

Bruno Gondim de Melo Vieira

*Teoria de Grupos aplicada às Propriedades de
Simetria dos Nanotubos de Carbono*

Fortaleza - CE, Brasil

02 de Dezembro de 2011

Bruno Gondim de Melo Vieira

*Teoria de Grupos aplicada às Propriedades de
Simetria dos Nanotubos de Carbono*

Monografia apresentada para obtenção do Grau
de Bacharel em Física pela Universidade Fed-
eral do Ceará.

Orientador:

Eduardo Bedê Barros

DEPARTAMENTO DE FÍSICA
CENTRO CIÊNCIAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

Fortaleza - CE, Brasil

02 de Dezembro de 2011

Monografia de Projeto Final de Graduação sob o título “*Teoria de Grupos aplicada às Propriedades de Simetria dos Nanotubos de Carbono*”, defendida por Bruno Gondim de Melo Vieira e aprovada em 02 de Dezembro de 2011, em Fortaleza, Estado do Ceará, pela banca examinadora constituída pelos professores:

Prof. Dr. Eduardo Bedê Barros
Orientador

Prof. Dr. João Milton Pereira Júnior
Universidade Federal do Ceará

Prof. Dr. Alejandro Pedro Ayala
Universidade Federal do Ceará

Dedicado a meus pais e minha namorada, Katarina.

Agradecimentos

Agradeço aos meus pais, Humberto Augusto Correia Vieira e Luziana Gondim Melo Vieira, minha namorada, Katarina Botelho Saraiva, e toda a minha família pelo apoio, a paciência e por me proporcionarem a paz e a tranquilidade necessárias para poder me focar na elaboração desse trabalho, além de serem minha principal motivação para continuar sempre seguindo em frente.

Agradeço ao prof. Dr. Eduardo Bedê Barros pela orientação dada ao longo de todos esses anos de curso e por tentar sempre tirar todas as minhas dúvidas, por mais complicadas que elas sejam, e aos professores Dr. João Milton Pereira Júnior e Dr. Alejandro Pedro Ayala por comparecerem à banca desse trabalho e compartilharem um pouco de seus conhecimentos no engrandecimento do mesmo.

Agradeço ao amigo Rilder por me ajudar com todas as questões computacionais e pelos conselhos dados nesse trabalho e a todos os outros amigos e colegas de turma remanescentes: Paulo Victor Ferreira, David Figueredo, César Menezes, Fernando Wellinson, Calebe Alves e Ricardo Bruno, por todos os momentos de estudo, de desespero compartilhado, e de descontração ao longo desse período de curso.

Agradeço aos demais professores do departamento pelo conhecimento passado ao longo das disciplinas e contribuição dada à minha formação acadêmica.

Agradeço ao aikidô e toda sua filosofia por me manterem sempre calmo, paciente e centrado frente a qualquer problema que apareça.

Agradeço aos demais amigos: Mario Lisboa, Caio Ritter e Thadeu Dias, por todos os momentos de descontração.

Agradeço à Universidade Federal do Ceará (UFC), ao Projeto de Iniciação Científica (PIBIC), ao Conselho Nacional de Pesquisa (CNPQ) e à Fundação Cearense de Apoio à Pesquisa, pelo fornecimento da infra-estrutura necessária à minha formação e pelo apoio financeiro.

*“Uma longa viagem de mil milhas
inicia-se com o movimento de um pé.”*

Lao-Tsé

Resumo

Os nanotubos de carbono são estruturas nas quais o carbono forma cadeias hexagonais, que, por sua vez, se moldam de modo a gerar uma superfície cilíndrica com um diâmetro da ordem de nanômetros e comprimentos de vários micrômetros. Como essas estruturas têm um comprimento muito maior que seu diâmetro, podem ser tratados como sistemas, praticamente, unidimensionais.

Devido a sua estrutura única, os nanotubos de carbono são os materiais mais duros e fortes da natureza. Eles possuem a característica de serem muito resistentes a tensões e torções impostas sobre eles. Além disso, uma de suas características mais interessantes é fato de muitas das suas propriedades mecânicas estarem relacionadas com suas propriedades eletrônicas, que, por sua vez, estão intimamente atreladas às características estruturais do material. Por esses motivos, tais materiais têm sido considerados promissores em aplicações como nanoatuadores.

Devido a essa relação entre a estrutura dos nanotubos e suas propriedades, é interessante que se estude as possíveis simetrias desses materiais e o que elas acarretam. Portanto, se faz necessário a utilização de uma teoria matemática muito conhecida, a Teoria de Grupos, já que, se um dado sistema possui algum tipo de simetria, sabe-se que ele pode ser associado a uma entidade matemática chamada de grupo e as propriedades relacionadas com sua simetria podem ser analisadas muito mais facilmente através dessa teoria.

Nesse trabalho, portanto, se estudará as propriedades de simetria dos nanotubos de carbono, que são aquelas propriedades intimamente relacionadas com as simetrias dessas estruturas. Para isso, uma breve explicação sobre esses materiais será feita, focando-se nas possíveis simetrias que eles podem ter. Além disso, far-se-á um resumo teórico detalhado sobre a teoria de grupos, focando-se em sua aplicação na resolução de problemas físicos.

Abstract

Carbon nanotubes are structures in which carbon form hexagonal chains, which, in turn, are shaped so as to generate a cylindrical surface with a diameter in the order of nanometers and lengths of several micrometers. As these structures have a length much greater than its diameter, they can be treated as 1D systems.

Due to its unique structure, carbon nanotubes are the strongest and hardest materials in nature. They have the characteristic of being very resistant to tension and torsion imposed on them. In addition, one of its most interesting features is that many of their mechanical properties are related to their electronic properties, which, in turn, are closely linked to the structural characteristics of the material. For these reasons, these materials have been considered promising for applications as nanoactuators.

Because of this relationship between the structure and the properties of the nanotubes, it is interesting to study the possible symmetries of these materials and what they entail. Therefore, it is necessary to use a well-known mathematical theory, the group theory, since it is known that, if a given system has some kind of symmetry, it can be associated with a mathematical entity called a group and their properties related to its symmetry can be analyzed much more easily through this theory.

In this work, therefore, the symmetry properties of carbon nanotubes will be studied, that are the properties closely related to the symmetries of these structures. For this, a brief explanation of these materials will be made, focusing on the possible symmetries that they may have. In addition, a detailed theoretical overview on the group theory will be done, focusing on its application in solving physical problems.

Sumário

Lista de Figuras

Lista de Tabelas

1	Introdução	p. 14
2	Nanotubos de Carbono: Definição e Características Básicas	p. 16
2.1	Definição	p. 16
2.2	Estrutura dos Nanotubos	p. 17
2.2.1	Folha de Grafeno	p. 18
2.2.2	Geometria dos Nanotubos	p. 18
3	Teoria de Grupos e suas Aplicações a Problemas Físicos	p. 26
3.1	Teoria de Grupos – Uma Breve Introdução	p. 26
3.1.1	Definição de Grupo	p. 26
3.1.2	Exemplos de Grupos	p. 27
3.1.3	Definições e Teoremas	p. 29
3.2	Simetria e Grupos Pontuais	p. 31
3.3	Representações	p. 32
3.3.1	Construção de Representações - Conceito de Funções de Base	p. 34
3.3.2	Definições e Teoremas	p. 39
3.3.3	Caracteres	p. 40
3.4	Teoria de Grupos e a Mecânica Quântica	p. 43

3.5	Produto Direto e Regras de Seleção	p. 46
3.6	Teoria de Bandas - Análise de Sistemas Cristalinos	p. 50
3.6.1	Grupos Espaciais	p. 51
3.6.2	Teorema de Bloch	p. 54
3.6.3	Espaço Recíproco e Rede Recíproca	p. 59
3.6.4	Representações dos Grupos Espaciais	p. 61
3.6.5	Estrutura de Bandas	p. 66
4	Propriedades de Simetria dos Nanotubos de Carbono	p. 69
4.1	Rede Recíproca dos Nanotubos de Carbono	p. 69
4.1.1	Construção Helicoidal-Helicoidal	p. 72
4.1.2	Construção Helicoidal-Angular	p. 74
4.1.3	Construção Helicoidal-Linear	p. 75
4.2	Grupos Espaciais para Nanotubos de Carbono	p. 76
4.3	Grupos Lineares	p. 80
5	Conclusão	p. 84
	Referências Bibliográficas	p. 85

Lista de Figuras

2.1	Ilustração da Estrutura de um nanotubo de Carbono ^[1]	p. 16
2.2	a) Nanotubo de Carbono de Parede Simples; b) Nanotubo de Carbono de Parede Dupla ^[2]	p. 17
2.3	Ilustração de um Nanotubo como o Enrolamento de uma Folha de Grafeno ^[3]	p. 17
2.4	Ilustração da Rede Real de uma Folha de Grafeno	p. 18
2.5	Folha de Grafeno dividida em Seções 30°	p. 19
2.6	Ilustração dos diferentes tipos de Nanotubos de Carbono. Como se pode ver, nanotubos com lateralidades opostas, ainda que muito parecidos, possuem estruturas visivelmente distintas ^[1]	p. 20
2.7	Ilustração da Célula Unitária do Nanotubo (4,2) no Plano do Grafeno ^[1] . . .	p. 22
3.1	Ilustração mostrando o Isomorfismo entre o Grupo de Permutações de 123 e o Grupo de Simetria de um Triângulo Equilátero.	p. 29
3.2	Ilustração da Operação de Simetria de Inversão Espacial	p. 33
3.3	Ilustração da Interpretação Geométrica do Efeito de um Operador O_R numa função $f(\mathbf{r})$	p. 36
3.4	Tabela de Caracteres do grupo C_{3v} ^[4]	p. 42
3.5	Ilustração de Células Unitárias e Célula Primitiva para uma Padrão Cristalino Triangular ^[5]	p. 51
3.6	a) Ilustração de uma Rototranslação b) Ilustração de uma Reflexão com Deslizamento	p. 54
3.7	Sistema Periódico Tridimensional	p. 54
3.8	Sistema com Simetria de Rotação Pura	p. 58

3.9	a) Rede real quadrada simples. b) Sua rede recíproca e a estrela de \mathbf{k} para um ponto arbitrário G_1 no interior da zona de Brillouin. c) Estrela de \mathbf{k} para o ponto Z_1 na extremidade da zona de Brillouin. Nota-se que a estrela, na verdade, é dada somente pelos vetores mostrados, na figura, em linhas mais espessas. d) Ilustração mostrando que, de fato, ao se aplicar as operações do grupo de ponto, alguns dos vetores \mathbf{k} gerados são equivalentes entre si ^[5]	p. 63
3.10	Ilustração dos diferentes tipos de ponto da zona de Brillouin de uma Rede Quadrada e seus respectivos Grupos do Vetor de Onda.	p. 64
3.11	Exemplo da Estrutura de Bandas de um dado Cristal em Função da Componente x do Vetor de Onda	p. 67
3.12	Ilustração da Zona de Brillouin da Rede Quadrada vista na seção 3.6.4. A região hachurada é aquela em que toda a informação sobre a energia do sistema está contida.	p. 68
4.1	Ilustração, para o caso do SWCN (4,2), do novo sistema de coordenadas utilizado.	p. 70
4.2	Rede Recíproca da Folha de Grafeno	p. 70
4.3	Ilustração das Linhas de Corte para o Nanotubo (4,2).	p. 71
4.4	Ilustração que mostra o conjunto de vetores \mathbf{k} não-equivalentes desse espaço recíproco.	p. 73
4.5	Rede Recíproca do Grafeno e Zona de Brillouin para a Construção Helicoidal-Helicoidal, mostrada em cinza escuro, no caso do Nanotubo (4,2) ^[1]	p. 74
4.6	Rede Recíproca do Grafeno e Zona de Brillouin para a Construção Helicoidal-Angular, mostrada em cinza escuro, no caso do Nanotubo (4,2). ^[1]	p. 75
4.7	Rede Recíproca do Grafeno e Zona de Brillouin para a Construção Helicoidal-Linear, mostrada em cinza escuro, no caso do Nanotubo (4,2). ^[1]	p. 76
4.8	a) Ilustração do nanotubo quiral (4,2), mostrando seu eixo de rotação própria C_d e um de seus eixos C_2' . b) Ilustração do nanotubo aquiral armchair (3,3), mostrando seu eixo de rotação própria C_d e um de seus planos de reflexão σ_h . c) Mesmo nanotubo (3,3), exibindo-se, agora, um de seus planos de reflexão σ_v . ^[6]	p. 77

- 4.9 Tabela de caracteres do grupo isomórfico tanto ao grupo dos vetores de onda $k = 0$ e $k = \pi/T$ quanto ao grupo fator de um nanotubo quiral genérico. Como grupo desses vetores de onda, ressalva-se que as operações de simetria são somente as partes pontuais das apresentadas na tabela, enquanto que, como grupo fator, essas operações representam, na realidade, os diferentes cosets $\{R_\alpha|w\}\mathbb{T}$.^[6] p. 78
- 4.10 Tabela de caracteres do grupo isomórfico ao grupo dos vetores de onda $-\pi/T < k < \pi/T$ de um nanotubo quiral genérico. Novamente, tem-se que as operações de simetria do grupo \mathbb{G}_k são, na realidade, somente as partes pontuais das apresentadas na tabela. Vale ressaltar também que $\varepsilon = e^{2\pi i/N}$.^[6] p. 79
- 4.11 Tabela de caracteres do grupo isomórfico tanto ao grupo dos vetores de onda $k = 0$ e $k = \pi/T$ quanto ao grupo fator de um nanotubo aquiral qualquer.^[6] . p. 79
- 4.12 Tabela de caracteres do grupo isomórfico ao grupo dos vetores de onda $-\pi/T < k < \pi/T$ de um nanotubo aquiral genérico. Vale notar que, para nanotubos zigzag cujo n é ímpar, $\tau' = \tau'' = T/2$, enquanto que, para os zigzag cujo n é par e para os armchair, $\tau' = 0$ e $\tau'' = T/2$.^[4, 6] p. 80
- 4.13 Ilustração de uma Estrutura com Simetria de Rototranslação. Como se vê, para uma análise através de grupos lineares, precisa-se considerar um monômero de apenas um átomo, enquanto que toda a estrutura da figura seria a célula unitária para o formalismo dos grupos espaciais.^[7] p. 82

Lista de Tabelas

3.1	Tabela de Multiplicação do Grupo \mathbb{G}	p. 28
-----	---	-------

1 *Introdução*

O interesse no estudo de nanomateriais carbonosos vem crescendo de forma extraordinária devido às suas aplicações em diversas áreas, tanto científicas quanto tecnológicas. De fato, a nanotecnologia vem trazendo uma infinidade de novas possibilidades, como a da criação de dispositivos ainda mais rápidos e com maior capacidade de armazenamento de informação e de mecanismos de entrega seletiva de medicamento a áreas específicas do corpo, o que diminui consideravelmente possíveis efeitos colaterais.

Dentre esses materiais, se destacam os nanotubos de carbono, que, como o próprio nome já sugere, são estruturas cilíndricas formadas exclusivamente por átomos de carbono e que possuem um diâmetro é da ordem nanômetros e um comprimento que pode variar entre alguns micrômetros e alguns centímetros, sendo classificados como materiais quase-unidimensionais devido a sua grande razão comprimento-diâmetro. Eles possuem algumas características bem interessantes, sendo, por exemplo, os materiais mais fortes e rígidos já descobertos em termos de resistência à tração e módulo de elasticidade^[8] e possuindo uma enorme dureza, de forma que alguns suportam pressões de até 24GPa sem sofrerem nenhuma deformação^[9]. Eles também são bem instigantes no que diz respeito a suas propriedades elétricas, já que elas estão intimamente relacionadas com sua estrutura, podendo eles serem tanto metálicos quanto semicondutores^[10].

Os nanotubos de carbono foram observados pela primeira vez em 1991 por Iijima^[11] e, a partir de então, vêm sendo estudados com grande interesse científico e tecnológico devido às suas propriedades físicas bem peculiares, como as citadas anteriormente, e sua forte relação com a estrutura unidimensional do material. De fato, muitos artigos científicos e trabalhos acadêmicos têm sido produzidos sobre esse assunto, como o de Damjanović *et al.*^[12], que determinaram todas as possíveis simetrias desses materiais e mostrou qual a relação com a atividade ótica deles, os de Samsonidze^[1] e Barros *et al.*^[6], que estudaram a relação entre as simetrias do material com suas propriedades eletrônicas, óticas e vibracionais.

Todo esse interesse, portanto, se dá pelo fato de que os nanotubos de carbono possuem uma estrutura bem especial e as suas propriedades são fortemente dependentes dela, ou seja, de

como os átomos de carbono se arranjam para formar a estrutura cilíndrica dos mesmos. Nos nanotubos, sabe-se que esse arranjo ocorre de forma regular, formando, assim, uma estrutura cristalina que pode ser compreendida em termos de uma folha de grafeno enrolada.^[1] Essa estrutura regular simétrica é a base de várias das propriedades desses materiais, sendo assim possível utilizar conceitos de simetria para compreender o comportamento dos nanotubos. Para se estudar, então, as propriedades que podem ser identificadas apenas analisando-se a simetria dos materiais, utiliza-se uma teoria matemática amplamente conhecida, exatamente, pelo fato de ela tornar a análise da simetria, matematicamente, consistente e elegante, que é a chamada *Teoria de Grupos*.

Esse trabalho, portanto, tem como objetivo estudar esses nanomateriais, buscando-se, basicamente, aquelas propriedades intimamente relacionadas com as simetrias dessas estruturas. Para isso, então, utilizar-se-á a teoria de grupos e um resumo teórico dessa bela teoria matemática será feito, seguindo-se a seguinte sequência. Primeiramente, se definirá o que são os nanotubos de carbono e se fará uma revisão das características estruturais mais importantes desses materiais com respeito a sua rede real e a sua rede recíproca, dando ênfase, logicamente, às possíveis simetrias que eles possuem. Logo após, uma descrição detalhada sobre a teoria de grupos será realizada, atentando-se para algumas nuances mais formais dela e se enfatizando na sua aplicação para problemas físicos com possuem algum tipo de simetria. Por fim, se utilizará de toda essa bagagem adquirida para se verificar algumas das propriedades dessas estruturas, determinando-se as possíveis formas para suas zonas de Brillouin e verificando-se que existem na verdade duas maneiras distintas de se estudar essas estruturas com respeito à teoria de grupos, uma utilizando-se os chamados grupos espaciais e outra através dos grupos lineares.

2 *Nanotubos de Carbono: Definição e Características Básicas*

2.1 Definição

Os nanotubos de carbono são estruturas compostas por carbonos com hibridização sp^2 . Nesse material, os carbonos são arranjados em cadeias hexagonais de tal modo que formam uma estrutura cilíndrica cujo diâmetro é da ordem de um nanômetro e o comprimento é da ordem de alguns micrômetros.

Como seu comprimento é muito grande em relação ao diâmetro, os nanotubos são considerados como materiais quase-unidimensionais. Além disso, eles possuem um interior vazio, podendo ser classificados de acordo com o número de superfícies cilíndricas concêntricas que possuem. Desse modo, aqueles que possuem somente uma superfície são chamados de nanotubos de parede simples ou SWCN (do inglês *Single Wall Carbon Nanotube*), os que possuem duas superfícies são denominados de nanotubos de parede dupla ou DWCN (do inglês *Double Wall Carbon Nanotube*) e aqueles em que há mais de duas superfícies são conhecidos como nanotubos de parede múltipla ou MWCN (do inglês *Multi Wall Carbon Nanotube*). Na figura 2.2 mostra-se um exemplo de SWCN e de DWCN.

É importante notar que, devido a sua estrutura única, os nanotubos de carbonos exibem propriedades físicas, químicas e até biológicas bastante incomuns, e essas propriedades indicam que os nanotubos podem ter uma grande quantidade de aplicações, como em fios elétricos, dispositivos semicondutores, filtros e sensores para gases, osciladores mecânicos, fibras que

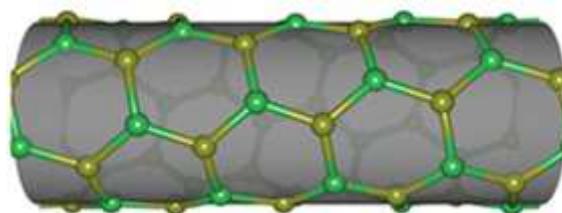


Figura 2.1: Ilustração da Estrutura de um nanotubo de Carbono ^[1]

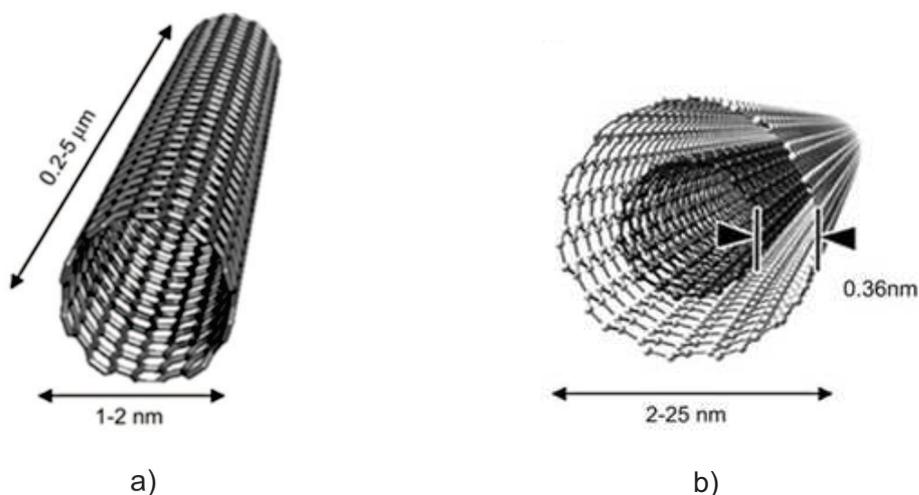


Figura 2.2: a) Nanotubo de Carbono de Parede Simples; b) Nanotubo de Carbono de Parede Dupla ^[2]

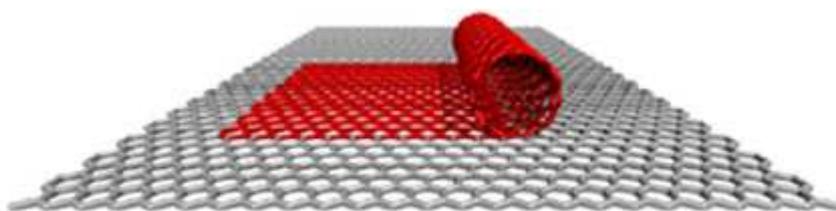


Figura 2.3: Ilustração de um Nanotubo como o Enrolamento de uma Folha de Grafeno ^[3]

compõem polímeros e reforços para estruturas.

2.2 Estrutura dos Nanotubos

Como esse trabalho está focado na análise dos nanotubos de parede simples, serão estudadas com mais profundidade, nessa seção, as características estruturais desses nanotubos específicos.

Primeiramente, nota-se que esses materiais podem ser vistos como um plano de grafeno enrolado, formando sua estrutura cilíndrica. Isso não quer dizer, contudo, que eles sejam produzidos a partir do enrolamento de uma folha de grafeno e isso, de fato, não ocorre. No entanto, pensando neles dessa forma, se torna mais fácil a visualização e a análise de sua estrutura e, conseqüentemente, de suas propriedades, já que elas dependem de como essa suposta rede de grafeno se enrola para formá-los. Com esse intuito, então, será feita, a seguir, uma breve explicação sobre o que é o grafeno.

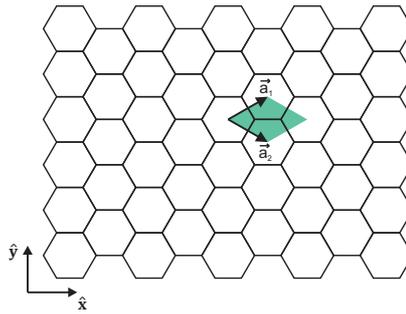


Figura 2.4: Ilustração da Rede Real de uma Folha de Grafeno

2.2.1 Folha de Grafeno

Uma folha de Grafeno é, basicamente, uma estrutura bidimensional de carbonos sp^2 cujo formato se assemelha ao dos favos de mel, ou seja, uma rede de hexágonos interligados, como se pode ver na figura 2.4.

Nota-se que \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 são os vetores de rede dessa folha, ou seja, aqueles que geram toda a estrutura a partir da célula unitária representada pela região esverdeada, e que

$$\mathbf{a}_1 = a \left(\frac{\sqrt{3}}{2} \hat{\mathbf{x}} + \frac{1}{2} \hat{\mathbf{y}} \right), \quad (2.1)$$

$$\mathbf{a}_2 = a \left(\frac{\sqrt{3}}{2} \hat{\mathbf{x}} - \frac{1}{2} \hat{\mathbf{y}} \right), \quad (2.2)$$

em que $a = 0,246nm$ é a constante de rede da folha de grafeno ^[1].

Além disso, percebe-se que os eixos x e y estão em direções bastante peculiares da rede de grafeno. Devido à forma da cadeia nessas direções, aquela na qual o eixo x foi definido é denominada de *armchair* ou *braço de cadeira* e denotada por A, enquanto que aquela na qual o eixo y foi definido é conhecida como *zigzag* e denotada por Z. Vale notar que existem outras direções A e Z além daquelas dadas por esses eixos cartesianos, como se observa na figura 2.5.

2.2.2 Geometria dos Nanotubos

Através desse mapeamento de um nanotubo em uma folha de grafeno, nota-se que ele corresponde a uma fita cuja largura é o comprimento de sua circunferência e o comprimento da fita corresponde ao comprimento do tubo, como se vê na figura 2.3. A largura dessa fita é, então, representada nesse plano do grafeno por um vetor denominado de vetor quiral e denotado

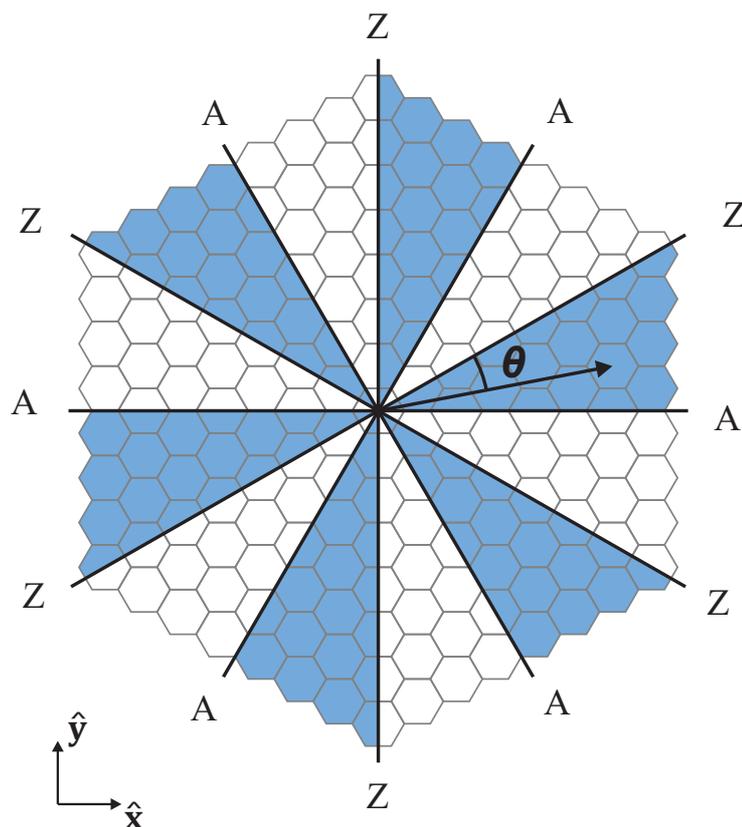


Figura 2.5: Folha de Grafeno dividida em Seções 30°

por \mathbf{C}_h ^[1]. Como \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 são linearmente independentes, \mathbf{C}_h pode ser escrito em termos deles e, assim, defini-se que

$$\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 \quad (2.3)$$

Considerando-se os nanotubos como estruturas infinitamente longas, nota-se que o par de índices (n, m) determina unicamente a geometria deles, sendo, portanto, usado para se identificar com qual nanotubo se está lidando. Além disso, como, nos nanotubos, o vetor quiral seria um "vetor" que o circula, seu "começo" e "final" têm que estar em posições equivalentes da folha de grafeno e isso implica que o par (n, m) só pode ser formado por números inteiros.

O vetor quiral pode ser unicamente identificado também através de seu comprimento $C_h = \pi d_t$, em que d_t é o diâmetro do nanotubo, e pelo seu ângulo θ em relação ao eixo em zigzag mais próximo a ele, como se pode ver na figura 2.5, sendo esse ângulo denominado de *ângulo quiral*.

Pela figura 2.5, nota-se também que, devido à simetria da folha de grafeno, todos os vetores quirais possíveis podem ser determinados dentro de uma única seção de 30°, que se considera como sendo uma das regiões em azul da figura. Essa consideração implica que $0 \leq m \leq n$

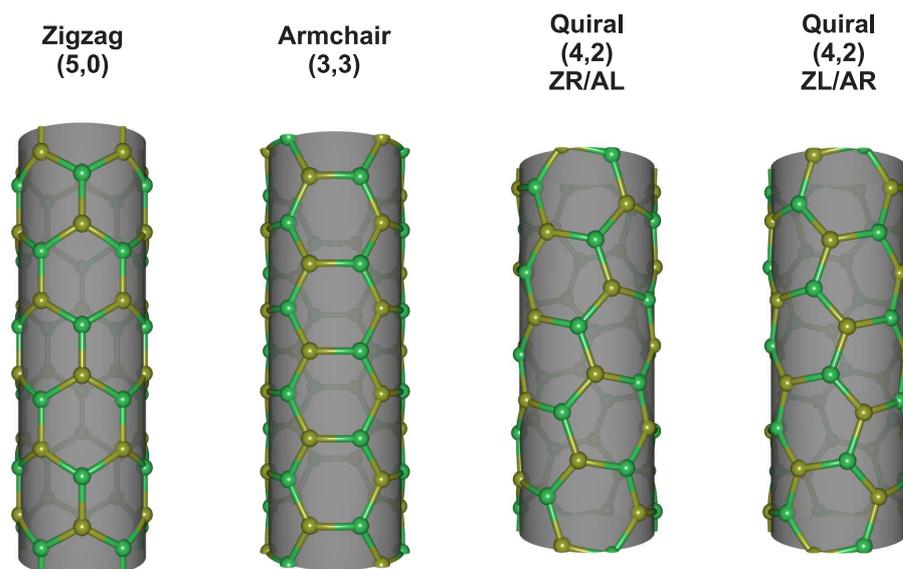


Figura 2.6: Ilustração dos diferentes tipos de Nanotubos de Carbono. Como se pode ver, nanotubos com lateralidades opostas, ainda que muito parecidos, possuem estruturas visivelmente distintas ^[1].

e, além disso, a partir dela, pode-se classificar os SWCN em quirais, que são aqueles em que $0 < \theta < 30^\circ$ ($0 < m < n$), e em aquirais, que, por sua vez, são denominados de zigzag para $\theta = 0$ ($m = 0$) e de armchair para $\theta = 30^\circ$ ($m = n$).

No entanto, é importante notar que essa consideração só pode ser tomada ao supor que todos os vetores quirais que não pertençam a nenhum dos eixos zigzag ou armchair correspondem a dois nanotubos com lateralidades distintas, ou seja, que estão relacionados entre si através de uma operação de inversão espacial, como se vê na figura 2.6. De fato, ao observar, novamente, a figura 2.4, verifica-se que dois nanotubos com lateralidades opostas distinguem-se entre si pelo fato de que, para um, a folha de grafeno é enrolada em uma direção e, para o outro, ela é enrolada na direção contrária, de modo que o lado visualizado na figura 2.4 fique na parte externa ou interna do nanotubo. Contudo a maneira mais simples de se distinguir essas duas estruturas tão próximas é identificando quantos eixos zigzag e armchair se tornam hélices dextrógiras e levógiras. Assim, segue duas possibilidades: se dois eixos zigzag se tornarem hélices dextrógiras, diz-se que a lateralidade do nanotubo é ZR/AL (do inglês *zigzag-right/armchair-left*) e, se dois eixos zigzag se tornarem hélices levógiras, diz-se que essa lateralidade é ZL/AR. Vale lembrar que essa classificação só é necessária para nanotubos quirais, já que os nanotubos aquirais não possuem lateralidade. ^[1]

Como já foi dito, então, a partir do par (n, m) , é possível se determinar todos os parâmetros

nominais da estrutura de um SWCN. Dessa forma, nota-se, por exemplo, que d_t é dado por ^[1]:

$$\begin{aligned}
 d_t &= \frac{C_h}{\pi}, \\
 &= \frac{1}{\pi} \sqrt{\mathbf{C}_h \cdot \mathbf{C}_h}, \\
 &= \frac{1}{\pi} \sqrt{(n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2) \cdot (n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2)}, \\
 &= \frac{1}{\pi} \sqrt{n^2 (\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_1) + 2nm (\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2) + m^2 (\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{a}_2)}.
 \end{aligned} \tag{2.4}$$

Como, pelas equações 2.1 e 2.2, sabe-se que

$$\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_1 = \mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{a}_2 = a^2, \tag{2.5}$$

$$\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 = \frac{a^2}{2}, \tag{2.6}$$

nota-se que

$$d_t = \frac{a}{\pi} \sqrt{n^2 + nm + m^2} \tag{2.7}$$

De maneira análoga, pode-se determinar o ângulo quiral em termos desses parâmetros. Assim, pela figura 2.5, tem-se que:

$$\begin{aligned}
 \mathbf{C}_h \cdot \mathbf{a}_1 &= C_h |\mathbf{a}_1| \cos \theta, \\
 (n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2) \cdot \mathbf{a}_1 &= a^2 \sqrt{n^2 + nm + m^2} \cos \theta, \\
 \cos \theta &= \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + nm + m^2}}.
 \end{aligned} \tag{2.8}$$

Como $0 \leq \theta \leq 30^\circ$, encontra-se que:

$$\theta = \arctan \left(\frac{m\sqrt{3}}{2m + n} \right) \tag{2.9}$$

Uma das características mais marcantes dessas estruturas é que, considerando-as como infinitamente longas, existe uma periodicidade translacional ao longo do seu eixo, ou seja, transladando esses materiais de determinados valores ao longo de seus eixos, eles mantêm sua aparência inalterada. Assim, é interessante encontrar qual menor vetor \mathbf{T} do qual se pode transladar a estrutura de forma que esse fenômeno ocorra. Tal vetor e todos os seus múltiplos são chamados de vetores de translação e podem ser encontrado também em termos de (n, m) . De fato, como \mathbf{T} tem que pertencer ao eixo do nanotubo, ele tem que ser perpendicular a \mathbf{C}_h no plano de grafeno, ou seja, $\mathbf{T} \cdot \mathbf{C}_h = 0$. Fazendo-se, então, $\mathbf{T} = t_1 \mathbf{a}_1 + t_2 \mathbf{a}_2$, tem-se, pelas equações

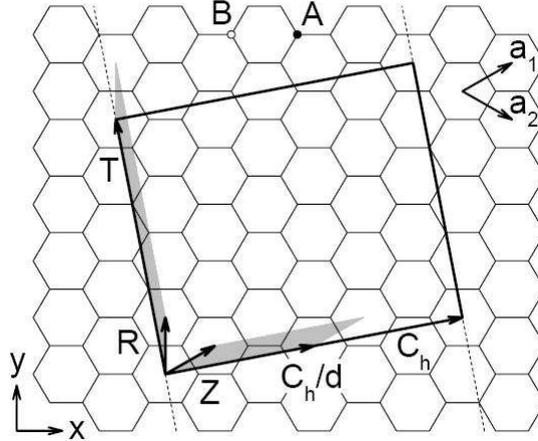


Figura 2.7: Ilustração da Célula Unitária do Nanotubo (4,2) no Plano do Grafeno ^[1].

2.3, 2.5 e 2.6, que

$$\begin{aligned}
 (t_1 \mathbf{a}_1 + t_2 \mathbf{a}_2) \cdot (n \mathbf{a}_1 + m \mathbf{a}_2) &= 0, \\
 t_1 n a^2 + t_1 m \frac{a^2}{2} + t_2 n \frac{a^2}{2} + t_2 m a^2 &= 0, \\
 2nt_1 + mt_1 + nt_2 + 2mt_2 &= 0, \\
 t_2 &= -\frac{2n+m}{2m+n} t_1.
 \end{aligned} \tag{2.10}$$

Assim, como \mathbf{T} é o menor dentre os possíveis vetores de translação, t_1 e t_2 têm que ser os menores inteiros que satisfaçam a equação 2.10 e, conseqüentemente, encontra-se que

$$\mathbf{T} = t_1 \mathbf{a}_1 + t_2 \mathbf{a}_2, \tag{2.11}$$

com $t_1 = \frac{2m+n}{d_R}$, $t_2 = -\frac{2n+m}{d_R}$ e $d_R = \text{mdc}(2m+n, 2n+m)$.

Com os vetores \mathbf{C}_h e \mathbf{T} , pode-se definir, agora, a chamada *célula unitária translacional* de um SWNT como sendo a parte da estrutura que é delimitada por eles, ou seja, a área, no plano do grafeno, mostrada na figura 2.7. Vale notar que essa área tem um valor absoluto igual a

$$|\mathbf{C}_h \times \mathbf{T}| = \frac{a^2 \sqrt{3}}{d_R} (n^2 + nm + m^2), \tag{2.12}$$

e que ela possui um número N de hexágonos do plano de grafeno com

$$N = \frac{|\mathbf{C}_h \times \mathbf{T}|}{|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|} = \frac{2}{d_R} (n^2 + nm + m^2) \tag{2.13}$$

Considerando-se, agora, um vetor qualquer $\mathbf{t}_{pq} = p \mathbf{a}_1 + q \mathbf{a}_2$, com $p \in \mathbb{Z}$ e $q \in \mathbb{Z}$, nota-se \mathbf{t}_{pq} é, também, uma operação de simetria dos nanotubos e que ele é uma combinação de uma rotação e uma translação pura, já que possui uma componente na direção de \mathbf{C}_h e de \mathbf{T} . De fato,

pelas equações 2.3 e 2.11, nota-se que:

$$\begin{aligned}\mathbf{a}_1 &= \frac{t_2}{nt_2 - mt_1} \mathbf{C}_h - \frac{m}{nt_2 - mt_1} \mathbf{T} \\ \mathbf{a}_2 &= \frac{t_1}{mt_1 - nt_2} \mathbf{C}_h - \frac{n}{mt_1 - nt_2} \mathbf{T} \\ \mathbf{t}_{pq} &= p\mathbf{a}_1 + q\mathbf{a}_2 \\ \mathbf{t}_{pq} &= \frac{pt_2 - qt_1}{nt_2 - mt_1} \mathbf{C}_h + \frac{-pm + qn}{nt_2 - mt_1} \mathbf{T}\end{aligned}$$

Além disso, pela equação 2.13, tem-se que

$$\begin{aligned}\frac{pt_2 - qt_1}{nt_2 - mt_1} &= \frac{-p\frac{(2n+m)}{d_R} - q\frac{(2m+n)}{d_R}}{-n\frac{(2n+m)}{d_R} - m\frac{(2m+n)}{d_R}} = \frac{(2n+m)p + (2m+n)q}{d_R} = \frac{(2n+m)p + (2m+n)q}{N} \\ \frac{-pm + qn}{nt_2 - mt_1} &= \frac{-pm + qn}{N}\end{aligned}$$

Assim, fazendo-se, $u = \frac{(2n+m)p + (2m+n)q}{d_R}$ e $v = pm - qn$, encontra-se que:

$$\mathbf{t}_{pq} \equiv \mathbf{t}_{uv} = \left(\frac{u}{N}\right) \mathbf{C}_h + \left(\frac{v}{N}\right) \mathbf{T} \quad (2.14)$$

Logo, como $C_h = 2\pi r_t$, com r_t sendo o raio do nanotubo, nota-se que \mathbf{t}_{uv} é a combinação de uma rotação de $\varphi = \frac{2u\pi}{N}$ rad em torno do eixo do nanotubo com uma translação de $\frac{vT}{N}$ ao longo desse eixo.

Dentre esses vetores \mathbf{t}_{pq} , dois de particular importância são aqueles denotados por \mathbf{Z} e \mathbf{R} na figura 2.7. Como se percebe, a característica especial deles é que \mathbf{Z} possui a menor componente na direção de \mathbf{T} , enquanto \mathbf{R} tem a menor componente na direção de \mathbf{C}_h . Assim, define-se que

$$\begin{aligned}\mathbf{Z} &= \mu\mathbf{a}_1 + \nu\mathbf{a}_2, \\ \mathbf{R} &= \xi\mathbf{a}_1 + \eta\mathbf{a}_2.\end{aligned} \quad (2.15)$$

Para se determinar, então, as condições para esses vetores, tem-se, primeiramente, que:

$$\begin{aligned}\frac{\mathbf{C}_h \cdot \mathbf{R}}{C_h} &= \frac{C_h |\mathbf{R}| \cos \theta}{C_h} = |\mathbf{R}| \cos \theta = \frac{T |\mathbf{R}| \sin\left(\frac{\pi}{2} - \theta\right)}{T}, \\ \frac{\mathbf{C}_h \cdot \mathbf{R}}{C_h} &= \frac{|\mathbf{T} \times \mathbf{R}|}{T},\end{aligned} \quad (2.16)$$

e, analogamente, que:

$$\frac{\mathbf{T} \cdot \mathbf{Z}}{T} = \frac{|\mathbf{C}_h \times \mathbf{Z}|}{C_h}. \quad (2.17)$$

Portanto, como \mathbf{C}_h representa o comprimento da circunferência do nanotubo, nota-se que a simetria de rotação pura desse material é dada pelo vetor $\frac{\mathbf{C}_h}{d}$ e seus múltiplos, em que $d = \text{mdc}(n, m)$. Portanto, como $\frac{\mathbf{C}_h}{d}$ é, por definição, o menor vetor da rede na direção de \mathbf{C}_h , nota-se que, para \mathbf{Z} ter a menor componente, na direção de \mathbf{T} , a área dada por $\left| \left(\frac{\mathbf{C}_h}{d} \times \mathbf{Z} \right) \right|$ tem que ser a menor área delimitada por dois vetores de rede, que é aquela dada por $|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|$. Portanto, tem-se que:

$$\begin{aligned} \left| \left(\frac{\mathbf{C}_h}{d} \times \mathbf{Z} \right) \right| &= |\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|, \\ |(\mu \mathbf{a}_1 + \nu \mathbf{a}_2) \times (\mu \mathbf{a}_1 + \nu \mathbf{a}_2)| &= d |\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|, \\ |m\mu - n\nu| |\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2| &= d |\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|, \\ m\mu - n\nu &= d. \end{aligned} \quad (2.18)$$

Contudo, pela figura 2.7, percebe-se que existem d vetores \mathbf{Z} que satisfazem a equação 2.18. Portanto, considera-se o \mathbf{Z} como aquele que, dentre eles, é o que tem a menor componente na direção de \mathbf{C}_h , ou seja, aquele que está dentro da área dada por $\left| \left(\frac{\mathbf{C}_h}{d} \right) \times \mathbf{T} \right|$. Assim, verifica-se a seguinte condição adicional:

$$\begin{aligned} 0 &< |\mathbf{Z} \times \mathbf{T}| < \left| \left(\frac{\mathbf{C}_h}{d} \right) \times \mathbf{T} \right| \\ 0 &< |(\mu \mathbf{a}_1 + \nu \mathbf{a}_2) \times (t_1 \mathbf{a}_1 + t_2 \mathbf{a}_2)| < \frac{1}{d} N |\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_1| \\ 0 &< t_1 \nu - t_2 \mu < \frac{N}{d} \end{aligned} \quad (2.19)$$

Agora, como \mathbf{T} já é o menor vetor de rede na sua direção, tem-se, para que \mathbf{R} tenha a menor componente nessa direção e esteja dentro da célula unitária translacional do nanotubo, que:

$$\begin{aligned}
|\mathbf{R} \times \mathbf{T}| &= |\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2| \\
|(\xi \mathbf{a}_1 + \eta \mathbf{a}_2) \times (t_1 \mathbf{a}_1 + t_2 \mathbf{a}_2)| &= |\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2| \\
|t_1 \eta - t_2 \xi| |\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2| &= |\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2| \\
t_1 \eta - t_2 \xi &= 1
\end{aligned} \tag{2.20}$$

$$\begin{aligned}
0 &< |\mathbf{C}_h \times \mathbf{R}| < |\mathbf{C}_h \times \mathbf{T}| \\
0 &< |(n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2) \times (\xi \mathbf{a}_1 + \eta \mathbf{a}_2)| < N |\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_1| \\
0 &< m\xi - n\eta < N
\end{aligned} \tag{2.21}$$

Com essas condições, então, é possível se encontrar os parâmetros μ , ν , ξ e η e se determinar \mathbf{Z} e \mathbf{R} em termos de \mathbf{C}_h e \mathbf{T} , encontrando-se, portanto, que:

$$N\mathbf{Z} = W\mathbf{C}_h + d\mathbf{T}, \tag{2.22}$$

$$N\mathbf{R} = \mathbf{C}_h + M\mathbf{T}, \tag{2.23}$$

$$\tag{2.24}$$

em que $W = t_1\nu - t_2\mu$ e $M = m\xi - n\eta$. Assim, percebe-se que, aplicando-se \mathbf{Z} ou \mathbf{R} N vezes, consegue-se passar por todos os hexágonos pertencentes a célula unitária translacional do nanotubo, o que significa a célula unitária é reduzida a um hexágono. Isso, na verdade, é o que nos levará às construções helicoidal-angular e helicoidal-linear, que serão mostradas nas seções 4.1.2 e 4.1.3, respectivamente. Além disso, observa-se, pelas equações 2.22 e 2.23, que $N\mathbf{Z}$ faz W revoluções em torno do nanotubo e passa por d células unitárias translacionais, enquanto que $N\mathbf{R}$ dá somente uma volta e passa por M células unitárias translacionais. ^[1]

3 *Teoria de Grupos e suas Aplicações a Problemas Físicos*

Nesse capítulo, será feita rápida introdução sobre a Teoria de Grupos, dando ênfase no estudo dos grupos de transformações espaciais e grupos de simetria. Basicamente, será definido o conceito de grupo, serão dados alguns exemplos simples e serão colocadas algumas definições e teoremas importantes, bem como será discutido um pouco sobre representações. Além disso, far-se-á uma breve explanação sobre a aplicação da teoria de grupos a problemas encontrados na física, mais especificamente na mecânica quântica e na física do estado sólido.

É importante deixar claro, no entanto, que, no desenvolvimento dos teoremas feito a seguir, o foco será mais no conteúdo deles e no que eles acarretam, deixando um pouco de lado suas demonstrações formais. Contudo, caso se deseje encontrar mais detalhes a respeito desse assunto, recomenda-se a leitura dos livros citados nas referências bibliográficas.

3.1 Teoria de Grupos – Uma Breve Introdução

3.1.1 Definição de Grupo

Um grupo \mathbb{G} é um conjunto de elementos g_1, g_2, \dots, g_n no qual se define uma operação (\circ) denominada de produto, e que possui as seguintes características ^[13]:

1. Relação de Fechamento

Se $g_i \in \mathbb{G}$ e $g_j \in \mathbb{G}$, então $g_k = g_i \circ g_j \in \mathbb{G}$.

2. Associatividade

$$g_i \circ (g_j \circ g_k) = (g_i \circ g_j) \circ g_k$$

3. Existência do Elemento Identidade

$$g_1 \circ g_i = g_i \circ g_1 = g_i \quad \forall g_i \in \mathbb{G},$$

em que g_1 é denominado de elemento identidade.

4. Existência de um Elemento Inverso para cada Elemento

Para cada elemento g_i de \mathbb{G} , existe um outro elemento $g_l \in \mathbb{G}$ tal que

$$g_i \circ g_l = g_l \circ g_i = g_1 \quad \forall g_i \in \mathbb{G},$$

em que $g_l \equiv g_i^{-1}$ é denominado de elemento inverso de g_i .

Vale ressaltar que essa operação produto, em geral, não obedece à propriedade da comutatividade e que os grupos cuja operação obedece são chamados de Grupos Abelianos.

3.1.2 Exemplos de Grupos

1. Números Inteiros com a Operação de Adição ^[14]

O conjunto dos números inteiros formam um grupo cuja operação produto é a adição. Essa afirmação pode ser, facilmente, comprovada. A soma de dois números inteiros é um número inteiro. A soma é uma operação associativa. Existe o elemento identidade, que é $g_1 = 0$. Existe o elemento inverso de cada elemento, que é $g_i^{-1} = -g_i$. Nota-se que esse grupo é Abeliano.

2. Números Racionais, excetuando-se o zero, com a Operação de Multiplicação ^[14]

O conjunto dos números racionais sem o zero, também, forma um grupo, mas, agora, a operação produto é a multiplicação. Analogamente ao exemplo 01, isso é simples de se demonstrar, já que, nesse caso, $g_1 = 1$ e $g_i^{-1} = \frac{1}{g_i}$. Esse grupo também é Abeliano.

3. O Conjunto das possíveis Permutações de 123 ^[4, 14]

Considere o conjunto $\{123, 132, 213, 231, 312, 321\}$, que é o conjunto das possíveis permutações de 123. Por esse conjunto, é possível se extrair as operações de permutação que geram cada elemento a partir de 123. Assim, representa-se essas operações pela notação a seguir:

$$g_1 = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 1 & 2 & 3 \end{pmatrix}, \quad g_2 = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 1 & 3 & 2 \end{pmatrix}, \quad g_3 = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 3 & 2 & 1 \end{pmatrix},$$

$$g_4 = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 2 & 1 & 3 \end{pmatrix}, \quad g_5 = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 3 & 1 & 2 \end{pmatrix}, \quad g_6 = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 2 & 3 & 1 \end{pmatrix}$$

O conjunto $\mathbb{G} = \{g_1, g_2, g_3, g_4, g_5, g_6\}$, então, forma um grupo cuja operação produto é a aplicação sucessiva das permutações em 123. Como exemplo, fazendo-se $g_2 \circ g_4(123)$, tem-se que:

\mathbb{G}	g_1	g_2	g_3	g_4	g_5	g_6
g_1	g_1	g_2	g_3	g_4	g_5	g_6
g_2	g_2	g_1	g_5	g_6	g_3	g_4
g_3	g_3	g_6	g_1	g_5	g_4	g_2
g_4	g_4	g_5	g_6	g_1	g_2	g_3
g_5	g_5	g_4	g_2	g_3	g_6	g_1
g_6	g_6	g_3	g_4	g_2	g_1	g_5

Tabela 3.1: Tabela de Multiplicação do Grupo \mathbb{G}

$$g_2 \circ g_4(123) = g_2(213) = 231 = g_6(123)$$

$$g_2 \circ g_4 = g_6$$

Para simplificar a notação, o símbolo \circ será retirado e, daqui por diante, a operação produto ficará implícita quando dois elementos de um grupo forem colocados um ao lado do outro. Assim, a equação anterior fica assim:

$$g_2g_4 = g_6$$

Fazendo-se, agora, os produtos entre cada um dos elementos, é possível colocar todos os resultados em uma tabela, denominada de Tabela de Multiplicação, como se pode ver na tabela 3.1 para o caso do grupo \mathbb{G} .

Considere, agora, o triângulo equilátero da figura 3.1. Numerando-se os seus vértices, nota-se que cada elemento do grupo \mathbb{G} pode ser associado a uma operação aplicada nele. De fato, o elemento g_1 está relacionado com a operação identidade, que não altera a configuração espacial do triângulo, g_5 e g_6 com rotações de 120° e 240° em relação ao eixo z no sentido anti-horário, respectivamente, e os elementos g_2 , g_3 e g_4 com rotações de 180° em relação às medianas do triângulo.

Como se pode ver, essas operações mantêm a aparência final do triângulo inalterada, ou seja, são de operações de simetria desse triângulo. Assim, definindo-se \mathbb{G}' como o conjunto dessas operações de simetria, nota-se que \mathbb{G}' também é um grupo, que é chamado de grupo de simetria desse triângulo, e que ele possui uma tabela de multiplicação equivalente à de \mathbb{G} , ou seja, trocando-se os elementos de \mathbb{G} pelos seus correspondentes em \mathbb{G}' , a tabela de \mathbb{G}' pode ser obtida através da de \mathbb{G} . Quando dois grupos possuem essas peculiaridades, diz-se que um é isomórfico ao outro.

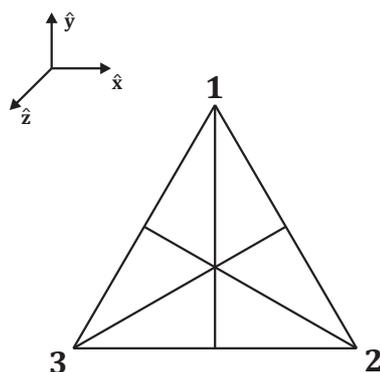


Figura 3.1: Ilustração mostrando o Isomorfismo entre o Grupo de Permutações de 123 e o Grupo de Simetria de um Triângulo Equilátero.

O isomorfismo é muito importante no estudo da Teoria de Grupos. Com essa idéia, é possível fazer uma correspondência entre grupos que surgem em situações distintas e, através disso, se encontrar maneiras mais simples de se resolver ou, pelo menos, simplificar problemas bem complicados. O exemplo mais claro disso é a associação entre grupos de simetria, cujos elementos são as operações de simetria, e grupos formados por matrizes. Essa associação, na verdade, é crucial para que se defina as representações de um grupo.

3.1.3 Definições e Teoremas

Definição 3.1 (Ordem de um Grupo). A ordem de um grupo é o número de elementos que ele possui.

Definição 3.2 (Subgrupo). Um subgrupo de um grupo é um subconjunto de elementos desse grupo que também possui as características de um grupo.

Teorema 3.1. *Em um grupo finito, ou seja, um grupo cuja ordem é finita, sempre existe, para um elemento qualquer g_i , um número natural n tal que $g_i^n = g_1$.*

Definição 3.3 (Ordem de um Elemento). Menor valor de n tal que $g_i^n = g_1$, lembrando-se que essa definição só faz sentido no âmbito de grupos finitos.

Teorema 3.2 (Teorema do Rearranjo). *Considerando-se um grupo $\mathbb{G} = \{e, a_1, a_2, \dots, a_h\}$, em que e é uma notação mais usual para o elemento identidade, e um elemento qualquer a_k desse grupo, o conjunto dado por $\{a_k e, a_k a_1, a_k a_2, \dots, a_k a_h\}$ contém cada elemento de \mathbb{G} uma, e somente uma vez.*

Isso significa que, ao multiplicar cada elemento de \mathbb{G} por um elemento qualquer dele, o resultado é o próprio grupo com uma alteração somente na ordem em que esses elementos aparecem.

Uma consequência trivial desse teorema é que as linhas e colunas de uma tabela de multiplicação devem conter cada elemento do grupo uma, e somente uma, vez.

Definição 3.4 (Grupo Cíclico). É um grupo cujos elementos são as potências de um elemento a de ordem n , ou seja, um grupo $\mathbb{G} = \{a, a^2, a^3, \dots, a^n = e\}$.

O elemento a é denominado de gerador de \mathbb{G} .

Definição 3.5 (Coset ou Conjunto Complementar). Considere um grupo \mathbb{G} de ordem h , um subgrupo \mathbb{S} dele de ordem g e um elemento qualquer x de \mathbb{G} . Sabendo-se, então, que $\mathbb{S} = \{e, s_1, s_2, \dots, s_{g-1}\}$, o conjunto $\{ex, s_1x, s_2x, \dots, s_{g-1}x\}$ é chamado de coset à direita e denotado por $\mathbb{S}x$, enquanto que o conjunto $\{xe, xs_1, xs_2, \dots, xs_{g-1}\}$ é chamado de coset à esquerda e denotado por $x\mathbb{S}$.

Um coset não é, necessariamente, um subgrupo.

Teorema 3.3. *Os cosets à direita de um dado subgrupo ou não possuem nenhum elemento em comum ou possuem, exatamente, os mesmos elementos.*

Uma consequência desse teorema é que um coset à direita só será um subgrupo quando o elemento x pertencer ao subgrupo \mathbb{S} e o único subgrupo que esse coset pode ser é o próprio \mathbb{S} . Vale notar que tudo isso vale também para os cosets à esquerda.

Outra consequência é que a ordem de um subgrupo é sempre um divisor da ordem do grupo.

Definição 3.6 (Elementos Conjugados). Sejam dois elementos a e b de um grupo, diz-se que b é conjugado de a se existe um elemento x do grupo tal que

$$b = xax^{-1}$$

Duas características básicas dos elementos conjugados é que, se a for conjugado de b , b é conjugado de a , e, se a for conjugado de b e de c , b e c são conjugados entre si.

Definição 3.7 (Classe). É o conjunto de elementos pertencentes a um grupo e conjugados entre si. O número de elementos de uma classe é denominado de ordem da classe.

O modo mais simples de se encontrar as classes de um grupo é encontrando os conjugados de cada um dos elementos dele. Não é necessário, porém, fazer esse processo para todos os elementos, já que o conjunto dos conjugados de um elemento do grupo já é uma das classes dele.

Teorema 3.4. *Os elementos de uma mesma classe têm todos a mesma ordem.*

Definição 3.8 (Subgrupo Auto-Conjugado ou Invariante ou Normal). Um subgrupo \mathbb{N} é dito auto-conjugado quando $x\mathbb{N}x^{-1}$ é igual ao próprio \mathbb{N} para qualquer x pertencente ao grupo.

Um grupo que não possui subgrupos auto-conjugados é denominado de grupo simples.

Teorema 3.5. *Os cosets à direita e à esquerda de um subgrupo auto-conjugado são iguais.*

Teorema 3.6. *O produto entre os elementos de dois cosets à direita de um subgrupo auto-conjugado dá origem a outro coset à direita.*

Definição 3.9 (Grupo Fator ou Quociente). É um conjunto de elementos gerado a partir de um subgrupo auto-conjugado. Na realidade, cada elemento desse conjunto corresponde a um coset desse subgrupo auto-conjugado e, devido à isso e às características dos subgrupos auto-conjugados, esse conjunto de elementos é um grupo.

Definição 3.10 (Índice de um Subgrupo). É o número total de cosets desse subgrupo, ou seja, é o quociente entre a ordem do grupo e a ordem do subgrupo.

3.2 Simetria e Grupos Pontuais

Dentre todas as possíveis aplicações da Teoria de Grupos na Física, existe uma que é de suma importância em várias áreas, principalmente em mecânica quântica. Ela é a aplicação no estudo da simetria.

Simetria é um conceito bastante intuitivo para todos. De fato, ele está relacionado até com o conceito de beleza, ou seja, quando algo é considerado belo, ele é, em geral, bastante simétrico.

Além disso, quando um sistema físico possui alguma simetria, sua resolução se torna bem mais simples do que a de um sistema que não possui. Um exemplo disso está na determinação do campo eletromagnético gerado por uma distribuição de cargas e correntes. Quando a distribuição possui alguma simetria, é possível se encontrar informações valiosas sobre o comportamento do campo e, utilizando-se essas informações e as Leis de Gauss e de Ampère-Maxwell, o campo é encontrado facilmente. Para se usufruir, porém, de todo o auxílio que as simetrias podem oferecer, é necessário que se defina o conceito de simetria de maneira mais formal.

Definição 3.11 (Simetria). É uma característica que está relacionada com a geometria de cada material. Diz-se que um material é simétrico quando ele pode ser movido de tal forma que, após o movimento, sua configuração final é indistinguível da inicial, ou seja, ele atinge uma

configuração equivalente a anterior. Esse movimento pode ser considerado como a ação de uma determinada operação, operação essa que passa a ser denominada de Operação de Simetria.

Nota-se que um material pode ser invariante sob várias operações de simetria. As operações de simetria mais comuns são as rotações, as reflexões, as inversões espaciais, as translações e possíveis combinações entre elas.

Como foi visto na subseção 3.1.2, o conceito de simetria tem uma relação bem próxima com a teoria de grupos. De fato, tomando-se o conjunto de todas as operações de simetria de uma dada estrutura, pode-se demonstrar que esse conjunto é um grupo cujo produto é definido como a aplicação sucessiva das operações no material e que é denominado de Grupo de Simetria do material.

Em sistemas finitos, sabe-se que pode existir simetria em relação a qualquer uma das operações citadas acima, exceto as translações. Para esse tipo de sistema, então, os possíveis grupos de simetria são conhecidos como Grupos Pontuais, já que suas operações de simetria mantêm, pelo menos, um ponto do sistema inalterado, ou seja, na mesma posição em que estava anteriormente. Nesse caso, a nomenclatura abaixo, que é conhecida como Notação de Schoenflies, é uma muito usual para se denotar essas operações de simetria.

$E \rightarrow$ Operação Identidade

$C_Q \rightarrow$ Rotação Própria de $\frac{2\pi}{Q}$ rad.

$\sigma_h \rightarrow$ Reflexão Horizontal, ou seja, em um plano perpendicular ao eixo principal da estrutura, que é o eixo principal que contém a rotação de maior ordem.

$\sigma_v \rightarrow$ Reflexão Vertical, ou seja, em um plano que contém o eixo principal da estrutura.

$S_n \rightarrow$ Rotação Imprópria de $\frac{2\pi}{n}$ rad, ou seja, uma rotação própria $\frac{2\pi}{n}$ rad seguida por uma reflexão num plano perpendicular ao eixo dessa rotação.

$I \rightarrow$ Inversão Espacial em relação a um ponto, como se pode ver na figura 3.2.

Para sistemas infinitos, como os cristais, é preciso incluir as operações de translação nos grupos de simetria e isso será feito mais à frente na seção 3.6.1.

3.3 Representações

Na subseção 3.1.2, falou-se um pouco sobre isomorfismo e sua importância. Viu-se, também, que existem problemas muito complicados de se resolver que se tornam bem mais fáceis

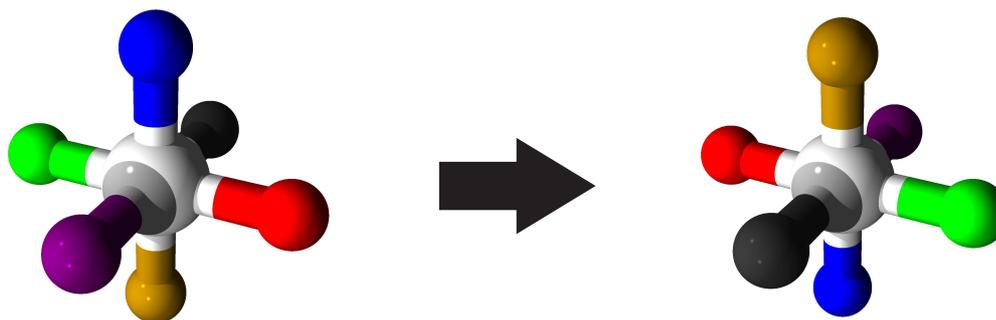


Figura 3.2: Ilustração da Operação de Simetria de Inversão Espacial

quando se utiliza esse conceito. Com esse intuito, então, surge a idéia de representação.

Definição 3.12 (Representação de um Grupo). É, basicamente, um grupo cujos elementos são matrizes quadradas e que é isomórfico ao grupo original.

Considerando-se um grupo $\mathbb{G} = \{e, a_1, a_2, \dots, a_j, \dots, a_k, \dots, a_{h-1}\}$, uma representação dele seria um grupo de matrizes $n \times n$ $D(a_k)$. Para que essa representação constitua, de fato, um grupo, é necessário que:

- $D(a_k a_j) = D(a_k) D(a_j)$
- $D(e) = I_n$, em que I_n é a matriz identidade $n \times n$
- $D(a_k^{-1}) = D^{-1}(a_k)$

Vale ressaltar que, pelas equações acima, as matrizes de uma representação precisam ser inversíveis, ou seja, não-singulares. Além disso, como essas matrizes são $n \times n$, diz-se que essa representação tem dimensão n .

Um grupo pode possuir tantas representações quanto se deseja. De fato, tomando-se uma representação D , pode-se mostrar que o conjunto de matrizes dado por $D'(a_k) = U D(a_k) U^{-1}$, em que U é uma matriz qualquer inversível, é também uma representação pra o mesmo grupo. Essas duas representações são denominadas de equivalentes e a equação que as conecta é chamada de *transformação de similaridade ou de equivalência ou unitária*. Além disso, partindo-se de duas representações, $D^{(1)}$ e $D^{(2)}$, é possível se gerar novas representações combinando-as da seguinte maneira:

$$D^{(3)}(a_k) = \begin{pmatrix} D^{(1)}(a_k) & 0 \\ 0 & D^{(2)}(a_k) \end{pmatrix}$$

$$D^{(4)}(a_k) = \begin{pmatrix} D^{(1)}(a_k) & 0 & 0 \\ 0 & D^{(2)}(a_k) & 0 \\ 0 & 0 & D^{(1)}(a_k) \end{pmatrix}$$

$$\vdots$$

em que as entradas 0 estão simbolizando matrizes nulas cujos formatos são tais que mantêm essas novas matrizes quadradas. Nota-se, então, que, a partir de duas representações, é possível criar infinitas outras. Assim, diz-se que $D^{(3)} = D^{(1)} \oplus D^{(2)}$ e $D^{(4)} = 2D^{(1)} \oplus D^{(2)}$ e esse processo é conhecido como *adição de representações*.

Pelo que foi dito acima, nota-se então que, se todas as matrizes de uma representação tiverem a mesma forma de bloco, ela é, na verdade, a adição de duas representações menores e, por isso, ela é chamada *reduzível*.

Vale ressaltar que, mesmo com suas matrizes não estando em forma de bloco, uma representação ainda é reduzível se existir uma transformação de similaridade tal que as coloque na mesma forma de bloco e que, quando isso não é possível, ou seja, quando não existe essa transformação de similaridade, chama-se essa representação de *irreduzível*. Além disso, colocando-se as matrizes de uma representação reduzível na mesma forma de bloco, realizando esse mesmo processo para cada um desses blocos e assim sucessivamente, observa-se que é possível sempre se colocar uma representação reduzível em uma forma de bloco de modo que cada um dos blocos sejam representações irreduzíveis.

3.3.1 Construção de Representações - Conceito de Funções de Base

Antes de se prosseguir com desenvolvimento da teoria, é importante, agora, que se entenda como se pode construir uma dada representação. De fato, a priori, não parece nada trivial encontrar um conjunto de matrizes quadradas que formem um grupo e que possuam uma tabela de multiplicação similar a do grupo em estudo, pelo menos não sem algum mecanismo que ajude a construí-las.

Felizmente, no caso dos grupos de simetria ou, de maneira mais geral, dos grupos de transformações do espaço em que o sistema em questão é definido, ou seja, o seu espaço de configuração, há uma forma bem lógica de se construir representações. Como exemplo, nota-se que, num espaço tridimensional, uma rotação qualquer C_O em torno do eixo z atuando num vetor

$\mathbf{r} = (x_1, x_2, x_3)$ gera um novo vetor $\mathbf{r}' = (x'_1, x'_2, x'_3)$ tal que ^[15]

$$\begin{aligned}x'_1 &= x_1 \cos \phi - x_2 \sin \phi, \\x'_2 &= x_1 \sin \phi + x_2 \cos \phi, \\x'_3 &= x_3,\end{aligned}$$

em que $\phi = \frac{2\pi}{Q}$ e $Q \in \mathbb{R}$. Analogamente, se \mathbf{r}' for, agora, o resultado da aplicação da inversão espacial I em \mathbf{r} , tem-se que ^[15]

$$\begin{aligned}x'_1 &= -x_1, \\x'_2 &= -x_2, \\x'_3 &= -x_3.\end{aligned}$$

Portanto, percebe-se que, ao se aplicar uma dada transformação em uma componente x_i de um vetor qualquer \mathbf{r} do espaço, o resultado será a componente x'_i de um novo vetor \mathbf{r}' tal que x'_i é uma combinação linear das componentes de \mathbf{r} . Assim, pode-se construir uma representação da seguinte maneira: Considere um grupo de simetria \mathbb{G} e uma operação R dele de modo ela leve um vetor \mathbf{r} em um \mathbf{r}' , ou seja, $\mathbf{r}' = R\mathbf{r}$. Com o intuito de descrever o efeito de R em uma função $f(\mathbf{r})$ qualquer, associa-se, para cada R , um operador linear O_R tal que sua atuação em $f(\mathbf{r})$ resulta em uma nova função $f'(\mathbf{r}) \equiv O_R \psi(\mathbf{r})$ dada por: ^[15]

$$f'(\mathbf{r}') = O_R f(\mathbf{r}') = f(\mathbf{r}), \quad \text{com } \mathbf{r}' = R\mathbf{r}. \quad (3.1)$$

De forma análoga, vê-se que a equação 3.1 pode escrita também como

$$O_R f(R\mathbf{r}) = f(\mathbf{r}), \quad (3.2)$$

e

$$O_R f(\mathbf{r}) = f(R^{-1}\mathbf{r}). \quad (3.3)$$

Para se interpretar geometricamente como O_R altera uma dada função, considere que a função $f(\mathbf{r})$ seja definida em todos os pontos do espaço e que possua curvas de nível tal qual se observa na figura 3.3(a). Pelo lado direito da equação 3.3, vê-se que o operador O_R altera o mapeamento da função de acordo com a operação R , não modificando, no entanto, o sistema de coordenadas que se está utilizando, e que, após essa alteração no mapeamento, determina-se o novo valor da função num dado ponto \mathbf{r} . Na figura 3.3(b), mostra-se como fica esse remapeamento da função e verifica-se como o valor da nova função se modifica em relação a função inicial em um mesmo ponto \mathbf{r} . Já o lado esquerdo da equação 3.3 significa que se manteve o

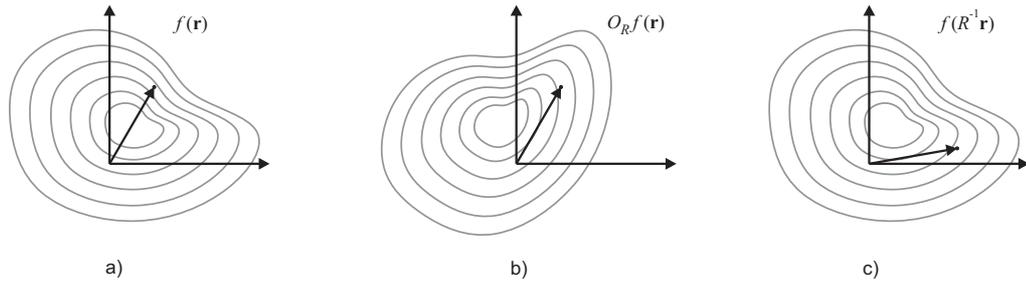


Figura 3.3: Ilustração da Interpretação Geométrica do Efeito de um Operador O_R numa função $f(\mathbf{r})$

mesmo mapeamento da função inicial $f(\mathbf{r})$, mas, agora, essa função é calculada em um novo ponto $R^{-1}\mathbf{r}$, que está associado com a operação R , como se vê na figura 3.3(c). Essa equação, então, estabelece que ambos os lados têm que ser iguais e, comparando-se as figuras 3.3(b) e 3.3(c), observa-se que os dois pontos, de fato, situam-se em posições idênticas em relação às curvas de nível mostradas ^[14].

Através da equação 3.1, pode-se verificar que o conjunto dos operadores O_R para todos os $R \in \mathbb{G}$ formam também um grupo e que esse grupo é isomórfico a \mathbb{G} , sendo o operador identidade igual à O_E e o operador inverso de O_R dado por $(O_R)^{-1} = O_{R^{-1}}$. Portanto, encontrando-se uma representação para o grupo desses operadores, tem-se, automaticamente, uma representação para \mathbb{G} ^[15].

Para ilustrar como se determina uma representação, então, considere o caso simples em que $\mathbb{G} = \{E, I\}$. Escolhendo-se, assim, uma função genérica $f(\mathbf{r})$, nota-se, pela equação 3.3, que:

$$\begin{aligned} O_E f(\mathbf{r}) &= f(E^{-1}\mathbf{r}) = f(\mathbf{r}), \\ O_E f(-\mathbf{r}) &= f(-\mathbf{r}), \\ O_I f(\mathbf{r}) &= f(I^{-1}\mathbf{r}) = f(I\mathbf{r}) = f(-\mathbf{r}), \\ O_I f(-\mathbf{r}) &= f(\mathbf{r}). \end{aligned}$$

Fazendo-se, então, $f(\mathbf{r}) = f_1$ e $f(-\mathbf{r}) = f_2$, tem-se que:

$$\begin{cases} O_E f_1 = f_1 + 0.f_2, \\ O_E f_2 = 0.f_1 + f_2, \end{cases} \quad (3.4)$$

$$\begin{cases} O_I f_1 = 0.f_1 + f_2, \\ O_I f_2 = f_1 + 0.f_2. \end{cases} \quad (3.5)$$

Definindo-se, agora, que

$$O_R f_\mu = \sum_{\nu=1}^2 f_\nu D_{\nu\mu}(R), \quad (3.6)$$

percebe-se que as seguintes matrizes podem ser construídas

$$D(E) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad D(I) = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix},$$

e que elas são uma representação para o grupo \mathbb{G} ^[15].

Assim, de forma geral, o método para construção de representações de grupos de transformações de um dado espaço ou de grupos de simetria de um sistema consiste, primeiramente, em definir um conjunto de l_n funções $\{f_1, f_2, f_3, \dots, f_{l_n}\}$ linearmente independentes tal que, ao se aplicar em cada uma delas todos operadores O_R que correspondem a cada operação R do grupo, as funções resultantes serão, agora, combinações lineares das funções $f_1, f_2, f_3, \dots, f_{l_n}$. Assim, aplicando-se um O_R a uma delas, o resultado pode ser expresso da seguinte forma:

$$O_R f_\mu = \sum_{\nu=1}^{l_n} f_\nu D_{\nu\mu}(R), \quad (3.7)$$

em que $\mu = 1, 2, \dots, n$. Portanto, para cada R , tem-se uma matriz quadrada dada por:

$$D(R) = \begin{pmatrix} D_{11}(R) & D_{12}(R) & \cdots & D_{1l_n}(R) \\ D_{21}(R) & D_{22}(R) & \cdots & D_{2l_n}(R) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ D_{l_n1}(R) & D_{l_n2}(R) & \cdots & D_{l_n l_n}(R) \end{pmatrix},$$

e o conjunto das $D(R)$ para todos os $R \in \mathbb{G}$ forma uma representação de \mathbb{G} ^[15]. As funções do conjunto $\{f_1, f_2, f_3, \dots, f_{l_n}\}$ são denominadas, então, de *Funções de Base* da Representação D do grupo \mathbb{G} .

Considere, agora, o mesmo conjunto de l_n funções $\{f_1, f_2, f_3, \dots, f_{l_n}\}$ e um novo conjunto $\{f'_1, f'_2, f'_3, \dots, f'_n\}$ de combinações lineares das funções do primeiro conjunto, ou seja,

$$f'_\mu = \sum_{\nu=1}^{l_n} f_\nu U_{\nu\mu}. \quad (3.8)$$

Tomando-se a transformação inversa dessa equação 3.8, tem-se que:

$$f_\nu = \sum_{\eta=1}^{l_n} f'_\eta U_{\eta\nu}^{-1}.$$

Assim, aplicando-se O_R nos dois lados da equação 3.8, verifica-se que:

$$\begin{aligned}
O_R f'_\mu &= \sum_{v=1}^{l_n} U_{v\mu} O_R f_v = \\
&= \sum_{v=1}^{l_n} U_{v\mu} \sum_{\gamma=1}^{l_n} f_\gamma D_{\gamma v}(R) = \\
&= \sum_{v\gamma} U_{v\mu} D_{\gamma v}(R) \sum_{\eta} f'_\eta U_{\eta\gamma}^{-1} = \\
&= \sum_{\eta} f'_\eta \sum_{v\gamma} U_{\eta\gamma}^{-1} D_{\gamma v}(R) U_{v\mu} = \\
O_R f'_\mu &= \sum_{\eta} f'_\eta [U^{-1} D(R) U]_{\eta\mu} = \sum_{\eta} f'_\eta D'_{\eta\mu}(R), \tag{3.9}
\end{aligned}$$

ou seja, esse novo conjunto de funções é, agora, conjunto de funções de base para uma representação D' equivalente a D . Portanto, percebe-se que um determinado conjunto de funções de base gera um espaço vetorial que corresponde a representação gerada por tal conjunto e a todas as suas representações equivalentes e que uma transformação de similaridade na mais é do que uma mudança de base nesse espaço vetorial.

Utilizando-se essa nova definição de transformação de similaridade, uma representação redutível pode ser entendida, agora, como uma representação cujas funções de base, ao sofrerem uma transformação de similaridade, se transformam em novas funções que podem ser reagrupadas em conjuntos menores tal que as funções dentro de um desses novos conjuntos se transformam entre si ao se efetuar qualquer uma das operações de simetria do grupo, independentemente das funções dos outros conjunto. Isso, portanto, é o que gera a forma de bloco característica dessas representações. Além disso, tem-se também o seguinte teorema.

Teorema 3.7. *Considere que um grupo de operadores O_R que possua um número m de representações irredutíveis não-equivalentes. Assim, qualquer função F pertencente ao espaço vetorial \mathcal{E}_{O_R} , que é o das funções em que esses operadores O_R atuam, pode ser escrita como uma soma das funções de base de todas essas representações irredutíveis não-equivalentes desse grupo, ou seja,*

$$F = \sum_{j=1}^m \sum_{\mu=1}^{l_j} f_\mu^{(j)},$$

em que $f_\mu^{(j)}$ é uma das funções de base que correspondem a representação irredutível Γ_j desse grupo.

3.3.2 Definições e Teoremas

Depois dessa breve explanação sobre funções de base, vamos, a seguir, enunciar algumas definições e teoremas fundamentais no que diz respeito as representações de um determinado grupo,

Definição 3.13 (Matriz Hermitiana). Uma matriz H é dita Hermitiana se $H^\dagger = H$, em que $(H^\dagger)_{ij} \equiv (H^*)_{ji}$ e o $*$ significa que se está tomando o complexo conjugado.

Definição 3.14 (Matriz Unitária). Uma matriz U é unitária se $U^\dagger = U^{-1}$

Teorema 3.8 (Unitariedade das Representações). *Qualquer representação de um grupo finito é equivalente a uma representação unitária, ou seja, uma que contenha somente matrizes unitárias.*

Teorema 3.9 (1º Lema de Schur). *Qualquer matriz C que comuta com todas as matrizes de uma representação irredutível de um grupo finito é uma matriz escalar, ou seja, a matriz identidade multiplicada por uma constante* ^[14].

Como consequência desse teorema, nota-se que, se existir uma matriz que comuta com todas as de uma representação e que não seja escalar, essa representação não é irredutível ^[4]. Além disso, percebe-se que, em um grupo abeliano, todas as suas representações irredutíveis têm que ser unidimensionais ^[14].

Teorema 3.10 (2º Lema de Schur). *Considere dois conjuntos de matrizes, $D^{(1)} = \{D^{(1)}(a_k)\}$ e $D^{(2)} = \{D^{(2)}(a_k)\}$, de dimensões l_1 e l_2 , respectivamente, e que formam duas representações irredutíveis, Γ_1 e Γ_2 , respectivamente, de um grupo \mathbb{G} . Quando existe uma matriz $l_1 \times l_2$ X tal que*

$$XD^{(2)}(a_k) = D^{(1)}(a_k)X \quad \forall a_k \in \mathbb{G},$$

tem-se as seguintes possibilidades:

1. Se $l_1 \neq l_2$, X é uma matriz $l_1 \times l_2$ nula;
2. Se $l_1 = l_2$, X pode ser uma matriz $l_1 \times l_1$ nula ou, se ela for inversível, as representações Γ_1 e Γ_2 são equivalentes.

Teorema 3.11 (O Grande Teorema da Ortogonalidade). *Considere um grupo \mathbb{G} de ordem h dado por $\mathbb{G} = \{a_1 = e, a_2, a_3, \dots, a_h\}$ e o conjunto formado por todas as suas representações*

irredutíveis não equivalentes. Tomando-se duas representações, Γ_α e Γ_β , desse conjunto e cujas dimensões são d_α e d_β , respectivamente, tem-se a seguinte relação:

$$\sum_{r=1}^h D_{ik}^{(\beta)}(a_r) D_{lj}^{(\alpha)}(a_r^{-1}) = \frac{h}{d_\beta} \delta_{\alpha\beta} \delta_{ij} \delta_{kl} \quad (3.10)$$

Para o caso em que essas representações são unitárias, a equação acima fica dessa forma:

$$\sum_{r=1}^h D_{ik}^{(\beta)}(a_r) \left[D_{jl}^{(\alpha)}(a_r) \right]^* = \frac{h}{d_\beta} \delta_{\alpha\beta} \delta_{ij} \delta_{kl} \quad (3.11)$$

3.3.3 Caracteres

Para a análise de sistemas físicos finitos, é interessante que se obtenha as representações irredutíveis não equivalentes do grupo associado. Contudo, como a maioria das representações são equivalentes entre si, já que é possível se gerar inúmeras a partir de uma só, se torna bem difícil encontrar aquelas que não são equivalentes entre si, ou seja, as que são, de fato, relevantes para o que se deseja. Para se contornar isso, introduz-se o conceito de caracter.

Definição 3.15 (Caracter). Dado um grupo \mathbb{G} , defini-se os caracteres de uma representação Γ_α dele como sendo os traços das matrizes $\{D^{(\alpha)}(R)\}$, que constituem essa representação Γ_α . Logo, denotando-os por $\chi^{(\alpha)}(R)$, tem-se que

$$\chi^{(\alpha)}(R) = \sum_{i=1}^{l_\alpha} D_{ii}^{(\alpha)}(R)$$

Pela definição, pode-se demonstrar as seguintes propriedades dos caracteres:

- Eles são invariantes sob uma transformação de similaridade e, portanto, duas representações equivalentes de um grupo possuem, exatamente, os mesmo caracteres.
- Em uma representação, os elementos de uma mesma classe possuem o mesmo caracter, sendo o caracter de uma dada classe \mathcal{C}_k denotado por $\chi^{(\alpha)}(\mathcal{C}_k)$.
- Em uma representação, o caracter da matriz que corresponde ao elemento identidade é igual à dimensão dessa representação.

Além disso, pode-se também enunciar alguns teoremas importantes relacionados aos caracteres, como se observa a seguir.

Teorema 3.12 (Primeira Relação de Ortogonalidade dos Caracteres). *Considere um grupo \mathbb{G} de ordem h e duas representações irreduzíveis não equivalentes, Γ_α e Γ_β , dele. Os caracteres, $\chi^{(\alpha)}(R)$ e $\chi^{(\beta)}(R)$, dessas representações precisam satisfazer a seguinte relação:*

$$\sum_R \chi^{(\alpha)}(R) \chi^{(\beta)}(R^{-1}) = h \delta_{\alpha\beta}$$

Para o caso em que Γ_α e Γ_β são unitárias, a relação acima fica:

$$\sum_R \chi^{(\alpha)}(R) \left[\chi^{(\beta)}(R) \right]^* = h \delta_{\alpha\beta} \quad (3.12)$$

Além disso, considerando-se que \mathbb{G} possui p classes, \mathcal{C}_k com $k = 1, 2, 3, \dots, p$, tal que cada uma possua, respectivamente, N_k elementos, nota-se que a equação 3.12 fica assim:

$$\sum_{k=1}^p N_k \chi^{(\alpha)}(\mathcal{C}_k) \left[\chi^{(\beta)}(\mathcal{C}_k) \right]^* = h \delta_{\alpha\beta} \quad (3.13)$$

Teorema 3.13. *O número total de representações irreduzíveis não equivalentes de um grupo finito é igual ao número de classes desse grupo.*

Teorema 3.14 (Segunda Relação de Ortogonalidade dos Caracteres). *Considerando-se a mesma situação do teorema 3.12, tem-se a seguinte relação:*

$$\sum_{\alpha=1}^p \chi^{(\alpha)}(\mathcal{C}_k) \left[\chi^{(\alpha)}(\mathcal{C}_j) \right]^* = \frac{h}{N_k} \delta_{kj}$$

Teorema 3.15. *Seja o conjunto das todas as representações irreduzíveis e não equivalentes de um dado grupo de ordem h . Considerando-se que l_α é a dimensão de uma representação Γ_α pertencente a esse conjunto, tem-se a seguinte relação*

$$\sum_{\alpha} l_{\alpha}^2 = h,$$

em que o somatório é feito nesse conjunto das representações irreduzíveis e não equivalentes.

Teorema 3.16 (Decomposição de uma Representação Redutível). *Considere uma representação redutível D de um dado grupo. Como já se viu, a característica essencial de uma representação redutível é que é possível, por meio de sucessivas transformações de similaridade, se colocar todas as suas matrizes em forma de bloco e de forma que cada bloco corresponda a uma dada representação irreduzível. Assim, como transformações de equivalência não alteram*

$C_{3v} (3m)$			E	$2C_3$	$3\sigma_v$
$x^2 + y^2, z^2$	z	A_1	1	1	1
	R_z	A_2	1	1	-1
$\left. \begin{matrix} (x^2 - y^2, xy) \\ (xz, yz) \end{matrix} \right\}$	$\left. \begin{matrix} (x, y) \\ (R_x, R_y) \end{matrix} \right\}$	E	2	-1	0

Figura 3.4: Tabela de Caracteres do grupo C_{3v} ^[4].

o traço de uma matriz, percebe-se que os caracteres das matrizes de D são combinações lineares dos caracteres das representações irredutíveis que o compõem, ou seja, denotando-se por $\{\chi^{(D)}(R)\}$ os caracteres de D , tem-se que

$$\chi^{(D)}(R) = \sum_{\alpha} n_{\alpha} \chi^{(\alpha)}(R),$$

em que $\chi^{(\alpha)}$ representa o caracter da α -ésima representação irredutível e n_{α} é o número de vezes que em que ela aparece em D , sendo, então, $n_{\alpha} \in \mathbb{Z}$ ^[14]. Esse teorema afirma, então, que esses números n_{α} podem ser determinados pelas seguintes equações:

$$n_{\alpha} = \frac{1}{h} \sum_R [\chi^{(\alpha)}(R)]^* \chi^{(D)}(R)$$

ou

$$n_{\alpha} = \frac{1}{h} \sum_{k=1}^p N_k [\chi^{(\alpha)}(\mathcal{C}_k)]^* \chi^{(D)}(\mathcal{C}_k)$$

em que h é a ordem do grupo, p é seu número de classes e N_k é o número de elementos da k -ésima classe.

Em geral, os caracteres das representações irredutíveis não-equivalentes de um dado grupo são agrupados em uma tabela denominada de *tabela de caracteres*. Nesse tipo de tabela, coloca-se na primeira linha as operações de simetria do grupo divididas entre suas classes e, na primeira coluna, todas as suas possíveis representações irredutíveis não-equivalentes, sendo o resto da tabela, então, é preenchido com os diferentes caracteres referente a cada operação de simetria e a cada uma dessas representações. Além disso, se coloca, normalmente, também nessas tabelas alguns exemplos de funções de base para essas representações. Na figura 3.4, portanto, ilustra-se esse conceito de tabela de caracteres mostrando-se a do grupo que, na notação de Shoenflies, é conhecido como C_{3v}

3.4 Teoria de Grupos e a Mecânica Quântica

Um dos ramos da física em que a teoria de grupos é uma ferramenta particularmente útil é a Mecânica Quântica. Isso se deve ao fato de que um dos problemas fundamentais dela é resolver a equação de Schrödinger independente do tempo, que, de maneira geral, tem a seguinte forma:

$$H |\psi_n^i\rangle = E_n |\psi_n^i\rangle, \quad (3.14)$$

onde H é o hamiltoniano do sistema, ou seja,

$$H = \frac{\mathbf{P}^2}{2m} + V(\mathbf{R}),$$

$|\psi_n^i\rangle$ é um dos autoestados desse hamiltoniano e E_n é a energia do sistema quando ele se encontra nesse autoestado. O índice n indica que existem vários $|\psi_n^i\rangle$ que solucionam a equação 3.14 para diferentes valores de E_n , enquanto que o índice i determina que pode haver mais de um autoestado de H com a mesma energia. Existem várias maneiras de se representar a equação de Schrödinger, sendo que, além da mostrada na equação 3.14, que corresponde a notação de Dirac, outra forma muito usada é a representação de posição, que é dada a seguir:

$$H\psi_n^i = E_n\psi_n^i, \quad (3.15)$$

tal que

$$H = -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V(\mathbf{r}),$$

$\psi_n^i = \psi_n^i(\mathbf{r})$ é, agora, uma autofunção de H e E_n continua sendo a energia do sistema na autofunção ψ_n^i .

Vale lembrar que o conjunto de todas as autofunções ψ_n^i para todas E_n possíveis para o sistema forma uma base para o espaço vetorial das possíveis funções de onda do sistema, ou seja, todas as suas funções de onda podem ser escritas como uma combinação linear das várias ψ_n^i .

Apesar de ter uma forma bem simples, a equação de Schrödinger independente do tempo é, em geral, muito complicada de se resolver. Na verdade, ao se deparar com os problemas de mecânica quântica, sabe-se que só hamiltonianos simples como o do átomo de hidrogênio, dos osciladores harmônicos simples, etc., podem ser resolvidos analiticamente e que, para se estudar sistemas mais complexos, se faz necessário o uso de técnicas de aproximação, como a teoria da perturbação e o método variacional, ou métodos numéricos, como o DFT (do inglês *Density Functional Theory*). Nesse contexto, então, nota-se que, quanto mais informação a respeito

do sistema se puder retirar antes que se utilize esses métodos e técnicas, mais fácil se torna a aplicação deles e mais simples fica para se entender melhor o que, de fato, está acontecendo no sistema. Assim, uma forma de se buscar tais informações é através da procura das possíveis simetrias que o sistema possa ter. Nesse ponto, portanto, é que entra a teoria de grupos, pois, como já foi visto anteriormente, o conjunto das operações de simetria de um sistema forma um grupo, que é o grupo de simetria, e, por isso, tudo que está relacionado com as simetrias desse sistema pode ser estudado no contexto da teoria de grupos.

No entanto, para que, de fato, se entenda o que as simetrias podem dizer a cerca de um sistema quântico, é preciso saber como uma operação de simetria se relaciona com o hamiltoniano H do sistema. Considere, então, um operador O_R tal que R não é necessariamente uma operação de simetria do sistema. Como H é também um operador, nota-se que H aplicado a uma função arbitrária $\psi(\mathbf{r})$ resulta em uma nova função $\phi(\mathbf{r})$. Além disso, como H depende das coordenadas de posição, ou seja, $H = H(\mathbf{r})$, tem-se que

$$O_R [H(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})] = O_R \phi(\mathbf{r}) = \phi(R^{-1}\mathbf{r}) = H(R^{-1}\mathbf{r})\psi(R^{-1}\mathbf{r}), \quad (3.16)$$

e que

$$O_R H(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = O_R H(\mathbf{r})O_R^{-1}O_R\psi(\mathbf{r}) = O_R H(\mathbf{r})O_R^{-1}\psi(R^{-1}\mathbf{r}). \quad (3.17)$$

Comparando-se, então, as equações 3.16 e 3.17, observa-se que o efeito de O_R em um operador qualquer, como o hamiltoniano H , é transformá-lo em um novo operador $H' = H'(\mathbf{r})$ tal que

$$H'(\mathbf{r}) \equiv H(R^{-1}\mathbf{r}) = O_R H(\mathbf{r})O_R^{-1} \quad (3.18)$$

ou

$$H'(R\mathbf{r}) = H(\mathbf{r}). \quad (3.19)$$

Assim, para o caso em que R é uma operação de simetria do sistema, seu hamiltoniano H tem que ser invariante sob a atuação de O_R , o que significa que $H'(\mathbf{r}) = H(\mathbf{r})$ e $H(R\mathbf{r}) = H(\mathbf{r})$. Logo, pela equação 3.18, tem-se, nessa situação, que:

$$H(\mathbf{r}) = O_R H(\mathbf{r})O_R^{-1}, \quad (3.20)$$

$$O_R H(\mathbf{r}) = H(\mathbf{r})O_R, \quad (3.21)$$

ou seja, H comuta com qualquer operador O_R correspondente a uma operação de simetria R do sistema. Analogamente ao que foi visto na seção 3.3.1, verifica-se que o conjunto de todos os O_R que mantêm H invariante forma um grupo, que é denominado de *grupo da equação de Schrödinger*.

Retornando-se, agora, à equação 3.15, considere a aplicação de O_R em ambos os seus lados, com sendo R uma operação de simetria do sistema. Pela equação 3.21, percebe-se que:

$$\begin{aligned} O_R H \psi_n^i &= O_R E_n \psi_n^i \\ H (O_R \psi_n^i) &= E_n (O_R \psi_n^i). \end{aligned} \quad (3.22)$$

Observa-se, assim, que $O_R \psi_n^i$ é também uma autofunção de H e corresponde a mesma autoenergia E_n . Logo, considerando-se o conjunto de todas as autofunções $\{\psi_n^i\}$ com a mesma autoenergia e mudando-se a notação de ψ_n^i para $\psi_i^{(n)}$, vê-se que $O_R \psi_i^{(n)}$ tem que ser uma combinação linear dessas autofunções, ou seja,

$$O_R \psi_i^{(n)} = \sum_v \psi_v^{(n)} D_{vi}^{(n)}(R). \quad (3.23)$$

Comparando-se as equações 3.23 e 3.7, percebe-se, então, que $\{\psi_i^{(n)}\}$ forma um conjunto de funções de base para uma representação do grupo da equação de Schrödinger.

Além disso, percebe-se que essa representação tem que ser uma representação irredutível desse grupo, pois, caso contrário, seria possível se dividir o conjunto $\{\psi_i^{(n)}\}$ em subconjuntos da forma

$$\{\psi_1^{(n)}, \psi_2^{(n)}, \dots, \psi_\alpha^{(n)}\}, \quad \{\psi_{(\alpha+1)}^{(n)}, \dots, \psi_\beta^{(n)}\}, \quad \dots$$

tal que a aplicação de O_R em uma função de um subconjunto geraria somente funções que seriam combinações lineares de funções desse subconjunto. No entanto, isso significaria que as autoenergias associadas a cada subconjunto teriam que ser distintas, exceto para o caso das chamadas degenerescências acidentais. Assim, as autofunções do conjunto $\{\psi_i^{(n)}\}$ são, realmente, funções de base para uma das representações irredutíveis do grupo da equação de Schrödinger^[4].

Essa característica é, então, um dos resultados mais importantes para se utilizar a teoria de grupos na mecânica quântica, podendo-se, a partir disso, encontrar várias peculiaridades do sistema quântico considerado, como as mostradas a seguir.

1. Sabendo-se as diferentes representações irredutíveis do grupo da equação de Schrödinger, é possível rotular os autoestados do hamiltoniano pela representação de acordo com a qual eles se transformam e identificar, através das dimensões delas, quais as degenerescências essenciais possíveis do sistema.^[4]
2. Ao se aplicar uma perturbação H' num dado sistema, cuja hamiltoniana é H_0 , tem-se que

a nova hamiltoniana do sistema é

$$H = H_0 + H'.$$

Como, em geral, o grupo da equação de Schrödinger de H' é menor que o de H_0 , nota-se que o grupo correspondente a H é também menor que o de H_0 , o que indica a existência de quebra de algumas das degenerescências verificadas inicialmente para H_0 . A teoria de grupos, então, consegue informar exatamente, quais dessas degenerescências serão quebradas, totalmente ou parcialmente, e quais permanecerão inalteradas ^[4].

3.5 Produto Direto e Regras de Seleção

Além do que se explicou na seção 3.4, a teoria de grupos pode ser aplicada também na simplificação de alguns dos cálculos necessários para utilização dos métodos de aproximação já citados. Para a teoria da perturbação, por exemplo, sabe-se que é preciso calcular termos com seguinte forma geral

$$\langle \phi | H' | \psi \rangle = \int \phi^* H' \psi d^3 r, \quad (3.24)$$

em que ϕ e ψ são autofunções do hamiltoniano não-perturbado H_0 e H' é o hamiltoniano que representa a perturbação sob o sistema. A teoria de grupos é útil, portanto, na verificação de que alguns desses termos são nulos, sendo, assim, desnecessário efetuar o seu cálculo diretamente. O conjunto desses termos verificados como sendo nulos são denominados de *regras de seleção* do sistema em relação a essa perturbação H' .

Para se encontrar essas regras de seleção, no entanto, é preciso, inicialmente, que se defina o produto direto entre dois grupos e entre matrizes quadradas, como se vê a seguir.

Definição 3.16 (Produto Direto entre dois Grupos). Considere dois grupos \mathbb{G}_A e \mathbb{G}_B de h_a e h_b elementos cada um, respectivamente, e tal que todos os elementos de \mathbb{G}_A comutam todos os de \mathbb{G}_B . Fazendo-se, então, $\mathbb{G}_A = \{ E, A_2, A_3, \dots, A_{h_a} \}$ e $\mathbb{G}_B = \{ E, B_2, B_3, \dots, B_{h_b} \}$, pode-se construir, a partir deles, um novo conjunto de $h = h_a h_b$ elementos dado por

$$\{ E, A_2, \dots, A_{h_a}, B_2, A_2 B_2, \dots, A_{h_a} B_2, \dots, B_{h_b}, A_2 B_{h_b}, \dots, A_{h_a} B_{h_b} \}.$$

É possível mostrar que esse conjunto forma um grupo desde que o único elemento comum a \mathbb{G}_A e \mathbb{G}_B seja o elemento identidade. Assim, esse novo grupo formado é conhecido como *Grupo Produto Direto* e denotado por $\mathbb{G} = \mathbb{G}_A \otimes \mathbb{G}_B$ ^[4, 14].

Definição 3.17 (Produto Direto entre Matrizes). Considere as matrizes quadradas A , de dimen-

são n , e B , de dimensão m . Denomina-se *produto direto* de A com B uma nova matriz C de dimensão nm tal que

$$C_{\alpha\beta} = A_{ij}B_{kl},$$

em que $\alpha = m(i-1) + k$ e $\beta = m(j-1) + l$. Como se pode vê, $C_{\alpha\beta}$ depende somente dos índices i, j, k, l agrupados dois a dois, ou seja, α depende somente de i e k , β somente de j e l e m e n são parâmetros conhecidos de A e B . Assim, utiliza-se a notação $C_{\alpha\beta} \equiv C_{ik,jl}$, tendo-se, portanto, que:

$$C_{ik,jl} = A_{ij}B_{kl}.$$

A notação comumente usada para essa matriz C é $C = A \otimes B$ ^[14].

Para ilustrar com mais clareza essa definição de produto direto entre matrizes, considere que A e B são dadas por:

$$A = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix}, \quad B = \begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} \\ b_{21} & b_{22} \end{pmatrix}.$$

Nesse caso então, tem-se que $A \otimes B$ é dado por

$$A \otimes B = \begin{pmatrix} a_{11}b_{11} & a_{11}b_{12} & a_{12}b_{11} & a_{12}b_{12} & a_{13}b_{11} & a_{13}b_{12} \\ a_{11}b_{21} & a_{11}b_{22} & a_{12}b_{21} & a_{12}b_{22} & a_{13}b_{21} & a_{13}b_{22} \\ a_{21}b_{11} & a_{21}b_{12} & a_{22}b_{11} & a_{22}b_{12} & a_{23}b_{11} & a_{23}b_{12} \\ a_{21}b_{21} & a_{21}b_{22} & a_{22}b_{21} & a_{22}b_{22} & a_{23}b_{21} & a_{23}b_{22} \\ a_{31}b_{11} & a_{31}b_{12} & a_{32}b_{11} & a_{32}b_{12} & a_{33}b_{11} & a_{33}b_{12} \\ a_{31}b_{21} & a_{31}b_{22} & a_{32}b_{21} & a_{32}b_{22} & a_{33}b_{21} & a_{33}b_{22} \end{pmatrix}$$

A partir dessas definições 3.16 e 3.17, pode-se, então, verificar os seguintes teoremas a cerca das representações de um grupo.

Teorema 3.17. *Dados um grupo \mathbb{G} e duas representações dele, $D^{(1)}$ e $D^{(2)}$, sendo $D^{(1)}$ n -dimensional e com matrizes dadas por $\{D^{(1)}(R)\}$ e $D^{(2)}$ m -dimensional e com matrizes dadas por $\{D^{(2)}(R)\}$. Tomando-se, então, o conjunto de matrizes $\{D^{(1)}(R) \otimes D^{(2)}(R)\}$, tal conjunto forma uma nova representação nm -dimensional $D^{(1 \otimes 2)} \equiv D^{(1)} \otimes D^{(2)}$ de \mathbb{G} ^[14].*

Teorema 3.18. *Considere a mesma situação do teorema 3.17. Sendo $\{\chi^{(1)}(R)\}$ e $\{\chi^{(2)}(R)\}$ o conjunto dos caracteres das representações $D^{(1)}$ e $D^{(2)}$, respectivamente, o conjunto de caracteres de $D^{(1 \otimes 2)}$ é um conjunto denotado por $\{\chi^{(1 \otimes 2)}(R)\}$ e tal que*

$$\chi^{(1 \otimes 2)}(R) = \chi^{(1)}(R)\chi^{(2)}(R)$$

Teorema 3.19. *Considere, novamente, o mesmo caso mostrado no teorema 3.17. Dadas as funções de base $f_\lambda^{(1)}(\mathbf{r})$ e $g_\gamma^{(2)}(\mathbf{r})$ das representações $D^{(1)}$ e $D^{(2)}$, respectivamente, a função $h = f_\lambda^{(1)} g_\gamma^{(2)}$ é, então, uma função de base da representação $D^{(1 \otimes 2)}$*

Teorema 3.20. *Considere dois grupos $\mathbb{G}_A = \{A_1 = E, A_2, A_3, \dots, A_{h_a}\}$ e $\mathbb{G}_B = \{B_1 = E, B_2, B_3, \dots, B_{h_b}\}$ que satisfaçam as condições para que o grupo produto direto deles exista. Tomando-se uma representação $D^{(a)}$ de \mathbb{G}_A e uma $D^{(b)}$ de \mathbb{G}_B , o conjunto dado por $\{D^{(a)}(A_i) \otimes D^{(b)}(B_j)\} \quad \forall A_i \in \mathbb{G}_A \text{ e } \forall B_j \in \mathbb{G}_B$ é, então, uma representação denotada por $D^{(a \otimes b)}$ do grupo produto direto $\mathbb{G} = \mathbb{G}_A \otimes \mathbb{G}_B$. Além disso, se $D^{(a)}$ e $D^{(b)}$ forem representações irredutíveis de seus grupos, $D^{(a \otimes b)}$ será também uma representação irredutível de \mathbb{G} ^[4].*

Teorema 3.21. *Considere a mesma situação do teorema 3.20. Sendo $\{\chi^{(a)}(A_i)\}$ e $\{\chi^{(b)}(B_j)\}$ o conjunto dos caracteres das representações $D^{(a)}$ e $D^{(b)}$, respectivamente, o conjunto de caracteres de $D^{(a \otimes b)}$ é um conjunto denotado por $\{\chi^{(a \otimes b)}(A_i B_j)\}$ e tal que ^[4]*

$$\chi^{(a \otimes b)}(A_i B_j) = \chi^{(a)}(A_i) \chi^{(b)}(B_j)$$

Na seção 3.3.1, viu-se a definição de funções de base e se falou um pouco sobre algumas de suas propriedades, não se mencionando, contudo, nada a cerca da ortogonalidade entre elas. No teorema a seguir, portanto, verifica-se como se dá essa ortogonalidade.

Teorema 3.22 (Ortogonalidade entre Funções de Base). *Considere duas funções de base $\phi_\lambda^{(i)}(\mathbf{r})$ e $\psi_\gamma^{(j)}(\mathbf{r})$ das representações irredutíveis Γ_i e Γ_j de um dado grupo, respectivamente. Assim, tem-se que a seguinte relação é válida ^[4]:*

$$\langle \phi_\lambda^{(i)} | \psi_\gamma^{(j)} \rangle = \int \phi_\lambda^{(i)*}(\mathbf{r}) \psi_\gamma^{(j)}(\mathbf{r}) d^3 r = \frac{1}{d_i} \delta_{ij} \delta_{\lambda\gamma} \sum_{\alpha=1}^{d_i} \langle \phi_\alpha^{(i)} | \psi_\alpha^{(i)} \rangle \quad (3.25)$$

Por esse teorema, percebe-se que se as funções de base pertencerem a representações irredutíveis diferentes, elas são ortogonais e que isso ocorre também se elas pertencerem a mesma representação, mas forem de diferentes colunas dela. Além disso, nota-se que o lado direito da equação 3.25 independe dos parâmetros λ e γ , o que significa que o produto escalar é o mesmo para todas as funções de base parceiras de uma mesma representação ^[4]. A partir desses resultados, portanto, se verifica o seguinte teorema, que pode ser considerado como fundamental para a determinação das regra de seleção.

Teorema 3.23. *Considere uma função de base $\psi_\gamma^{(j)}(\mathbf{r})$ da representação irredutível Γ_j de um dado grupo. Tomando-se, então, a integral dessa função em todo o espaço, tem-se que $\int \psi_\gamma^{(j)}(\mathbf{r}) d^3r = 0$ ou Γ_j é a representação irredutível totalmente simétrica ou identidade, ou seja, aquela cujas matrizes são todas unidimensionais e iguais a 1 e que é denotada por Γ_1 .*

Vale ressaltar, no entanto, que o fato de a representação irredutível ser a identidade não exclui a possibilidade de $\int \psi_\gamma^{(j)}(\mathbf{r}) d^3r = 0$. O que se quer mostrar nesse teorema, na realidade, é que o único caso em que essa integral pode vim a ser não-nula é quando a função $\psi_\gamma^{(j)}$ é uma função de base da representação irredutível totalmente simétrica.

Voltando-se, agora, para a determinação, de fato, das regras de seleção, considere, novamente a equação 3.24. Pela seção 3.4, as funções ϕ e ψ têm que ser funções de base para uma representação irredutível do grupo da equação de Schrödinger de H_0 , ou seja, $\phi = \phi_\lambda^{(j)}$ e $\psi = \psi_\gamma^{(i)}$. Assim nota-se que, pelo teorema 3.19,

$$F = \phi_\lambda^{(j)} H' \psi_\gamma^{(i)}$$

é uma função de base para a representação $\Gamma_j \otimes D^{(H')} \otimes \Gamma_i$, em que $D^{(H')}$ é a representação a qual H' pertence, e que, pelo teorema 3.7,

$$F = \sum_j \sum_{\mu=1}^{l_j} f_\mu^{(j)}. \quad (3.26)$$

Portanto, se, na determinação da equação 3.26, for observado que nenhuma função pertencente a Γ_1 está contida na soma, verifica-se, pelo teorema 3.23, que

$$\langle \phi_\lambda^{(j)} | H' | \psi_\gamma^{(i)} \rangle = 0.$$

Caso contrário, nada se pode afirmar. Em outras palavras, nota-se que isso ocorre quando, na decomposição da representação $\Gamma_j \otimes D^{(H')} \otimes \Gamma_i$ em termos das representações irredutíveis do grupo, se verifica que esse representação contém Γ_1 ao menos uma vez, sendo que essa decomposição pode ser realizada por meio do teorema 3.16.

Dessa forma, então, se descobre todas as possíveis regras de seleção para um dado sistema quântico perturbado, sendo esses resultados cruciais para se determinar diversas outras propriedades do sistema.

3.6 Teoria de Bandas - Análise de Sistemas Cristalinos

Até aqui, os sistemas físicos analisados se restringem, basicamente, a átomos e moléculas. A teoria de grupos, no entanto, pode ser utilizada para o estudo de sistemas bem mais complexos, como o caso dos cristais. Nessa seção falar-se-á um pouco sobre essas estruturas e suas características, mostrando-se como suas simetrias e a teoria de grupos podem dar informações preciosas sobre as energias e os estados desses sistemas.

Primeiramente, então, é importante deixar claro que um cristal é, em princípio, uma estrutura incrivelmente complexa, já que, em cada um de seus sítios, pode haver moléculas inteiras. Devido a isso, substitui-se, em geral, o arranjo de todos os átomos de um cristal, que é denominado de *estrutura cristalina*, por um conjunto de pontos puramente geométricos que possuem a mesma simetria dessa estrutura cristalina. Esse conjunto é chamado de *padrão cristalino* e é definido como o número mínimo de pontos tal que o conjunto possua o mesmo grupo de simetria da estrutura. Essa definição torna a análise da simetria de um cristal bem mais simples e geral, já que o mesmo padrão cristalino pode ser utilizado no estudo de estruturas cristalinos bem diversas ^[5].

Uma das características essenciais de um cristal é que, devido ao seu tamanho ser muito grande comparado à escala atômica, ele pode ser considerado como uma estrutura infinita. Além disso, ele possui uma periodicidade, ou seja, um conjunto de translações que mantêm a aparência da estrutura inalterada, sendo elas denominadas de translações puras. Essa característica indica que os cristais podem ser entendidos como um constituinte básico que se repete gerando essa periodicidade e, de modo geral, então, toma-se três direções independentes ao longo do padrão cristalino e se determina geralmente, em cada uma, o menor vetor de translação. Esses vetores são chamados, assim, de *vetores unitários* e o volume determinado por eles é conhecido como *célula unitária*, podendo-se considerar esse volume como um constituinte básico para a estrutura.

Naturalmente, não existe uma só escolha para o conjunto de vetores unitários, nem para uma célula unitária, já que isso depende das direções escolhidas, ressaltando-se, contudo, que, em geral, esses vetores unitários não geram todas as translações puras possíveis do padrão cristalino. Para o caso, então, em que os vetores unitários escolhidos são tais que qualquer translação pura do sistema seja uma combinação linear inteira deles, esses vetores são denominados de *vetores primitivos* e sua célula unitária é conhecida como *célula primitiva*.

Vale ressaltar que essa definição de célula primitiva não é muito rigorosa, sendo a definição mais formal dada a seguir.

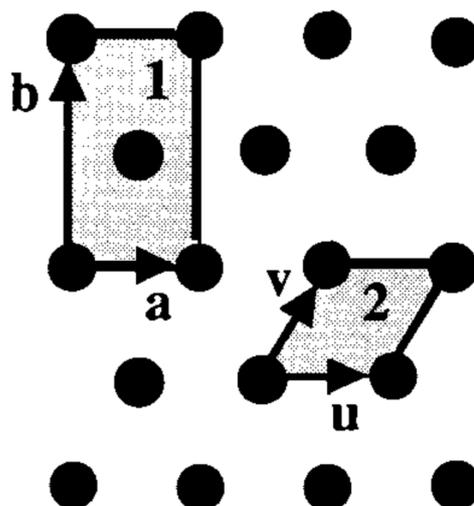


Figura 3.5: Ilustração de Células Unitárias e Célula Primitiva para uma Padrão Cristalino Triangular ^[5].

Definição 3.18 (Célula Primitiva). É um poliedro aberto que contém o conjunto máximo de pontos não-equivalentes com respeito às translações puras do sistema, ou seja, pontos que não podem ser levados um ao outro por meio de uma translação pura qualquer da estrutura. O significado de poliedro aberto é que nem todos os pontos da superfície do objeto estão contidos no objeto em si ^[5].

Para exemplificar melhor esses conceitos, considere a rede triangular da figura 3.5. Nessa figura, verifica-se que os vetores \mathbf{a} e \mathbf{b} são vetores unitários e a área hachurada 1 é uma célula unitária, não sendo, porém, uma célula primitiva, já que \mathbf{a} e \mathbf{b} não geram todas as translações puras do sistema. Já os vetores \mathbf{u} e \mathbf{v} são vetores primitivos dessa rede e a área hachurada 2 corresponde a uma célula primitiva. É importante deixar claro, portanto, que todo vetor primitivo é também um vetor unitário, mas nem todo vetor unitário é primitivo, sendo o mesmo válido para células unitárias e primitivas.

Com respeito a teoria de grupos, observa-se que os grupos de simetria de sistemas cristalinos devem, agora, incluir também operações de translação. Tais grupos formam, então, um novo tipo de grupo de simetria, sendo chamados de *Grupos Espaciais*.

3.6.1 Grupos Espaciais

Anteriormente, viu-se que as operações de simetria de um determinado sistema formam um grupo e definiu-se o chamado grupo pontual. No entanto, um grupo pontual é eficaz, somente, na análise da simetria de sistemas finitos. Para se estudar sistemas infinitos e periódicos como

os cristais, viu-se, então, a necessidade de se definir um novo tipo de grupo de simetria: o *Grupo Espacial*.

Grupo espacial é, portanto, um grupo de simetria composto pelas operações de simetria pontual do sistema juntamente com suas operações de simetria translacional e as combinações entre elas ^[14]. Ele é, em geral, denotado por \mathbb{G} e a notação usual para representar as operações de simetria que o compõem é a conhecida como notação de Koster-Seitz e tem a seguinte forma:

$$\{R_\alpha|\mathbf{w}\}, \quad (3.27)$$

em que R_α é uma operação de simetria pontual e \mathbf{w} é um vetor de translação.

Vale notar que as operações R_α e \mathbf{w} separadas não são necessariamente operações de simetria do sistema, já que, como será visto mais adiante, existem as operações de rototranslação e reflexão com deslizamento. Por essa notação, defini-se, então, que a aplicação de uma dessas operações num vetor posição qualquer \mathbf{r} é dada por:

$$\{R_\alpha|\mathbf{w}\}\mathbf{r} = R_\alpha\mathbf{r} + \mathbf{w}, \quad (3.28)$$

que o produto de dois desses operadores é dado por:

$$\{R_\beta|\mathbf{w}_2\}\{R_\alpha|\mathbf{w}_1\} = \{R_\beta R_\alpha|R_\beta\mathbf{w}_1 + \mathbf{w}_2\} \quad (3.29)$$

e que o operador identidade desse tipo de grupo é $\{E|0\}$ e o operador inverso de $\{R_\alpha|\mathbf{w}\}$ é

$$\{R_\alpha|\mathbf{w}\}^{-1} = \{R_\alpha^{-1}|-R_\alpha^{-1}\mathbf{w}\}.$$

Para a análise dos grupos espaciais, é essencial que se defina o subgrupo chamado de *Subgrupo de Translação*, que é comumente denotado por \mathbb{T} . Esse subgrupo consiste em todas as operações da forma $\{E|\mathbf{t}\}$ pertencentes a \mathbb{G} , ou seja, naquelas que representam translações puras do sistema. Esse subgrupo de translação é importante, pois possui uma propriedade muito útil: ele é um subgrupo auto-conjugado do grupo espacial.^[4] De fato, essa característica permite que a enumeração das operações de simetria do grupo espacial seja facilitada através da fatoração de seu subgrupo de translação, que é um processo consistido, basicamente, na separação do grupo espacial em cosets de modo que

$$\mathbb{G} = \sum_{\alpha} \{R_\alpha|\mathbf{v}_\alpha\}\mathbb{T}, \quad (3.30)$$

em que $\{R_\alpha|\mathbf{v}_\alpha\}$ são, em geral, operações de simetria de uma única célula primitiva, sendo \mathbf{v}_α , portanto, não um vetor de translação, mas sim uma fração de um ^[5]. Além disso, é importante notar que todos os elementos dentro de um desses cosets pertencem a uma mesma classe

do grupo e que cada um desses cosets representam um elemento do grupo fator gerado pelo subgrupo de translação, como se viu na definição 3.9.

A existência do grupo fator para os grupos espaciais pode não parecer muito importante à primeira vista, mas ela é crucial no estudo desse tipos de grupos de simetria. De fato, nota-se que os grupos espaciais são, na verdade, grupos infinitos, devido à existência de infinitas translações puras, o que dificulta bastante, a priori, a sua análise em termos do que foi visto até aqui. Sabe-se, no entanto, que, descobrindo-se as representações irredutíveis para o subgrupo de translação, que serão encontradas por meio do teorema de Bloch na seção 3.6.2, e encontrando-se as representações irredutíveis do grupo fator correspondente ao grupo espacial, pode-se mostrar que as possíveis representações irredutíveis do grupo espacial podem ser determinadas, que são, exatamente, os resultados que se deseja encontrar.

Outro grupo importante para o estudo dos grupos espaciais é o *grupo de ponto*, denotado por \mathbb{P} , que é o conjunto das operações pontuais que aparecem no grupo espacial, independente de ela ser ou não uma operação de simetria do sistema, ou seja, é o conjunto de todos os operadores da forma $\{R_\alpha|0\}$ para todos os R_α que aparecem no grupo. Esse grupo, portanto, não é, em geral, um subgrupo do grupo espacial, devido à presença das rototranslações e das reflexões com deslizamento, mas, como se verá na seção 3.6.5, ele será muito útil para a teoria de bandas. Além disso, é importante notar que \mathbb{P} é isomórfico ao grupo fator correspondente ao grupo espacial, o que significa que a tabela de caracteres de \mathbb{P} é idêntica a desse grupo fator.

Quando todos os elementos de um grupo espacial podem ser obtidos através do produto entre os elementos de seu grupo de ponto e os do seu subgrupo de translação, ou seja, quando o grupo é o produto direto de seu grupo de ponto com o seu subgrupo de translação, esse grupo é denominado de simórfico. Já quando isso não ocorre, ou seja, quando o grupo possui, pelo menos, um elemento $\{R_\alpha|\mathbf{t}\}$ tal que $\{R_\alpha|0\}$ e $\{E|\mathbf{t}\}$ não pertençam a ele, esse grupo é conhecido como não-simórfico ou assimórfico^[14]. Existem, basicamente, dois tipos principais de operações de simetria que possuem essa característica: as Rototranslações ou Rotações em Parafuso e as Reflexões com Deslizamento.

A rotação parafuso consiste em uma rotação de $\frac{2\pi}{n}$, em que n é um número inteiro positivo, em torno de algum eixo, seguida por uma translação v_s paralela a esse eixo, como mostra a figura 3.6. Considerando-se que P e P' são pontos do sistema em análise e que P' não o é, percebe-se que, separadamente, nem essa rotação, nem essa translação são operações de simetria do grupo, enquanto que a combinação delas é. O eixo da rotação parafuso é chamado de Eixo de Parafuso. A reflexão com deslizamento consiste em uma reflexão em um plano σ_g seguida por uma translação v_g paralela a esse plano, como mostrado na figura 3.6. Analoga-

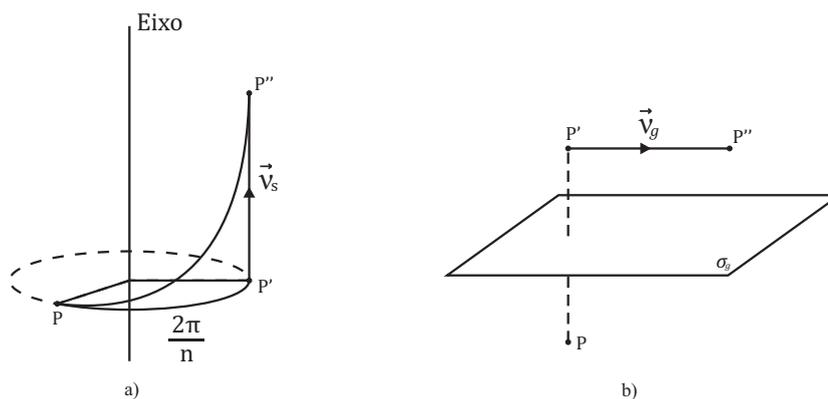


Figura 3.6: a) Ilustração de uma Rototranslação b) Ilustração de uma Reflexão com Deslizamento

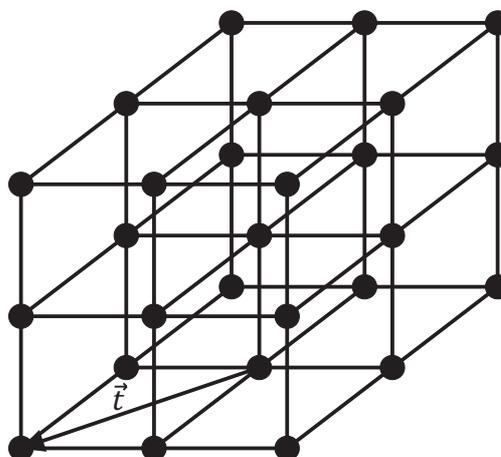


Figura 3.7: Sistema Periódico Tridimensional

mente às rotações parafuso, nota-se que, separadas, essas operações não pertencem ao grupo, mas, combinadas, elas pertencem. O plano σ_g é denominado de plano de deslizamento.

3.6.2 Teorema de Bloch

Considere, agora, um sistema periódico tridimensional como o mostrado na figura 3.7. Nota-se que, como tal sistema é considerado como infinito, ele possui várias operações de simetria de translação pura e, conseqüentemente, sua hamiltoniana H é invariante sob cada uma delas. Logo, utilizando-se o que foi visto na seção 3.3.1 e denotando-se $\{E|\mathbf{t}\} = \mathbf{t}$ por questão de simplificação de cálculo, tem-se que:

$$O_{\mathbf{t}}\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} - \mathbf{t}) \quad (3.31)$$

$$O_{\mathbf{t}}H = HO_{\mathbf{t}}, \quad (3.32)$$

para qualquer \mathbf{t} que seja um vetor de translação pura do sistema.

Além disso, sabe-se que as operações de translação pura têm a seguinte propriedade:

$$O_{\mathbf{t}'}O_{\mathbf{t}}\psi(\mathbf{r}) = O_{\mathbf{t}}O_{\mathbf{t}'}\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} - \mathbf{t} - \mathbf{t}') = \psi(\mathbf{r} - (\mathbf{t} + \mathbf{t}')) = O_{\mathbf{t}+\mathbf{t}'}\psi(\mathbf{r}),$$

para quaisquer vetores de translação pura \mathbf{t} e \mathbf{t}' e qualquer autofunção $\psi(\mathbf{r})$ da hamiltoniana H , ou seja,

$$O_{\mathbf{t}'}O_{\mathbf{t}} = O_{\mathbf{t}}O_{\mathbf{t}'} = O_{\mathbf{t}+\mathbf{t}'}. \quad (3.33)$$

Como H e todos os $O_{\mathbf{t}}$ são operadores lineares que atuam no espaço de Hilbert e como todos eles comutam entre si, sabe-se, então, que as autofunções de H podem ser escolhidas de modo que sejam também autofunções dos operadores $O_{\mathbf{t}}$. Assim, nota-se que:

$$\begin{cases} H\psi = E\psi \\ O_{\mathbf{t}}\psi = \lambda(\mathbf{t})\psi \end{cases} \quad (3.34)$$

Pela equação 3.33, encontra-se, então, que:

$$\begin{aligned} O_{\mathbf{t}'}O_{\mathbf{t}}\psi &= O_{\mathbf{t}'}\lambda(\mathbf{t})\psi = \lambda(\mathbf{t}')\lambda(\mathbf{t})\psi = O_{\mathbf{t}+\mathbf{t}'}\psi \\ \lambda(\mathbf{t}')\lambda(\mathbf{t})\psi &= \lambda(\mathbf{t}+\mathbf{t}')\psi \\ \lambda(\mathbf{t}')\lambda(\mathbf{t}) &= \lambda(\mathbf{t}+\mathbf{t}'), \end{aligned} \quad (3.35)$$

já que isso é válido para todas as autofunções ψ ^[16].

Considere, agora, o conjunto de vetores linearmente independentes $\{\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3\}$ tal que qualquer vetor de translação pura \mathbf{t} do sistema que se está analisando possa ser dado por

$$\mathbf{t} = \sum_{j=1}^3 c_j \mathbf{a}_j, \quad (3.36)$$

com $c_j \in \mathbb{Z}$. Esses vetores são conhecidos como vetores primitivos de translação da rede real do sistema ^[14]. Supondo, então, que $\lambda(\mathbf{a}_j)$ tem a seguinte forma:

$$\lambda(\mathbf{a}_j) = e^{2\pi i x_j}, \quad (3.37)$$

sem perda de generalidade, já que $e^{2\pi i x_j}$ pode assumir qualquer valor real ou complexo desde que x_j possa assumir qualquer valor complexo, encontra-se, pela equação 3.35 que:

$$\begin{aligned}
\lambda(\mathbf{t}) &= \lambda(c_1\mathbf{a}_1 + c_2\mathbf{a}_2 + c_3\mathbf{a}_3) = \lambda(c_1\mathbf{a}_1) + \lambda(c_2\mathbf{a}_2) + \lambda(c_3\mathbf{a}_3) \\
&= (\lambda(\mathbf{a}_1))^{c_1} + (\lambda(\mathbf{a}_2))^{c_2} + (\lambda(\mathbf{a}_3))^{c_3} \\
&= e^{2\pi i(x_1c_1 + x_2c_2 + x_3c_3)} \\
\lambda(\mathbf{t}) &= e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{t}},
\end{aligned} \tag{3.38}$$

em que

$$\mathbf{k} \equiv x_1\mathbf{b}_1 + x_2\mathbf{b}_2 + x_3\mathbf{b}_3 \tag{3.39}$$

é, normalmente, denominado de *vetor de onda* e o conjunto de vetores $\{\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3\}$ é definido, em relação aos vetores $\{\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3\}$, pela seguinte equação:

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij} \tag{3.40}$$

Portanto, pela equação 3.31, encontra-se que:

$$O_{\mathbf{t}}\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} - \mathbf{t}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{t}}\psi(\mathbf{r}) \tag{3.41}$$

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{t}) = e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{t}}\psi(\mathbf{r})$$

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{t}) = e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{t}}\psi(\mathbf{r}), \tag{3.42}$$

em que $\mathbf{k}' = -\mathbf{k}$. Ambas as equações 3.41 e 3.42 representam a mesma propriedade para as autofunções de H e essa propriedade recebe o nome de *Teorema de Bloch* ^[16].

Para se mostrar que os vetores \mathbf{k} são reais, é necessário que se introduza o conceito de condição de contorno cíclica. De fato, como nenhum sistema é infinito, não faz sentido, a priori, considerar que ele possua uma simetria de translação, já que, ao deslocá-lo em uma dada direção, sua aparência sempre se altera. No entanto, como no caso dos cristais, se estuda sistemas muito grandes, em comparação com as dimensões quânticas, os efeitos que as bordas exercem naquilo que está no interior desses sistemas é irrelevante e isso nos dá a liberdade de escolher uma condição de contorno que nos permita considerar tais sistemas como simétricos em relação às translações. Essa condição de contorno, então, é chamada de condição de Born-von Karman, que considera o todo o espaço está preenchido com réplicas justapostas do sistema em estudo. Isso significa dizer que a seguinte condição tem que ser válida:

$$\psi(\mathbf{r} + N_1\mathbf{a}_1) = \psi(\mathbf{r} + N_2\mathbf{a}_2) = \psi(\mathbf{r} + N_3\mathbf{a}_3) = \psi(\mathbf{r}), \tag{3.43}$$

em que N_1, N_2 e N_3 são inteiros positivos da ordem de $N^{1/3}$ e $N \equiv N_1 N_2 N_3$ é o número de células primitivas do cristal.^[5, 16] Como será visto mais à frente, o sistema cristalino original pode ser retomado simplesmente fazendo-se os $N_j \rightarrow \infty$.

Com essa condição, portanto, tem-se, pelo teorema de Bloch, que:

$$\psi(\mathbf{r} + N_j \mathbf{a}_j) = e^{iN_j \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_j} \psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r}),$$

em que $j = 1, 2, 3$ e a notação de soma não está utilizada. Como a equação acima vale para qualquer ψ , tem-se que

$$e^{iN_j \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_j} = 1.$$

Pelas equações 3.39 e 3.40, percebe-se, então, que:

$$\begin{aligned} e^{iN_j(\sum_l x_l \mathbf{b}_l) \cdot \mathbf{a}_j} &= e^{2\pi i N_j (\sum_l x_l \delta_{lj})} = 1 \\ e^{2\pi i N_j x_j} &= 1 \\ 2\pi N_j x_j &= 2\pi m_j \\ x_j &= \frac{m_j}{N_j}, \end{aligned}$$

em que $j = 1, 2, 3$ e $m_j \in \mathbb{Z}$. Portanto, a forma geral do vetor \mathbf{k} é

$$\mathbf{k} = \sum_{j=1}^3 \frac{m_j}{N_j} \mathbf{b}_j, \quad (3.44)$$

em que $m_j \in \mathbb{Z}$ e $N_j \in \mathbb{N}$.

Pela equação 3.44, nota-se que, retornando-se ao sistema cristalino infinito, ou seja, fazendo-se $N_j \rightarrow \infty$, o espaçamento entre dois vetores \mathbf{k} consecutivos tende à zero, o que significa que o conjunto de vetores \mathbf{k} tendem a formar um espaço contínuo.

Pelo teorema de Bloch, nota-se que cada valor de \mathbf{k} está associado a uma função $\psi(\mathbf{r})$ distinta. De fato, pode-se rotular $\psi(\mathbf{r})$ através do seu \mathbf{k} , denotando-a, assim, por $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$. Além disso, para satisfazer tal teorema, as funções $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ têm que ter a seguinte forma:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (3.45)$$

tal que $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{t}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, ou seja, $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ é uma função que possui a mesma simetria de translação pura do sistema^[4].

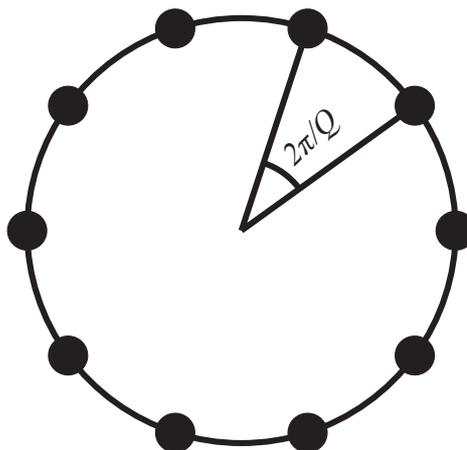


Figura 3.8: Sistema com Simetria de Rotação Pura

Sistemas com Simetria de Rotação Própria

Além de tratar sistemas com simetria de translação pura, o teorema de Bloch pode ser estendido para sistemas que, como o da figura 3.8, possuem simetria de rotação própria ao longo de um dado eixo. Logo, seguindo o mesmo raciocínio dos casos anteriores, tem-se, considerando-se uma autofunção $\Phi(\theta)$ de um hamiltoniano H que possui tal simetria, que

$$O_{C_Q} \Phi(\theta) = \Phi\left(\theta - \frac{2\pi}{Q}\right) \quad (3.46)$$

$$O_{C_Q} H = H O_{C_Q}, \quad (3.47)$$

em que $Q \in \mathbb{R}$

Além disso, da mesma forma que, para translações puras, vale a equação 3.33, a seguinte equação é válida para as operações de rotação própria em torno de um mesmo eixo:

$$O_{C_{Q_1}} O_{C_{Q_2}} = O_{C_{Q_2}} O_{C_{Q_1}} = O_{C_{Q'}}, \quad (3.48)$$

tal que $\frac{2\pi}{Q'} = \frac{2\pi}{Q_1} + \frac{2\pi}{Q_2}$.

Portanto, de maneira totalmente análoga à situação de simetria translacional pura, tem-se, nesse caso, que:

$$O_{C_Q} \Phi(\theta) = e^{i\kappa 2\pi/Q} \Phi(\theta) \quad (3.49)$$

$$\Phi\left(\theta + \frac{2\pi}{Q}\right) = e^{i\kappa' 2\pi/Q} \Phi(\theta), \quad (3.50)$$

em que $\kappa' = -\kappa$

Nesse caso, contudo, é preciso atentar-se para o fato de que, para essa simetria ser de rotação pura, ela tem que, necessariamente, se tornar a identidade após a sua aplicação um dado número N de vezes. Isso significa que Q tem que ter a seguinte forma:

$$Q = \frac{N}{p}$$

em que $N \in \mathbb{N}$, $p \in \mathbb{Z}$ e $p < N$. Além disso, esse fato impõe uma condição para os possíveis valores de κ e κ' , que é derivada a seguir:

$$\begin{aligned} \Phi\left(\theta + N\frac{2\pi}{Q}\right) &= \Phi(\theta + 2p\pi) = e^{i\kappa'2p\pi}\Phi(\theta) = \Phi(\theta) \\ e^{i\kappa'2p\pi} &= 1 \\ \kappa'2p\pi &= 2l\pi \\ \kappa' &= \frac{l}{p} \end{aligned} \tag{3.51}$$

em que $l \in \mathbb{Z}$

Portanto, as equações 3.49 e 3.50 ficam da seguinte forma:

$$O_{C_{N/p}}\Phi(\theta) = e^{i2l\pi/N}\Phi(\theta) \tag{3.52}$$

$$\Phi\left(\theta + \frac{2p\pi}{N}\right) = e^{i2l\pi/N}\Phi(\theta), \tag{3.53}$$

Do mesmo modo que foi feito para o casos anterior, pode-se, então, rotular $\Phi(\theta)$ de acordo com qual valor de l ela está associada, ou seja, pode-se fazer $\Phi(\theta) = \Phi_l(\theta)$.

3.6.3 Espaço Recíproco e Rede Recíproca

Como observou-se na seção 3.6.2, as funções de onda possíveis para sistemas periódicos tridimensionais devem obedecer ao teorema de Bloch, ou seja,

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{t}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{t}}\psi(\mathbf{r})$$

ou

$$O_{\mathbf{t}}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{t}}\psi(\mathbf{r})$$

Viu-se também que, devido às condições de Born-Von Karman e ao fato de o sistema ser infinito, \mathbf{k} é um vetor real constante qualquer que identifica as diferentes funções do sistema. Assim, pode-se definir um novo espaço vetorial tridimensional tal que, cada um de seus vetores, seja um desses vetores \mathbf{k} . Esse espaço é chamado de *Espaço Recíproco* e tem a característica trivial de que cada um de seus pontos está associado a uma função de onda do sistema. Vale ressaltar, no entanto, que \mathbf{k} não determina unicamente a função $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, ou seja, para cada \mathbf{k} , pode existir, a priori, uma infinidade de funções de onda que satisfaçam a condição do teorema de Bloch. Portanto, seria interessante, à primeira vista, se incluir, a partir daqui, mais um índice de forma a eliminar tal ambiguidade. No entanto, esse índice permanecerá implícito para evitar confusões de notação. Assim, as autofunções do sistema continuarão a ser rotuladas apenas pelo vetor \mathbf{k} , deixando-se a cargo do leitor ficar atento para esse detalhe.

Além disso, como se verá a seguir, as funções de onda que correspondem a pontos distintos do espaço recíproco podem não ser distintas entre si. Para se verificar essa afirmação, considere o conjunto de vetores $\{\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3\}$, que já foi definido anteriormente na seção 3.6.2 através da equação 3.40. Pela equação 3.39, nota-se que tal conjunto forma uma base para o espaço recíproco. Contudo esses vetores possuem uma propriedade adicional. Eles geram aquilo que se conhece como *Rede Recíproca*, que é o conjunto de todos os pontos do espaço recíproco que podem ser levados um ao outro por meio de vetores que são combinações lineares inteiras de \mathbf{b}_1 , \mathbf{b}_2 e \mathbf{b}_3 . De maneira mais simples, a rede recíproca é determinada pelo conjunto de vetores do espaço recíproco que têm a seguinte forma:

$$\mathbf{K} = \sum_{j=1}^3 c'_j \mathbf{b}_j, \quad (3.54)$$

em que $c'_j \in \mathbb{Z}$. Dessa forma, percebe-se, pela equação 3.36, que:

$$\begin{aligned} \mathbf{K} \cdot \mathbf{t} &= \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 c_i c'_j (\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j) \\ &= 2\pi \sum_{i,j} c_i c'_j \delta_{ij} \\ &= 2\pi \sum_i c_i c'_i \\ \mathbf{K} \cdot \mathbf{t} &= 2m\pi, \end{aligned} \quad (3.55)$$

em que $m \in \mathbb{Z}$, ou seja, o produto escalar entre um vetor qualquer da rede real e um vetor qualquer da rede recíproca do sistema dá sempre um múltiplo de 2π . Portanto, tomando-se $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{K}$, percebe-se que

$$e^{\mathbf{k}' \cdot \mathbf{t}} = e^{\mathbf{k} \cdot \mathbf{t}}$$

e, conseqüentemente, se $\psi(\mathbf{r} + \mathbf{t}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{t}} \psi(\mathbf{r})$, vale também que $\psi(\mathbf{r} + \mathbf{t}) = e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{t}} \psi(\mathbf{r})$, ou seja, os vetores \mathbf{k} e \mathbf{k}' especificam as mesmas funções de onda $\psi(\mathbf{r})$. Portanto, nota-se que $\psi(\mathbf{r})$ pode ser rotulada tanto como $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ quanto como $\psi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r})$ sem nenhum problema, ou seja, pode-se definir que:

$$\psi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) = \psi_{\mathbf{k} + \mathbf{K}}(\mathbf{r}) = \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (3.56)$$

Vale lembrar que, como o sistema possui essas simetrias de translação, sua hamiltoniana precisa comutar com os operadores de translação associados a essas simetrias. Portanto, considera-se que todas as autofunções dessa hamiltoniana obedecem ao Teorema de Bloch. Além disso, pela equação 3.56, nota-se que as autofunções da hamiltoniana são funções periódicas em relação aos vetores da rede recíproca. Portanto as diferentes autofunções e suas autoenergias podem ser analisadas somente dentro de uma pequena porção do espaço recíproco, que é aquela cujos pontos não possam ser levados um ao outro por uma translação da rede recíproca. Essa porção é conhecida como *Primeira Zona de Brillouin*.

3.6.4 Representações dos Grupos Espaciais

Até esse ponto, analisou-se somente os efeitos das simetrias de translação pura do sistema. Contudo, sabe-se que eles podem possuir outras simetrias, como rotações e reflexões, e, conseqüentemente, essas simetrias fornecem mais informações sobre os níveis de energia do sistema. A seguir, então, analisar-se-á os efeitos de uma operação de simetria qualquer do grupo espacial do sistema em uma de suas autofunção $\psi_{n\mathbf{k}}$ e, para isso, é necessário a utilização da seguinte relação:

$$\{E|\mathbf{t}\}\{R_{\alpha}|\mathbf{w}\} = \{R_{\alpha}|\mathbf{w}\}\{E|R_{\alpha}^{-1}\mathbf{t}\}. \quad (3.57)$$

Portanto, nota-se que:

$$\begin{aligned} O_{\{E|\mathbf{t}\}} [O_{\{R_{\alpha}|\mathbf{w}\}} \psi_{\mathbf{k}}] &= O_{\{R_{\alpha}|\mathbf{w}\}} O_{\{E|R_{\alpha}^{-1}\mathbf{t}\}} \psi_{\mathbf{k}}, \\ &= O_{\{R_{\alpha}|\mathbf{w}\}} e^{-i\mathbf{k} \cdot (R_{\alpha}^{-1}\mathbf{t})} \psi_{\mathbf{k}}, \end{aligned}$$

já que $\psi_{\mathbf{k}}$ satisfaz o teorema de Bloch. Como se sabe que o produto escalar é invariante sob a aplicação de uma operação de simetria pontual, tem-se que

$$\begin{aligned} \mathbf{k} \cdot (R_\alpha^{-1} \mathbf{t}) &= R_\alpha (\mathbf{k} \cdot (R_\alpha^{-1} \mathbf{t})) \\ &= (R_\alpha \mathbf{k}) \cdot (R_\alpha R_\alpha^{-1} \mathbf{t}) \\ &= (R_\alpha \mathbf{k}) \cdot \mathbf{t}. \end{aligned}$$

Portanto, percebe-se que

$$\begin{aligned} O_{\{E|\mathbf{t}\}} [O_{\{R_\alpha|\mathbf{w}\}} \psi_{\mathbf{k}}] &= O_{\{R_\alpha|\mathbf{w}\}} e^{-i(R_\alpha \mathbf{k}) \cdot \mathbf{t}} \psi_{\mathbf{k}}, \\ O_{\{E|\mathbf{t}\}} [O_{\{R_\alpha|\mathbf{w}\}} \psi_{\mathbf{k}}] &= e^{-i(R_\alpha \mathbf{k}) \cdot \mathbf{t}} [O_{\{R_\alpha|\mathbf{w}\}} \psi_{\mathbf{k}}], \end{aligned} \quad (3.58)$$

ou seja, a função $O_{\{R_\alpha|\mathbf{w}\}} \psi_{\mathbf{k}}$, que é também autofunção de H pelo fato de que $O_{\{R_\alpha|\mathbf{w}\}}$ e H comutam, é uma autofunção que está associada ao vetor $R_\alpha \mathbf{k}$ do espaço recíproco, sendo assim possível se definir que

$$O_{\{R_\alpha|\mathbf{w}\}} \psi_{\mathbf{k}} = \Psi_{(R_\alpha \mathbf{k})} \quad (3.59)$$

A equação 3.59 é um resultado essencial, pois, pela definição de funções de base dada pela equação 3.7, verifica-se que o conjunto de autofunções dado por

$$\{ \Psi_{(R_\alpha \mathbf{k})} \}, \quad (3.60)$$

em que R_α varre todos os elementos do grupo de ponto, forma um conjunto de funções de base para uma dada representação do grupo espacial \mathbb{G} do sistema. Partindo disso, é importante, agora, atentar-se para as seguintes definições:

Definição 3.19 (Estrela de \mathbf{k}). É o conjunto de todos os vetores não-equivalentes da zona de Brillouin que têm a forma $R_\alpha \mathbf{k}$, com R_α varrendo todos as operações do grupo de ponto ^[5].

Para ilustrar esse conceito, considere a rede quadrada mostrada na figura 3.9(a). Como se observa, essa rede possui um grupo de ponto $\mathbb{P} = \{ E, C_4, C_2, C_4^3, \sigma_{v1}, \sigma_{v2}, \sigma_{d1}, \sigma_{d2} \}$, que, pela notação de Schoenflies, é conhecido como C_{4v} . Tomando-se, então, sua rede recíproca dada na figura 3.9(b) e um ponto genérico G_1 do interior de sua zona de Brillouin, a estrela de \mathbf{k} para esse ponto é, então, o seguinte conjunto de pontos

$$\{ G_1, G_2, G_3, G_4, G_5, G_6, G_7, G_8 \},$$

já que todos esses pontos são não-equivalentes. Para o caso do ponto Z_1 mostrado na figura 3.9(c), percebe-se que alguns dos pontos gerados pela aplicação das operações do grupo de

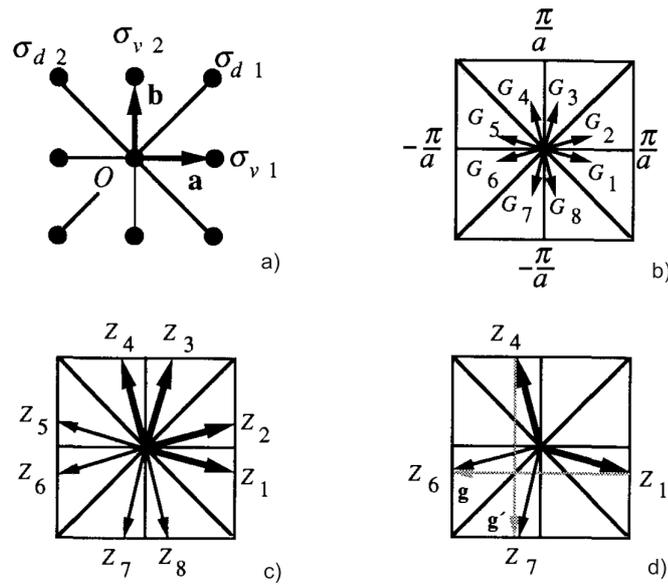


Figura 3.9: a) Rede real quadrada simples. b) Sua rede recíproca e a estrela de \mathbf{k} para um ponto arbitrário G_1 no interior da zona de Brillouin. c) Estrela de \mathbf{k} para o ponto Z_1 na extremidade da zona de Brillouin. Nota-se que a estrela, na verdade, é dada somente pelos vetores mostrados, na figura, em linhas mais espessas. d) Ilustração mostrando que, de fato, ao se aplicar as operações do grupo de ponto, alguns dos vetores \mathbf{k} gerados são equivalentes entre si ^[5].

ponto são, agora, equivalentes entre si, o que significa que nem todos eles pertencem a estrela de \mathbf{k} para Z_1 . De fato, a estrela de \mathbf{k} para esse ponto será o conjunto de pontos

$$\{ Z_1, Z_2, Z_3, Z_4 \},$$

que estão representados na figura 3.9(c) por linhas mais espessas ^[5].

Como foi dito anteriormente o conjunto de funções Bloch correspondente a vetores \mathbf{k} da mesma estrela é, na realidade, um conjunto de funções de base para uma representação do grupo espacial \mathbb{G} . Assim, para o caso da estrela de \mathbf{k} para o ponto G_1 , verifica-se que, como nenhum desses vetores de onda \mathbf{k} são idênticos ou equivalentes, as funções de Bloch correspondentes a eles são linearmente independentes e, conseqüentemente, a representação gerada por esse conjunto de funções será uma representação irredutível do grupo espacial. Já o ponto Z_1 , há uma importante consideração a ser feita a cerca de que a aplicação de algumas operações do grupo de ponto em Z_1 geram pontos equivalentes entre si. Na realidade, devido a isso, tem-se a definição de *grupo do vetor de onda*, que é dada a seguir.

Definição 3.20 (Grupo do Vetor de Onda). Para um dado vetor de onda \mathbf{k} , chama-se de *grupo do vetor de onda* o conjunto de operações de simetria do grupo de ponto que mantêm \mathbf{k} invariante ou levam-no a vetores de onda equivalentes a ele. Esse conjunto é, normalmente, denotado por $\mathbb{G}_{\mathbf{k}}$ e, como qualquer grupo de simetria, verifica-se, sem maiores dificuldades, que esse conjunto

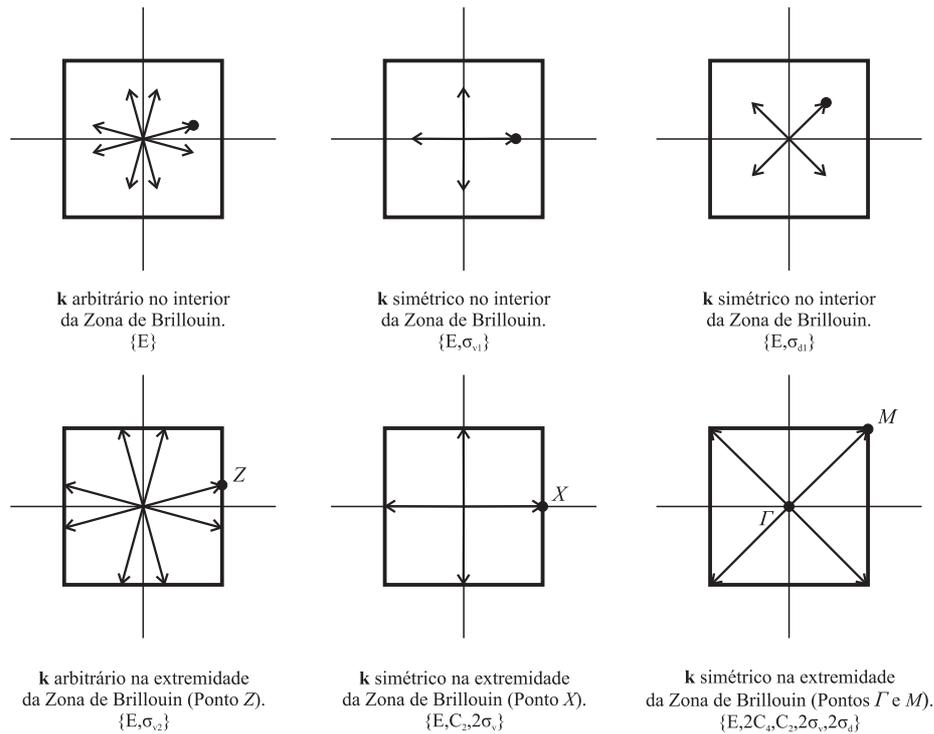


Figura 3.10: Ilustração dos diferentes tipos de ponto da zona de Brillouin de uma Rede Quadrada e seus respectivos Grupos do Vetor de Onda.

forma, de fato, um grupo.

Assim, para o ponto Z_1 , observa-se que seu grupo do vetor de onda é dado por $\{E, \sigma_{v2}\}$. Vale ressaltar que existem vários outros pontos simétricos na zona de Brillouin dessa rede quadrada, como se vê na figura 3.10, mas se focará aqui, basicamente, na compreensão do que ocorre no ponto Z_1 , generalizando-se os resultados para esses outros pontos.

Assim, voltando-se ao ponto Z_1 , para se descobrir as funções de base para representações irreduzíveis de \mathbb{G} através do conjunto dado pela equação 3.60 para esse ponto, considere que tal conjunto é dado por:

$$\{\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4, \psi_5, \psi_6, \psi_7, \psi_8\}, \quad (3.61)$$

em que as ψ_i correspondem a cada um dos pontos Z_i obtidos pelas operações do grupo de ponto. Dividindo-se essas funções nos pares $\{\psi_1, \psi_6\}$, $\{\psi_2, \psi_5\}$, $\{\psi_3, \psi_8\}$ e $\{\psi_4, \psi_7\}$, sabe-se que as funções dentro de cada par correspondem a vetores \mathbf{k} equivalentes, podendo ser rotuladas, então, pelo mesmo vetor \mathbf{k} . Suponha, assim, que essas funções dentro dos pares são funções linearmente independentes entre si. Como todas as funções ψ_i estão relacionadas entre si por uma operação de simetria do sistema, observa-se que elas são autofunções com a mesma au-

toenergia. No entanto, tomando-se o seguinte conjunto

$$\{ \psi_1 + \psi_6, \psi_2 + \psi_5, \psi_3 + \psi_8, \psi_4 + \psi_7, \psi_1 - \psi_6, \psi_2 - \psi_5, \psi_3 - \psi_8, \psi_4 - \psi_7 \},$$

nota-se que, agora, as operações de simetria do grupo espacial não misturam mais todas as funções entre si. De fato, dividindo-se o conjunto acima em dois novos conjunto dados por

$$\{ \psi_1 + \psi_6, \psi_2 + \psi_5, \psi_3 + \psi_8, \psi_4 + \psi_7 \} \quad \text{e} \quad \{ \psi_1 - \psi_6, \psi_2 - \psi_5, \psi_3 - \psi_8, \psi_4 - \psi_7 \}. \quad (3.62)$$

verifica-se que não há nenhuma operação de simetria de \mathbb{G} que leve uma função de um conjunto no outro. Em outras palavras, isso quer dizer que o conjunto da equação 3.61 é um conjunto de funções de base de uma representação redutível de \mathbb{G} e que os dois novos conjuntos da equação 3.62 é que são conjuntos de funções de base para representações irredutíveis. Portanto, pelo que se viu na seção 3.4, esses dois conjuntos não podem corresponder a mesma autoenergia, o que nos leva a um absurdo, já que qualquer combinação linear de duas autofunções com a mesma autoenergia leva a uma nova autofunção também com a mesma autoenergia. Consequentemente, isso significa que as funções dentro de cada par $\{ \psi_1, \psi_6 \}$, $\{ \psi_2, \psi_5 \}$, $\{ \psi_3, \psi_8 \}$ e $\{ \psi_4, \psi_7 \}$ não podem ser linearmente independentes, sendo, assim, múltiplas entre si, ou seja,

$$\begin{aligned} \psi_6 &= c_1 \psi_1, \\ \psi_5 &= c_2 \psi_2, \\ \psi_8 &= c_3 \psi_3, \\ \psi_7 &= c_4 \psi_4. \end{aligned} \quad (3.63)$$

Utilizando-se, então, o fato de que

$$\begin{aligned} \psi_6 &= O_{\sigma_{v2}} \psi_1, \\ \psi_5 &= O_{\sigma_{v2}} \psi_2, \\ \psi_8 &= O_{\sigma_{v1}} \psi_3, \\ \psi_7 &= O_{\sigma_{v1}} \psi_4, \end{aligned} \quad (3.64)$$

e sabendo-se que σ_{v1} e σ_{v2} são operações de simetria de ordem 2, tem-se que as únicas soluções possíveis para o sistema de equações 3.63 são

$$c_1 = c_2 = c_3 = c_4 = 1$$

ou

$$c_1 = c_2 = c_3 = c_4 = -1,$$

o que indica, então, que as funções de base para representações irredutíveis de \mathbb{G} correspondentes ao ponto Z_1 são aquelas associadas aos vetores de onda pertencentes a estrela de \mathbf{k} para

Z_1 e que são simétricas ou antisimétricas em relação a σ_{v1} e σ_{v2} , ou seja, essas funções têm que ser também funções de base para as representações irredutíveis do grupo do vetor de onda do ponto \mathbf{k} que ela corresponde. Esse resultado é geral para qualquer ponto \mathbf{k} e pode ser, então, enunciado por meio do seguinte teorema.

Teorema 3.24. *A determinação das funções de base de uma representação irredutível de um grupo espacial e associadas a um dado vetor de onda é feita tomando conjuntos de funções tal que:*

- *Elas correspondam a \mathbf{k} 's da estrela de \mathbf{k} para esse vetor de onda,*
- *Sejam funções que se transformam de acordo com alguma das representações irredutíveis do grupo do vetor de onda a qual elas correspondam.*

Como se observará na seção 3.6.5, esse teorema será muito útil na determinação de características importantes a respeito da estrutura de bandas desses materiais, principalmente na análise de vetores de onda cujo grupo possui representações irredutíveis de dimensões maiores que um, como é o caso do ponto M da zona de Brillouin mostrado na figura 3.10.

3.6.5 Estrutura de Bandas

Como já foi dito, os vetores de onda, \mathbf{k} , não determinam unicamente as autofunções $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, o que leva à necessidade de se introduzir mais índices para identificar essas funções. Assim, em física do estado sólido, é comum se fazer a associação de um para um entre as autofunções do sistema e suas autoenergias, introduzindo-se um índice n tal que:

$$H\psi_{n\mathbf{k}} = E_{n\mathbf{k}}\psi_{n\mathbf{k}}. \quad (3.65)$$

Por essa nova notação, verifica-se que, mesmo as degenerescências não ficando explícitas na equação, ela facilita a visualização gráfica do espectro de energia da estrutura, já que, plotando-se o valor de energia de cada uma das autofunções de H em função dos vetores de onda, encontra-se um padrão gráfico muito conhecido, que é a chamada *Estrutura de Bandas* do material. Realmente, como \mathbf{k} pode ser qualquer vetor real, $E = E_{n\mathbf{k}}$ é, basicamente, uma função de \mathbf{k} , podendo ser escrita como $E = E_n(\mathbf{k})$. Assim, todos os valores de energia para um dado n formam uma *banda de energia* e as diferentes bandas são rotuladas pelos diferentes valores de n , como se observa na figura 3.11.

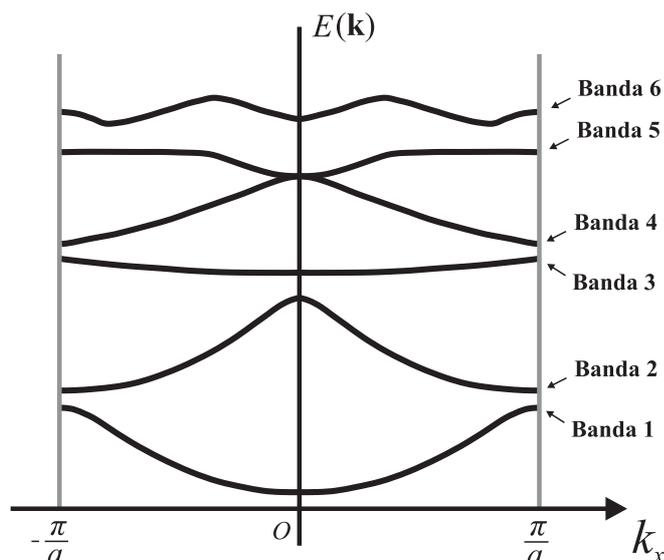


Figura 3.11: Exemplo da Estrutura de Bandas de um dado Cristal em Função da Componente x do Vetor de Onda

Por tudo que foi discutido nas seções 3.6.2, 3.6.3 e 3.6.4, percebe-se que a estrutura de bandas de um material é muito influenciada pelas possíveis simetrias da estrutura. De fato, pela equação 3.56, tem-se que

$$\Psi_n(\mathbf{k} + \mathbf{K}) = \Psi_n \mathbf{k}, \quad (3.66)$$

em que \mathbf{K} representa qualquer vetor da rede recíproca do sistema, e, como essas funções são autofunções de H , suas autoenergias têm que ser também funções periódicas no espaço recíproco, ou seja,

$$E_n(\mathbf{k} + \mathbf{K}) = E_n(\mathbf{k}), \quad (3.67)$$

o que significa que toda a informação sobre as energias do sistema está contida na primeira zona de Brillouin.

Além disso, pela equação 3.59, nota-se que, como $\{R_\alpha | \mathbf{w}\}$ é uma operação de simetria do sistema, $\Psi_{\mathbf{k}}$ e $\Psi_{(R_\alpha \mathbf{k})}$ têm que ter a mesma energia de acordo com a seção 3.4, o que significa que

$$E_n(R_\alpha \mathbf{k}) = E_n(\mathbf{k}). \quad (3.68)$$

Assim, não é necessário se preocupar nem com todos os pontos da zona de Brillouin, já que toda a informação sobre as energias está dentro de uma região ainda menor, como se vê na região hachurada da figura 3.12, que mostra a zona de Brillouin do exemplo da rede quadrada visto na seção 3.6.4. A partir dessa equação 3.68, é possível mostrar também que os pontos simétricos da zona de Brillouin são pontos de máximo ou de mínimo ou de inflexão em relação à energia.^[17]

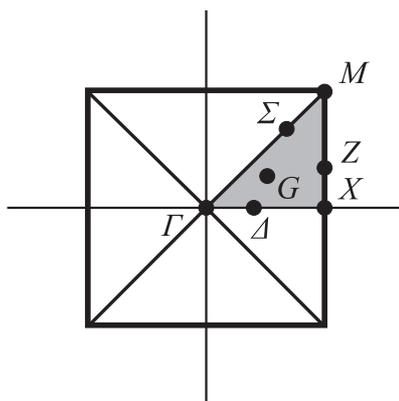


Figura 3.12: Ilustração da Zona de Brillouin da Rede Quadrada vista na seção 3.6.4. A região hachurada é aquela em que toda a informação sobre a energia do sistema está contida.

Continuando-se, então, essa análise dos efeitos da simetria sobre a estrutura de bandas, resta, agora, mostrar o que os grupos dos vetores de onda podem nos informar. Assim, nota-se, pelo que se viu nas seções 3.4 e 3.6.4, que, para pontos da zona de Brillouin cujo grupo possui apenas representações irredutíveis unidimensionais, como os pontos G e Z da rede quadrada, todas as autofunções correspondentes a esse mesmo \mathbf{k} possuem autoenergias distintas entre si. Já, para pontos como o ponto M , ou seja, que possuem grupos $\mathbb{G}_{\mathbf{k}}$ com, ao menos, uma representação irredutível de dimensão maior que um, observa-se, agora, a existência de autofunções correspondentes ao mesmo vetor de onda e com autoenergias iguais, indicando, assim, uma degenerescência. Essas propriedades, portanto, juntamente com o fato de que a energia nos pontos simétricos da zona de Brillouin alcançam valores de máximo ou de mínimo, levam a um importante resultado, que nos diz que tais pontos cujos grupos $\mathbb{G}_{\mathbf{k}}$ possuem representações irredutíveis de dimensões maiores são, exatamente, os pontos em que determinadas bandas de energia se tocam, podendo haver o encontro de duas ou mais bandas dependendo de qual sejam as dimensões exatas dessas representações.

Portanto, depois de todo esse estudo das simetrias de um sistema cristalino, verifica-se que muitas informações a respeito tanto das autofunções quanto da estrutura de bandas de um dado cristal podem ser encontradas somente pela análise de sua simetria, sem a necessidade de realização de nenhum cálculo mais pesado.

4 *Propriedades de Simetria dos Nanotubos de Carbono*

Depois de toda essa explanação a respeito da teoria de grupos, simetria e suas utilidades na física, vamos voltar, agora, para os sistemas que se estava estudando: os SWCN. Nesse capítulo, então, será feito um rápido desenvolvimento do que se viu anteriormente para o caso específico dessas estruturas, enunciando algumas de suas características que podem ser encontradas a partir desse estudo, sendo elas conhecidas como *Propriedades de Simetria*.

4.1 Rede Recíproca dos Nanotubos de Carbono

Como foi visto na seção 2.2, a rede real dos nanotubos pode ser vista como o enrolamento da rede real do grafeno. De fato, os nanotubos podem ser analisados como uma rede de grafeno tal que a seguinte condição seja válida:

$$x' \equiv x + C_h = x, \quad (4.1)$$

em que o sistema de coordenadas foi definido de modo que

$$\hat{\mathbf{x}} = \frac{\mathbf{C}_h}{C_h} \quad ; \quad \hat{\mathbf{y}} = \frac{\mathbf{T}}{T}, \quad (4.2)$$

como se vê na figura 4.1 para o caso do nanotubo (4,2). Essa equação 4.1 é, então, a condição que expressa que o sistema é, na verdade, um nanotubo e não o grafeno, lembrando-se que \mathbf{C}_h é o vetor quiral do nanotubo no plano do grafeno, como se viu na seção 2.2.2.

Para se determinar, então, a rede recíproca, é natural pensar nela a partir da rede recíproca do grafeno. Assim, falando-se um pouco sobre a rede recíproca de uma folha de grafeno, sabe-se, pelo foi visto na seção 3.6.3, que ela é determinada por dois vetores, \mathbf{b}_1 e \mathbf{b}_2 , que são definidos em relação aos vetores \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 de acordo com a equação 3.40, ou seja,

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij}.$$

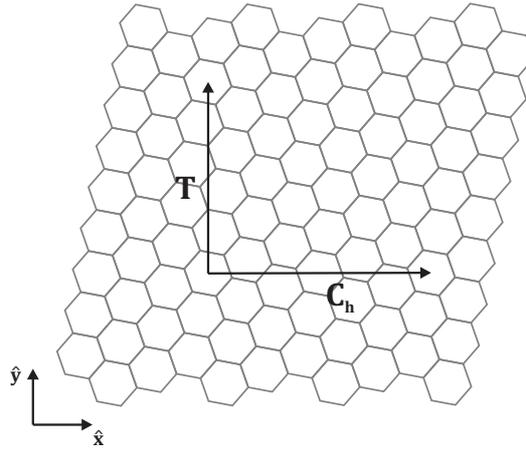


Figura 4.1: Ilustração, para o caso do SWCN (4,2), do novo sistema de coordenadas utilizado.

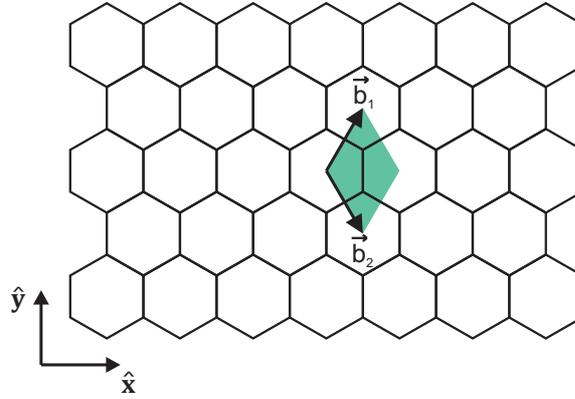


Figura 4.2: Rede Recíproca da Folha de Grafeno

Portanto, pelas equações 2.1 e 2.2 da seção 2.2.1, encontra-se que:

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{a\sqrt{3}}\hat{\mathbf{x}} + \frac{2\pi}{a}\hat{\mathbf{y}}, \quad (4.3)$$

$$\mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a\sqrt{3}}\hat{\mathbf{x}} - \frac{2\pi}{a}\hat{\mathbf{y}}, \quad (4.4)$$

e, conseqüentemente, a rede recíproca tem a forma mostrada na figura 4.2, em que a região esverdeada é a célula primitiva dessa rede, ou seja, a primeira zona de Brillouin da folha de grafeno.

Voltando-se, então, aos nanotubos, considere uma autofunção da hamiltoniana dessa estrutura tal que ela corresponda ao vetor de onda $\mathbf{k} = k_x\hat{\mathbf{x}} + k_y\hat{\mathbf{y}}$. Denotando-a por $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \psi_{\mathbf{k}}(x, y)$, tem-se, pelo teorema de Bloch, que:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{t}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{t}}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (4.5)$$

em que \mathbf{t} representa todas as operações de translação pura do grafeno. Utilizando-se, então, a

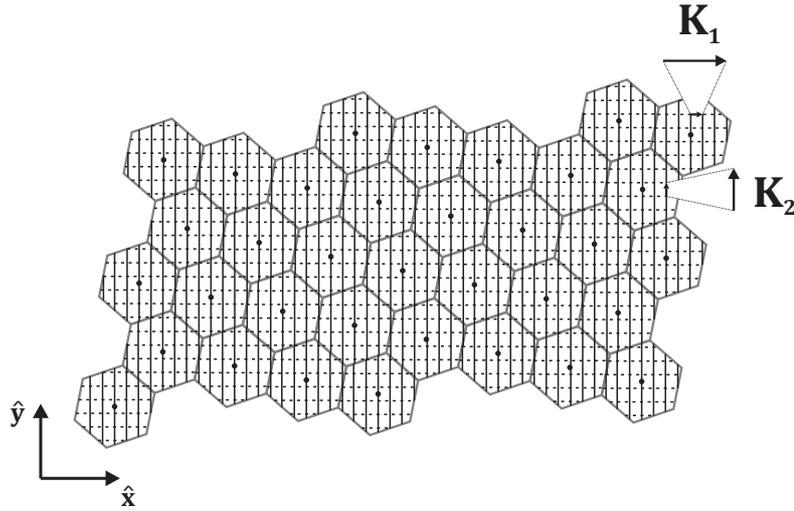


Figura 4.3: Ilustração das Linhas de Corte para o Nanotubo (4,2).

condição 4.1, tem-se, já que \mathbf{C}_h é uma dessas operações de translação pura, que:

$$\begin{aligned}
 \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{C}_h) &= \psi_{\mathbf{k}}(x + C_h, y) = e^{ik_x C_h} \psi_{\mathbf{k}}(x, y) = \psi_{\mathbf{k}}(x, y) \\
 e^{ik_x C_h} &= 1 \\
 k_x C_h &= 2v\pi \\
 k_x &= \frac{2v\pi}{C_h} = \frac{2v}{d_t}
 \end{aligned} \tag{4.6}$$

em que $v \in \mathbb{Z}$. Para a direção y , como os nanotubos são considerados como infinitos, tem-se, pelo que se viu na seção 3.6.2, que $k_y \in \mathbb{R}$ e, conseqüentemente, a forma geral do vetor de onda \mathbf{k} é a seguinte:

$$\mathbf{k} = \frac{2v}{d_t} \hat{\mathbf{x}} + k_y \hat{\mathbf{y}}, \tag{4.7}$$

com a ressalva de que dois vetores, \mathbf{k} e \mathbf{k}' , tal que $v' = v$ e $k'_y = k_y + \frac{2\pi}{T}$ são equivalentes em relação a \mathbf{T} , já que $e^{ik'_y T} = e^{ik_y T}$. Assim, percebe-se que os valores possíveis para esse vetor formam linhas equidistantes paralelas a y e separadas entre si por um comprimento de $2/d_t$. Tais linha são denominadas de *linhas de corte* e estão ilustradas na figura 4.3 para o caso do nanotubo (4,2).

Pelo que se viu na seção 3.6, pode-se tomar duas direções independentes quaisquer do plano de grafeno e se determinar os vetores unitários e a célula unitária correspondentes. Para os nanotubos, como já analisou na seção 2.2.2, essas duas direções são, em geral, exatamente as de \mathbf{C}_h e \mathbf{T} , tendo-se, dessa forma, a célula unitária mostrada na figura 2.7. Em relação, portanto, aos vetores \mathbf{C}_h e \mathbf{T} , defini-se dois vetores, \mathbf{K}_1 e \mathbf{K}_2 , que são análogos aos vetores \mathbf{b}_1 e \mathbf{b}_2 , ou

seja,:

$$\begin{aligned} \mathbf{K}_1 \cdot \mathbf{C}_h &= 2\pi & , & & \mathbf{K}_2 \cdot \mathbf{C}_h &= 0, \\ \mathbf{K}_1 \cdot \mathbf{T} &= 0 & , & & \mathbf{K}_2 \cdot \mathbf{T} &= 2\pi. \end{aligned}$$

Como o espaço que se está tratando é bidimensional, tem-se, pelas relações acima, que

$$\begin{cases} \mathbf{K}_1 = \frac{2\pi}{C_h} \hat{\mathbf{x}} = \frac{2\pi}{C_h^2} \mathbf{C}_h, \\ \mathbf{K}_2 = \frac{2\pi}{T} \hat{\mathbf{y}} = \frac{2\pi}{T^2} \mathbf{T}. \end{cases} \quad (4.8)$$

É possível também, pelas equações 2.3, 2.11 e pelo que se sabe sobre os vetores \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , \mathbf{b}_1 e \mathbf{b}_2 , reescrever \mathbf{K}_1 e \mathbf{K}_2 em termos de \mathbf{b}_1 e \mathbf{b}_2 , encontrando-se que:

$$\begin{cases} \mathbf{K}_1 = \frac{-t_2 \mathbf{b}_1 + t_1 \mathbf{b}_2}{N}, \\ \mathbf{K}_2 = \frac{m \mathbf{b}_1 - n \mathbf{b}_2}{N}. \end{cases} \quad (4.9)$$

Além disso, os vetores \mathbf{k} passam a ser dados por:

$$\mathbf{k} = v \mathbf{K}_1 + k_y \frac{\mathbf{K}_2}{K_2}. \quad (4.10)$$

Portanto, observa-se que \mathbf{K}_1 determina a separação entre as linhas de corte e \mathbf{K}_2 indica o comprimento das linhas que correspondem a vetores \mathbf{k} não-equivalentes em relação ao vetor de translação \mathbf{T} , analogamente ao que se viu na seção 3.6.2. Pela equação 4.9, nota-se que $N\mathbf{K}_1 = -t_2 \mathbf{b}_1 + t_1 \mathbf{b}_2$ é um vetor da rede recíproca do grafeno e, por conseguinte, dois vetores de onda \mathbf{k} que diferem entre si por $N\mathbf{K}_1$ são equivalentes. Além disso, como $\text{mdc}(t_1, t_2) = 1$, tem-se que nenhum dos vetores $v\mathbf{K}_1$, com $v = 1, 2, \dots, N-1$, são da rede recíproca do grafeno, o que significa que os N vetores $v\mathbf{K}_1$, com $v = 0, 1, 2, \dots, N-1$, dão origem a N linhas de corte não-equivalentes, como se vê na figura 4.4. Portanto, nota-se que esse sistema tem N bandas unidimensionais de energia^[18] e que sua zona de Brillouin tem N linhas de corte.^[1] Como se verá a seguir, essa discussão corresponde a chamada construção helicoidal-linear.

4.1.1 Construção Helicoidal-Helicoidal

Até aqui, utilizou-se, somente, a característica cilíndrica dos nanotubos e sua periodicidade translacional ao longo de seu eixo, não mencionando-se nada sobre suas simetrias de rotação pura e de rototranslação. De fato, como se pode observar na figura 2.7 do capítulo 2, existem $N-1$ operações de simetria, entre rotações puras e rototranslações, que estão sendo desconsid-

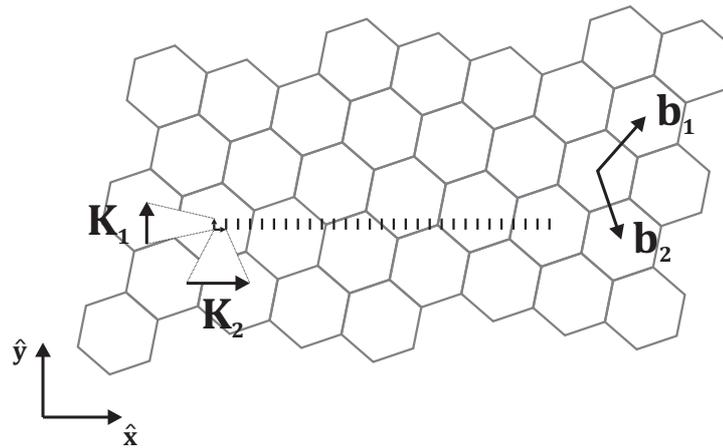


Figura 4.4: Ilustração que mostra o conjunto de vetores \mathbf{k} não-equivalentes desse espaço recíproco.

eradas ao se utilizar essa célula unitária. Para se incluir, então, tais simetrias, é importante que se defina a célula primitiva no plano de grafeno que representa esses materiais, verificando-se, no entanto, que há três maneiras distintas de se fazer isso.

Nessa seção, então, se falará da mais simples, porém menos conveniente delas, que é a chamada *Construção Helicoidal-Helicoidal*. Ela consiste na consideração de que os vetores primitivos são, exatamente, os vetores de rede \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 do plano de grafeno, sendo, assim, a célula primitiva um dos hexágonos da rede e os vetores \mathbf{Q}_1 e \mathbf{Q}_2 da rede recíproca iguais à \mathbf{b}_1 e \mathbf{b}_2 , respectivamente. Colocando-se, então, \mathbf{Q}_1 e \mathbf{Q}_2 em termos de \mathbf{K}_1 e \mathbf{K}_2 , encontra-se que

$$\begin{cases} \mathbf{Q}_1 = n\mathbf{K}_1 + t_1\mathbf{K}_2, \\ \mathbf{Q}_2 = m\mathbf{K}_1 + t_2\mathbf{K}_2. \end{cases} \quad (4.11)$$

Por essa equação 4.11, consegue-se entender, então, o porquê de essa construção não ser a mais interessante para o estudo dos nanotubos. De fato, verifica-se que \mathbf{Q}_1 e \mathbf{Q}_2 estão desalinhados em relação a \mathbf{K}_1 e \mathbf{K}_2 , o que indica as N linhas de corte não-equivalentes não podem ser arranjadas em uma zona de Brillouin retangular, que seria a melhor forma para a zona de Brillouin de um nanotubo de carbono, já que tornaria possível a utilização de um espaço recíproco unidimensional. Isso pode ser visualizado com mais clareza na figura 4.5 para o caso do nanotubo (4,2). Como se vê, a zona de Brillouin é, de fato, hexagonal e contém linhas de corte com comprimentos diferentes entre si, o que torna inviável a introdução de um espaço recíproco 1D.

Para se encontrar, então, zonas de Brillouin retangulares, é necessário que se considere como ao menos um dos vetores primitivos da rede na direção de \mathbf{C}_h ou \mathbf{T} , ou seja, que $\frac{\mathbf{C}_h}{d}$ ou \mathbf{T} sejam um dos vetores primitivos. Isso nos leva, assim, às outras duas construções possíveis, que serão explicadas a seguir.

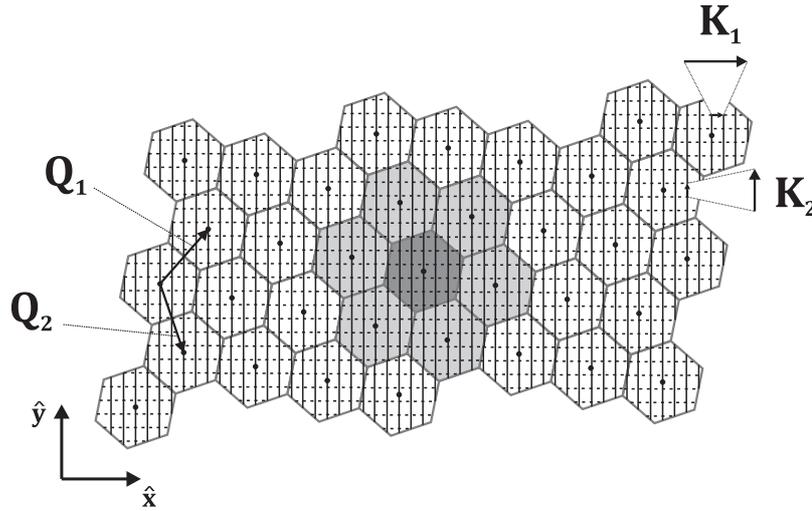


Figura 4.5: Rede Recíproca do Grafeno e Zona de Brillouin para a Construção Helicoidal-Helicoidal, mostrada em cinza escuro, no caso do Nanotubo (4,2) ^[1].

4.1.2 Construção Helicoidal-Angular

A segunda forma de se definir a célula primitiva de um SWNT é a partir dos vetores $\frac{\mathbf{C}_h}{d}$ e \mathbf{Z} , que foram definidos na seção 2.2.2. Como se pode observar pela figura 2.7, tais vetores, de fato, geram todas as outras translações puras da rede de grafeno, sendo, realmente, vetores primitivos da rede. Essa nova situação é, portanto, denominada de *Construção Helicoidal-Angular* e os novos vetores \mathbf{Q}_1 e \mathbf{Q}_2 são, agora, tais que:

$$\begin{aligned} \mathbf{Q}_1 \cdot \frac{\mathbf{C}_h}{d} &= 2\pi & , & & \mathbf{Q}_2 \cdot \frac{\mathbf{C}_h}{d} &= 0, \\ \mathbf{Q}_1 \cdot \mathbf{Z} &= 0 & , & & \mathbf{Q}_2 \cdot \mathbf{Z} &= 2\pi. \end{aligned}$$

Logo, pode-se verificar que, em termos de \mathbf{K}_1 e \mathbf{K}_2 , eles são dados por:

$$\begin{cases} \mathbf{Q}_1 = d\mathbf{K}_1 - W\mathbf{K}_2, \\ \mathbf{Q}_2 = \frac{N}{d}\mathbf{K}_2, \end{cases} \quad (4.12)$$

em que d , W e N foram definidos na seção 2.2.2. Logo, ainda no caso do SWCN (4,2), verifica-se que a zona de Brillouin é, agora, representada na figura 4.6 em cinza escuro. Como se observa, \mathbf{Q}_2 é paralelo a \mathbf{K}_2 , independentemente do nanotubo considerado, e se pode construir uma zona de Brillouin retangular, mesmo com \mathbf{Q}_1 desalinhado em relação a \mathbf{K}_1 e \mathbf{K}_2 . Para o SWCN (4,2), essa zona contém duas linhas de corte com comprimentos iguais a $14K_2$, sendo que, de maneira geral, ela consiste de d linhas de corte cujos comprimentos são iguais a $\frac{NK_2}{d} = \frac{2\pi N}{Td}$.^[1] Dessa forma, é possível se introduzir um espaço recíproco unidimensional, tendo sua zona de Brillouin um comprimento igual a $\frac{NK_2}{d}$, o que significa a existência, a priori, de d

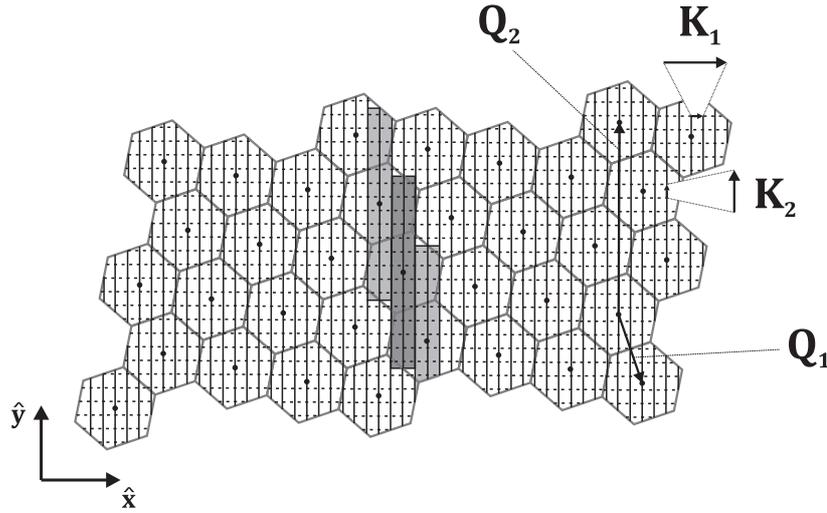


Figura 4.6: Rede Recíproca do Grafeno e Zona de Brillouin para a Construção Helicoidal-Angular, mostrada em cinza escuro, no caso do Nanotubo (4,2). ^[1]

bandas de energia.

4.1.3 Construção Helicoidal-Linear

Agora, vamos considerar que vetores primitivos da estrutura são os vetores \mathbf{R} e \mathbf{T} , também vistos na seção 2.2.2. Desse modo, tem-se a chamada *Construção Helicoidal-Linear*, cujos vetores \mathbf{Q}_1 e \mathbf{Q}_2 são dados, agora, por:

$$\begin{aligned} \mathbf{Q}_1 \cdot \mathbf{R} &= 2\pi & , & & \mathbf{Q}_2 \cdot \mathbf{R} &= 0, \\ \mathbf{Q}_1 \cdot \mathbf{T} &= 0 & , & & \mathbf{Q}_2 \cdot \mathbf{T} &= 2\pi, \end{aligned}$$

e, em termos de \mathbf{K}_1 e \mathbf{K}_2 , têm a seguinte forma:

$$\begin{cases} \mathbf{Q}_1 = N\mathbf{K}_1, \\ \mathbf{Q}_2 = -M\mathbf{K}_1 + \mathbf{K}_2, \end{cases} \quad (4.13)$$

em que M e N foram definidos na seção 2.2.2.

Para o SWCN (4,2), a nova zona de Brillouin é dada, agora, na figura 4.7, percebendo-se que \mathbf{Q}_1 é paralelo a \mathbf{K}_1 , independentemente do nanotubo considerado, ou seja, é sempre perpendicular às linhas de corte, e que se pode também construir uma zona de Brillouin retangular, mesmo com \mathbf{Q}_2 desalinhado em relação \mathbf{K}_1 e \mathbf{K}_2 . No SWNT (4,2), então, essa zona contém 28 linhas de corte com comprimentos iguais a K_2 , sendo que, para um SWCN geral (n,m) , ela consiste de N linhas de corte cujos comprimentos são iguais a $K_2 = \frac{2\pi}{T}$.

Assim como na construção helical-angular, é possível, nesse caso, se introduzir também

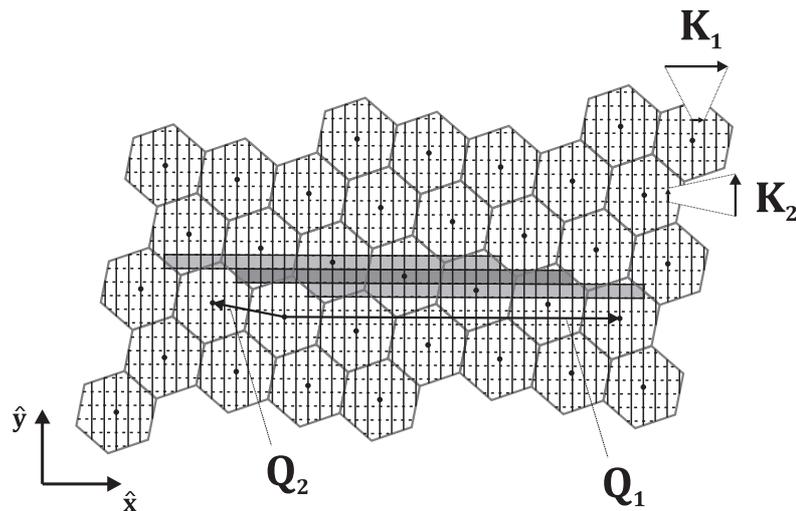


Figura 4.7: Rede Recíproca do Grafeno e Zona de Brillouin para a Construção Helicoidal-Linear, mostrada em cinza escuro, no caso do Nanotubo (4,2). ^[1]

um espaço recíproco unidimensional, tendo, agora, uma zona de Brillouin com comprimento igual a K_2 e indicando a existência, a priori, de N bandas de energia. Vale lembrar que essa construção, na verdade, foi utilizada, implicitamente, na discussão feita na seção 4.1.

Vale saber que esses dois procedimentos descritos nas seções 4.1.3 e 4.1.2 são conhecidos como *Técnicas de Dobramento de Zona* e sua utilidade se dá pelo fato de que o novo espaço recíproco que é definido possui somente uma dimensão, ao contrário do espaço considerado inicialmente, que era bidimensional, estando ele, então, mais de acordo com as estruturas quase-unidimensionais dos SWCN. Além disso, a escolha de qual construção deve ser utilizada no estudo desses materiais é totalmente arbitrária, sendo que cada uma delas dá origem a conjuntos de regras de seleção diferentes, mas as propriedades de simetria do material não são, de fato, influenciadas por esse desacordo entre as construções. Assim, sabe-se que a construção helicoidal-linear é, normalmente, usada no formalismo de grupos espaciais, que foi visto na seção 3.6 e será aplicado aos SWCN na seção 4.2, enquanto que a construção helicoidal-angular é mais utilizada quando se está tratando os nanotubos através do formalismo de grupos lineares, que será abordado na seção 4.3.

4.2 Grupos Espaciais para Nanotubos de Carbono

Nessa seção, será feita uma rápida aplicação nos nanotubos de carbono dos conceitos vistos ao longo do capítulo 3, determinando-se, assim, os seus possíveis grupos espaciais e o grupo do vetor de onda para os diferentes pontos de suas zonas de Brillouin e utilizando-se a construção helicoidal-linear.

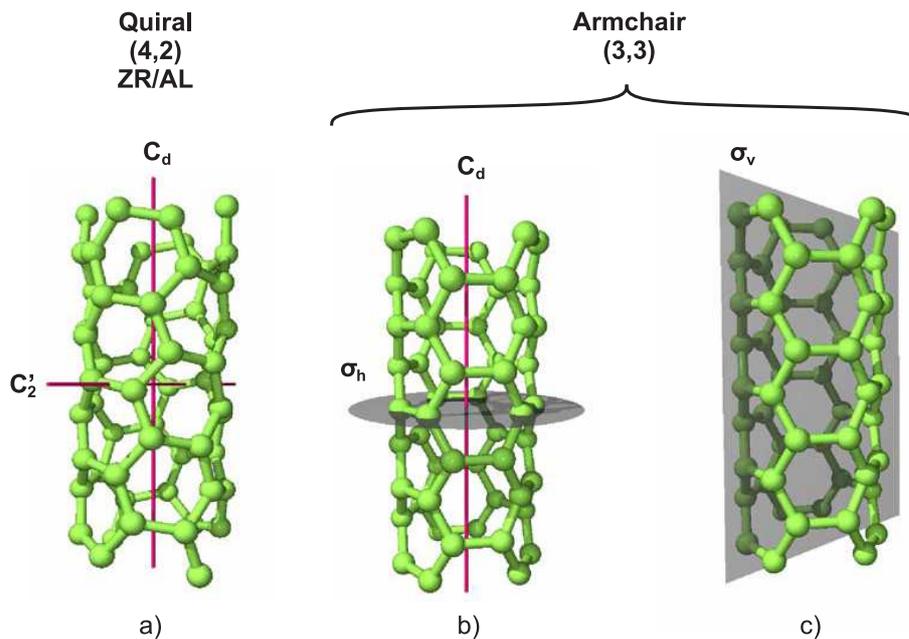


Figura 4.8: a) Ilustração do nanotubo quiral (4,2), mostrando seu eixo de rotação própria C_d e um de seus eixos C'_2 . b) Ilustração do nanotubo aquiral armchair (3,3), mostrando seu eixo de rotação própria C_d e um de seus planos de reflexão σ_h . c) Mesmo nanotubo (3,3), exibindo-se, agora, um de seus planos de reflexão σ_v .^[6]

Logo, de maneira geral, nota-se que, tanto para nanotubos quirais como aquirais, os grupos espaciais correspondentes são sempre não-simórficos, devido à presença de rototranslações e, no caso dos aquirais, de reflexões com deslizamento. Assim, enumerando-se, de maneira geral, as possíveis operações de simetria dessas estruturas, encontra-se as seguintes:

- Rotação própria C_d em torno do eixo do nanotubo;
- Rotações próprias C_2 em torno de determinados eixos perpendiculares ao do nanotubo, existindo duas classes distintas delas, sendo que, em uma, os eixos passam pelo centro das ligações entre dois átomos, como se vê na figura 4.8(a), e, na outra, os eixos passam pelo centro de dois hexágonos da rede, denominando-as, assim, de C'_2 para a primeira classe e de C''_2 para a segunda;
- Reflexões σ_h e σ_v em relação ao eixo da estrutura no caso dos nanotubos aquirais, como se verifica nas figuras 4.8(b) e 4.8(c);

Além, claro, das já conhecidas translações puras e rototranslações ao longo do eixo do nanotubo.

[6]

Pela equação 3.30 vista na seção 3.6.1, sabe-se que é necessária a determinação somente

D_N	$\{E 0\}$	$2\{C_N^u vT/N\}$	$2\{C_N^u vT/N\}^2$...	$2\{C_N^u vT/N\}^{(N/2)-1}$	$2\{C_N^u vT/N\}^{N/2}$	$(N/2)\{C_2^v 0\}$	$(N/2)\{C_2^v 0\}$
A_1	1	1	1	...	1	1	1	1
A_2	1	1	1	...	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	...	$(-1)^{(N/2-1)}$	$(-1)^{N/2}$	1	-1
B_2	1	-1	1	...	$(-1)^{(N/2-1)}$	$(-1)^{N/2}$	-1	1
E_1	2	$2 \cos 2\pi/N$	$2 \cos 4\pi/N$...	$2 \cos 2(N/2 - 1)\pi/N$	-2	0	0
E_2	2	$2 \cos 4\pi/N$	$2 \cos 8\pi/N$...	$2 \cos 4(N/2 - 1)\pi/N$	2	0	0
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots
$E_{(N/2-1)}$	2	$2 \cos 2(N/2 - 1)\pi/N$	$2 \cos 4(N/2 - 1)\pi/N$...	$2 \cos 2(N/2 - 1)^2\pi/N$	$2 \cos (N/2 - 1)\pi$	0	0

Figura 4.9: Tabela de caracteres do grupo isomórfico tanto ao grupo dos vetores de onda $k = 0$ e $k = \pi/T$ quanto ao grupo fator de um nanotubo quirais genérico. Como grupo desses vetores de onda, ressalva-se que as operações de simetria são somente as partes pontuais das apresentadas na tabela, enquanto que, como grupo fator, essas operações representam, na realidade, os diferentes cosets $\{R_\alpha|w\}\mathbb{T}$.^[6]

de quais os elementos $\{R_\alpha|w\}$ são os que geram cosets $\{R_\alpha|w\}\mathbb{T}$ diferentes*, sendo que cada um desses cosets contém elementos de uma mesma classe do grupo espacial e representam um elemento do grupo fator associado a esse grupo. Percebe-se, portanto, que encontrando-se qual é esse grupo fator e quais os grupos de vetor de onda de todos possíveis k da estrutura, todas as propriedades de simetria podem ser encontradas por meio de tudo aquilo que foi visto nas seções 3.4, 3.5 e 3.6. Na realidade, ao determinar esses grupos de vetor de onda, o próprio grupo fator é encontrado automaticamente, já que ele é isomórfico ao grupo do vetor de onda do ponto Γ da estrutura, ou seja, o ponto $k = 0$.

Assim, analisando-se, primeiramente, o que ocorre no caso de nanotubos quirais, percebe-se que o grupo do vetor de onda para o ponto Γ é, exatamente, o grupo pontual D_N e sua tabela de caracteres é dada na figura 4.9, sendo esse também o grupo do ponto $k = \pi/T$. Além disso, para os outros pontos da zona de Brillouin, percebe-se que eles possuem todos o mesmo grupo \mathbb{G}_k , que é o grupo C_N e cuja tabela de caracteres é dada na figura 4.10.

É importante deixar claro que a operação de rototranslação $\{C_N^u|vT/N\}$ corresponde ao vetor \mathbf{t}_{uv} da equação 2.14 e que todas as outras rototranslações de um SWCN estão contidas nos cosets gerados a partir dela e de suas múltiplas, sendo, assim, suficiente considerá-las na construção da tabela. Além disso, vale enfatizar que N é sempre um número natural par, como se verifica na equação 2.13, e, conseqüentemente, $N/2 \in \mathbb{N}$ sempre.

Agora, para os nanotubos aquirais, sabe-se que eles possuem as mesmas operações de simetria observadas no caso dos SWCN quirais, com o acréscimo de algumas outras, como a inversão

*Como todas as translações puras estão na mesma direção, utiliza-se somente o módulo w , em vez do vetor propriamente dito \mathbf{w} . O mesmo será feito para os vetores de onda \mathbf{k} , já que, na construção helical-linear, o espaço recíproco é unidimensional

C_N	$\{E 0\}$	$\{C_N^u vT/N\}^1$	$\{C_N^u vT/N\}^2$	\dots	$\{C_N^u vT/N\}^\ell$	\dots	$\{C_N^u vT/N\}^{N-1}$
A	1	1	1	\dots	1	\dots	1
B	1	-1	1	\dots	$(-1)^\ell$	\dots	-1
$E_{\pm 1}$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \epsilon \\ \epsilon^* \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \epsilon^2 \\ \epsilon^{*2} \end{array} \right\}$	\dots	$\left\{ \begin{array}{l} \epsilon^\ell \\ \epsilon^{*\ell} \end{array} \right\}$	\dots	$\left\{ \begin{array}{l} \epsilon^{N-1} \\ \epsilon^{*(N-1)} \end{array} \right\}$
$E_{\pm 2}$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \epsilon^2 \\ \epsilon^{*2} \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \epsilon^4 \\ \epsilon^{*4} \end{array} \right\}$	\dots	$\left\{ \begin{array}{l} \epsilon^{2\ell} \\ \epsilon^{*2\ell} \end{array} \right\}$	\dots	$\left\{ \begin{array}{l} \epsilon^{2(N-1)} \\ \epsilon^{*2(N-1)} \end{array} \right\}$
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots
$E_{\pm(\frac{N}{2}-1)}$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \epsilon^{\frac{N}{2}-1} \\ \epsilon^{*\frac{N}{2}-1} \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \epsilon^{2(\frac{N}{2}-1)} \\ \epsilon^{*2(\frac{N}{2}-1)} \end{array} \right\}$	\dots	$\left\{ \begin{array}{l} \epsilon^{\ell(\frac{N}{2}-1)} \\ \epsilon^{*\ell(\frac{N}{2}-1)} \end{array} \right\}$	\dots	$\left\{ \begin{array}{l} \epsilon^{(N-1)(\frac{N}{2}-1)} \\ \epsilon^{*(N-1)(\frac{N}{2}-1)} \end{array} \right\}$

Figura 4.10: Tabela de caracteres do grupo isomórfico ao grupo dos vetores de onda $-\pi/T < k < \pi/T$ de um nanotubo quiral genérico. Novamente, tem-se que as operações de simetria do grupo \mathbb{G}_k são, na realidade, somente as partes pontuais das apresentadas na tabela. Vale ressaltar também que $\epsilon = e^{2\pi i/N}$. [6]

D_{2nh}	$\{E 0\}$	\dots	$2\{C_{2n}^u vT/2n\}^s$	\dots	$\{C_{2n}^u vT/2n\}^n$	$n\{C_2' 0\}$	$n\{C_2'' 0\}$	$\{I 0\}$	\dots	$2\{IC_{2n}^u vT/2n\}^s$	\dots	$\{\sigma_h 0\}$	$n\{\sigma_v' 0\}$	$n\{\sigma_v'' T/2\}$
A_{1g}	1	\dots	1	\dots	1	1	1	1	\dots	1	\dots	1	1	1
A_{2g}	1	\dots	1	\dots	1	-1	-1	1	\dots	1	\dots	1	-1	-1
B_{1g}	1	\dots	$(-1)^s$	\dots	$(-1)^n$	-1	1	1	\dots	$(-1)^s$	\dots	$(-1)^n$	-1	1
B_{2g}	1	\dots	$(-1)^s$	\dots	$(-1)^n$	1	-1	1	\dots	$(-1)^s$	\dots	$(-1)^n$	1	-1
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots
$E_{\mu g}$	2	\dots	$2\cos(\mu s\pi/n)$	\dots	$2(-1)^\mu$	0	0	2	\dots	$2\cos(\mu s\pi/n)$	\dots	$2(-1)^\mu$	0	0
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots
A_{1u}	1	\dots	1	\dots	1	1	1	-1	\dots	-1	\dots	-1	-1	-1
A_{2u}	1	\dots	1	\dots	1	-1	-1	-1	\dots	-1	\dots	-1	1	1
B_{1u}	1	\dots	$(-1)^s$	\dots	$(-1)^n$	-1	1	-1	\dots	$-(-1)^s$	\dots	$(-1)^n$	1	-1
B_{2u}	1	\dots	$(-1)^s$	\dots	$(-1)^n$	1	-1	-1	\dots	$-(-1)^s$	\dots	$(-1)^n$	-1	1
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots
$E_{\mu u}$	2	\dots	$2\cos(\mu s\pi/n)$	\dots	$2(-1)^\mu$	0	0	-2	\dots	$-2\cos(\mu s\pi/n)$	\dots	$-2(-1)^\mu$	0	0
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots

Figura 4.11: Tabela de caracteres do grupo isomórfico tanto ao grupo dos vetores de onda $k = 0$ e $k = \pi/T$ quanto ao grupo fator de um nanotubo aquiral qualquer. [6]

espacial, reflexões e reflexões com deslizamento, como se observa nas figuras 4.8(b) e 4.8(c). Vale ressaltar que os planos de reflexão da estrutura são diferentes dos planos de deslizamento, sendo esses, então, denotados por σ_v'' , enquanto a operação de simetria é $\{\sigma_v''|T/2\}$, e aqueles denotados por σ_v' . Portanto, analogamente ao que se fez para nanotubos quirais, percebe-se, nesse caso, que o grupo do vetor de onda dos pontos $k = 0$ e $k = \pi/T$ é o grupo pontual $D_{2nh} = D_{2n} \otimes C_{1h}$, já que, para esses nanotubos, $N = 2n$, e com uma tabela de caracteres igual à mostrada na figura 4.11. Além disso, encontra-se, para os outros pontos da zona de Brillouin, que todos eles possuem, novamente, o mesmo grupo \mathbb{G}_k e que esse grupo é o C_{2nv} , cuja tabela de caracteres está na figura 4.12. [6]

É importante deixar claro que não é o intuito desse trabalho mostrar, explicitamente, as propriedades que podem ser encontradas a partir de todo esse estudo. No entanto, com as

C_{2nv}	$\{E 0\}$	$2\{C_{2n}^u vT/2n\}^1$	$\{C_{2n}^u vT/2n\}^2$...	$2\{C_{2n}^u vT/2n\}^{n-1}$	$\{C_{2n}^u vT/2n\}^n$	$n\{\sigma_v' \tau'\}$	$n\{\sigma_v'' \tau''\}$
A'	1	1	1	...	1	1	1	1
A''	1	1	1	...	1	1	-1	-1
B'	1	-1	1	...	$(-1)^{(n-1)}$	$(-1)^n$	1	-1
B''	1	-1	1	...	$(-1)^{(n-1)}$	$(-1)^n$	-1	1
E_1	2	$2 \cos \pi/n$	$2 \cos 2\pi/n$...	$2 \cos 2(n-1)\pi/n$	-2	0	0
E_2	2	$2 \cos 2\pi/n$	$2 \cos 4\pi/n$...	$2 \cos 4(n-1)\pi/n$	2	0	0
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots
$E_{(n-1)}$	2	$2 \cos (n-1)\pi/n$	$2 \cos 2(n-1)\pi/n$...	$2 \cos (n-1)^2\pi/n$	$2 \cos (n-1)\pi$	0	0

Figura 4.12: Tabela de caracteres do grupo isomórfico ao grupo dos vetores de onda $-\pi/T < k < \pi/T$ de um nanotubo aquiral genérico. Vale notar que, para nanotubos zigzag cujo n é ímpar, $\tau' = \tau'' = T/2$, enquanto que, para os zigzag cujo n é par e para os armchair, $\tau' = 0$ e $\tau'' = T/2$.^[4, 6]

tabelas de caracteres mostradas aqui, a determinação dessas propriedades se torna extremamente simples, pois basta se fazer uma aplicação direta dos conceitos vistos nas seções 3.4, 3.5 e 3.6. Dessa forma, propriedades como a absorção óptica do material e as vibrações de sua rede e muitas outras propriedades podem ser facilmente encontradas.

4.3 Grupos Lineares

Anteriormente, definiu-se e mostrou-se algumas características dos grupos espaciais, que, como se sabe, são muito úteis no estudo de sistemas cristalinos. Os SWCN podem, naturalmente, serem entendidos como cristais unidimensionais, já que só há simetria translacional em uma dimensão, e, portanto, tudo que foi visto na seção 3.6 pode ser aplicado nesses materiais, sendo, exatamente, essa a consideração utilizada no desenvolvimento da seção 4.2.

Entretanto, existe uma outra forma específica, dentro da teoria de grupos, de se estudar as propriedades de simetria dessas estruturas unidimensionais. Essa abordagem tira mais vantagem do fato de se tratar de estruturas quase-unidimensionais e ela se utiliza de um outro tipo de grupo de simetria, que é denominado de *Grupo Linear*.

Um grupo linear é, portanto, um grupo de simetria cujas operações mantêm uma determinada linha invariante^[19]. Assim como os grupos espaciais, grupos lineares podem conter simetrias pontuais, de translação pura e combinações entre elas, como as rototranslações e as reflexões com deslizamento, sendo que, devido à definição, as translações puras de um grupo linear têm que ser todas múltiplas inteiras de uma delas, ou seja, todas elas precisam estar numa mesma direção, que é, exatamente, a da linha mantida invariante.

Considerando-se, então, essa direção como sendo a do eixo z e utilizando-se a notação de Koster-Seitz, tem-se que os operadores de simetria de um grupo linear são dados por $\{R_\alpha|w\}$, em que R_α é uma operação de simetria pontual e w é o comprimento da translação ao longo de z , ou seja, $\mathbf{w} = w\hat{z}$.^[7] Na análise de sistemas cristalinos feita na seção 3.6.1, viu-se que esses sistemas podem ser vistos como uma determinada parte, a célula unitária, que se repete através das translações puras do sistema, gerando-o. Já no formalismo dos grupos lineares, esse conceito passa a ser, de certo modo, generalizado. De fato, como os sistemas continuam sendo cristalinos, mesmo que em uma única direção, eles podem ser também entendidos como arranjos regulares de partes idênticas, chamadas de *monômeros*, ao longo do eixo z . Contudo, em vez de serem usadas somente translações puras $\{E|t\}$ para se gerar o sistema a partir dos monômeros, pode-se utilizar uma operação mais geral $Z = \{R_\alpha|w\}$, que é conhecida como *translação generalizada*.

Como o sistema é periódico, essa operação Z gera um grupo cíclico infinito Z chamado de *grupo translacional generalizado*, que é subgrupo do grupo linear total, denotado por L .^[7] Além disso, vale notar que, dentre as possíveis operações pontuais, R_α só pode ser de dois tipos: uma rotação em torno do eixo z ou uma reflexão em um plano que contenha esse eixo, já que uma combinação entre essas operações é, na verdade, uma reflexão em um outro plano. Assim, $R_\alpha = C_Q$, com $Q \in \mathbb{R}$, ou $R_\alpha = \sigma_v$ e, conseqüentemente, Z pode ser um grupo de eixo de parafuso, no caso em que $Z = \{C_Q|w\}$, ou um grupo de plano de deslizamento, quando $Z = \{\sigma_v|w\}$.

Portanto, definindo-se o monômero e o grupo Z para um determinado sistema, a informação completa sobre ele pode ser encontrada a partir desse grupo e das propriedades do monômero, ou seja, as propriedades físicas desse sistema são determinadas pelas propriedades dos monômeros e por como eles se organizam ao longo do eixo z .^[7] No entanto, o grupo linear da estrutura ainda não está completo, pois ainda falta conhecer quais as possíveis operações de simetria pontuais dos monômeros que correspondem também a simetrias de estrutura como um todo. O conjunto dessas operações forma também um subgrupo de L , sendo chamado de *grupo pontual axial* e denotado por P , e, como qualquer operação desse grupo tem que manter a direção z invariante, nota-se que os únicos grupos pontuais que P pode assumir são: C_n , S_{2n} , C_{nh} , C_{nv} , D_n , D_{nh} e D_{nd} . L , portanto, nada mais é do que o grupo formado pelos elementos da forma $l = Z^s P$, em que $s \in \mathbb{Z}$ e $P \in P$, ou seja, $L = Z \otimes P$.^[7]

Aqui já se verifica que a principal diferença entre o formalismo de grupos espaciais e o de grupos lineares é o fato de que, no primeiro, a parte translacional infinita é fatorada, enquanto que as outras operações são vistas como operações pontuais "generalizadas", e, no segundo,

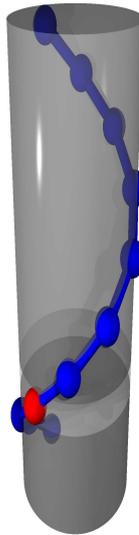


Figura 4.13: Ilustração de uma Estrutura com Simetria de Rototranslação. Como se vê, para uma análise através de grupos lineares, precisa-se considerar um monômero de apenas um átomo, enquanto que toda a estrutura da figura seria a célula unitária para o formalismo dos grupos espaciais.^[7]

enumera-se as operações pontuais e se considera as restantes como translações generalizadas.^[6] Além disso, nesse ponto, se tornam mais claro os motivos pelos quais os grupos lineares são mais eficazes na análise de sistemas quase-unidimensionais do que os grupos espaciais, estando alguns deles citados abaixo.

- Primeiramente, devido a esse conceito de translação generalizada, é possível estudar sistemas que não possuem simetrias translacionais puras, mas possuem algum tipo de translação generalizada. Esses sistemas que são conhecidos como incomensuráveis e não podem ser analisados por grupos espaciais, já que, para esse tipo de grupo, pressupõe-se a existência de translações puras.
- Em sistemas comensuráveis, ou seja, aqueles que possuem simetria translacional pura, os grupos lineares também têm sua vantagem e ela está no tamanho dos monômeros. De fato, quando se usa uma translação generalizada, o monômero que se precisa empregar é, em geral, bem menor do que aquele usado quando se utiliza uma translação pura, como se pode ver na figura 4.13.

Para os SWCN, vamos, aqui, nos ater somente à determinação de quais os grupos lineares que correspondem a esses materiais. Assim, pelo que foi discutido na seção 4.2, verifica-se, para os nanotubos quirais, que:

$$L_{\text{quiral}} = T_N^W D_d, \quad (4.14)$$

em que $Z_{quiral} = T_N^W$ é tal que $Z = \{C_N^W | dT/N\}$.^[12] Já para os nanotubos aquirais, encontra-se que:

$$L_{armchair} = L_{zigzag} = T_{2n}^1 D_{dh}, \quad (4.15)$$

em que $Z_{armchair} = Z_{zigzag} = T_{2n}^1$ é tal que $Z = \{C_{2n} | T/2\}$.^[12]

5 *Conclusão*

Nesse trabalho, realizou-se uma revisão geral das características estruturais dos nanotubos de parede simples, enfatizando-se no estudo completo das simetrias desses materiais. Fez-se também um resumo pormenorizado sobre teoria de grupos e sua aplicação na resolução de problemas físicos, focando-se mais no estudo de sistemas quânticos e cristalinos na determinação de regras de seleção. Com essa análise, foi verificado, então, que o estudo das simetrias dos materiais podem nos dar informações valiosas sobre suas propriedades, sem que, para isso, haja a necessidade da realização de cálculos trabalhosos, que são muitas vezes até inviáveis analiticamente.

Logo após, aplicou-se os conceitos de teoria de grupos nesse estudo das simetrias dos SWCN, encontrando-se que, na verdade, não existe uma só forma para a zona de Brillouin desse materiais, o que dá origem às técnicas de dobramento de zona, e que cada uma delas têm suas peculiaridades. Viu-se também que há duas formas diferentes de se utilizar a teoria de grupos nos SWCN, sendo que uma, a dos grupos lineares, é, de certo modo mais eficaz, pois é específica para sistemas quase-unidimensionais.

Como perspectiva, observou-se, recentemente, que certos nanotubos quirais apresentaram uma diminuição em sua energia interna ao sofrerem uma torção angular e isso levou a crer que eles são naturalmente torcidos. Como uma das características de uma torção é o fato de ela causar uma quebra na simetria translacional, esse fenômeno da torção natural cria, portanto, um novo rumo para o estudo desses materiais, já que eles não podem mais possuir translações puras ao longo de seu eixo, que era uma de suas características mais essenciais, tornando, assim, o formalismo dos grupos espaciais totalmente inadequado a essas estruturas. No entanto, como as torções preservam possíveis simetrias de rototranslação, o formalismo dos grupos lineares continua a ser válido e, na verdade, passa a constituir a única forma para o estudo das propriedades de simetria desses materiais. Como próximo passo, então, é interessante que se investigue mais a respeito da torção natural em nanotubos de carbono e que, realmente, se utilize esse formalismo para descobrir que novas propriedades essas estruturas possuem.

Referências Bibliográficas

- 1 SAMSONIDZE, G. G. *Photophysics of a Carbon Nanotube*. Tese (Doutorado) — MIT, 2007.
- 2 [HTTP://DANMENGSUAI.WEBNODE.COM/RESEARCH/](http://DANMENGSUAI.WEBNODE.COM/RESEARCH/).
- 3 [HTTP://WWW.KS.UIUC.EDU/RESEARCH/VMD/PLUGINS/NANOTUBE/](http://WWW.KS.UIUC.EDU/RESEARCH/VMD/PLUGINS/NANOTUBE/).
- 4 DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; JORIO, A. *Group Theory: Application to the Physics of Condensed Matter*. Heidelberg: Springer, 2008.
- 5 ALTMANN, S. L. *Band Theory of Solids: An Introduction from the Point of View of Symmetry*. New York: Oxford Science Publications, 1991.
- 6 BARROS, E. B. et al. Review on the symmetry-related properties of carbon nanotubes. *Physics Reports*, 2006.
- 7 DAMNJANOVIĆ, M.; MILOŠEVIĆ, I. *Line Groups in Physics: Theory and Applications to Nanotubes and Polymers*. Heidelberg: Springer, 2010.
- 8 YU, M. et al. Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load. *Science*, 2000.
- 9 POPOV, M. Superhard phase composed of single-wall carbon nanotubes. *Physical Review B*, 2002.
- 10 LU, X.; CHEN, Z. Curved pi-conjugation, aromaticity, and the related chemistry of small fullerenes and single-walled carbon nanotubes. *Chemical Reviews*, 2005.
- 11 IIJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 1991.
- 12 DAMNJANOVIĆ, M. et al. Full symmetry, optical activity, and potentials of single-wall and multiwall nanotubes. *Physical Review B*, 1999.
- 13 GILMORE, R. *Lie Groups, Lie Algebras and Some of Their Applications*. New York: John Wiley & Sons, 1974.
- 14 FAZZIO, A.; WATARI, K. *Introdução à Teoria de Grupos aplicada em Moléculas e Sólidos*. Santa Maria: UFSM, 2009.
- 15 HAMERMESH, M. *Group Theory and Its Application to Physical Problems*. U.S.A: Addison-Wesley Publishing Company, 1964.
- 16 ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. *Solid State Physics*. U.S.A: Harcourt College Publishers, 1976.

- 17 VOLKER, H. *Group Theory in Quantum Mechanics: An Introduction to Its Present Usage*. New York: Pergamon Press, 1960.
- 18 SAITO, R.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. London: Imperial College Press, 1998.
- 19 VUJIČIĆ, M.; BOŽOVIĆ, I. B.; HERBUT, F. Construction of the symmetry groups of polymer molecules. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, 1977.