor com paridade $(-1)^{N+1}$ como

$$\pi_m^{N^p}(B^*) = \sum_b \sum_n C_b^{B^* PS B^*} C_n^{N^p}(B^*) D_{mn}^{N^p}(\alpha \beta \gamma) \sqrt{2N+1}$$

E ainda podemos definir um coeficiente de campo cristalino como

$$C_n^{N^p}(B^*)^* = \sum_b C_b^{B^* PS B^*} C_n^{N^p}(B^*)^*$$

para rotores com simetria $(-1)^{N+1}$, $C_b^{B^* PS B^*}$ é um coeficiente Clebsch-Gordon para o grupo finito em questão.

A partir desta análise de um rotor podemos perceber que a simetria interna e externa, apesar de se relacionarem, atuam em espaços diferentes de forma que no caso de um rotor esférico rígido, teremos uma estrutura do tipo $O_3 * O_3$, ou seja, ambos os espaços, neste caso, terão O_3 mas o grupo total não é o produto. Uma imagem que se pode fazer desta situação é a de duas folhas de papel superpostas, em cada uma delas estando preso um referencial.

Estes dois sistemas de referência irão, cada um ter um papel preponderante, em dois casos extremos: o acoplamento

fraco e o acoplamento forte. A aproximação de Born-Oppenheimer usada para descrever o acoplamento forte, deve ser cuidadosamente analisada pois o acoplamento envolvido neste caso possui características ímpares.

Para tal, vamos, de início, fazer uma revisão crítica desta aproximação para posterior aplicação ao nosso problema.

Comentário sobre a aproximação Born-Oppenheimer

Os primeiros estados eletrônicos excitados possuem uma energia da ordem de alguns eV em cima do estado fundamental, geralmente estes estados são acompanhados de estados vibracionais que possuem energia de excitação bem mais baixa. Caso a resolução seja muito boa é possível observar-se que os níveis vibracionais são acompanhados de uma banda rotacional que possui em geral energia de excitação mais baixa.

Vejamos primeiro uma situação em que não tenhamos rotação. Neste caso, o Hamiltoniano do sistema pode ser escrito como:

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_e} + \sum_j \frac{p_j^2}{2m_N} + V_{ee} + V_{MN} + V_{eN}$$

onde V_{ee} = interação entre os elétrons,

V_{MM} = interação entre os núcleos

$V_{e,N}$ = interação entre os elétrons e os núcleos

Como a energia de uma excitação eletrônica é maior que a vibracional podemos separar a equação de Schrödinger, para o caso, em duas partes uma eletrônica e outra vibracional com a seguinte hipótese. Os elétrons movem-se muito mais rapidamente que os núcleos então podemos, em primeira aproximação, resolver o problema eletrônico para os núcleos em uma posição fixa, desta forma podemos escrever:

$$\left[\sum_i \frac{p_i^2}{2m_e} + V_{ee} + V_{eN} + V_{NN} \right] \Psi_e(x_e \dots x_N \dots) = E(x_N \dots) \Psi_e(x_e \dots x_N \dots)$$

Onde $\Psi_e(x_e \dots x_N \dots)$ é a função de onda eletrônica calculada para a distribuição dos núcleos e uma posição $x_N = \text{constante}$.

Isto significa que para uma outra posição X_N dos núcleos haverá uma mudança na função de onda eletrônica, ou seja, terá o efeito de misturar as funções com diferentes valores de E . Desta forma, a solução para o sistema pode ser escrita como

$$\Psi = \sum_{\epsilon} \Psi_{\epsilon}(X_e \dots X_N \dots) V(X_N \dots)$$

onde $V(X_N)$ é a parte vibracional.

Substituindo na equação $H\Psi = E\Psi$ teremos

$$\sum_{\epsilon} \left[\left(\sum_i \frac{p_{ie}^2}{2m_i} + V_{ee} + V_{uu} + V_{eN} \right) \Psi_{\epsilon}(X_e \dots X_N \dots) V(X_N \dots) \right] = \sum_{\delta} \frac{p_{\delta N}^2}{2m_N} \Psi_{\epsilon}(X_e \dots X_N \dots) V(X_N \dots)$$

$$= E \sum_{\epsilon} \Psi_{\epsilon}(X_e \dots X_N \dots) V(X_N \dots)$$

Donde podemos escrever

$$\left[\sum_{\delta} \frac{p_{\delta N}^2}{2m_N} + E(X_N \dots) \right] V(X_N \dots) = E V(X_N \dots)$$

Desprezando-se os termos em $\nabla_N^2 \Psi_{\epsilon}$ e $\nabla_N \Psi_{\epsilon} \cdot \nabla_N V(X_N \dots)$

Um resultado interessante que podemos ver é que a energia do estado eletrônico é o potencial em que se movem os núcleos, ou seja, o estado de vibração depende do estado em que se encontra o elétron, como também a solução da função de onda eletrônica depende de coordenadas nucleares. Desta forma, a função de onda total escrita na aproximação de Bonn-Oppenheimer será escrita como

$$\Psi = \Psi_{\epsilon}(X_e \dots X_N \dots) V_{\epsilon}(X_N \dots)$$

Onde a parte eletrônica e vibracional estão acopladas, a primeira através das coordenadas nucleares, a segunda pelo número quântico eletrônico. É importante se notar que este tipo de produto possui características bem diferentes de um simples produto de funções.

Após este primeiro enfoque, vejamos como fica a si-

tuação quando o sistema está girando. Voltamos então ao problema de Eckart (15) de estabelecer um sistema de referência preso a molécula, no qual os modos normais de vibração são definidos. Como o sistema possui um momentum angular, ele gira, implicando daí que temos que transformar a nossa descrição de um sistema fixo para um girante. O problema se torna ainda mais complicado, porém podemos ainda fazer valer alguma hipótese simplificadora e representar o acoplamento entre, rotação, vibração e elétrons através da aproximação de Born-Oppenheimer escrita como:

$$\Psi_{evj} = \Psi_e(x_e \dots x_n \dots \alpha \beta \gamma) V_e(x_n \dots \alpha \beta \gamma) P_{jv_e}(\alpha \beta \gamma)$$

onde j representa o número quântico de rotação e $\alpha \beta \gamma$ são os ângulos de Euler.

Pela expressão o movimento eletrônico depende das coordenadas normais e de rotação, a vibração depende do número quântico eletrônico e das coordenadas de rotação e a parte rotacional, dos números quânticos eletrônicos e vibracional.

CAPÍTULO XII - TRANSFORMAÇÃO DE REFERENCIALPIÃO ESPÉRICO

A função de onda do pião simétrico pode ser escrita como

$$\psi_{mN}^N(\alpha\beta\gamma) = D_{mN}^{N*}(\alpha\beta\gamma) \sqrt{2N+1} \quad 3.1$$

Suponhamos então um elétron ligado a molécula de forma que o acoplamento seja fraco.

Neste limite podemos escrever a função de onda do sistema como

$$\langle \dots | \ell \ N \ M \rangle = \sum_m C_{N-m \ m \ M}^{\ell \ N \ M} Y_{N-m}^{\ell}(\theta, \phi) D_{mN}^{N*}(\alpha\beta\gamma) \sqrt{2N+1} \quad 3.2$$

Na expressão acima, acoplamos o momento angular l do elétron com o N do rotor. $M-m$ é a projeção do momentum angular do elétron no eixo "z" do sistema laboratório e m é a componente do momentum angular do rotor em relação ao sistema laboratório. Neste tipo de acoplamento temos que l e N são bons números quânticos, isto é ambas as grandezas se conservam.

A função $Y_{M-m}^l(\theta, \phi)$ é descrita no sistema laboratório por meio de uma rotação podemos descrevê-la no sistema do corpo como

$$Y_m^l(\theta, \phi) = \sum_{m'} Y_{m'}^l(\theta', \phi') D_{M-m, m'}^{\ell*}(\alpha\beta\gamma) \quad 3.3^*$$

De forma que podemos reescrever a equação (3.2) como sendo:

$$\langle \dots | \ell \ N \ M \rangle = \sum_{m m'} C_{N-m \ m \ M}^{\ell \ N \ M} Y_{m'}^l(\theta', \phi') D_{M-m, m'}^{\ell*}(\alpha\beta\gamma) D_{mN}^{N*}(\alpha\beta\gamma) \sqrt{2N+1} \quad 3.4$$

Nesta forma, podemos afirmar que este acoplamento é feito descrevendo-se o sistema de um referencial preso ao corpo.

Neste ponto podemos pensar que se o elétron, ou um estado vibrônico, está bem "próximo" ao rotor a imagem de um aco-

* ver figura 2

plamento fraco entre ambos não é de partida uma boa descrição a ser tomada. Não podemos continuar pensando em l e N como bons números quânticos mas sim em $\vec{J} = \vec{l} + \vec{N}$ como o bom número quântico nesta situação.

Deste modo vamos tentar rearranjar o segundo termo da equação (3.4) para obtermos um outro tipo de descrição.

Usando-se a relação

$$\sum_{m, m'} C_{m-m, m}^{l, N, J} D_{M-m, m'}^{l*} D_{m, m}^{N*} C_{m' n, M'}^{l, N, J'} = \delta_{J, J'} D_{M, M'}^{J*} \quad 3.5$$

e

$$\sum_{j^3, u^3} C_{m_1, m_2, m_3}^{j^1, j^2, j^3} C_{m'_1, m'_2, m'_3}^{j^1, j^2, j^3} = \delta_{m_1, m'_1} \delta_{m_2, m'_2} \quad 3.6$$

Com esta última expressão podemos obter da equação

(3.5) multiplicando-a por $C_{m'' n' M'}^{l, N, J'}$ e somando em N', M'

$$\sum_{m, m'} C_{m-m, m}^{l, N, J} D_{M-m, m'}^{l*} D_{m, m}^{N*} \left\{ \sum_{J', M'} C_{m'' n' M'}^{l, N, J'} C_{m' n M'}^{l, N, J'} \right\} = \sum_{J', M'} C_{m'' n' M'}^{l, N, J'} \delta_{J, J'} D_{M, M'}^{J*} \quad 3.7$$

$$\sum_{m, m'} C_{m-m, m}^{l, N, J} D_{M-m, m'}^{l*} D_{m, m}^{N*} \delta_{m', m'} \delta_{n', n} = \sum_{M'} C_{m'' n' M'}^{l, N, J} D_{M, M'}^{J*}$$

$$\sum_m C_{m-m, m}^{l, N, J} D_{M-m, m}^{l*} D_{m, m}^{N*} \delta_{n', n} = \sum_{M'} C_{m'' n' M'}^{l, N, J} D_{M, M'}^{J*}$$

fazendo $n'=n$

$$\sum_m C_{m-m, m}^{l, N, J} D_{M-m, m}^{l*} D_{m, m}^{N*} = \sum_{M'} C_{m'' n M'}^{l, N, J} D_{M, M'}^{J*}$$

Substituindo-se este valor na equação (3.4) teremos

$$\langle \dots | l, N, J \rangle = \sum_{m'} \sum_M C_{m' n M'}^{l, N, J} Y_{m'}^l(\theta', \phi') D_{M, M'}^{J*} \sqrt{2N+1} \quad 3.8$$

mas

$$C_{m' n M'}^{l N J} = \sum_{m'' n'' M''} C_{m'' n'' M''}^{l N J} C_{m' n M'}^{l N J}$$

$$\langle \dots | l N J M \rangle = \sum_{m'} \sqrt{\frac{2N+1}{2J+1}} C_{m' n M}^{l N J} Y_{m'}^l(\theta', \phi') D_{M, m'+n}^{J*}(\alpha, \beta, \gamma) \sqrt{2J+1}$$

3-9

Se definirmos a aproximação de Bonn-Oppenheimer como:

$$\langle \dots | BOA \rangle = Y_{m'}^l D_{M, m'+n}^{J*} \sqrt{2J+1} \quad 3.10$$

Podemos interpretar este resultado como:

$$| l N J M \rangle = \sum_{m'} \sqrt{\frac{2N+1}{2J+1}} C_{m' n M}^{l N J} | BOA \rangle \quad 3.11$$

onde $\sqrt{\frac{2N+1}{2J+1}} C_{m' n M}^{l N J}$ é um conjunto de coeficientes

que transformam o acoplamento fraco num acoplamento forte.

Um resultado interessante é que a componente do momentum angular da molécula n no sistema do corpo é acoplada com o componente do momentum angular do elétron m' são rigidamente ligados, através de $D_{M', m' + n}^{J*}$. Além do mais este sistema também se caracteriza por possuir um momentum angular total e uma componente M no sistema laboratório. Neste caso simples podemos retirar algumas conclusões sobre o sistema de referência do corpo.

Voltando a discussão sobre as aproximações, estas são casos limites mas que os sistemas físicos usualmente apresentam estas características em seus limites. Vemos que na aproximação Bonn-Oppenheimer restrita o elétron e o rotor tem suas componentes do momentum angular m' e n rigidamente ligadas. Ou seja, o elétron e o rotor são de tal maneira acoplados que podemos pensar que agem como se fossem uma única entidade. Por outro lado, mantem o momentum angular J e sua compo-

nente no sistema laboratório M como bons números quânticos. Estes, podemos designá-los como pertencendo a simetria externa.

Outro importante aspecto é que o fato de transformar a descrição do elétron do sistema laboratório para o sistema do corpo usando uma operação de simetria, leva a uma descrição mais apropriada quando o acoplamento é forte. Além da equação (3.11) fornecer uma maneira exata de um limite a outro.

MOLÉCULAS POLIATÔMICAS

Vamos agora aplicar o tratamento feito para um rotor esférico para o caso de uma simetria interna que é um subgrupo O_3 .

Neste caso a função de onda do rotor será escrita como

$$\pi_m^N(\beta^*) = \sum_n C_n^M(\beta_b)^* D_{mn}^N(\alpha\beta\gamma) \sqrt{2N+1}$$

Portanto o acoplamento fraco entre elétron e a vibração será:

$$\langle \dots | \ell N(\beta_b) \frac{J}{M} \rangle = \sum_m C_{M-m}^{\ell} \frac{N}{m} \frac{J}{M} Y_{M-m}^{\ell}(\theta, \phi) \pi_m^M(\beta_b^*) \quad 3.12$$

Acoplamos a componente externa do rotor com o elétron. Isto nos reproduz uma situação em que ℓ e N são bons números quânticos e o elétron é descrito no sistema laboratório. À semelhança do caso anterior podemos transformar esta descrição para um sistema que está preso ao corpo como

$$Y_{M-m}^{\ell}(\theta, \phi) = \sum_{m'} D_{M-m, m'}^{\ell*}(\alpha\beta\gamma) Y_{m'}^{\ell}(\theta', \phi') \quad 3.13$$

onde agora (θ', ϕ') são medidos no novo sistema. Substituindo em (3.12) teremos

$$\langle \dots | \ell N(\beta_b) \frac{J}{M} \rangle = \sum_m \sum_{m'} C_{M-m}^{\ell} \frac{N}{m} \frac{J}{M} Y_{m'}^{\ell}(\theta', \phi') D_{M-m, m'}^{\ell*} \pi_m^M(\beta_b^*) \quad 3.14$$

Se agora o elétron é descrito no sistema do campo, esta descrição será mais apropriada quando o acoplamento foi forte, então podemos imaginar o elétron rigidamente preso a molécula. As operações de simetria a que o elétron estará submetido serão as mesmas que a molécula, logo escrever a sua função de onda co

mo $Y_{m'}^{\rho}(\theta, \phi')$ não é aprópriado, em princípio, para esta simetria finita. Vamos usar novamente os coeficientes do campo cristalino para obtermos $Y_{m'}^{\rho}(\theta, \phi')$ em termos de representações irredutíveis do grupo G da molécula

$$Y_a^A(\ell) = \sum_{m'} C_{m'}^{\rho(A)} Y_{m'}^{\rho}(\theta, \phi') \quad 3.15$$

podemos obter a transformação inversa usando a equação (A.8)

$$Y_{m'}^{\rho}(\theta, \phi') = \sum_{A \in \ell} C_{m'}^{\rho(A)*} Y_a^A(\ell) \quad 3.16$$

onde a soma vai em todas as representações irredutíveis A para qual se reduz 1.

De forma que podemos reescrever a equação (3.14)

$$\langle \dots | \ell N(B)_M^J \rangle = \sum_{m, m'} \sum_{A \in \ell} C_{m-m}^{\rho N M} C_{m'}^{\rho(A)*} Y_a^A(\ell) D_{m-m, m'}^{\rho*} \Pi_w^N(B^*)$$

Substituindo (2.2.5) na equação anterior ficaremos com

$$\langle \dots | \ell N(B)_M^J \rangle = \sum_{m, n} \sum_n \sum_{A \in \ell} C_{m-m}^{\rho N M} C_{m'}^{\rho(A)*} C_n^N(B)^* Y_a^A(\ell) D_{m-m, m'}^{\rho*} D_{mn}^N(\alpha\beta\gamma) \sqrt{2N+1} \quad 3.17$$

mas como vimos anteriormente

$$\sum_m C_{m-m}^{\rho N M} D_{m-m, m'}^{\rho*} D_{mn}^N = \sum_{M'} C_{m' n M'}^{\rho N J} D_{MM'}^J$$

logo

$$\langle \dots | \ell N(B)_M^J \rangle = \sum_{m', n} \sum_{A \in \ell} C_{m' n M'}^{\rho N J} C_{m'}^{\rho(A)*} C_n^N(B)^* Y_a^A(\ell) D_{m', m'+n}^J \sqrt{2N+1} \quad 3.18$$

Transformando $D_{m', m'+n}^J$ para funções com simetria interna finita

$$\langle \dots | \ell N(B)_M^J \rangle = \sum_{m', n} \sum_{A \in \ell} \sum_{c \in \ell} \sqrt{\frac{2N+1}{2J+1}} C_{m' n M'}^{\rho N J} C_{m'}^{\rho(A)*} C_n^N(B)^* C_{M'}^J(C) Y_a^A(\ell) \Pi_{M'}^J(C^*) \quad 3.19$$

Vamos analisar o coeficiente

$$\sqrt{\frac{2M+1}{2N+1}} \sum_{m', n} C_{m' n}^{l N d} C_{m'}^{l(A)} C_n^{N(B)} C_{M'}^{d(C)}$$

Para isto voltemos a nosso problema inicial de acoplamento entre partículas. Suponhamos o acoplamento entre os estados seguintes

$$\sum_{m_1, m_2} C_{m_1 m_2}^{l_1 l_2 l_3} |l_1, m_1\rangle |l_2, m_2\rangle = |l_3, m_3\rangle \quad 3.20$$

Vamos expandir os estados $|l, m\rangle$ num subgrupo de R_3 , ou seja um subgrupo finito G.

$$|l, m\rangle = \sum_{a \in l} C_m^{l(A)} |A(a)\rangle \quad 3.21$$

de modo que (3.20) ficará

$$\sum_{a \in l_1} \sum_{b \in l_2} \sum_{m_1, m_2} C_{m_1 m_2}^{l_1 l_2 l_3} C_{m_1}^{l_1(A)} C_{m_2}^{l_2(B)} |A(a)\rangle |B(b)\rangle = \sum_{c \in l_3} C_{m_3}^{l_3(C)} |C(c)\rangle$$

definimos o estado

$$|A(a) B(b)\rangle \equiv |A(a)\rangle |B(b)\rangle$$

e usando a relação $\sum_{m_3} C_{m_3}^{l_3(C)} C_{m_3}^{l_3(D)} = \delta^{CD} \delta_{c,d}$ (A.7)

$$\sum_{a \in l_1} \sum_{b \in l_2} \sum_{m_1, m_2} C_{m_1 m_2}^{l_1 l_2 l_3} C_{m_1}^{l_1(A)} C_{m_2}^{l_2(B)} C_{m_3}^{l_3(C)} |A(a) B(b)\rangle = |C(c)\rangle$$

teremos ainda que

$$\sum_{m_1, m_2, m_3} C_{m_1 m_2 m_3}^{l_1 l_2 l_3} C_{m_1}^{l_1(A)} C_{m_2}^{l_2(B)} C_{m_3}^{l_3(C)} = \langle A(a) B(b) | C(c) \rangle \quad 3.22$$

Nesta soma o índice m_3 é supérfluo pois os coeficientes Clebsh-Gordon possuem a propriedade que:

$$C_{m_1 m_2 m_3}^{l_1 l_2 l_3} = C_{m_1 m_2 m_3}^{l_1 l_2 l_3} \delta_{m_1, m_2, m_3}$$

Na equação (3.22), o termo à esquerda é exatamente o que nos propomos a analisar.

$$\langle A_a(l_1) B_b(l_2) | C_c(l_3) \rangle = \langle A_a(l_1) B_b(l_2) | \bar{g} \cdot \bar{g} | C_c(l_3) \rangle$$

onde \bar{g} é uma operação de simetria do grupo finito G da molécula.

$$\langle A_a(l_1) B_b(l_2) | C_c(l_3) \rangle = \sum_{a'b'c'} D_{a'a}^{A*}(g) D_{b'b}^{B*}(g) D_{c'c}^C(g) \langle A_a(l_1) B_{b'}(l_2) | C_{c'}(l_3) \rangle$$

como esta relação é independente de g somaremos sob todos os elementos do grupo

$$\langle A_a(l_1) B_b(l_2) | C_c(l_3) \rangle = \sum_{a'b'c'} \frac{1}{|G|} \sum_g D_{a'a}^{A*}(g) D_{b'b}^{B*}(g) D_{c'c}^C(g) \langle A_a(l_1) B_{b'}(l_2) | C_{c'}(l_3) \rangle$$

mas temos que:

$$\frac{1}{|G|} \sum_g D_{a'a}^{A*}(g) D_{b'b}^{B*}(g) D_{c'c}^C(g) = \frac{1}{[C]} C_{a'bc}^{ABC} C_{a'bc'}^{ABC} \quad 3.23$$

que é lema da fatorização dos grupos finitos⁽¹⁶⁾

$$\left[\frac{2N+1}{2U+1} \right]^{1/2} \sum_{w'w''} C_{w'w''}^{l N U} C_{w'}^{l(A)*} C_{w''}^{N(B)*} C_{M'}^{U(C)} = \left(\frac{[B]}{[C]} \right)^{1/2} C_{abc}^{ABC}$$

$$\langle A(c) B(c) | C(c) \rangle \quad 3.24$$

onde

$$\langle A(\ell) B(N) \| C(J) \rangle = \left[\frac{[N]}{[J][B][C]} \right]^{1/2} \sum_{abc} C_{abc}^{ABC} \langle A(\ell) B(N) \| C(J) \rangle \quad 3.25$$

De forma que na nossa equação (3.19) teremos:

$$\langle \dots | \mathcal{R} N \begin{pmatrix} B \\ b \end{pmatrix} \begin{matrix} J \\ M \end{matrix} \rangle = \sum_{A \in \ell} \sum_{C \in J} \langle A(\ell) B(N) \| C(J) \rangle \frac{[B]^{1/2}}{[C]^{1/2}} C_{abc}^{ABC} y_a^{A(\ell)} n_M^d(C^*) \quad 3.26$$

Usando a seguinte relação para grupos finitos:

$$C_{abc}^{ABC} = C_{acb}^{ABB} \frac{[C]^{1/2}}{[B]^{1/2}} p(ABC)$$

onde $p(ABC)$ é uma fase

$$\langle \dots | \mathcal{R} N \begin{pmatrix} B \\ b \end{pmatrix} \begin{matrix} J \\ M \end{matrix} \rangle = \sum_{A \in \ell} \sum_{C \in J} \langle A(\ell) B(N) \| C(J) \rangle C_{abc}^{ACB} y_a^{A(\ell)} n_M^d(C^*) \quad 3.27$$

onde supusemos $p(ABC) = 1$

De forma que se podemos definir uma aproximação de Bonn-Oppenheimer como:

$$\langle \dots | B \mathcal{O} A \rangle = \sum_{a,c} C_{acb}^{ACB} y_a^{A(\ell)} n_M^d(C^*) \quad 3.28$$

É importante notar que a classificação B para o estado rotacional da molécula, quando do acoplamento fraco, é exatamente a simetria da aproximação Bonn-Oppenheimer ou seja o rotor $n_M^d(C)$ rigidamente acoplado com o elétron y_a^A combinam-se para dar uma função de onda com simetria definida, exatamente igual a simetria que o rotor possui no acoplamento fraco. Este é um resultado extremamente importante mostrando que em dois limites extremos, acoplamentos fracos e fortes, a classificação dos estados rotacionais e rotavibrônicos pelas representações irreduzíveis do grupo pontual da molécula se mantém.

ELEMENTOS DE MATRIZ DE UM OPERADOR DE MULTIPOLLO

A partir da definição da aproximação Born-Oppenheimer restrita, alguns resultados interessantes podem ser obtidos, por exemplo, no que se refere às regras de seleção. Para tal, vamos calcular o elemento de matriz de um operador de multipolo T_n^{kq} aplicado externamente a molécula.

No caso geral de um grupo O_3 de simetria externa, a função de onda rotovibrônica pode ser escrita como:

$$\langle \dots | A_c B_{bM}^{J^P} \rangle = \sum_{ac} C_{acb}^{AcB} y_a^A(\varrho) n_M^{J^P}(c^*)$$

onde a parte correspondente ao rotor \bar{e} é dada por

$$n_M^{J^P}(c^*) = \sum_{M''} C_{M''}^{J^P}(c^*) D_{M, M''}^{J^P}(O(\alpha\beta\gamma)) \quad 3.29$$

o elemento de matriz do operador de multipolo será:

$$M_{J'' J' M'' M'}^{kq}(A_c' \leftarrow A_c) = \langle A_c' B_{b'M''}^{J'' P''} | T_n^{kq} | A_c B_{bM}^{J^P} \rangle \quad 3.30$$

Este operador de multipolo \bar{e} é descrito em coordenadas do sistema laboratório e pode ser expresso em termos de coordenadas do rotor como:

$$T_n^{kq} = \sum_s D_{n,s}^{kq*} T_s^{kq} \quad 3.31$$

Substituindo as equações (3.31), (3.29) e (3.28) em (3.30) teremos:

$$M_{J'J}^{kq} (A'_c \leftarrow A_c) = \sum_{\substack{a'c \\ a'c'}} \int d(\alpha\beta\gamma) D_{M'M''}^{J'P'} D_{MM'}^{JP} D_{ns}^{kq} C_{M''}^{J'P'}(c') C_{M'}^{JP}(c) \cdot 40:$$

$$C_{acB} C_{a'c'B'} \int d(x_1 \dots x_N) y_{a'}^{A'} T_s^{kq} y_a^A \sqrt{2J+1} \sqrt{2J'+1} \quad 3.32$$

A integração da parte angular pode ser obtida usando o lema da fatorização.

$$\int d(\alpha\beta\gamma) D_{M'M''}^{J'P'} D_{MM'}^{JP} D_{ns}^{kq} = C_{n M M'}^{kq J P J' P'} C_{s M'' M''}^{kq J P J' P'} / (2J+1) \quad 3.33$$

Neste resultado já surge uma regra de seleção para o sistema: $p' = pq$ 3.34

basicamente aspectos da simetria externa.

Na análise da parte vibrônica temos o elemento da matriz

$$\langle A'_a | T_s^{kq} | A_a \rangle = \int d(x_1 \dots x_N) y_{a'}^{A'} T_s^{kq} y_a^A$$

Reduzindo o operador da simetria O_3 para a simetria em questão; este elemento de matriz poderá ser escrito como

$$\langle A'_a | T_s^{kq} | A_a \rangle = \sum_{D \in kq} C_s^{kq} (D)^* \langle A'_a | T_d^D | A_a \rangle$$

Usando o Teorema de Wigner - Exkart

$$\langle A'_a | T_s^{kq} | A_a \rangle = \sum_{D \in kq} C_s^{kq} (D)^* C_{daa'}^{DAA'} \langle A'_a || D || A_a \rangle$$

Substituindo as equações (3.33) e (3.35) em 3.32 teremos:

$$M_{J'J}^{kq} (A'_c \leftarrow A_c) = \sum_{D \in kq} \sqrt{\frac{2J+1}{2J'+1}} C_{n M M'}^{kq J P J' P'} \sum_{\substack{ac \\ a'c'}} C_{acB} C_{a'c'B'} C_{daa'}^{DAA'} \langle A'_a || D || A_a \rangle$$

$$\sum_{S M'' M''} C_s^{kq J P J' P'} C_s^{kq} (D)^* C_{M''}^{JP}(c)^* C_{M''}^{J'P'}(c') \langle A'_a || D || A_a \rangle \quad 3.36$$

Comparando com a equação (3.24) o termo abaixo

$$\sqrt{\frac{2J+1}{2J'+1}} \sum_{S M'' M'''} C_s^{kq J^P J^P} C_s^{kq J^P J^P} C_M^{J^P} (C')^* C_{M''}^{J^P} (C') = C_{d'c'c}^{D C' C} \langle D(kq) C(C^P) \| C' C \rangle$$

que substituindo em 3.36 teremos

$$M_{J' J}^{kq} (A'_c \leftarrow A_c) = C_s^{kq J^P J^P} \sum_{D E k q} \left\{ \sum_{\substack{a c d \\ a' c' d'}} C_{d'c'c}^{D C' C} C_{a c b}^{A C B} C_{d a a'}^{D A A'} C_{a' c' b'}^{A' C' B'} \right\}$$

$$\langle D(kq) C(C^P) \| C'(C^P) \rangle \langle A' \| D \| A \rangle$$

$$\text{Mas } \sum_{\substack{a c d \\ a' c' d'}} C_{d'c'c}^{D C' C} C_{a c b}^{A C B} C_{d a a'}^{D A A'} C_{a' c' b'}^{A' C' B'} = \begin{bmatrix} A & D & A' \\ C' & B & C \end{bmatrix} \delta^{B B'} \delta_{b b'}$$

No apêndice B será demonstrada esta relação e $\begin{bmatrix} \bar{A} & D A' \\ C' & B C \end{bmatrix}$ é um coeficiente de Racah para grupos finitos.

$$M_{J' J}^{kq} (A'_c \leftarrow A_c) = C_n^{kq J^P J^P} \sum_b \begin{bmatrix} A & D & A' \\ C' & B & C \end{bmatrix} \langle D(kq) C(C^P) \| C'(C^P) \rangle \langle A' \| D \| A \rangle \delta^{B B'} \delta_{b b'}$$

Se correspondendo a simetria externa e interna na função de onda rotoribrônica, possuímos duas representações irredutíveis D, M e B, b respectivamente, vemos que a transição, devido a um operador de multipolo externo ao sistema, deixa B invariante. Agora temos ao lado da invariância de B desde um acoplamento fraco até um acoplamento forte, junta-se que em si B é uma regra de seleção do sistema.

Interpretação do Índice de Simetria B

A análise da simetria total da aproximação Born-Oppenheimer restrita nos fornece um exemplo interessante de um tipo de acoplamento diferente dos feitos comumente. Em geral, quando fazemos um acoplamento, por exemplo, entre elétrons, a representação irredutível do sistema pode ser obtida pelo simples produto direto das representações irredutíveis de cada elétron. Ou seja, para que o Hamiltoniano se mantenha invariante é necessário que as operações de simetrias sejam tais que girem o sistema de partículas acopladas rigidamente. Neste tipo de acoplamento a função de onda de cada partícula depende das coordenadas da partícula em consideração. Estes aspectos foram levantados por que no caso da aproximação Born-Oppenheimer existe todo um enlaçamento entre coordenadas e números quânticos, pelo exposto no capítulo II, que tornam a obtenção da representação irredutível do produto de funções, na aproximação citada, um caso não usual.

Vejamos isto de uma maneira um pouco mais formal. Suponhamos um grupo de simetria G e que neste existam as representações irredutíveis A, B

Se tivermos duas partículas cada qual num estado com simetria $|i^A\rangle$ e $|j^B\rangle$ respectivamente, o estado $|i^A j^B\rangle$ será auto estado do sistema se não houver interação entre as partículas e o grupo de simetria será $G * G$, cujas operações de simetria serão (g_i, g_j) . Se existe interação $|i^A j^B\rangle$ não será

mais um auto estado em ordem zero mas sim

$$|C\rangle = \sum_{a,b} C_{a,b}^A B^C |A\rangle |B\rangle$$

Se $|A\rangle$ e $|B\rangle$ são funções que descrevem partículas cuja dependência é nas coordenadas da partícula que foi colocada neste estado o grupo será o G rígido, ou seja, formado pelo par (G_i, G_i) e estas serão as únicas operações de simetria do sistema.

No caso de uma aproximação de Bonn-Oppenheimer restrita se $|A\rangle$ for um estado vibrônico e $|B\rangle$ um estado rotacional, obtivemos que a representação irreduzível do estado rotovibrônico em ordem zero e dado pela representação irreduzível do estado rotacional puro*. Isto pode ser interpretado da seguinte maneira. No acoplamento do estado vibrônico com o estado rotacional podemos pensar que o grupo de simetria do acoplamento seja o grupo rígido (G_i, G_i) . O efeito desta operação de simetria não será, como no caso dos elétrons, girar rigidamente o sistema de forma que qualquer representação que esteja no produto $A \otimes B$ seja possível, mas sim terá o efeito de uma permutação entre as partículas que possam reproduzir um rotação. O efeito de uma operação G_i sobre um estado vibrônico será mover os elétrons e a vibração associada, a mesma quando aplicada ao rotor pode ser vista como girando o sistema de referência fixo ao rotor da mesma operação de simetria de forma que tudo se passa como se o estado vibrônico em relação ao sistema molecular não sofresse alteração e só o rotor puro, sem conter ainda a parte correspondente aos elétrons e vibração, efetua-se uma operação de simetria. Deste modo podemos explicar como o índice de simetria B se conserva na classificação dos estados rotovibrônicos*.

* ver figura 3

CAPÍTULO IV

Nesta formulação a aproximação de Born-Oppenheimer restrita e o acoplamento fraco nos fornecem uma maneira de indicar os níveis rotovibrônicos que não restringe a sua utilidade a simples denominação do nível, sendo que a sua eficácia é independente do grupo de simetria a que pertence a molécula. Sendo este o grupo pontual a que a molécula pertence.

É importante explicitar este fato já que o problema de classificar estados rotovibrônicos geraram toda uma série de conceitos, a nosso ver supérfluos, no afam de se interpretar corretamente estes estados. Por exemplo, os conceitos de operação de simetria possível e não possível⁽¹⁷⁾ (feasible e unfeasible), com os quais define o grupo da simetria molecular onde as operações de simetria são permutações de partículas idênticas.

Vamos mostrar, mais adiante, como todas estas idéias de se definir um grupo pontual, um grupo molecular, um grupo rotacional, podem ser vistos todos como diferentes matizes do grupo pontual quando aplicado as diferentes partes da aproximação Born-Oppenheimer e por não se tratar convenientemente a inversão que pertence à simetria externa O_3 em que a molécula se situa.

Esta classificação também nos permite obter corretamente o peso estatístico dos níveis devido a degenerescência do spin nuclear. Para isto, é necessário analisar-se o grupo de permutação das partículas idênticas da molécula.

Relacionando as representações irredutíveis do gru-

po pontual com os "Tableaux de Young", representação irredutível do grupo S_n , isto vai nos permitir obter o peso estatístico.

Para tal, o primeiro passo é analisar como a um tableaux (u) de S_n se reduz a uma simetria G.

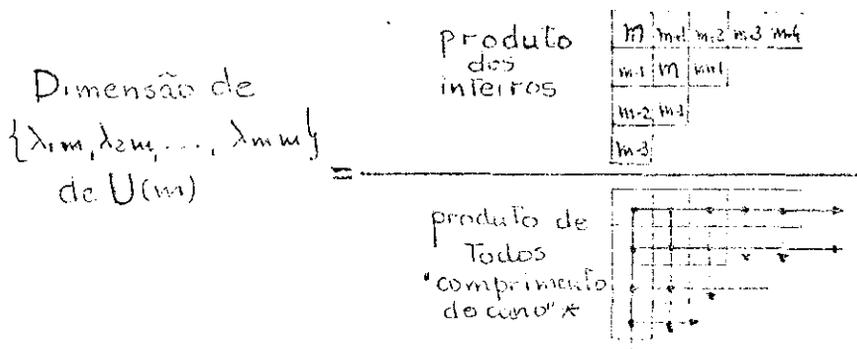
$$(D^{(u)} S_n \downarrow G) \sim \int_A^{(u)} D^A \oplus \int_B^{(u)} D^B \oplus \dots$$

Uma análise de caracteres de ambos os grupos nos fornece os $f_A^{(u)}$ facilmente (*). Esta análise permite uma maneira mais simples devido alguns fatos que expomos, a seguir:

Um dos problemas mais interessantes da física atômica era indicar unicamente, por exemplo, os termos de uma configuração pura l^n . De forma a conseguir uma maneira de indiciar unicamente estes estados Harter²³, e Harter e Pattenson²⁴, usaram uma base de Gelfand que permite através de uma cadeia de grupos unitários indiciar unicamente cada estado. Por outro lado, o padrão de Gelfand pode ser relacionado com um "Tableau de Young" através da cadeia de números quânticos que indiciam um grupo unitário $U(m)$. Todos estes fatos, já conhecidos há algum tempo, seriam extremamente difíceis de serem usados em um cálculo, porém o desenvolvimento de alguns algoritmos para estes "Tableaux" tornaram acessíveis estes conceitos. Dentre estes, o algoritmo desenvolvido por Hall e Robinson²⁶ nos será de extrema valia. Este algoritmo nos dá a dimensão da represen

(*) Na Tabela 1 são calculados os $f_A^{(u)}$ para alguns grupos.

tação para um certo padrão de Gelfand de um grupo $U(m)$



Outro fato importante é que tipo de partícula possuímos, se bósons ou fermions, pois isto vai estar diretamente ligado com a simetrização ou anti-simetrização da função de onda total.

Para responder esta questão vamos resolvê-la de uma maneira semelhante ao problema de se construir uma base para muitos bósons ou fermions²⁷.

Assim, se tivermos partículas de spin inteiro, bósons associamos ao índice B que classifica o estado rotovibrônico todos os "Tableaux" (u) que se reduzem a B, permitidos pelo spin da partícula em questão. Caso tenhamos fermions, spin semi-inteiro, associamos os conjugados a (u), obtidos pelo mesmo método anterior, também permitidos pelo spin em questão. Isto é semelhante a, por exemplo, obrigar a função de onda total gen A_{2g} ou A_{2u} , no caso de Contrell e Galbraith.

Vejamos, por exemplo, uma molécula XY_4 com simetria

(*). Hooklengths

Td . A tabela 1 nos fornece a relação entre as representações irreduzíveis de Td e S₄. Vamos calcular o peso estatístico de A₁ no caso de Y ter spin igual a 1. Logo $U(m) = U(3)$.

$$W_{A_1} = \frac{\begin{array}{|c|c|c|c|} \hline 3 & 4 & 5 & 6 \\ \hline \end{array}}{\begin{array}{|c|c|c|c|} \hline 4 & 3 & 2 & 1 \\ \hline \end{array}} = 15$$

Se Y tiver spin 3/2

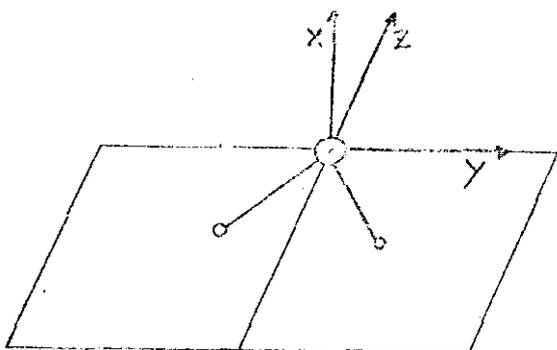
$$W_{A_1} = \frac{\begin{array}{|c|} \hline 4 \\ \hline 3 \\ \hline 2 \\ \hline 1 \\ \hline \end{array}}{\begin{array}{|c|} \hline 4 \\ \hline 3 \\ \hline 2 \\ \hline 1 \\ \hline \end{array}} = 1$$

Ainda o grupo de permutação pode apresentar algumas restrições às representações irreduzíveis do grupo pontual. Quando S_n é comparado a G podem ocorrer três casos distintos. O grupo de permutação possui um número menor de operações de simetria que o grupo pontual. Como exemplo, temos moléculas do tipo X₂, XY₂ lineares em que o grupo de permutação é S₂ e o grupo pontual é O_{2i} ou D_{∞h}. Moléculas do tipo XY em que o "grupo de permutação é S₁" e o grupo pontual é Coov. Moléculas XY₂ não lineares com S₂ e C_{2v}, ainda moléculas do tipo XY₃, planas, com simetria D_{3h} e grupo de permutação S₃. Podemos ter o grupo pontual isomorfo ao grupo de permutação, cujo exemplo clássico é o metano.

Existem ainda moléculas nas quais o grupo pontual possui um menor número de operações de simetria que o grupo de permutação como exemplo XY₆ cujo grupo pontual Oh e grupo de permutação S₆.

Vamos, num primeiro caso, analisar uma molécula de

H_2O . Nesta temos duas partículas idênticas, formando um grupo pontual C_{2v} e de permutação S_2 .



	E	C_2	σ_{xz}	σ_{yz}
A_1	1	1	1	1
B_1	1	-1	1	-1
A_2	1	1	-1	-1
B_2	1	-1	-1	1

	(12)	(23)
A_1	1	1
B_1	1	-1

Como neste grupo existem operações de simetria que envolvem uma inversão $\sigma = IR$ o grupo base de que se deve partir é O_3 .

C_{3v}	A_1	B_1	A_2	B_2
O^+	1	.	.	.
O^-	.	.	1	.
1^+	.	1	1	1
1^-	1	1	.	1
2^+	2	1	1	1
2^-	1	1	2	1

Para se obter quais representações irreduzíveis do grupo C_{3v} podem indiciar os estados rotovibrônicos é necessário analisar a tabela de caracteres deste e observar quais as que indiciam unicamente uma mesma permutação.

Neste exemplo, E e yz correspondem a permutação (1) (2) de S_2 , por outro lado, R_2 (180°) e xz correspondem a permutação (12). Podemos então ver na tabela de caracteres do grupo C_{2v} que as representações irreduzíveis A_2 e B_1 , indiciam

a permutação (12) como +1, -1 e -1, +1 respectivamente, para R_z e xz . Logo, não podem indexar um estado rotovibrônico e a análise dos pesos estatísticos deve ser feita apenas com A_1 e B_2 .

□ □	A ₁	B ₂
□	1	.
□	.	1

No caso, então, do H_2O como o hidrogênio tem spin $1/2$, é um fermion, devemos pois para o cálculo do peso estatístico tomar os "Tableaux" conjugados.

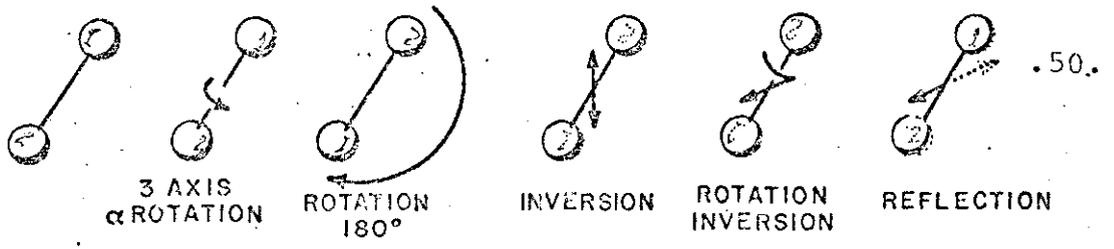
$$W_{A1} = \frac{\frac{2}{1}}{\frac{2}{1}} = 1 \quad W_{B2} = \frac{\frac{2}{2} \frac{3}{1}}{\frac{2}{2} \frac{1}{1}} = 3$$

Por exemplo, no caso de D_2O , onde agora, D é um bóson de spin 1 teremos

$$W_{A1} = \frac{\frac{3 \cdot 4}{2 \cdot 1}}{\frac{3 \cdot 4}{2 \cdot 1}} = 6 \quad W_{B2} = \frac{\frac{3 \cdot 2}{2} \frac{1}{1}}{\frac{3 \cdot 2}{2} \frac{1}{1}} = 3$$

Um outro exemplo interessante é quando temos uma molécula do tipo X_2 , por exemplo H_2 .

O grupo neste caso é O_{2i} ou $D_{\infty h}$.



	1	$R(\alpha 00)$	$R(-\alpha 180^\circ \alpha)$	I	$I.R(\alpha 00)$	$I.R(-\alpha 180^\circ \alpha)$
$A_{1g} = \Sigma_g^+$	1	1	1	1	1	1
$A_{1u} = \Sigma_u^+$	1	1	-1	-1	-1	1
$A_{2g} = \Sigma_g^-$	1	1	-1	1	1	-1
$A_{2u} = \Sigma_u^-$	1	1	1	-1	-1	-1
$E_{1g} = \pi_g$	2	$2 \cos \alpha$	0	2	$2 \cos \alpha$	0
$E_{1u} = \pi_u$	2	$2 \cos \alpha$	0	-2	$-2 \cos \alpha$	0
$E_{2g} = \Delta_g$	2	$2 \cos 2\alpha$	0	2	$2 \cos 2\alpha$	0
$E_{2u} = \Delta_u$	2	$2 \cos 2\alpha$	0	-2	$-2 \cos 2\alpha$	0
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮

Na tabela acima apenas as representações irreduzíveis Σ_g^+ e Σ_u^+ indiciam corretamente as permutações do grupo S_2 . Desta forma, apenas estas serão índices permitidos para a função de onda rovibrônica.

No caso de uma molécula do tipo XY_4 com simetria T_d cujo exemplo clássico é o CH_4 , ocorre um fato interessante, o grupo pontual T_d é isomorfo do grupo S_4 .

Neste caso o peso estatístico de cada nível pode ser obtido pelo tableaux correspondentes a representação irreduzível da qual se queira calcular.

Por exemplo no caso do CH_4

$$W_{A1} = 0$$

$$W_{A2} = \frac{2 \cdot 3 \cdot 4 \cdot 5}{4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1} = 5$$

$$W_E = \frac{\begin{matrix} 2 & 3 \\ 1 & 2 \\ 3 & 2 \\ 2 & 1 \end{matrix}}{\begin{matrix} 1 & 2 \\ 3 & 2 \\ 2 & 1 \end{matrix}} = 1 \quad W_{F1} = 0 \quad W_{F2} = \frac{\begin{matrix} 2 & 3 & 4 \\ 1 & & \\ 4 & 2 & 1 \\ 1 & & \end{matrix}}{\begin{matrix} 1 & & \\ 4 & 2 & 1 \\ 1 & & \end{matrix}} = 3$$

Estes resultados obtidos, não concordam à primeira vista, com os propostos por Hougen⁽¹⁸⁾ e Cantrell e Gallbraith⁽¹⁸⁾.

Hougen⁶, quando analisa o CH_4 ⁽¹⁸⁾, usa do conceito introduzido por Longuet-Higgins⁽¹⁷⁾ de grupo de simetria molecular total (full molecular symmetry group). No caso do CH_4 , Hougen propõe que este grupo tenha 48 operações de simetria isto é, 4 permutações acompanhadas de uma inversão no sistema laboratório ou não. Fisicamente isto pode significar que existem duas posições de equilíbrio para a molécula de metano, entre estas posições uma barreira de potencial existe tal que dependendo de sua altura o tunelamento entre as duas configurações de equilíbrio torna-se mensurável ou não. Longuet-Higgins afirma que o tempo de medida influencia de tal forma que só operações possíveis são importantes quando o tunelamento pode ser desprezado. Desta forma os pesos estatísticos serão $A_1 : A_2 : E : F_1 : F_2$ 5 : 5 : 2 : 3 : 3.

No caso do CD_4 o deutério tem spin 1, sendo então um bóson desta forma os pesos estatísticos segundo o nosso modelo serão

$$W_{A1} = \frac{3 \cdot 4 \cdot 5 \cdot 6}{4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1} = 15 \quad W_{A2} = 0 \quad W_E = \frac{\begin{matrix} 3 & 4 \\ 2 & 3 \\ 3 & 2 \\ 2 & 1 \end{matrix}}{\begin{matrix} 3 & 2 \\ 3 & 2 \\ 2 & 1 \end{matrix}} = 6$$

$$W_{F1} = \frac{\begin{matrix} 3 & 4 \\ 2 & \\ 4 & 1 \\ 2 & \\ 1 & \end{matrix}}{\begin{matrix} 1 & \\ 4 & 1 \\ 2 & \\ 1 & \end{matrix}} = 3 \quad W_{F2} = \frac{\begin{matrix} 3 & 4 & 5 \\ 2 & & \\ 4 & 2 & 1 \\ 1 & & \end{matrix}}{\begin{matrix} 2 & & \\ 4 & 2 & 1 \\ 1 & & \end{matrix}} = 15$$

Porém para Hougen teremos $A_1 : A_2 : E : F_1 : F_2$ 15 : 5 : 12 : 18 : 18.

Novamente os nossos pesos estatísticos diferem dos propostos por Hougen.

Neste ponto vamos levantar algumas questões para

tentar uma maneira de explicar estes resultados contraditórios.

Louck e Galbrath⁽⁸⁾ propõem a seguinte questão:

"Qual é o grupo de rotor esférico, rígido e clássico? Será $O_3 \times O_3 \sim O_4$?... A resposta para eles é não. Recordemos aqui a noção de simetria interna e externa cada qual com uma simetria O_3 porém o grupo total, concordamos, será $O_3 * O_3$ que representam o grupo de simetria externa e interna.

Quando temos uma molécula com uma simetria finita o seu grupo total será $O_3 * G$ onde G é o grupo pontual da mesma. As operações de simetria nestes dois espaços comutam, porém como do ponto de vista físico o importante é a posição relativa, estes dois tipos de operações de simetria podem então serem relacionados. Sobre isto já discutimos no capítulo II no problema de simetria interna e externa. O grupo O_3 como já discutimos antes é isomorfo a $R_3 \times C_i$, onde C_i é um grupo que possui a identidade e a inversão. Sabemos que a inversão comuta com qualquer operação de simetria do sistema. Por outro lado, podemos relacionar a inversão, devido a ao sistema laboratório, como equivalente a uma inversão no sistema de referência da molécula. Ao nosso ver, o grupo de simetria molecular total vem do fato que a inversão de um espaço é colocada como operação de simetria do outro espaço, de modo que em vez de

$$R_3 \times C_1 * G$$

Teremos a seguinte estrutura:

$$R_3 * (C_i \times G)$$

No caso específico do metano.

Vendo desta forma é explicável porque Høngen propõe que o metano possua na realidade 48 operações de simetria em vez de apenas $24=4!$. Coerentemente quando se reduz um estado rotacional J para o grupo finito só os de paridade par são levados em consideração, ou seja, como o grupo O_3 possui representações irredutíveis O^+ , O^- , 1^+ , 1^-, exatamente a metade dos estados são levados em consideração o que corresponde a usar R_3 como simetria externa. Por outro lado, por exemplo, no caso do

CH_4 temos 2^4 funções de spin. Se multiplicarmos o peso estatístico obtido Haugen pela dimensão da representação irredutível correspondente obteremos $2 \cdot 2^4$, ou seja exatamente o dobro.

Esta maneira é justificada por Hougen, este afirma que o metano possui duas posições de equilíbrio e que a única maneira de expressar este fato é usar o grupo total com operações possíveis e não possíveis, e que sob o ponto de vista experimental devido ao tempo de medida as não possíveis não são observadas.

Para nós se a inversão do sistema laboratório gera uma nova posição de equilíbrio, podemos afirmar que temos quantas novas posições de equilíbrio quanto se queira, usando para isto uma rotação de todo o universo! É claro que o universo não pode girar tão facilmente e como dissemos antes o importante é a posição relativa, porém é importante lembrar que a natureza dos espaços é independente e que o grupo total $O_3 * O_3$ ou $O_3 * G$ pode representar todos estes diferentes aspectos do problema molecular sem a introdução de nada mais que o grupo pontual e o grupo de permutação.

Para isto retornemos a nossa expressão de estados simetricamente definidos $|N^+_{m n}\rangle$ do grupo O_3

$$|N^+_{m n}\rangle = \int d(\alpha\beta\gamma) D_{mn}^{N^*}(\alpha\beta\gamma) |\alpha\beta\gamma\pm\rangle$$

$$|\alpha\beta\gamma\pm\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\alpha\beta\gamma D\rangle \pm |\alpha\beta\gamma E\rangle)$$

Tomemos para analisar o estado $|N^+_{m n}\rangle$

$$|N^+_{m n}\rangle = \int d(\alpha\beta\gamma) \frac{D_{mn}^{N^*}(\alpha\beta\gamma)}{\sqrt{2}} (|\alpha\beta\gamma D\rangle + |\alpha\beta\gamma E\rangle)$$

Interpretando o estado $|\alpha\beta\gamma\rangle_E$ como sendo ve tor posição determinado pelos ângulos de Euler $\alpha\beta\gamma$ medidos a partir de dois referenciais, um determinado pela regra da mão direita (D) e outro, este invertido, que segue a mão esquerda.

$|D_{mn}^{*N}|^2/2$ teremos a probabilidade de encontrar o rotor posicionado nos ângulos $\alpha\beta\gamma$, tanto no sistema D como no sistema E, ou seja, aí estão as duas configurações distintas de um rotor, que no caso específico CH_4 dão origem as suas duas configurações que podem ser obtidas pelo tunelamento dos átomos de hidrogênio.

Para um mesmo N teremos ainda um outro estado $|N^- m n\rangle$ definido como

$$|N^-_{mn}\rangle = \int d\alpha d\beta d\gamma D_{mn}^{*N}(\alpha\beta\gamma) (|\alpha\beta\gamma D\rangle - |\alpha\beta\gamma E\rangle)$$

cujas interpretação é semelhante porém enquanto $|N^+ m n\rangle$ está numa situação anti-simétrica.

Neste ponto, quando possuímos duas representações irreduzíveis diferentes $|N^+ m n\rangle$ e $|N^- m n\rangle$ é que devemos levar em con sideração o problema do tunelamento que é diretamente ligado ao problema do duplete por inversão. Se a molécula realmente oscila entre as duas posições de equilíbrio como é o caso do NH_3 , isto significa que entre $|N^+ m n\rangle$ e $|N^- m n\rangle$ existe uma diferença de energia mensurável. Caso contrário, os níveis terão energias bem próximas dando origem ao duplete por inversão.

Nos casos em que este grupo de simetria molecular total foi introduzido, H_2O (C_{2v}), NH_3 (C_{3v}), CH_4 (Td), o gru po pontual da molécula possui uma característica comum, a inver são não é uma operação de simetria, mas como estes possuem rota ções impróprias ou planos de reflexão, ela está presente nestas, pois tanto uma rotação imprópria como um plano de simetria podem ser representados como um produto de uma inversão por uma rotação pura. Este fato é importante para demonstrar que nenhum destes grupos é um subgrupo do grupo R_3 , portanto a análise ini cial do problema do momentum angular deve necessariamente partir do grupo O_3 , que este sim conterá os grupos pontuais citados. Tanto é que no trabalho sobre o metano Wilson na análise

dos estados rotacionais e o cálculo do peso estatístico, toma o subgrupo T do grupo Td, formado por rotações puras para a classificação destes estados. Este fato é importante na medida que uma outra análise, no caso do SF₆, o grupo pontual Oh, possui a inversão como operação de simetria e ainda neste caso nos resultados diferem dos obtidos por Cantrell e Galbraith⁽¹³⁾.

O caso do SF₆ temos um grupo pontual Oh e um grupo de permutação S₆. Este é um caso em que o grupo de permutação é maior que o grupo pontual. Na tabela que liga os tableaux de S₆ as representações irredutíveis de Oh podemos obter o peso estatístico para uma molécula do tipo XY₆. No caso do SF₆ o flúor tem spin 1/2

WA _{1g} = 1	WA _{1u} = 1
WA _{2g} = 0	WA _{2u} = 10
WEg = 0	WEu = 8
Wt _{1g} = 3	Wt _{1u} = 3
Wt _{2g} = 6	Wt _{2u} = 0

Os pesos estatísticos fornecidos por Cantrell e Galbraith são A₁: A₂: E: T₁: T₂ 1: 5: 4: 3: 3

O grupo Oh de moléculas do tipo XY₆ a inversão é uma operação de simetria do grupo, tanto que o grupo Oh pode ser visto como O x Ci. Logo, se a inversão da simetria externa for como no caso de simetria Td colocada para o espaço da simetria interna, não fará nada mais que repetir o grupo. Cantrell e Galbraith no cálculo do peso estatístico, como expusemos no Capítulo I, a inversão do grupo O₃ de simetria externa é levada em consideração no peso estatístico seguinte no produto $\Gamma_3 \otimes \Gamma_1^R \otimes S$ através da representação irredutível Γ_1^R , cuja interpretação é de um número quântico adicional, que é requerido para especificar completamente o estado quântico.

Em nosso modelo, este número quântico adicional está na paridade que é acrescentada à representação irredutível N.

$\left| \begin{smallmatrix} N+ \\ m \ n \end{smallmatrix} \right\rangle$ e $\left| \begin{smallmatrix} N- \\ m \ n \end{smallmatrix} \right\rangle$ são degenerados. A degenerescência em k significa que os estados

Para então mostrar como podemos reproduzir os resultados de Cantrell e Galbraith, voltemos a questão de como produzir estados 0^- , 1^+ , 2^- ... simetricamente definidos para um grupo O_3 . Os coeficientes $C_u^N \left(\begin{smallmatrix} A \\ a \end{smallmatrix} \right)$ são obtidos pela expressão

$$C_u^{N-P} \left(\begin{smallmatrix} B' \\ b' \end{smallmatrix} \right)^A = \sum_b C_b^{B^* \text{ PS } B'^*} C_u^{NP} \left(\begin{smallmatrix} B \\ b \end{smallmatrix} \right)^A$$

Isto nos garante que o peso estatístico do estado B e do estado $PS \times B$ devem ser somados. Para exemplificar a representação irredutível pseudoescalar do grupo O_h é a A_{1u} .

Isto implica que devemos somar, no caso de O_h , os pesos estatísticos de paridades opostas.

$$\begin{aligned} WA_1 &= WA_{1g} + WA_{1u} &= 2 \\ WA_2 &= WA_{2g} + WA_{2u} &= 10 \\ WE &= WE_g + WE_u &= 8 \\ Wt_1 &= Wt_{1g} + Wt_{1u} &= 6 \\ Wt_2 &= Wt_{2g} + Wt_{2u} &= 6 \end{aligned}$$

O mesmo pode ser feito para o caso do metano aonde a representação irredutível pseudo escalar do grupo pontual T_d é A_2 dando

$$WA_1 = 5 \quad WA_2 = 5 \quad WE = 2 \quad WF_1 = 3 \quad WF_2 = 3$$

para o caso do CH_4 e

$$WA_1 = 15 \quad WA_2 = 15 \quad WE = 12 \quad WF_1 = 18 \quad WF_2 = 18$$

que coincidem com os resultados de Hougen (20).

Nestes exemplos pudemos ver a importância do grupo de permutação na análise do peso estatístico dos níveis. Este fato foi como já dissemos antes, proposto inicialmente por Longuett-Higgins⁽¹⁷⁾, analisando entre outros o problema da molécula de H_2O .

Sempre que uma operação de simetria é feita numa molécula, pode ser pensada como uma permutação de partículas

idênticas. Isto é, podemos reduzir a simetria de permutação ao grupo finito. Nos casos em que o grupo pontual é um subgrupo ou isomorfo ao grupo de permutação será o spin das partículas idênticas que indicará quais as representações irredutíveis do grupo pontual que indicará os estados rotovibrônicos. Neste fato é onde se encontra a importância do grupo de permutação já que os tableaux de Young podem servir como base para um grupo $U(N)$. No caso de spin $1/2$ estes Tableaux serão representações irredutíveis. Porém, em casos em que o spin seja maior que $1/2$, eles serão de extrema valia. Ainda neste caso *a priori*, sem a análise de spin, sempre todas as representações irredutíveis podem indicar os estados rotovibrônicos, já que um subgrupo sempre pode induzir uma representação para o grupo.

Levantamos esta questão pois nos casos em que o grupo pontual possui um número de operações de simetria, maior que o grupo de permutação, algumas representações irredutíveis não podem indicar os estados rotovibrônicos, caso de A_2 e B_1 no exemplo de H_2O , pois não são representações do grupo S_2 .

Longuet-Higgins, apesar de ter introduzido um importante conceito, do grupo de permutação na análise de moléculas, também tratou a "inversão do Universo" como pertencente a molécula e daí obtém alguns resultados que podemos interpretar de outra forma.

Neste caso Longuet-Higgins propõe encarar o grupo C_{2v} não através das operações $E, C_2, \sigma_{xy}, \sigma_{yx}$ mas como $E, (12), E^*, (12)^*$ onde (*) significa uma operação não possível e E^* é a inversão da posição de todas as partículas.

Podemos, no nosso contexto, analisar este grupo proposto por Longuet-Higgins como sendo $C_i \times S_2$ onde o grupo C_i é formado pela identidade e pela "inversão do Laboratório". Desta forma sem colocar o problema de quais as representações irredutíveis podem indicar um estado rotovibrônico, o autor consegue, eliminar este fato colocando como operação de simetria do grupo a "inversão do laboratório".

A conclusão, neste aspecto, é que sempre que se ana

lisa um grupo pontual de uma molécula que possui operações de simetria que envolve uma rotação imprópria e a inversão não é um elemento de simetria, desde que o duplete por inversão não seja distinguível. Na experiência, o conceito de grupo de simetria molecular total será eficiente no cálculo do peso estatístico. Caso a inversão seja observada então este esquema não fornecerá um resultado consistente.

Um outro tipo de grupo de simetria é usado em moléculas, o chamado de grupo de rotação. Este grupo é definido como atuando em uma molécula, move rigidamente a mesma como um todo¹⁹. No nosso ponto de vista, este fato pode ser visto como a aplicação de uma operação do grupo pontual sobre a parte rotacional da função de onda. A função de onda na aproximação Bonn-Oppenheimer definida, no capítulo III, tínhamos:

$$\langle \dots | A C \begin{matrix} B \\ b \end{matrix} \begin{matrix} \mu \\ M \end{matrix} \rangle = \sum_{ac} C_{acb}^{ACB} Y_a^A(\theta, \phi) n_M^d(c^*)$$

Recordemos aqui a discussão sobre o acoplamento que se faz quando se usa esta aproximação neste $n_M^d(c^*)$ representava o acoplamento rígido entre elétron e rotor, e se $Y_a^A(\theta, \phi)$ for interpretada como a parte vibrônica, $n_M^d(c^*)$ representará um acoplamento rígido entre elétron, vibração e rotor. Desta forma, uma operação de simetria interna quando aplicada a esta parte, corresponde a girar rigidamente todo o sistema! Desta forma podemos afirmar que o chamado grupo de rotação nada mais é que, no nosso ponto de vista uma forma como o grupo pontual se mostra quando atua na parte rotacional da aproximação Bonn-Oppenheimer.

Desta forma, usando apenas o grupo pontual da molécula, como a simetria externa e O_3 como a simetria externa e percebendo as particularidades do acoplamento na aproximação Bonn-Oppenheimer, obtemos uma classificação dos estados rotovibrônicos pelas representações irreduzíveis do grupo pontual cujo papel não se limita a denominar um estado, fornece, além disto, uma regra de seleção por sua invariância. O problema do duplete por inversão surge como dois estados cuja classificação

pelo grupo externo e interno é diferente. Neste contexto as idéias de outros grupos, tais como, grupo molecular, grupo rotacional tem em nossa teoria uma maneira de serem vistos, além de se perceber o que seja uma operação possível e não possível no contexto de um grupo molecular.

De forma a fazer uma comparação entre o nosso esquema e os já existentes na literatura no que se refere à interpretação de aspectos e à classificação dos estados vamos tomar como exemplo a análise de Hougen⁽²⁰⁾ para o caso do metano para a transição P (7) a partir de $v = 0$ $v = 7$ para $v = 1$ $v = 6$.

Na figura 4 reproduzimos o gráfico de Hougen mostrando as transições e a classificação dos estados rotovibrônicos. A aproximação que melhor descreve em ordem zero moléculas como CH_4 , SF_6 é o acoplamento fraco.

Desta forma, o estado $v = 0$ e $J = 7$ pode ser obtido usando a tabela 3 aonde obtemos $(7^+ A_2)$, $(7^-, E)$, $(7^+ E)$, e $(7^+, E_1)$, $(7^-, F_1)$ $(7^+, F_1)$ $(7^-, F_2)$, os demais não contam pois possuem peso estatístico zero.

Podemos esperar que as transições mais intensas serão aquelas em que o momentum angular do rotor não se altere. Desta forma as linhas mais fortes da transição P (7) analisada por Hougen podem ser obtidas acoplando o rotor com 7^+ ou 7^- e a vibração 1^- para obtermos um estado com momentum angular total 6 e paridade + ou -.

Na figura 5 a mesma transição obtida por Hougen é indiciada conforme a nossa classificação. Desta forma pela invariância do estado rotovibrônico podemos dizer quais as transições possíveis para dipolo elétrico (1^-). Nesta figura, podemos novamente fornecer um argumento para a discordância entre pesos estatísticos. Existem dos níveis 7^+ e 7^- que possuem $B = E$. Se usarmos a rotação de Hougen analisando apenas 7^+ é fácil notar por que é duplicado o peso estatístico, já que o duplete por inversão para $(7_1^- E)$ é $(7_1^+ E)$, desta forma para a transição $(7^- E)$ para $(6_1^+ E)$ existe outra de mesma energia $(7^+ E)$ para $(6_1^- E)$, que seriam diferentes se o duplete por inversão fosse

observado.

Outro aspecto em que nossa análise se diferencia da de Hougen é a maneira de indiciar os estados. Pela figura é feito um acoplamento entre o estado N-6 do rotor com $v=0$ obtendo $R = 7^{(21)}$, e a classificação do estado rotovibrônico é feita pelo R total. Nossa maneira de interpretar o espectro é diferente. Estudos recentes⁽²²⁾ dos estudos rotacionais de uma molécula de SF_6 mostram que o acoplamento fraco é o que melhor se aproxima no caso desta molécula, o que também é feito por Hougen. Porém, na forma de fazer o acoplamento existem diferenças conceituais, em nosso caso, a classificação do estado rotovibrônico é feita pela representação irredutível do finito obtido para o índice de simetria interna.

$$| \ell N \begin{pmatrix} B \\ b \end{pmatrix} \downarrow M \rangle = \sum_m C_{M,m}^{\ell} \begin{matrix} N & N \\ m & M \end{matrix} Y_{M-m}^{\ell} R_m^N \begin{pmatrix} B^* \\ b \end{pmatrix}$$

Em oposição ao acoplamento usado por Hougen.

$$| \ell N \begin{matrix} R \\ M \end{matrix} \rangle = \sum_m C_{M,m}^{\ell} \begin{matrix} N & R \\ m & M \end{matrix} | \begin{matrix} \ell \\ M-m \end{matrix} \rangle | \begin{matrix} N \\ m \end{matrix} \rangle$$

onde R é usado para, através do grupo finito, indiciar os níveis enquanto no nosso acoplamento a classificação do rotor é invariante. Desta forma podemos dar uma interpretação física para as linhas de maior intensidade do rotr. Supondo um acoplamento fraco entre rotação e vibração é de se esperar numa transição que as linhas mais intensas sejam aquelas em que o estado rotacional do rotor não se altere.

Existe ainda uma linha nesta transição cuja intensidade é bem menor que as demais. Para isto, é importante se notar certas peculiaridades no ordenamento da banda rotacional em que surgem certos "clusters" (F_1, F_2) (F_1, E, F_2) na rotação de Hougen, para facilitar a comparação com os "clusters" da simetria octaédral analisados por Harter e Patterson⁽²²⁾ nos extremos da mesma, de forma que esta transição fraca é entre diferentes "clusters". Com isto, uma imagem física bem simples da transição pode ser feita. Já que os "clusters" foram interpretados como ligados aos eixos de maior ou menor deformação da molécula, uma transição entre clusters diferentes implica em uma mudança na estrutura do rotor, dando origem a uma transição de intensidade menor.

CONCLUSÕES

Uma questão que sempre vem à tona quando se procura tratar um problema atômico ou molecular é a escolha da base, já que a equação de Schrödinger, para este tipo de problema com tal número de partículas, torna a solução algébrica praticamente impossível, e por outro lado, num cálculo puramente computacional torna a interpretação física do espectro de certos valores de energia bem difícil e, principalmente, aprendemos muito pouco das características do sistema em estudo. O método usual de atacar estes problemas é sempre, de início, uma escolha de base, a qual, em primeira aproximação, descreve em linhas gerais o comportamento do sistema. É deste ponto de vista que colocamos a chamada "Transformação de Referencial", ou seja, este conceito liga dois tipos de acoplamentos extremos os quais podem ser ligados por uma transformação unitária. Não implica então que a aproximação de Bonn-Oppenheimer seja a melhor base para o problema molecular nem o acoplamento fraco, mas sim que o estudo destes dois casos extremos nos fornece uma forma de perceber alguns comportamentos gerais no caso do problema molecular, ou seja, a invariância da classificação do estado rotovibrônico e a classificação da simetria externa N . Além disto a contribuição para a extensão do uso da teoria do defeito quântico e muitos canais⁽¹⁾ fica colocada de forma imediata para moléculas poliatômicas. Esta foi a questão que nos levou ao estudo deste problema.

O resultado deste trabalho não se limita a este fato, mas também levou a um método simples para obter o valor do peso estatístico que até então, na literatura, apresentava métodos que nem sempre correspondiam a valor experimental além do mais alguns conceitos de grupo de simetria foram introduzidos, além do grupo pontual para que com isto se pudesse explicar e indiciar níveis rotacionais, tais como grupo rotacional e grupo de simetria molecular total. Este também como uma forma de se tentar explicar o duplete por inversão que muitas moléculas apresentam, mas que no nosso método torna sua explicação mais simples. De uma maneira geral, podemos afirmar⁽³⁾ que a classificação dos estados rotovibrônicos por nós obtida fornece uma nova maneira de olhar o problema molecular.

BIBLIOGRAFIA

- 1) U. Fano Phys. Rev. A 2 353, (1970)
- 2) E. S. Chang e U. Fano Phys. Rev. A 6, 173, (1972)
- 3) W.C. Harter, C. W. Patterson e P. J. da Paixão (a ser publicado)
- 4) J.T. Hougen J. Chem. Phys. 37, 1433 (1962)
- 5) J. T. Hougen J. Chem. Phys. 39, 958 (1963)
- 6) E. B. Wilson J. Chem Phys. 3, 276 (1935)
- 7) E. B. Wilson J. Chem Phys. 3, 818 (1935)
- 8) J. D. Louck e H. W. Galbraith Rev. Mod. Phys. 48,69 (1976)
- 9) Landau e Lifchitz Mechanique Quantique (Moscou-1966)
- 10) F. Hund Zeits F. Phys. 43, 788 (1923) 43, 855 (1927)
- 11) W. Elert Zeits F. Phys. 51, 6 (1928)
- 12) J. D. Aldrige et all J. Mol. Spec. 58, 165 (1975)
- 13) Cantrell e H. Galbraith J. Mol Spec. 58, 158 (1975)
- 14) H. A. Jahn Proc. Roy. Soc. (London) A 168, 469, 495 (1938)
- 15) C. Eckart Phys. Rev. 47, 552 (1935)
- 16) W. G. Harter, C. W. Patterson e J. E. Moore Symmetry Structure and Spectroscopy of Atoms and Molecules (a ser publicado)
- 17) H. C. Longuett-Higgins Mod. Phys. 6, 443 (1963)
- 18) J. T. Hougen J. Chem Phys. 55, 1122 (1971)
- 19) P. R. Bunker (não publicado)
- 20) J. T. Hougen, Methane Symmetry Operations (A ser publicado no MTP Internacional Review of Science Physical Chemistry, Series Two Spectroscopy-Ed. D. A. Ramsay (1975)
- 21) Ver equação 60 ref. 20
- 22) W. G. Harter e C. W. Patterson Phys. Rev. Lett (a ser publicado)
- 23) W. G. Harter Phys. Rev. A 8, 2819, (1973)
- 24) W. G. Harter e G. W. Patterson A Unitary Calculars for Electronic Orbitals (Spring - Verlag (1970)
- 25) C. W. Patterson e W. G. Harter J. Chem Phys. (a ser publicado)
- 26) G. de B. Robinson, Representation Theory yf Symmetric Groups (Univ. Toronto Press 1961)
- 27) C. W. Patterson e W. G. Harter J. Math Phys. 17,7 1125 e 1137 (1976)

Apêndice A

O nosso problema é transformar estados de uma simetria O_3 para um grupo finito G , para tal vamos apresentar dois métodos ⁽¹⁶⁾.

a) Método dos projetores

$$|i^\alpha\rangle = P_{ij}^\alpha |f_m\rangle / \sqrt{N} \quad A.1$$

onde N é um fator de normalização

Como $|f_m\rangle$ no subespaço "1" é um conjunto completo então

$$|i^\alpha\rangle = \sum_m |f_m\rangle \langle f_m | i^\alpha \rangle \quad A.2$$

como $P_{ij}^\alpha = \frac{[\alpha]}{|G|} \sum_{R \in G} D_{ij}^{\alpha*}(R) R \quad A.3$

e $R |f_m\rangle = \sum_{m'} D_{m'm}^p(R) |f_{m'}\rangle \quad A.4$

$$|i^\alpha\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \left\{ \frac{[\alpha]}{|G|} \sum_{R \in G} D_{ij}^{\alpha*}(R) D_{m'm}^p(R) |f_{m'}\rangle \right\} \quad A.5$$

logo $\langle f_{m'} | i^\alpha \rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \left\{ \frac{[\alpha]}{|G|} \sum_{R \in G} D_{ij}^{\alpha*}(R) D_{m'm}^p(R) \right\} \quad A.6$

b) Método dos polinômios

Num grupo finito G é sempre possível obter polinômios de grau 1 com simetria definida. As funções $Y_m^p(\theta, \phi)$ podem ser vistas como polinômios de grau 1 em $(x/n, y/n, z/n)$. Por outro lado as funções de multipolo $\chi_m^p = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} n^l Y_m^p$ desta forma serão polinômios de grau 1 em $(x, y$ e $z)$. Se estes polinômios são conhecidos para um grupo G e sua relação com as funções de multipolo também é conhecida estes coeficientes podem ser obtidos por uma simples inspeção.

Por exemplo no grupo O_h temos

$$I_1^{T_{1u}} = x \quad I_2^{T_{1u}} = y \quad I_3^{T_{1u}} = z$$

Do grupo O_3 para $l = 1$ temos

$$x = \frac{1}{\sqrt{2}} (I_1^1 - I_1^{-1}) \quad y = \frac{-i}{\sqrt{2}} (I_1^1 + I_1^{-1})$$

$$z = I_0^1$$

que uma simples análise nos fornece

$$C_1^1(I_1^1) = -1/\sqrt{2} \quad C_{-1}^1(I_1^1) = 1/\sqrt{2}$$

$$C_1^1(I_1^0) = i/\sqrt{2} \quad C_{-1}^1(I_1^0) = -i/\sqrt{2}$$

$$C_0^1(I_1^0) = 1$$

Na tabela 2 estão colocados os coeficientes para as simetrias $O_h, T_d, D_{4h}, D_{3h}, C_{3v}$. Para valores grandes de l recentemente Patterson e Harter²⁵ obtiveram uma fórmula aproximada. Estes coeficientes $C_m^l(A)$ possuem relação de ortogonalidade e completeza dadas por

$$\sum_m C_m^l(A) C_m^l(B)^* = \delta^{AB} \delta_{a,b} \quad A.7$$

$$\sum_{\substack{A \in l \\ a}} C_m^l(A) C_{m'}^l(A) = \delta_{m,m'} \quad A.8$$

Apêndice B

Coeficientes de Racah para grupos finitos

Vamos acoplar os estados $|A\rangle |D\rangle |C\rangle$ de uma simetria finita G em duas maneiras diferentes. Acoplando os estados $|A\rangle |D\rangle$ primeiro teremos

$$|(DA)C' B'\rangle = \sum_{\substack{da \\ a'c'}} C_{da}^{DA} C_{a'c'}^{A'D} C_{a'c'b'}^{A'C} |D\rangle |A\rangle |C\rangle \quad B.1$$

Um outro acoplamento pode ser feito por exemplo $|D\rangle$ com $|C\rangle$

$$|(DC)A B\rangle = \sum_{\substack{dc \\ ca}} C_{dc}^{DC} C_{ca}^{CA} C_{ca'b}^{C'B} |D\rangle |C\rangle |A\rangle \quad B.2$$

O produto dos estados nas equações (B - 1) e (B - 2) nos fornece

$$\langle (DA)C' B' | (DC)A B \rangle = \sum_{\substack{ac' \\ a'c'd}} C_{dc}^{DC} C_{ca'b}^{CA} C_{daa'}^{DA} C_{a'c'b'}^{C'B} \quad B.3$$

Analisando este produto escalar, podemos afirmar que para qual
quer elemento \bar{g} do grupo teremos

$$\langle B'_b | B_b \rangle = \frac{1}{|G|} \sum_{\bar{g}} \langle B'_b | \bar{g} \bar{g} | B_b \rangle$$

$$\langle B'_b | B_b \rangle = \frac{1}{|G|} \sum_{\bar{g} b''} D_{b''b}^B(\bar{g}) D_{b''b'}^{B'}(\bar{g}) \langle B'_{b''} | B'_{b''} \rangle$$

$$\langle B'_b | B_b \rangle = \frac{1}{|G|} \cdot |G| \cdot \delta_{BB'} \frac{\delta_{bb'}}{|B|} \sum_{b''} \langle B'_{b''} | B'_{b''} \rangle$$

$$\langle B'_b | B_b \rangle = \delta_{BB'} \delta_{bb'} \langle B | B \rangle$$

Desta forma podemos definir um coeficiente de Racah em termos
deste produto escalar.

$$\langle (AD)C' B' | (DC') A B \rangle = \left[\begin{matrix} ADA' \\ C'BC \end{matrix} \right] \delta_{BB'} B.S$$

Desta forma teremos

$$\sum_{\substack{ac'd \\ a'c}} C_{d'c'c}^{DC'C} C_{cac'b}^{ACB} C_{daa'a'}^{DAA'} C_{a'c'b'}^{A'C'B'} = \left[\begin{matrix} ADA' \\ C'BC \end{matrix} \right] \delta_{BB'} \delta_{bb'}$$

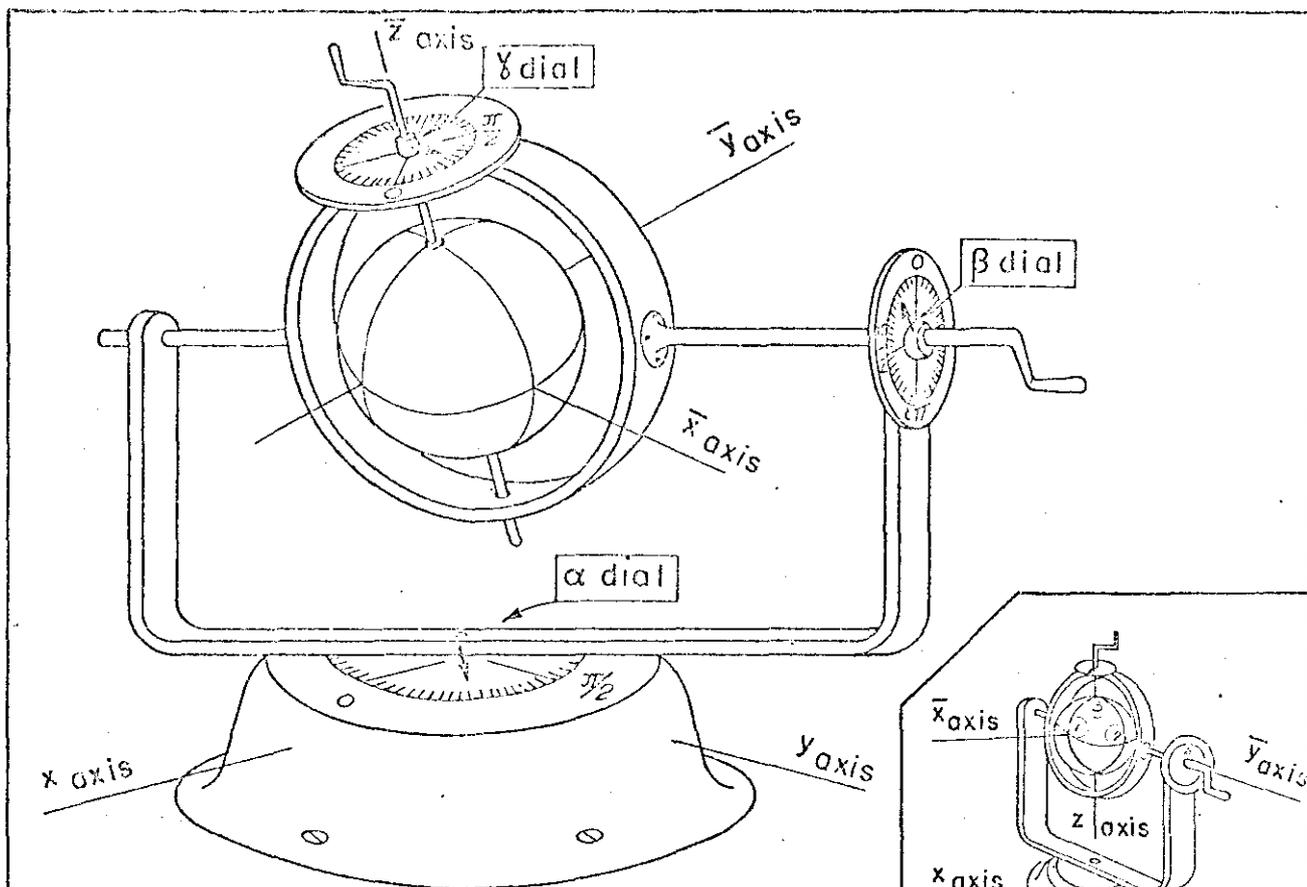


Fig. 1-a Position Definition of Euler angles (α, β, γ)

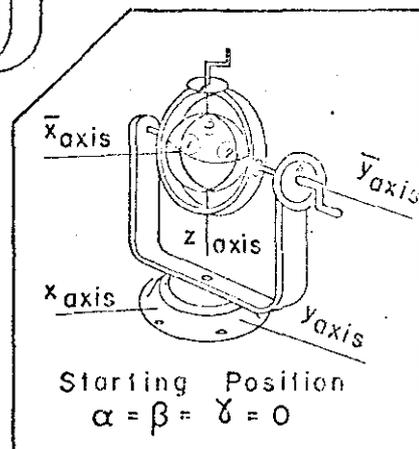


Fig 1-b Lab Operator Definition

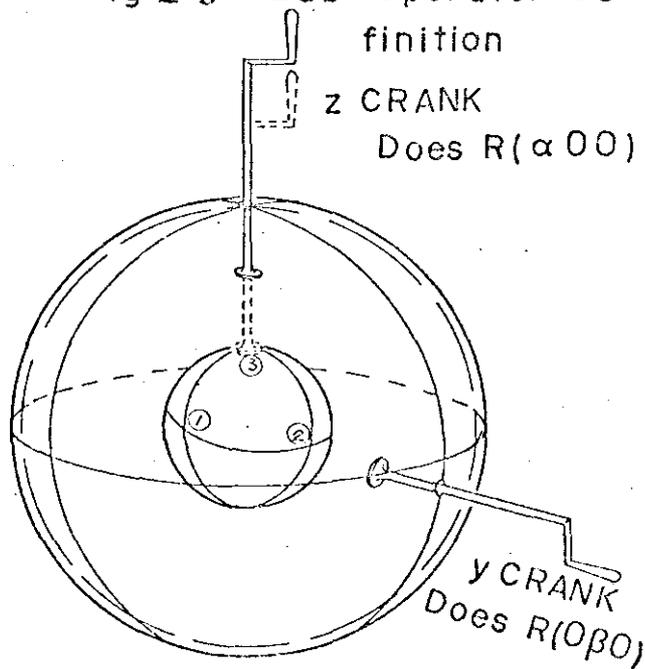


Fig. 1-c Body Operator Definition

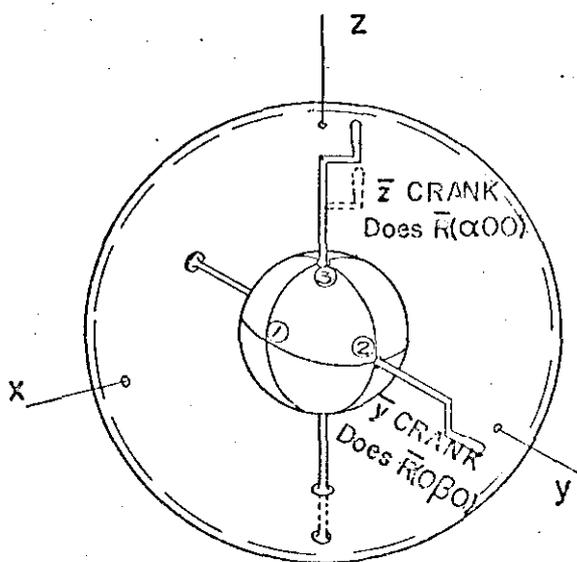
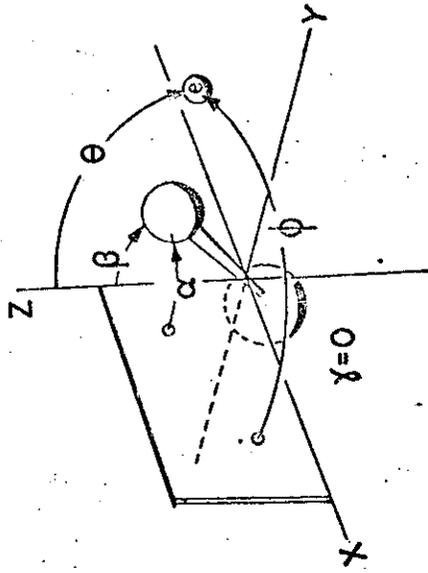


FIGURA 2

(a) LAB CO-ORDINATES



(b) BODY CO-ORDINATES

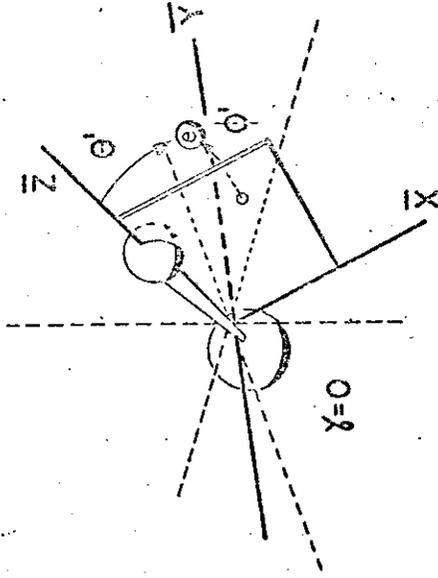


FIGURA 3

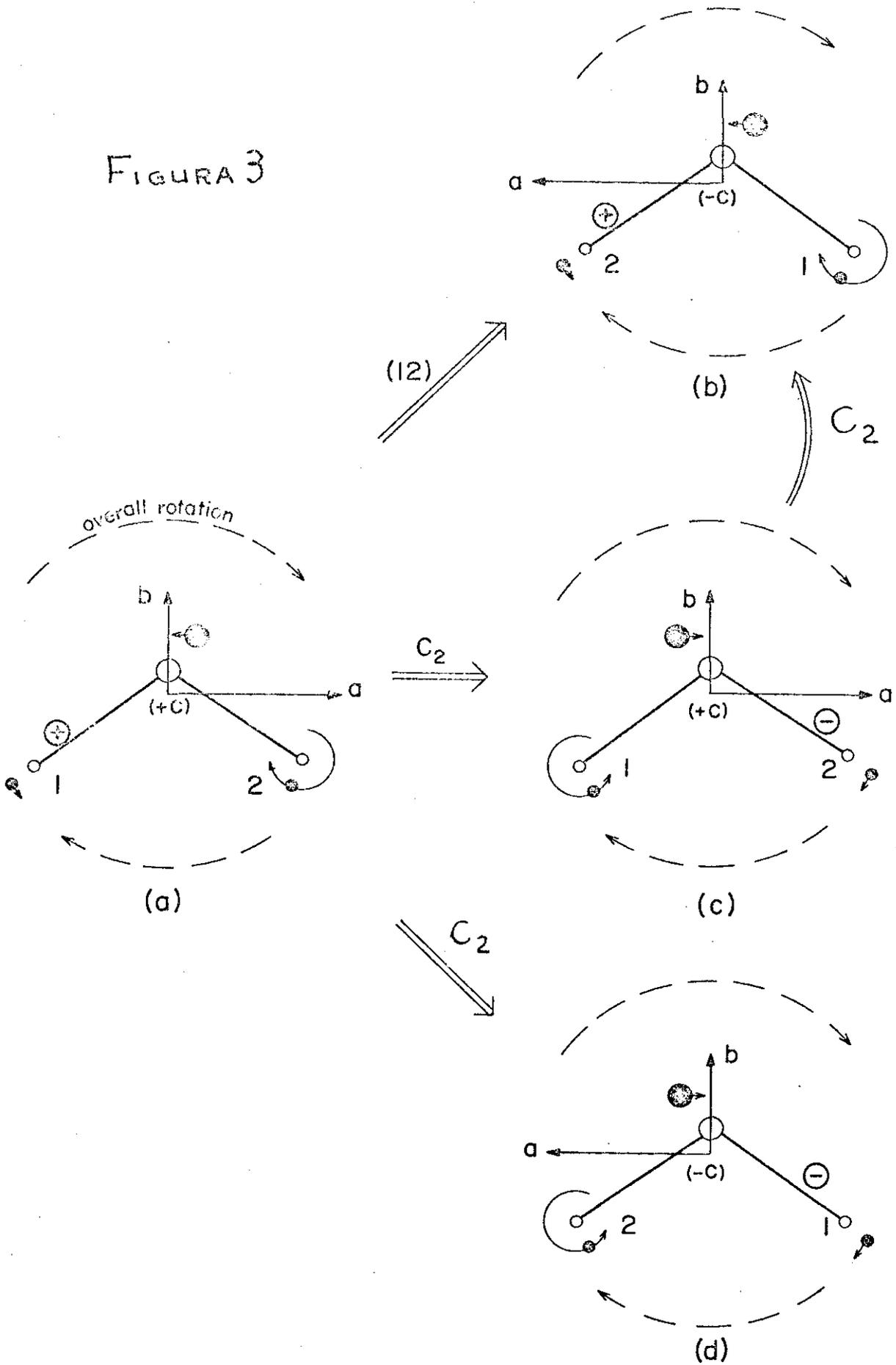
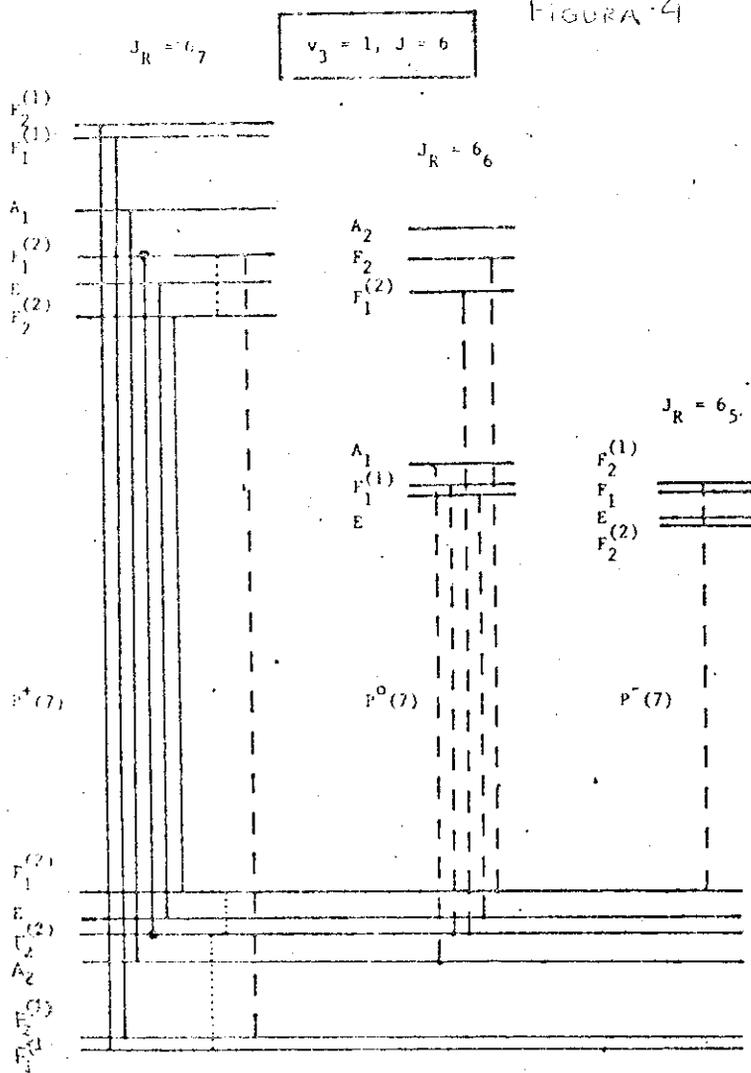


FIGURA 4



$v = 0, J = 7$

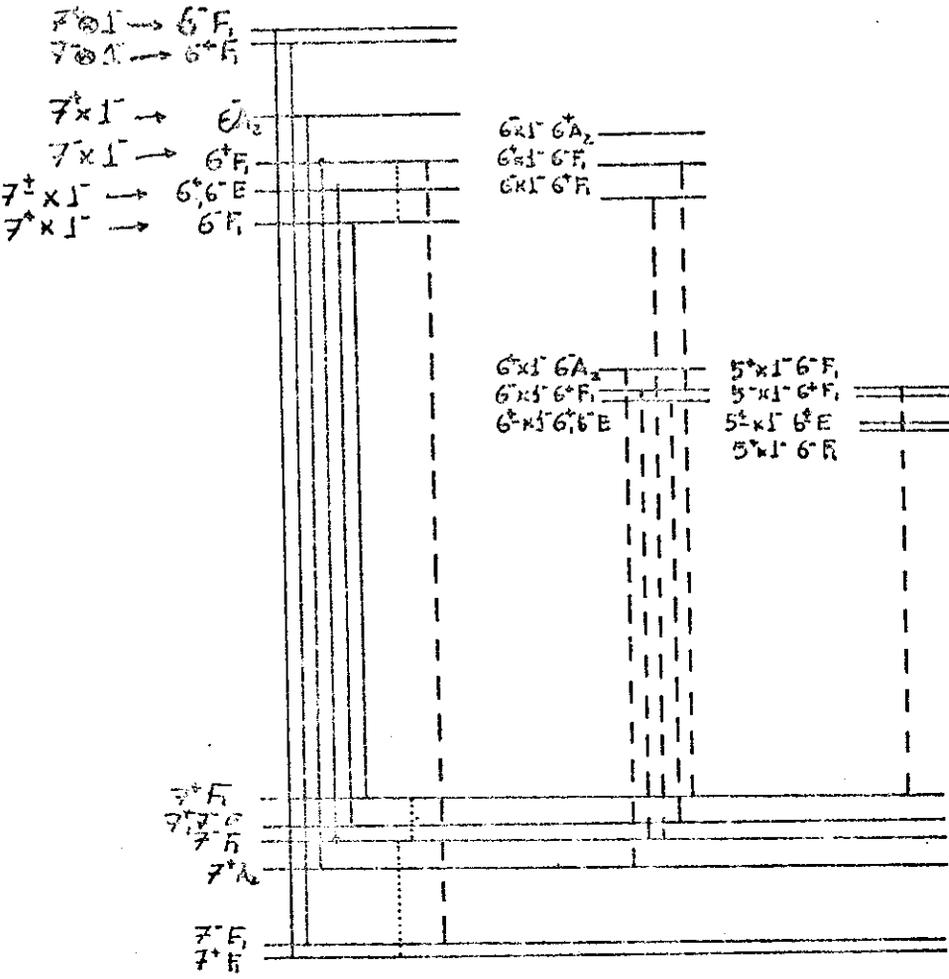


FIG. 5

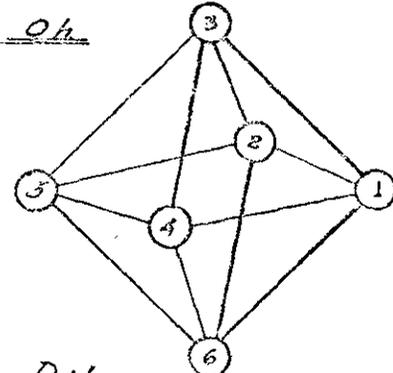
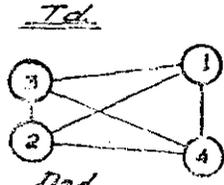
Tabela 1

S₆

<i>Oh</i>										
<i>A_{1g}</i>	<i>A_{2g}</i>	<i>E_g</i>	<i>T_{1g}</i>	<i>T_{2g}</i>	<i>A_{1u}</i>	<i>A_{2u}</i>	<i>E_u</i>	<i>T_{1u}</i>	<i>T_{2u}</i>	
1	
.	.	1	1	.	
1	.	1	.	1	1	
.	1	.	1	1	1	
.	1	.	.	.	1	.	1	1	.	
1	.	.	1	1	1	
.	.	.	1	1	1	.	.	1	1	
.	.	.	1	.	1	1	1	.	.	
.	1	
.	1	.	.	.	
.	1	.	.	
.	1	.	
.	1	
.	1

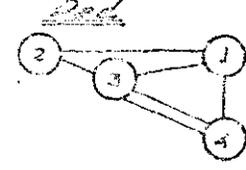
S₄

<i>T_d</i>				
<i>A₁</i>	<i>T₂</i>	<i>E</i>	<i>F₁</i>	<i>A₂</i>
1
.	1	.	.	.
.	.	1	.	.
.	.	.	1	.
.	.	.	.	1



S₄

<i>D_{2d}</i>				
<i>A₁</i>	<i>A₂</i>	<i>D₁</i>	<i>B₁</i>	<i>E</i>
1
.	.	1	.	1
1	.	1	.	.
.	1	.	.	1
.	.	.	1	.



S₄

<i>D_{4h}</i>				
<i>A_{1g}</i>	<i>A_{2g}</i>	<i>B_{1g}</i>	<i>E_{1g}</i>	<i>E_{2g}</i>
1
.	.	1	.	1
1	.	1	.	.
.	1	.	.	1
.	.	.	1	.

