

- Introdução. Importância do conceito de simetria. Relação com geometria molecular e propriedades moleculares. As propriedades de simetria de um sistema estão relacionadas com o conceito de grupo matemático.

- Definição de grupo matemático (abstrato).

Um conjunto de elementos forma um grupo se:

1) O produto de dois elementos quaisquer deste conjunto pertence ao conjunto (ou seja, é um elemento do conjunto). Seja um conjunto de três elementos $\{A, B, C\}$, isto quer dizer que $AA, BB, CC, AB, AC, BC, BA, CA, CB = A$ ou B ou C . é preciso que a operação produto tenha sido previamente definida.

2) Um certo elemento do conjunto deve comutar com todos os outros e, mediante a operação produto, deve deixá-los inalterados. Este elemento é em geral designado pela letra E, e é chamado elemento identidade. Seja A, no conjunto acima, este elemento. Então, $EE = E$, $EB = BE = B$, $EC = CE = C$.

3) O requisito da associatividade é satisfeito.

$$A(BC) = (AB)C.$$

4) Todo elemento do conjunto deve ter um recíproco, o qual também é do conjunto. Um elemento B é recíproco de C se $CB = BC = E$. (se B é recíproco de C, então C é o recíproco de B).

Teorema. O recíproco de um produto de dois ou mais elementos de um grupo é igual ao produto dos respectivos recíprocos na ordem reversa.

$$(ABCD)^{-1} = D^{-1} C^{-1} B^{-1} A^{-1}$$

Demonstração. Seja $ABCD = X$.

$$ABC \underbrace{D^{-1} D^{-1}}_E C^{-1} B^{-1} A^{-1} = XD^{-1}C^{-1}B^{-1}A^{-1}$$

$$ABC \underbrace{EC^{-1}}_{C^{-1}} B^{-1} A^{-1} = XD^{-1} C^{-1} B^{-1} A^{-1}$$

$$ABC \underbrace{CC^{-1}}_E B^{-1} A^{-1} = XD^{-1} C^{-1} B^{-1} A^{-1}$$

$$E = XD^{-1} C^{-1} B^{-1} A^{-1}$$

Portanto $D^{-1} C^{-1} B^{-1} A^{-1}$ é o recíproco de $X = ABCD$.

Exemplo de grupos:

Os números inteiros, positivos e negativos, mais a operação (lei de combinação) adição. Neste caso, E corresponde ao zero.

O conjunto formado pelas matrizes $\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$ e $\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$ mais a operação (lei de combinação) produto de matrizes.

Tabela de multiplicação:

Ordem de grupo $(h) = n^0$ de elementos do grupo. Os grupos de ordem 2 têm a mesma tabela de multiplicação.

	E	A
E	E	A
A	A	E

Grupos Abelianos. Se X e Y são dois elementos quaisquer de um grupo e $XY = YX$, ou seja X e Y, quaisquer, comutam então o grupo é dito abeliano.

Subgrupos. São grupos contidos em grupos de ordem maior.

	E	A	B	C	D	F
E	E	A	B	C	D	F
A	A	E	D	F	B	C
B	B	F	E	D	C	A
C	C	D	F	E	A	B
C	D	C	A	B	F	E
F	F	B	C	A	E	D

É uma possível tabela de multiplicação para um grupo de ordem 6.

$\{E\}$, $\{E,A\}$, $\{E,B\}$, $\{E,C\}$, $\{E,D,F\}$ são subgrupos do grupo de ordem 6 acima.

Teorema: A ordem de qualquer subgrupo, g , de um grupo de ordem h é um divisor de h .

Demonstração: Exercício.

Classes. Transformação de similaridade. Se A e X pertencem a um grupo, então $X^{-1} A X = B$ também pertence ao grupo. Dizemos que A e B são conjugados.

1) Todo elemento de um grupo é conjugado de si próprio.

\Rightarrow Existe pelo menos um elemento X , que pertence ao grupo, tal que: $A = X^{-1} A X$

Obviamente X pode ser E (identidade), ou qualquer elemento do grupo que comute com A .

2) Se A é conjugado de B então B é conjugado de A .

$\rightarrow A = X^{-1} B X \Rightarrow X A = X X^{-1} B X = E B X = B X \Rightarrow X A X^{-1} = B X X^{-1} = B E = B$, ou seja $B = X A X^{-1}$.

3) Se A é conjugado com B e C , então B e C são conjugados.

$\rightarrow A = X^{-1} B X$ e $A = Y^{-1} C Y \Rightarrow X^{-1} B X = Y^{-1} C Y \Rightarrow B X = X Y^{-1} C Y \Rightarrow B = X Y^{-1} C Y X^{-1}$
 $\Rightarrow B = (X Y^{-1})^{-1} C (Y X^{-1})$, como $Y X^{-1} = Z$ (que pertence ao grupo), $B = Z^{-1} C Z \Rightarrow B$ e C são conjugados.

As propriedades 1), 2) e 3) permitem definir uma classe:

Um conjunto de elementos, de um grupo, que são conjugados entre si forma(constitui) uma classe.

Exercício: identificar as classes no grupo de ordem 6 acima.

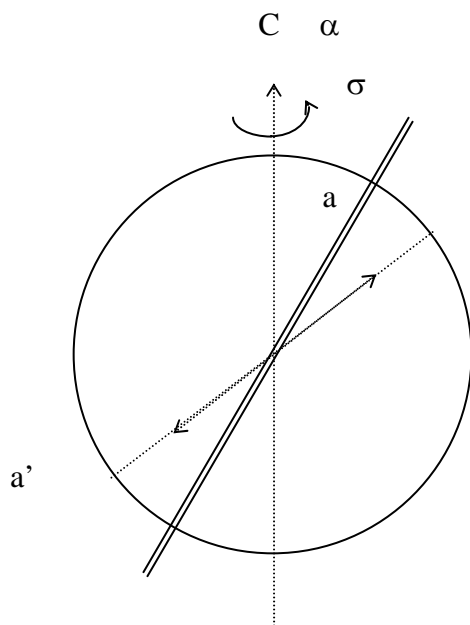
Como mencionado no início, as propriedades de simetria de um sistema (átomo, molécula, sólido) estão diretamente relacionadas ao conceito de grupo.

Qual a importância disto? É que esta relação permite descrever o comportamento qualitativo das funções de onda e energias de um sistema e, por conseguinte, estabelecer regras de seleção. (isto ficará mais claro na medida que a teoria dos grupos for sendo utilizada no decorrer do curso).

Grupos de simetria e sistemas atômicos e moleculares

Operações e elementos de simetria.

Considere um átomo qualquer isolado. Dizemos que este sistema tem uma simetria esférica. Seja C um eixo que passa



pelo centro da esfera. Se girarmos a esfera, em torno de C, de um ângulo α obteremos uma configuração equivalente (ou idêntica se $\alpha = 360^0$) a configuração inicial, ou seja, um observador que não tivesse visto a realização desta OPERAÇÃO, seria incapaz de dizer se havíamos ou não mexido na esfera (no átomo). Esta é uma operação de simetria sobre a esfera. C é um elemento de simetria da esfera. Temos uma operação de rotação que corresponde a um eixo de simetria da esfera.

Da mesma forma uma reflexão (hipotética) no plano α leva a uma configuração equivalente da esfera. Temos uma operação de reflexão que corresponde a um plano de simetria da esfera.

Se invertemos os pontos a e a' através do centro da esfera teremos também uma configuração equivalente. Temos uma operação de inversão que corresponde ao centro de inversão da esfera.

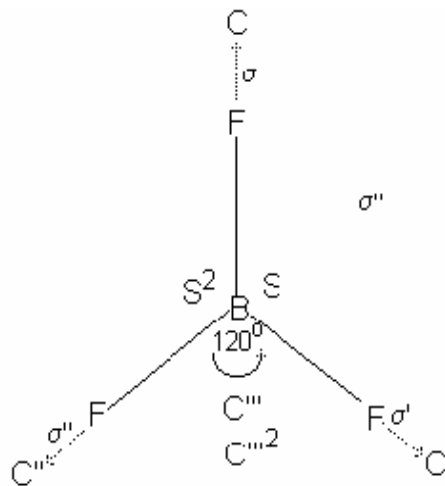
“NOTE QUE EIXOS E PLANOS QUE NÃO PASSAM PELO CENTRO DA ESFERA, E PONTOS QUE NÃO COINCIDEM COM ELE, NÃO SÃO ELEMENTOS DE SIMETRIA DA ESFERA. PORTANTO, SUAS RESPECTIVAS OPERAÇÕES NÃO CONSTITUEM OPERAÇÕES DE SIMETRIA SOBRE A ESFERA”. (verifique isto).

O ponto importante agora é o seguinte: As operações de simetria sobre um sistema (a esfera por exemplo) formam um grupo!

Exercício: demonstração para o caso da esfera.

No caso da esfera a ordem do grupo é infinita pois existe um número infinito de eixos e planos de simetria. (verifique isto)

vejamos outro exemplo. Considere a molécula BF_3 (Um triângulo equilátero).



Operações de simetria:

C , C' e C'' - rotação de 180°

C''' - rotação de 120° em torno de um eixo, perpendicular ao plano da molécula, que passa pelo átomo de Boro.

$(C''')^2 = C''$. C''' - rotação de 240°

σ , σ' e σ'' - reflexões(planos perpendiculares ao plano da molécula).

σ''' - reflexão no plano da molécula !

S - rotação imprópria !

Não há centro de inversão neste caso.

Considerar o triângulo equilátero (“entidade geométrica”) e mostrar que as operações C , C' , C'' , C''' , $(C''')^2$, σ , σ' , σ'' e E formam um grupo (construir a tabela de multiplicação).

Operações de simetria - notação:

⇒ Rotação própria: C_n , ângulo $2\pi/n$ gera as operações $C_n, C_n^2, C_n^3, \dots, C_n^m, \dots, C_n^n$. ($C_n^n = E$), $n =$ ordem do eixo.

⇒ Reflexão: $\alpha, \alpha^m = E$, m par ; α , m ímpar.

⇒ Inversão: $i, i^m = E$, m par ; i , m ímpar.

⇒ Rotação Imprópria: S_n , reflexão seguida de rotação de $2\pi/n$ (ou vice versa) em torno de um eixo perpendicular ao plano em que foi feita a reflexão.

O eixo e o plano, em questão, não são necessariamente elementos de simetria do sistema!

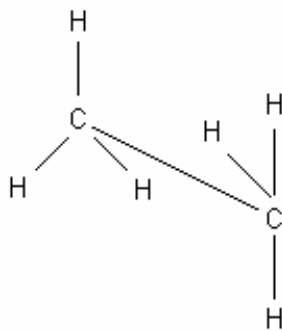
Entretanto, se há um plano de simetria (σ) e um eixo de simetria, C_n , perpendicular a este plano então existe S_n (mais uma vez, como enfatizado acima, o inverso não é necessariamente verdadeiro).

Um eixo impróprio S_n gera as operações $S_n, S_n^2, S_n^3, \dots, S_n^m, \dots, S_n^m$ se n for par. Neste caso $S_n^n = E$ e $S_n^m = C_n^m$ se m for par. (note que $S_n^{n+1} = S_n, S_n^{n+2}$, etc.).

Um eixo impróprio S_n gera as operações S_n, S_n^2, S_n^3, \dots quando n é ímpar. Neste caso $S_n^n = \sigma$ e o plano e o eixo que compõem S_n são necessariamente elementos de simetria do sistema.

Exercício: demonstração.

Discutir a molécula C_2H_6 (etano)



Comentários;

- Um eixo impróprio S_6 , por exemplo, gera:

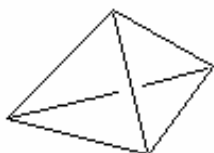
S_6	S_6^2	S_6^3	S_6^4	S_6^5	S_6^6
↓	↓	↓	↓	↓	↓
S_6	C_6^2	S_2	C_3^2	S_6^5	E
↓	↓	↓	↓	↓	↓
S_6	C_3	i	C_3^2	S_6^5	E

portanto a existência de um eixo impróprio S_6 implica na existência de um eixo próprio C_3 e em um centro de inversão (i).

Todas as operações de simetria podem ser vistas como rotações próprias e impróprias (C_n e S_n).

$\sigma \rightarrow S_1$ e $i \rightarrow S_2$.

Discutir as operações de simetria do tetraedro(metano, por exemplo) regular



$E, 8C_3, 3C_2, 6S_4,$ e $6\sigma_d$

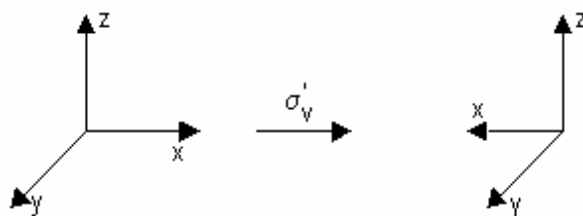
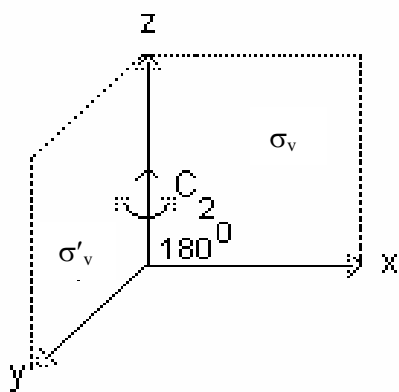
Rediscutir o conceito de classe

Grupos Pontuais: os elementos de simetria se cruzam em um ponto do sistema.

Representação de um Grupo: um conjunto de matrizes, cada uma correspondendo a uma operação de simetria do grupo, que se combinam (ou satisfazem) de acordo com a tabela de multiplicação do grupo.

Seja o grupo C_{2v} : $E, C_2, \sigma_v,$ e σ'_v . Considere essas operações sobre o sistemas de coordenadas (x, y, z) .

σ_v – plano xz / σ'_v - plano yz



$$[\sigma'_v] = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \text{ isto quer dizer } \sigma'_v \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

Da mesma forma,

$$[\sigma_v] = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$[C_2] = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$[E] = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

As matrizes $[E]$, $[C_2]$, $[\sigma_v]$ e $[\sigma'_v]$, através do produto usual de matrizes, seguem a mesma tabela de multiplicação do grupo C_{2v} , ou seja, se $C_2 \sigma_v = \sigma'_v$ então $[C_2] [\sigma_v] = [\sigma'_v]$, e assim por diante.

Exercício: verificação (construir inicialmente a tabela de multiplicação do grupo C_{2v}).

dizemos que as matrizes $[E]$, $[C_2]$, $[\sigma_v]$, $[\sigma'_v]$ formam uma representação do grupo C_{2v} . é importante compreender que esta não é a única representação possível para o grupo C_{2v} . dizemos também que as coordenadas (x, y, z) , ou o vetor de posição r , formam uma base para uma representação do grupo C_{2v} (a representação formada pelas matrizes acima).

Como conclusão importante: Conjuntos de funções, de coordenadas e de vetores associados a um sistema, constituem bases para representações do grupo de simetria ao qual sistema pertence.

Dada a base, procuramos saber como ela se transforma sob as operações de simetria do grupo. Teremos então uma representação do grupo (um conjunto de matrizes).

Exercício: considere a molécula da água (H_2O , grupo pontual de simetria C_{2v}). atribua a cada átomo um sistema de coordenadas (x_i, y_i, z_i) com z_i perpendicular ao plano da molécula. Considere este conjunto de 9 vetores como uma base e encontre a representação correspondente.

Existe uma infinidade de representações para um grupo. Seja o conjunto de matrizes

$$[A] = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} & \cdots \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} & \cdots \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}, \text{ correspondente a operação A de um certo grupo.}$$

$$[B] = \begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} & b_{13} & \cdots \\ b_{21} & b_{22} & b_{24} & \cdots \\ b_{31} & b_{32} & b_{33} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}, \text{ correspondente a operação B de um certo grupo.}$$

etc, uma representação de um certo grupo pontual de simetria. As dimensões das matrizes $[A]$, $[B]$, $[C]$, etc., vão depender da base à qual estão associadas. Considere agora uma matriz $[X]$, que tem as mesmas dimensões das matrizes $[A]$, $[B]$, $[C]$, etc, mas não pertence a este conjunto, tal que os produtos (no caso tivesse formações de similaridade).

$$[X]^{-1}[A][X] = [A']$$

$$[X]^{-1}[B][X] = [B']$$

$$[X]^{-1}[C][X] = [C']$$

$$\vdots \quad \quad \quad \vdots$$

resultem em matrizes, $[A']$, $[B']$, $[C']$, etc, que estejam na forma de blocos. Isto quer dizer o seguinte: a matriz $[A']$, por exemplo, tem a forma:

$$[A'] = \begin{pmatrix} A'_1 & & & 0 \\ & A'_2 & & \\ & & A'_3 & \\ 0 & & & A'_4 \end{pmatrix}, \text{ fora dos blocos } [A'_1], [A'_2], \text{ etc, os elementos da matriz são todos}$$

nulos.

Os blocos $[A'_1], [A'_2]$, etc, são sub-matrizes. Da mesma forma teremos,

$$[B'] = \begin{pmatrix} B'_1 & & & 0 \\ & B'_2 & & \\ & & B'_3 & \\ 0 & & & B'_4 \end{pmatrix}, \text{ e assim por diante.}$$

É importante ressaltar que os blocos correspondentes, isto é, $[A'_1] \leftrightarrow [B'_1]$, $[A'_2] \leftrightarrow [B'_2]$, etc, têm as mesmas dimensões.

Os pontos importantes agora são os seguintes:

- 1) As matrizes $[A']$, $[B']$, $[C']$, etc, também formam uma representação do grupo.
- 2) Os conjuntos $[A'_1]$, $[B'_1]$, $[C'_1]$, etc; $[A'_2]$, $[B'_2]$, $[C'_2]$, etc; também formam representações de grupo.

Exercício: demonstração.

Dizemos que a representação $[A]$, $[B]$, $[C]$, etc, foi reduzida, através da matriz $[X]$, as representações de dimensões menores ($[A'_1]$, $[B'_1]$, $[C'_1]$, etc; $[A'_2]$, $[B'_2]$, $[C'_2]$ etc; etc.). Chama-se, portanto, uma representação REDUTÍVEL.

Exemplo: Considere a representação do grupo C_{2v} , acima, associada a base (x,y,z),

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = [E] \quad \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = [C_2] \quad \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = [\alpha_v] \quad \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = [\alpha'_v]$$

Essas matrizes já se encontram na forma de blocos(no caso, matrizes 1x1). Podemos dizer que a representação $[E]$, $[C_2]$, $[\sigma_v]$, $[\sigma'_v]$ acima está reduzida às representações

$$\begin{aligned} & [1], [-1], [1], [-1] \\ \text{e} & [1], [-1], [-1], [1] \\ & [1], [1], [1], [1] \end{aligned}$$

Note agora o seguinte: as representações formadas por matrizes 1x1 acima não podem mais ser reduzidas através de transformações do tipo $[X]^{-1}[A][X]$. elas chamam-se, portanto, representações IRREDUTÍVEIS

Podemos generalizar isto da seguinte forma: passamos, através de uma matriz $[X]$, de uma representação $[A]$, $[B]$, $[C]$, etc, para uma outra representação $[A']$, $[B']$, $[C']$, etc, que está reduzida às representações $[A'_1]$, $[B'_1]$, $[C'_1]$, etc; $[A'_2]$, $[B'_2]$, $[C'_2]$, etc; etc. em seguida, através de uma certa matriz $[Y]$ que assim como a matriz $[X]$ não faz parte do grupo, “bloqueamos”(ou reduzimos) ainda mais as matrizes $[A']$, $[B']$, $[C']$, etc, isto é,

$$\begin{aligned} [Y]^{-1}[A][Y] &= [A''] \\ [Y]^{-1}[B][Y] &= [B''] \\ [Y]^{-1}[C][Y] &= [C''] \text{ etc.} \end{aligned}$$

Isto significa que os blocos $[A'_1]$, $[B'_1]$, $[C'_1]$, etc; $[A'_2]$, $[B'_2]$, $[C'_2]$, etc, serão reduzidos a blocos menores. Podemos então imaginar este procedimento continuamente, pois existirão matrizes $[X]$, $[Y]$, $[Z]$, etc, que permitirão isto, até que não seja mais possível reduzir as matrizes iniciais, ou seja, até que não seja mais possível o processo de redução.

Neste ponto a representação (reduzível) inicial estará decomposta em representações irredutíveis. Qualquer representação de um grupo é composta por representações irredutíveis deste grupo.

Apresentaremos agora, sem demonstração, alguns pontos de extrema importância que são consequência dos resultados discutidos acima. Antes, porém, é importante relembrar a definição de traço, ou caráter, de uma matriz $n \times n$ é definido como sendo a soma dos elementos de sua diagonal.

$$[A] = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & & a_{nn} \end{pmatrix}, \text{ o traço ou caráter de } [A] (\text{Tr}[A] \text{ ou } X(A)) \text{ é dado por } X(A) = \sum_{i=1}^n a_{ii}.$$

Vejam então quais são estes pontos de extrema importância.

1) o número de representações irredutíveis de um grupo finito é finito e igual ao número de classes do grupo.

As representações irreduzíveis são, portanto, especiais. Elas funcionam como uma base para todas as representações reduzíveis, que são em número ilimitado, do grupo. (Você pode aqui fazer uma analogia com o caso de vetores no espaço tridimensional. Qualquer vetor, r , pode ser decomposto, ou seja, escrito como uma combinação linear dos versores i, j e k).

As dimensões das matrizes das representações irreduzíveis nas quais estaremos interessados podem ser 1×1 , 2×2 e 3×3 . Teremos assim representações irreduzíveis unidimensionais, bidimensionais e tridimensionais respectivamente.

No exemplo do grupo C_{2v} que vimos mais acima, as três representações irreduzíveis que identificamos são unidimensionais.

2) Vimos mais acima que qualquer representação reduzível pode ser decomposta nas representações irreduzíveis. Como o número destas últimas é finito, você pode perceber o seguinte. As dimensões das matrizes de uma certa representação reduzível será sempre menor, igual ou maior que a soma das dimensões das matrizes das representações irreduzíveis. Isto significa que uma representação reduzível pode conter uma dada representação irreduzível uma vez, mais de uma vez ou nenhuma vez.

Podemos então levantar a questão: qual o número de vezes que uma dada representação irreduzível está contida numa certa representação reduzível?

O chamado “grande teorema da ortogonalidade” responde esta questão. Sejam:

$a_j = n^0$ de vezes que a j -ésima representação irreduzível está contida numa dada representação reduzível.

h = ordem do grupo.

R = uma operação de simetria do grupo.

$X(R)$ = caráter da matriz $[R]$ na representação reduzível.

$X_j(R)$ = caráter da matriz $[R]_j$ na j -ésima representação irreduzível.

$$\text{Pode-se mostrar que, } a_j = \frac{1}{h} \sum_R X(R)X_j(R)$$

Dada uma certa representação reduzível de um certo grupo, podemos assim determinar como ela se decompõe nas representações irreduzíveis. Para isso precisamos conhecer os caracteres das representações irreduzíveis do grupo.

Felizmente (para poupar nosso trabalho) esses caracteres estão tabelados, para os principais grupos pontuais de simetria, nas chamadas tabelas de caracteres.

Vejamos um exemplo, mais uma vez como grupo C_{2v} . este grupo tem 4 classes (cada operação de simetria, neste caso, constitui uma classe) e portanto 4 representações irreduzíveis, denominadas A_1 , A_2 , B_1 e B_2 (questão de anotação). Sua tabela de caracteres é a seguinte:

C_{2v}	E	C_2	α_v	α'_v
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1

O que significa isto? Na representação irreduzível A_2 , por exemplo, o caráter (ou o traço) da matriz correspondente a operação σ_v é igual a -1, ou seja $\chi_{A_2}(\sigma_v) = -1$, e assim por diante.

Consideremos agora a representação redutível do grupo C_{2v} dada no meio da página 13. Chamemos esta representação de Γ . Queremos saber como Γ se decompõem em A_1 , A_2 , B_1 e B_2 . Temos inicialmente para Γ ,

$\chi(E) = 3$, $\chi(C_2) = -1$, $\chi(\sigma_v) = 1$ e $\chi(\sigma'_v) = 1$. Portanto,

$$a_{A_1} = \frac{1}{4} (3 \times 1 + (-1) \times 1 + 1 \times 1 + 1 \times 1) = 1$$

$$a_{A_2} = \frac{1}{4} (3 \times 1 + (-1) \times 1 + 1 \times (-1) + 1 \times (-1)) = 0$$

$$a_{B_1} = \frac{1}{4} (3 \times 1 + (-1) \times (-1) + 1 \times 1 + 1 \times (-1)) = 1$$

$$a_{B_2} = \frac{1}{4} (3 \times 1 + (-1) \times (-1) + 1 \times (-1) + 1 \times 1) = 1$$

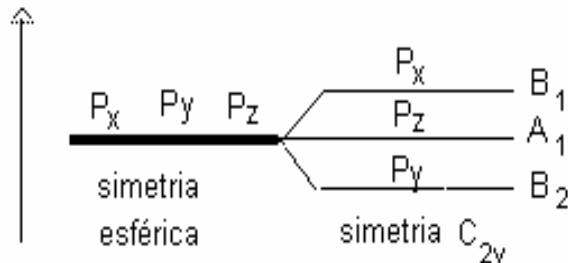
Isto quer dizer que Γ contém A_1 uma vez, não contém A_2 , contém B_1 uma vez e B_2 uma vez, ou seja, $\Gamma = A_1 + B_1 + B_2$. De fato se somarmos os caracteres correspondentes da A_1 , B_1 e B_2 encontraremos 3 -1 1 e 1.

Dizemos que (x, y, z) , que foi a base para Γ , se transforma segundo A_1 , B_1 e B_2 .

Em que situação e como um químico poderia interpretar isto? Tomemos um exemplo.

Consideremos um átomo de hidrogênio inicialmente isolado (simetria esférica). Os seus orbitais P_x , P_y , e P_z têm as mesmas propriedades das “funções” x , y , z , ou seja, podemos dizer que eles são equivalentes a x , y , z respectivamente. Se o átomo está isolado eles são degenerados (têm a mesma energia). imaginemos agora, que este átomo é colocado em um campo de potencial (produzido por cargas, por exemplo)

que tem simetria C_{2v} . Este campo vai distorcer a simetria esférica do átomo levando-a para uma simetria C_{2v} . Os orbitais p_x , p_y , p_z terão que se transformar para se adaptarem a nova simetria. Isto leva a uma quebra de degenerescência de sua energia (eles passam a ter energias diferentes).



A fórmula de Bethe

Como vimos antes, as autofunções de momento angular comportam-se como os harmônicos esféricos mediante uma rotação do sistema de coordenadas. A orientação do sistema de coordenadas é completamente arbitrária. Portanto, ao analisarmos o que acontece com uma base formada pelas autofunções $|JM\rangle$, para um dado J , quando submetida a uma operação de rotação, podemos considerar o eixo de rotação como sendo o eixo z . Uma rotação em torno de z afeta apenas o ângulo ϕ , deixando θ inalterado. Como também já vimos antes, a parte dos harmônicos esféricos que depende de ϕ encontra-se na exponencial $\exp(i\phi)$. Assim sendo, é fácil perceber que a matriz que nos dá o efeito de uma rotação de um ângulo α em torno de z sobre essas autofunções é a matriz diagonal mostrada abaixo

$$\begin{pmatrix} e^{iJ\alpha} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & e^{i(J-1)\alpha} & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & e^{-iJ\alpha} \end{pmatrix}$$

cujo traço é

$$\chi(\alpha) = e^{iJ\alpha} + e^{i(J-1)\alpha} + e^{i(J-2)\alpha} + \dots + e^{-iJ\alpha}$$

Esta é uma série geométrica finita de razão $e^{-i\alpha}$ que vale

$$\chi(\alpha) = e^{iJ\alpha} \frac{1 - e^{-i(2J+1)\alpha}}{1 - e^{-i\alpha}}$$

ou ainda

$$\chi(\alpha) = \frac{\text{sen}[(J + \frac{1}{2})\alpha]}{\text{sen}(\frac{\alpha}{2})}$$

que é a chamada fórmula de Bethe, desenvolvida pelo físico Hans Bethe na década de 20. Ela nos permite encontrar o traço da matriz que representa o efeito de uma operação de rotação sobre as autofunções de momento angular.

Para a operação de reflexão podemos sempre usar o artifício de escrevê-la como uma combinação (produto) de uma operação de rotação do tipo C_2 e a operação inversão, embora essas operações não tenham que ser necessariamente operações de simetria do grupo pontual que está sendo considerado.