

Introdução às regras de seleção da espectroscopia óptica e de raios-x

Palavras-Chave: TEORIA DE GRUPOS, SIMETRIAS, ESPECTROSCOPIA, REGRAS DE SELEÇÃO

Autores(as): NICOLAS GETÚLIO RODOLFO – IFGW, UNICAMP

Prof. Dr. WILLIAN MASSASHI HISANO NATORI (orientador), DFMC – IFGW, UNICAMP

INTRODUÇÃO:

A teoria de grupos introduz estruturas algébricas que possuem grande capacidade de descrição de sistemas físicos a partir da formalização das simetrias desses sistemas. A partir desse estudo de simetrias, trabalha-se com a compreensão estrutural da chamada tabela de caracteres, que guiará a análise realizada em cima dos diversos grupos de simetria existentes, e, em especial, o grupo de simetria octaédrico (ou grupo O_h). Todo esse processo até então servirá como uma base matemática essencial para uma significativa compreensão física do foco principal da iniciação científica. Assim, parte-se para a contextualização física de todo esse aparato. Da análise da tabela de caracteres, o conceito de funções base se faz de fundamental importância no processo seguinte de aplicar tudo isso no contexto da mecânica quântica, partindo do entendimento do grupo da equação de Schrodinger. A base introdutória conceitual da introdução das regras de seleção para a espectroscopia pode ser então compreendida, o que possibilita um entendimento mais aprofundado da espectroscopia óptica no estudo dos operadores Raman e RIXS para isolantes de Mott.

METODOLOGIA:

O contexto geral tratado será a introdução da teoria de grupos para tratar problemas da mecânica quântica. Aqui, o foco geral será em construir uma conexão entre a teoria de grupos e a mecânica quântica, utilizando, desse modo, com aparatos para uma melhor análise nesse estudo, como a ferramenta *Mathematica*. Num contexto posterior e mais tateável, a teoria de grupos será utilizada para derivar regras de seleção em determinados contextos, sendo apresentado um exemplo mais simples para uma boa compreensão. A causa desse estudo é baseada em aprofundar teoricamente de tal forma que isso auxilie em projetos e na interpretação de experimentos que possam ser realizados nas instalações da Unicamp e do CNPEM relacionados ao tema desse artigo.

Teoria de grupos:

Para a base matemática necessária na compreensão do foco principal dessa iniciação, a Teoria de Grupos será protagonista, pois carregará importantes ferramentas para trabalhar e categorizar as denominadas simetrias, propriedades presentes em toda a física, e, no nosso contexto, fazem-se ainda

mais fundamentais. Dessa forma, foram estudados conceitos de Grupos, Tabela de Multiplicação, Subgrupos, Classes e elementos conjugados.

Simetria:

Uma poderosa propriedade presente em todo o universo da física, e que se conecta com o conceito de grupos de maneira fundamental. O estudo dessa propriedade é de fundamental importância na caracterização de operações nas moléculas que as deixam estruturalmente invariantes.

Nesse contexto, foram estudadas as operações e elementos de simetria que constroem toda a estrutura de simetrias existente. Uma *operação de simetria* é qualquer ação aplicada sobre um corpo que ainda mantém sua configuração estrutural geométrica, e *elemento de simetria* seria a entidade geométrica com o qual é realizada essa operação.

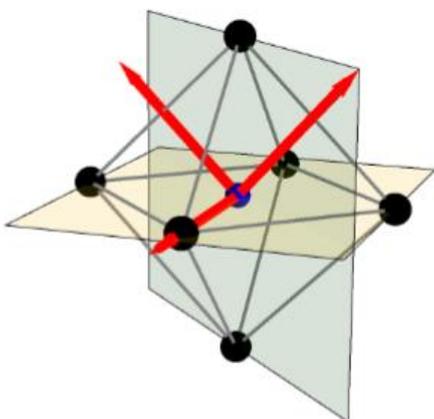


Figure 1: Estrutura do grupo O_h com alguns elementos de simetria.

Após isso, situou-se no contexto de grupos de simetria ou grupos pontuais cristalográficos. Dentro do estudo de simetrias, quando duas operações são realizadas em seguida, podemos simbolizá-las de forma mais matemática a fim de tomar esse processo como um produto entre essas duas operações, o que leva assim à outra operação de simetria (ou à alguma dessas operações iniciais) de forma que possamos ir obtendo um

conjunto dessas operações presentes em uma estrutura. Baseado nisso, o conjunto formado por essas operações caracteriza-se como um grupo (obedecendo então todas as propriedades dele), o qual reúne diversos elementos de simetria e caracteriza assim determinada estrutura geométrica na natureza. Denominam-se grupos pontuais cristalográficos, e existem ao todo na natureza 32 desses grupos. Acima apresenta-se uma estrutura construída através do Mathematica que exemplifica uma estrutura simétrica com seus elementos de simetria.

Tabela de Caracteres:

Como já mencionado antes, a classificação e caracterização de simetrias é fundamental em vários âmbitos da física, dessa forma, a existência de uma tabela contendo todas as representações matriciais de cada operação de simetria seria de grande ajuda, mas nada prático, diante disso desenvolveu-se uma forma de trabalhar de forma mais concisa com isso, utilizando a tabela de caracteres, a qual já serviria para nosso propósito em determinadas situações, como a interpretação de estados eletrônicos de moléculas, átomos ou sólidos, buscando na tabela de caracteres o grupo apropriado à simetria que está sendo estudada. E, a partir de um longo estudo acerca das

representações algébricas dos elementos de um grupo, e derivando a partir disso importantes teoremas, em especial *O grande teorema da ortogonalidade*, armamo-nos de vários teoremas e conceitos, podendo assim partir para a estruturação dessa tabela. Abaixo é mostrado um exemplo da tabela de caracteres do grupo C_{3v} :

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$		
A_1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	-1		
E	2	-1	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy), (xz, yz)$

Divisão de orbitais atômicos em um potencial cristalino:

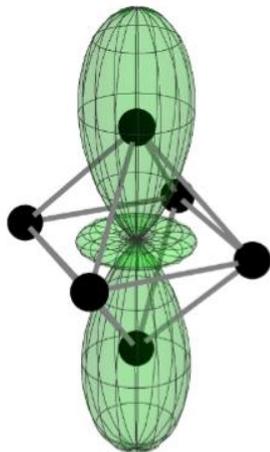


Figure 2: Função base $(3z^2 - r^2)/r^2$ da representação (E) aplicada ao potencial octaédrico.

Trabalhou-se nessa parte da iniciação com um Hamiltoniano de um sistema dado um potencial cristalino, entendendo assim como a teoria de grupos pode ser uma grande ferramenta para nos dizer sobre a degenerescência do sistema, associando a simetria presente nesse potencial com a divisão de orbitais atômicos. Esse processo foi possível pois houve um estudo prévio para relacionar funções de onda com as funções base presentes na teoria de grupos. Isso permitiu conectar todo aparato matemático da teoria de grupos com a mecânica quântica. Ao lado, temos uma estrutura cristalina dada uma determinada

função base de sua simetria (assemelhando-se muito a uma função de onda).

Regras de seleção:

Esse longo estudo foi realizado para que no fim fosse possível derivar regras de seleção por meio das propriedades de simetria de um sistema. No contexto de espectroscopia em que se perturba um Hamiltoniano inicial com a emissão de ondas eletromagnéticas, tratamos tanto o Hamiltoniano inicial quanto a perturbação por meio da teoria de grupos e dos conceitos de simetria. Assim, por meio de toda base vista não fica difícil chegar à seguinte equação:

$$\Gamma_i \subseteq \Gamma_j \otimes \Gamma_{i'}$$

Que obriga, para uma possível transição de estados num sistema perturbado, o produto direto entre as representações do Hamiltoniano perturbado e da representação da possível transição deve conter em sua decomposição a representação do estado que talvez seja transicionado, e nisso se constitui as regras de seleção no contexto de restrição das propriedades de simetria.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

As regras de seleção, essenciais em análises espectroscópicas, são vistas durante a graduação (especificamente no curso de mecânica quântica) por meio das relações de ortogonalidade de harmônicos esféricos. Aqui é passado a ter um outro olhar para isso, tratando as restrições impostas pelas regras de seleção por meio das simetrias do sistema. Uma aplicação mais avançada nesse contexto se situa na espectroscopia de Raman e no processo de RIXS (resonant inelastic x-ray scattering) em que há excitações coletivas de orbitais, utilizando assim esse modelo regras de seleção apresentado para determinadas representações de orbitais.

CONCLUSÕES:

Isso completa o objetivo geral em que o estudo da iniciação científica se propôs. Com tudo isso apresentado, faz-se possível entender, ou pelo menos se introduzir, no âmbito das simetrias e grupos associados no contexto de análise espectroscópica. O que foi almejado foi obter o entendimento que restrições associadas a simetrias de sistemas influenciam totalmente nas regras de seleção que determinam transições entre estados. Há uma gama de modelos e contextos em que isso possa ser expandido e trabalhado. Movimentos vibracionais e rotacionais, espectro infravermelho, espectro Raman e o modelo de Hubbard são alguns exemplos em que todo esse estudo se faça útil

BIBLIOGRAFIA

- Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., & Jorio, A. (2008). *Group theory: Application to the physics of condensed matter*. Springer.
- Costa, V. A. (2009). *Introdução à teoria de grupos aplicada em moléculas e sólidos*. Livraria da Física.
- Ament, L. J. P., & Khaliullin, G. (2010). Theory of Raman and resonant inelastic x-ray scattering from collective orbital excitations in YTiO_3 . *Physical Review B*, 81, 125118. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.125118>