

Grupos de simetría en mecánica cuántica

Patricio Cordero S.

Departamento de Física

Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas

Universidad de Chile

versión 2007

Índice general

1. Introducción	7
1.1. Motivación	7
1.2. Bibliografía	11
I Rudimentos	13
2. Conceptos básicos y ejemplos	15
2.1. Definiciones	15
2.2. El grupo simétrico	17
2.3. Elementos de simetría puntual	19
2.4. Ejemplos de grupos	21
2.4.1. El grupo puntual C_{3v}	21
2.4.2. El grupo puntual D_{2d}	21
2.4.3. Los grupo puntuales T_d y O_h	22
2.4.4. Algunos grupos continuos	22
2.5. Problemas	23
3. Representación de grupos finitos	25
3.1. Definiciones básicas de teoría de representaciones	25
3.2. Algunas propiedades básicas de las RIs	28
3.3. Criterios de irreductibilidad	33

3.4. Espacios de funciones y proyección de una función a espacios de RI	35
3.4.1. Algunos problemas	37
3.5. Análisis de los grupos C_{3v} y D_{2d}	39
3.6. Apéndice	44
3.6.1. Representaciones irreducibles de grupos factorizables $G = G_1 \times G_2$	44
4. Grupos de Simetría	47
4.1. Simetría del Hamiltoniano y degeneración de su espectro	47
4.2. El efecto de una perturbación que quiebra la simetría de un hamiltoniano	49
4.3. Simetría de rotación	50
4.4. Quiebre de la simetría de rotación por efecto de una perturbación de simetría puntual	53
4.5. Parte angular de las funciones de onda para el caso de niveles desdoblados	56
4.6. Teorema de Unsöld generalizado	58
4.7. Producto Kronecker de representaciones, y la representación adjunta	60
4.8. Reglas de selección	61
4.9. Ejemplos de reglas de selección	64
4.10. Reglas de selección en átomos	65
4.11. Series y coeficientes de Clebsch-Gordan	67
4.12. Sistemas acoplados. Suma de momento angular	69
4.13. Problemas	72
II Representaciones de grupos de Lie	75
5. Algunas Propiedades del grupo simétrico.	77
5.1. Presentación del grupo simétrico	77
5.2. Moldes de Young y las RIs de \mathcal{S}_n	79

5.3. Proyectores de Young	81
5.4. Producto externo entre RIs de distintos \mathcal{S}_n	82
6. Grupos de Lie	85
6.1. Definiciones básicas	85
6.2. Transformaciones infinitesimales	88
6.3. Algebras de Lie	89
6.4. Conexión y grupo cobertor universal	92
6.5. Representaciones de grupos de Lie	93
6.6. Representaciones tensoriales de algunos grupos de Lie	95
6.7. RIs tensoriales de los grupos $U(N), SL(N, R), SL(N, C)$	98
6.8. RIs tensoriales de $O(N)$ y $SO(N)$	99
6.9. El grupo de rotaciones propias $SO(3)$	103
6.10. El grupo cobertor de $SO(3), SU(2)$	106
6.11. Las RI de $SU(2)$ y las RI bivaluadas de $SO(3)$	107
6.12. Desdoblamiento de niveles de momento angular semientero por efecto de una perturbación de simetría puntual	111
III Aplicaciones	115
7. Átomos	117
7.1. El átomo de hidrógeno: un ejemplo de simetría dinámica	117
7.2. Estructura fina del átomo de hidrógeno	120
7.3. Generalidades sobre átomos	122
7.4. Átomos livianos. Estudio de un sistema de partículas idénticas	123
7.5. Funciones de Hartree-Fock	130
7.6. Elementos de matriz calculados con funciones determinantes	132
7.7. El método de Hartree-Fock	135
7.8. Cálculo de las energías $L-S$ de una configuración	139
7.9. Un teorema sobre elementos de matriz	142
7.10. Estructura fina de átomos livianos	144

8. Moléculas	149
8.1. Aproximación cuasiestática de Born-Oppenheimer	149
8.2. El grupo de simetría de moléculas diatómicas	151
8.3. Clasificación de los estados moleculares	153
8.4. Intersección de niveles energéticos moleculares	158
9. Sólidos	161
9.1. Sólidos cristalinos	161
9.2. Grupos espaciales	163
9.3. Las RIs del subgrupo τ y el teorema de Bloch	164
9.4. Zona de Brillouin	167
9.5. Puntos generales de la zona de Brillouin	169
9.6. Puntos especiales de la zona de Brillouin	171
9.7. Ejemplo de grupo simorfo	174
9.8. Método de cálculo de niveles de energía en un cristal cúbico	179

Capítulo 1

Introducción

1.1. Motivación

Parte de los avances en física a lo largo de su historia han sido hechos al incorporar nuevas simetrías en la descripción de las leyes físicas. No siempre estas simetrías son descubiertas en forma directa, a menudo es el descubrimiento de nuevas leyes físicas lo que acarrea consigo la incorporación de nuevas simetrías en la descripción del mundo físico.

Así tenemos que inicialmente la mecánica trataba las direcciones “horizontales” en forma simétrica mientras que la “vertical” jugaba un papel privilegiado. La isotropía tridimensional se introdujo en la física solo con el nacimiento de la teoría de la gravitación de Newton. También la homogeneidad del espacio es incorporada a la física por Newton como una nueva simetría.

En los cuerpos geométricos

suele poder distinguirse algún tipo de simetría. Simétrica es la ley de Coulomb.

Una simetría se describe en matemáticas como la invariancia bajo una cierta transformación. Por ejemplo, la homogeneidad del espacio se expresa como la invariancia de leyes básicas de física bajo traslaciones arbitrarias. Una de las tantas simetrías de un cubo se describe como la invariancia del cubo al ser rotado en $\frac{\pi}{2}$ alrededor de un eje que pasa por el centro de dos caras opuestas. La simetría de la ley de Coulomb $1/r$ se refiere a la invariancia de ésta a rotaciones arbitrarias alrededor de cualquier eje que pase por el centro ($r = 0$) del potencial.

Salvo contadas excepciones a cada simetría o conjunto de simetrías combinadas le corresponde una cantidad conservada y/o reglas de selección. Sistemas

físicos que se mueven en un espacio homogéneo (invariancia a traslaciones) tienen un momento lineal conservado. Si además este espacio es isótropo habrá momento angular conservado. La conservación de la energía se puede deducir de la homogeneidad del tiempo, o sea, invariancia del Hamiltoniano del sistema a traslaciones temporales.

A menudo sucede en física que una nueva simetría es descubierta como consecuencia de descubrir una cantidad conservada o ambos descubrimientos son hechos en forma independiente corroborándose. Un caso notable es el descubrimiento de la invariancia (covariancia) de las ecuaciones de Maxwell bajo el grupo de Lorentz y poco después el descubrimiento de la invariancia de la velocidad de la luz.

Otras dos simetrías notables de un gran número de leyes físicas son la invariancia bajo reflexiones y que conduce al concepto de paridad conservada en mecánica cuántica y la invariancia bajo inversión temporal la cual *no tiene* una cantidad conservada asociada.

Hasta aquí se han mencionado simetrías de carácter puramente geométrico o cinemático. Existen también simetrías dinámicas. Tal es el caso, por ejemplo, del descubrimiento de Galileo de que la aceleración de los cuerpos en caída libre es constante e independiente de la masa considera-

da. Otro ejemplo mucho menos trivial de simetría dinámica es aquella de los potenciales centrales tales que tienen órbitas cerradas. Existen solo dos potenciales de este tipo de simetría, $1/r$ (Coulombiano) y r^2 (oscilador armónico); las respectivas simetrías dinámicas de estos dos casos son mucho mayores que la simple simetría de rotación del potencial. Se puede demostrar que corresponden a los *grupos* $SO(4)$ y $SU(3)$ respectivamente.

El estudio de simetrías lleva en forma natural al estudio de la teoría de grupos, y esto se debe a lo siguiente: i) si hay dos transformaciones T_a y T_b que dejan invariante a un sistema, entonces los dos productos: $T_a T_b$ y $T_b T_a$ son nuevas transformaciones que también dejan invariante al sistema (estas dos transformaciones son en general diferentes); ii) no es difícil ver que también el producto de transformaciones de simetría es asociativo, $T_a(T_b T_c) = (T_a T_b)T_c$; iii) evidentemente la transformación identidad es una transformación de simetría (deja invariante al sistema); iv) con un simple razonamiento se puede ver que si una transformación sobre un sistema determinado es de simetría también su inversa lo es. Estas cuatro propiedades son necesarias y suficientes para asegurar que el conjunto de todas las transformaciones de simetría de un sistema forman un grupo.

La finalidad de estas notas es enseñar los elementos básicos de utilización del concepto de grupos de simetría en sistemas cuánticos. Esto, sin embargo, no es posible desde el comienzo de la exposición ya que primero se debe aprender la teoría matemática básica, esto es, teoría de grupos y sus representaciones.

Estas notas están divididas en tres partes, las dos primeras son principalmente una exposición de teoría de grupos. En la *Parte I* se da los primeros rudimientos de teoría de grupos abstractos con un número finito de elementos lo que luego se ilustra estudiando las simetrías de diversos cuerpos geométricos (simetrías puntuales). A continuación se ve la parte matemática más fundamental del curso, que es la teoría de representaciones de grupos (finitos). Esta primera parte se finaliza dando algunas aplicaciones físicas esquemáticas y muy generales. La *Parte II* comienza con un capítulo sobre el grupo simétrico (grupo de permutaciones de n objetos) en el que se da algunos resultados básicos y varias "recetas" que son necesarias más adelante. Este es uno de los puntos más débiles del curso pero aparentemente nada puede hacerse por superar esta definición dada la enorme complejidad de las demostraciones de las propiedades del grupo simétrico.

La mayor parte de la segunda parte del curso está dedicada al estudio de los llamados grupos de Lie, que son grupos con un continuo de elementos (ej. grupos de rotaciones). Nuevamente aquí debe entregarse una enorme cantidad de resultados sin demostración alguna más que nada por falta de tiempo ya que las demostraciones no son de gran complicación. Sin duda el tema grupos de Lie podría dar para un curso completo. También en esta segunda parte se dan algunas breves aplicaciones físicas. Es recién en la *Parte III* del curso que el análisis de sistemas físicos concretos toma el primer plano. Consta esta parte de tres capítulos dedicados a átomos, moléculas diatómicas y sólidos cristalinos respectivamente.

A lo largo del curso se ilustra específicamente cómo la teoría de grupos: sirve como guía para buscar y/o interpretar leyes dinámicas, sirve como apoyo para resolver ecuaciones físicas y para rotular las soluciones, en particular permite describir adecuadamente la degeneración del espectro de Hamiltonianos cuánticos, permite fácilmente deducir las reglas de selección de transiciones entre los niveles discretos de energía de un sistema, ayuda a construir en forma natural conjuntos completos de soluciones aproximadas ortogonales, permite una sencilla descripción cualitativa de los efectos de una perturbación

en el desdoblamiento de los niveles de energía de un sistema cuántico, es una herramienta útil para el estudio del acoplamiento de dos sistemas de simetría conocida etc.

Tan útiles son las simetrías y por lo tanto teoría de grupos en física, que existe una constante búsqueda de ellas (lo cual, como ya se ha dicho está íntimamente ligado a la búsqueda de cantidades conservadas) y a menudo se recurre al artificio no de buscar simetrías exactas sino aproximadas, cuando las primeras no existen con toda la riqueza necesaria. Un caso típico lo encontramos en el estudio de átomos. Como simetría aproximada se supone que los elementos giran independientemente alrededor del núcleo sin “sentirse” unos a otros, esto lleva al concepto de orbitales nl tal como se encuentran en los textos elementales de química. Solo la aproximación más fina de considerar la interacción entre los electrones

lleva al concepto de cantidades como momento angular total L del átomo.

Es importante que el alumno se dé cuenta que este curso sólo entrega una parte menor de las aplicaciones de teoría de grupos en física cuántica. Aparte de lo incompleto que quedan los temas físicos tratados en la tercera parte del curso, como es fácil de comprobar simplemente consultando algunos de los textos y tratados que aparecen al final de la introducción, también debemos mencionar que existe una interesantísima gama de aplicaciones del concepto de grupos de simetría en otras ramas de la física como son física nuclear y física de partículas. Esperamos, sin embargo, que con la base conceptual contenida en este curso, no sea difícil profundizar los temas en forma independiente y también penetrar en los temas no tocados de estas materias.

P.C.

1.2. Bibliografía

1. B.F. Bayman "Groups and their applications to spectroscopy"
2. H. Bethe, R. Jekiw "Intermediate Quantum Mechanics"
3. H. Bethe, E.E. Slapeter "Quantum Mechanics of one and two electrons" Handbuch der Physik, band XXXV.
4. H. Boerner, "Representation of groups"
5. E.U. Condon, G.H. Shortley "The theory of atomic spectra"
6. L.P. Eisenhart, "Constinuons groups of transformations"
7. L.M. Falicov, "Group theory and its physical applications"
8. L. Fonda, G.C. Ghiradi "Symmetry principles in quantum physics"
9. M. Hamermesh, "Group theory" *¹
10. R. Heine, "Group theory in quantum mechanics"
11. R. Herman, "Lie groups for physicists"
12. B.R. Judd, "Second quantization and atomic spectroscopy"
13. L.D. Landau, E.M. Lifshits "Quantum mechanics"
14. H. Lipkin, "Lie groups for pedestrians"
15. G.J. Liubarskii, "Group theory and its application to physics"
16. E.M. Loebel (Ed), "Group theory and its applications"
17. A. Messiah "Quantum mechanics"
18. M.I. Petrashen, E.D. Trifonov, "Applications of group theory in quantum mechanics"
19. G. Racah, "Group theory and spectroscopy" (Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften, band 37).
20. J.C. Slater, "Quantum theory of atomic spectra" v.2
21. J.C. Slater, "Quantum theory of molecules and solids" V.1 & 2
22. R. Stevenson, "Multiplet structure of atoms and molecules"
23. M. Tinkham, "Group theory and quantum mechanics"
24. H. Weyl, "The theory of groups and quantum mechanics"
25. H. Weyl, "The calssical groups"
26. E. Wigner, "Group theory"
27. E.B. Wilson, J.C. Decuns, P.C. Gros, "Molecular Vibrations"

¹Una buena parte del curso ha sido tomada de la Ref. 9 y algo más adelante también de la ref. 23. Otras referencias generales son las 10, 24 y 26.

Parte I

Rudimentos

Capítulo 2

Conceptos básicos y ejemplos

2.1. Definiciones

Grupo es un conjunto G con aplicación $G \times G \rightarrow G$ llamada producto y que tiene las siguientes propiedades,

- i) Producto: a todo par ordenado ab de elementos de G está asociado otro elemento de G , $c = ab$.
- ii) El producto es asociativo: $a(bc) = (ab)c$.
- iii) Existe un elemento neutro, denotado e , tal que $ae = ea = a$ y a e se le llama la unidad.
- iv) A todo elemento a de G le está asociado otro elemento de G , llamado el inverso de a , a^{-1} y se cumple que $aa^{-1} = a^{-1}a = e$

De esta definición se desprende que cualquier grupo queda totalmente caracterizado por su tabla de multiplicación, es decir, la ley que asocia a cada par ordenado de elementos del grupo un nuevo elemento del grupo. Un ejemplo muy simple es el siguiente,

e	a	b		e	a	b		aa	=	b
a	b	e	que debe leerse	a	aa	ab	con	ab	=	e
b	e	a		b	ba	bb		ba	=	e
								bb	=	a

EJERCICIO: Construya un grupo de cuatro elementos (e, a, b, c) cuidando que se cumplan todas las propiedades del producto.

Grupo *abeliano* es un grupo conmutativo, esto es, $ab = ba \quad \forall a, b \in G$.

De la tabla de multiplicación de un grupo se reconoce que este es abeliano si la tabla es simétrica con respecto a la diagonal.

Dos grupos G y G' se dicen *isomorfos* ($G \simeq G'$) si existe una aplicación biunívoca entre ellos que preserva el producto. Así si $a \Leftrightarrow a'$ y $b \Leftrightarrow b'$ entonces $ab \Leftrightarrow a'b'$. Por lo tanto las tablas de multiplicación de grupos isomorfos son equivalentes.

EJERCICIO: Demostrar que todos los grupos de tres elementos son isomorfos.

Todos los grupos se pueden separar en tres *tipos de grupos*: los grupos *finitos*, los *grupos infinitos numerables* y los *infinitos no numerables o continuos*. Ya hemos dado un ejemplo de grupo finito. Un grupo infinito numerable es el de todas las traslaciones que llevan a hacer coincidir una red cristalina infinita con sí misma. El grupo de rotaciones es un ejemplo de grupo continuo.

El *orden* γ de un grupo finito es el número de elementos de grupo.

Un subconjunto H de un grupo G se dice *subgrupo de G* si sus elementos forman un grupo con la misma ley de multiplicación que G y se denota $H \leq G$. Es claro que el grupo completo G y el conjunto formado sólo por la unidad e son subgrupos de G ; estos se llaman *subgrupos triviales*. Si H es un subgrupo no trivial de G se dice que es *subgrupo propio* y se denota $H < G$.

Si G es grupo finito y $g \in G$ llamaremos *orden de g* al menor entero n para el cual se cumple $g^n = e$.

TEOREMA DE LAGRANGE: si $H \leq G$, G de orden n y H de orden p entonces $m = n/p$ es un entero, que llamaremos *índice de H con respecto a G* . (Ver Prob. 2.1)

Un elemento g_1 se dice *conjugado* a otro elemento g_2 de G si existe un tercer elemento g_3 de G tal que $g_1 = g_3 g_2 g_3^{-1}$ y se escribe $g_1 \simeq g_2$. Es fácil ver que ésta es una relación de equivalencia, o sea,

- i) $g \simeq g$
- ii) $g_1 \simeq g_2 \Leftrightarrow g_2 \simeq g_1$
- iii) si $g_1 \simeq g_2$ y $g_2 \simeq g_3 \Rightarrow g_1 \simeq g_3$

de modo que se puede decir que dos elementos son conjugados en vez de decir que uno es conjugado del otro.

Las clases en que queda dividido el grupo G debido a la relación \simeq se llaman *clases conjugadas*. Es trivial verificar que el subconjunto formado solo por la unidad constituye una clase conjugada.

Si $H \leq G$ y sucede que $H_a = H$ para todo $a \in G$ entonces H se llama *subgrupo invariante* de G y se escribe $H \trianglelefteq G$. Los dos subgrupos triviales de G son subgrupos invariantes. Si H es subgrupo propio y además invariante entonces se abrevia $H \triangleleft G$. Todos los subgrupos de un grupo abeliano son subgrupos invariantes.

Un grupo G que no posee subgrupos invariantes propios se llama *simple*.

Un grupo que no posee subgrupos invariantes abelianos se llama *semi simple*. Todo grupo simple es semisimple pero no al revés.

El *coseto izquierdo* de $H \leq G$ con respecto a $a \in G$ es el subconjunto $aH = \{b \in G \mid b = ah \text{ todo } h \in H\}$, el *coseto derecho* se define como Ha (algunos textos toman las definiciones a la inversa).

Es fácil demostrar que si un subgrupo H de G es invariante entonces cada coseto izquierdo es igual al respectivo coseto derecho, $aH = Ha$. Considerando estos cosetos (sin apellido) como elementos de un conjunto y definiendo sobre este conjunto la ley de multiplicación $(aH)(bH) = (ab)H$ se verifica que queda definido un grupo que recibe el nombre de *grupo cociente* G/H .

Si un grupo G tiene una familia de subgrupos H_1, H_2, \dots, H_n tal que se cumple

- i) $h_i h_j = h_j h_i \forall i, j, h_i \in H_i, h_j \in H_j$
- ii) $\forall g \in G \exists ! h_1 \in H_1, h_2 \in H_2, \dots, h_n \in H_n$ tal que $g = h_1 h_2 \dots h_n$

entonces se escribe $G = H_1 \times H_2 \times \dots \times H_n$ y se dice que G es el *producto directo* de sus subgrupos $H_1 \dots H_n$.

2.2. El grupo simétrico

El *grupo simétrico* \mathcal{S}_n de orden $\gamma = n!$ es el grupo de todas las operaciones de permutación entre n objetos. Rotulando estos objetos con un

índice i que toma los valores $i = 1, 2, \dots, n$, cada permutación puede caracterizarse por la permutación de estos índices. Un elemento típico de \mathcal{S}_n se escribe

$$\begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \cdots & n \\ p_1 & p_2 & p_3 \cdots & p_n \end{pmatrix} \quad (2.2.1)$$

y que quiere decir que 1 pasa a p_1 , 2 pasa a p_2 etc. donde $p_1 \cdots p_n$ no son sino una reordenación de los mismos números de 1 a n .

Concretamente consideremos el elemento

$$P = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & 7 & 8 \\ 2 & 3 & 1 & 5 & 4 & 7 & 6 & 8 \end{pmatrix}$$

Una notación mucho más compacta y cómoda escribe cada permutación como producto de *ciclos*. Así, el ejemplo anterior se escribe,

$$P = (123)(45)(67)(8),$$

Dentro de cada ciclo un número pasa en aquel que tiene a su derecha y el último número de cada ciclo pasa en el primero del mismo ciclo. Los ciclos que tienen un solo número suelen omitirse, $P = (123)(45)(67)$ pero entonces debe aclararse que se trata de un elemento de \mathcal{S}_8 . Nótese además que un ciclo se llama así porque es cíclico, $(123..n) = (n12..n-1) = (i, i+1, ..n, 1, 2, 3..i-1)$.

Para aprender a multiplicar permutaciones volvamos a la notación usada en (2.2.1). Consideremos el producto

$$\begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 3 & 1 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 1 & 3 & 2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 3 & 2 & 1 \end{pmatrix}.$$

Este se ha calculado como sigue. Se supone que primero actúa la permutación que está a la derecha. Así 1 pasa a 1 y en la permutación de la izquierda 1 pasa a 3, resultado total: 1 pasa a 3. Nuevamente en la permutación de la derecha 2 pasa a 3 y en la de la izquierda 3 pasa a 2, resultado total: 2 pasa a 2. Finalmente 3 pasa a 2 y luego 2 pasa a 1 luego 3 pasa a 1. El efecto total queda resumido en el resultado que se escribe a la derecha de la igualdad. Este mismo cálculo se puede hacer usando ciclos:

$$(132)(23) = (13).$$

Para obtener el lado derecho de la igualdad se procede siempre considerando primero la acción que sobre un número tiene el ciclo de más

a la derecha y luego la acción que tiene sobre este nuevo número el ciclo que está a la izquierda; así 2 pasa en 3 y luego 3 pasa en 2 lo que da como resultado que 2 pasa en 2, que no se escribe en el lenguaje de ciclos; nuevamente considerando el ciclo de la derecha 3 pasa en 2 y en el de la izquierda 2 pasa en 1, luego 3 pasa a 1. Finalmente el ciclo de la derecha 1 en este ciclo, pero en el de la izquierda 1 pasa en 3 lo cual da como resultado neto que 1 pasa en 3. Estos resultados están resumidos a la derecha de la igualdad. Con práctica estos productos se pueden hacer muy rápidamente.

EJERCICIO: Verifique que

$$\begin{pmatrix} 12345678 \\ 31476825 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 12345678 \\ 23154768 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 12345678 \\ 14367285 \end{pmatrix}$$

y repita el cálculo usando ciclos.

Para calcular el *inverso de una permutación* es más fácil usar la notación de ciclos. El inverso de $(abc\dots yz)$ es $(zy\dots cba)$.

Ciclos que no tienen números en común conmutan, pero si tienen números en común en general no conmutan. Compruébese por ejemplo que $(23)(123) = (12)$ mientras el producto invertido da (13) .

La *paridad de un ciclo* es + (par) ó - (impar) según si la cantidad de números en el ciclo es impar o par (nótese que es al revés) o sea, una trasposición (ciclo de dos números) es impar, un triciclo es par, etc. Una *permutación es par o impar* según sea el producto de las paridades de los ciclos que la componen es par o impar. Ejemplo: la permutación P definida al comienzo de esta sección es par ya que está compuesta de tres ciclos de paridades +, -, -.

Se llama *grupo alternante* A_n al subgrupo de \mathcal{S}_n de todas las permutaciones pares. Su orden es $\frac{1}{2}n!$

TEOREMA DE CAYLEY: Todo grupo finito G de orden n es isomorfo a un subgrupo de \mathcal{S}_n

2.3. Elementos de simetría puntual

La *simetría de un cuerpo* se describe dando el conjunto de todas las transformaciones geométricas que preservan las distancias entre cualesquiera par de puntos del cuerpo y que llevan al cuerpo a coincidir consigo mismo. Toda transformación de este tipo se dice de simetría.

Las transformaciones básicas de simetría son

- i) rotaciones (en general discretas)
- ii) reflexiones

Si un cuerpo es infinito en extensión (ejemplo, red cristalina ideal) también se incluye entre las transformaciones de simetría básica ciertas traslaciones discretas. Por ahora nos limitaremos a cuerpos finitos.

Los grupos finitos generados por las dos operaciones básicas mencionadas más arriba se llaman *grupos puntuales*, y se caracterizan por dejar por lo menos un punto del cuerpo invariante. Todos los ejes de rotación y planos de reflexión pasan por este punto, que recibe el nombre de *centro*.

Más explícitamente los *elementos de simetría* son,

- C_n rotación en un ángulo $\frac{2\pi}{n}$ alrededor de un eje fijo. En particular se tiene que $C_1 = e$, $C_n^m = C_{n/m}$, $(C_n)^n = e$
- σ es una reflexión en un plano que recibe el mismo nombre. Siempre se cumple que $\sigma^2 = e$. Cuando la simetría del cuerpo tiene un *eje principal* este define la dirección *vertical* y por lo tanto la horizontal. Se designa con el símbolo σ_v a un plano de reflexión que contiene al eje principal y σ_h es el plano de reflexión perpendicular al eje principal.
- U_2 designa a un eje de rotación en π perpendicular al eje principal.
- S_n es la operación que se llama *rotoflexión* y se define por

$$S_n = C_n \sigma_h = \sigma_h C_n$$

Es importante notar la diferencia que existe entre una rotoflexión par y una impar

$$(S_n)^n = \begin{cases} \sigma_h & \text{si } n \text{ es impar} \\ e & \text{si } n \text{ es par} \end{cases}$$

de lo cual se desprende que si n es impar S_n es un elemento del grupo de simetría de un cuerpo, necesariamente también lo son σ_h y C_n ya que todas las potencias de un elemento del grupo también son elementos de ese grupo. Si n es par S_n puede ser elemento de un grupo de simetría sin que σ_h ó C_n tengan que serlo.

I : con este símbolo se designa la inversión con respecto al origen,

$$I = S_2.$$

Corolario de esta propiedad es que las clases conjugadas de los grupos de simetría están constituidas por operaciones de la misma naturaleza. Dos elementos de simetría conjugados se dicen *equivalentes*.

Nota: No debe confundirse el grupo como estructura abstracta, definida exclusivamente a través de su ley de multiplicación con la estructura concreta a través de la cual los grupos son normalmente definidos en física. En el caso actual a través de operaciones geométricas definidas en el espacio físico tridimensional. Es por medio de la definición concreta que se obtiene la ley de multiplicación y por lo tanto la estructura abstracta. Nuestra notación no siempre hará diferencia entre estos dos significados.

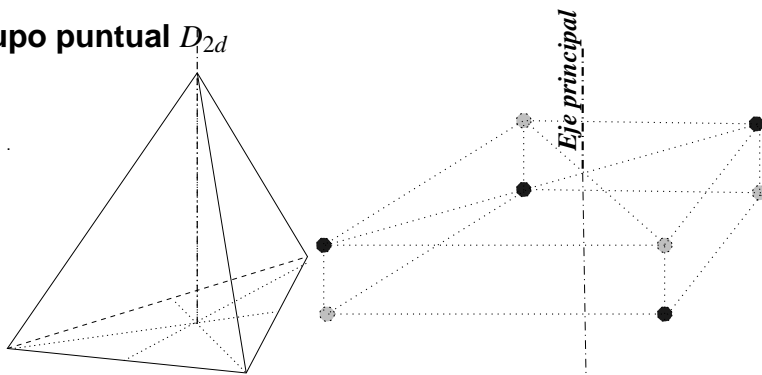
2.4. Ejemplos de grupos

2.4.1. El grupo puntual C_{3v}

Un tetrahedro cuya base es un triángulo equilátero y cuyo vértice superior está sobre la perpendicular a la base que nace en el centro de gravedad de ella es invariante con respecto a la operación C_3 y también con respecto a cada plano de reflexión que contiene a un vértice de la base y al eje principal de la figura. El grupo tiene, en total, seis elementos (transformaciones de simetría de la figura), $(e, C_3, C_3^2, \sigma_1, \sigma_2, \sigma_3)$ y el grupo tiene tres clases conjugadas: $(e), (C_3, C_3^2), (\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3)$.

2.4.2. El grupo puntual D_{2d}

El grupo D_{2d} es el grupo de simetría de un polihedro rectangular de base cuadrada que tiene dos tipos de



vértices, como se aprecia en la figura adjunta. Debido a esto último la figura no es invariante a rotaciones C_4 (en $\pi/4$) en torno al eje principal, sino tan solo a rotaciones C_2 (en $\pi/2$). Una operación menos trivial que también deja invariante la figura es

$$S_4 = \sigma_h C_4$$

Esta es una rotación en $\pi/4$ en torno al eje principal, seguida por una reflexión con respecto a un plano horizontal que corta a la figura en sus dos mitades. Ninguno de los factores (σ_h y C_4) son operaciones de simetría, pero sí lo es S_4 . Es trivial ver que $S_4^2 = C_2$. También hay cuatro planos verticales de reflexión (que contienen al eje principal) que son planos de simetría, dos son diagonales y dos son paralelos a algunas de las aristas horizontales. Se menciona que otras operaciones de simetría son rotaciones C_2 en torno a ejes horizontales que pasan por el centro de caras opuestas perpendicular al eje principal. Un C_2 perpendicular al eje principal suele denominarse U_2 .

En total, se puede ver, que este grupo tiene ocho elementos.

2.4.3. Los grupos puntuales T_d y O_h

Se deja como ejercicio encontrar los grupos de simetría del tetraedro regular, T_d y del cubo, O_h . Estos grupos tienen 24 y 48 elementos respectivamente y T_h es subgrupo de O_h .

2.4.4. Algunos grupos continuos

En los grupos continuos, como el grupo de rotaciones, es posible caracterizar sus elementos por los valores de unos pocos parámetros reales y continuos (e.g., los ángulos de Euler en el caso del grupo de rotaciones: $SO(3)$). Si estos parámetros tienen un rango finito de variación se dice que el grupo continuo es *compacto*. El grupo de transformaciones de Lorentz no es compacto, porque además de ángulos de Euler tiene parámetros que corresponden a ángulos hiperbólicos. Las transformaciones propias de Lorentz constituyen el grupo llamado $SO(3, 1)$.

Otro grupo de mucho interés en mecánica cuántica es el grupo $O(3)$. Tiene una estructura muy sencilla en términos del grupo de rotaciones $SO(3)$. Los elementos de $O(3)$ son a) rotaciones puras $R(\hat{n}, \alpha)$ o bien b) son

de la forma $IR(\hat{n}, \alpha)$ donde I es la operación de inversión. Esta última operación es aquella que simultáneamente cambia el signo de las tres coordenadas: $(x, y, z) \rightarrow (-x, -y, -z)$. La inversión I conmuta con todas las rotaciones, por lo que $O(3)$ es el producto directo de dos grupos,

$$O(3) = SO(3) \times \{e, I\} \quad (2.4.1)$$

2.5. Problemas

2.1 a) *demostrar que la relación $g_1 \simeq g_2$ divide a un grupo G en clases disjuntas; b) demostrar que $H_a = aHa^{-1}$ es un subgrupo de G si H es subgrupo de G . $H_a = \{h' \in G | h' = aha^{-1}, \forall h \in H; a \in G\}$*

2.2 Encontrar el número de cosetos izquierdo que tiene un grupo G con respecto a un subgrupo propio H conociendo los órdenes de G y H y demostrar el teorema de Lagrange.

2.3 Demostrar que G/H es grupo solo si $H \leq G$.

2.4 Demostrar que el conjunto $\{g_1e, g_1g_2, \dots, g_1g_n\}$ donde $G = \{e, g_2, \dots, g_n\}$ es igual al conjunto de elementos de G . Esto significa que en la tabla de multiplicación de un grupo aparecen en cada columna y en cada fila todos los elementos del grupo una y solo una vez.

2.5 Construir todos los posibles grupos (tablas de multiplicar) de 4, 5 y 6 elementos. Indique cuántos esencialmente diferentes existen (no isomorfos).

2.6

$$A = \begin{pmatrix} 123456789, 10, 11, 12, 13 \\ 564137298, 12, 10, 13, 11 \end{pmatrix}, \quad B = \begin{pmatrix} 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13 \\ 7, 11, 9, 10, 3, 13, 1, 8, 5, 2, 4, 6, 12 \end{pmatrix}$$

Calcular AB y BA usando ciclos y también determinar A^{-1} .

2.7 Construya la tabla de multiplicación de \mathcal{S}_3 y determine sus clases conjugadas.

2.8 Considere el grupo de todas las permutaciones de los cuatro vértices de un tetraedro regular. Interprete geoméricamente cada una de estas operaciones. ¿Qué característica común tienen las operaciones geométricas asociadas a las permutaciones pares?

- 2.9 Sean A y B dos operaciones elementales del grupo de simetría de un cuerpo dado. Demostrar que la operación $R = ABA^{-1}$ es una operación del grupo de la misma naturaleza que B , es decir: si B es un C_n también lo es R ; si B es un σ también lo es R ; si B es un S_n también lo es R .
- 2.10 Encuentre la tabla de multiplicación del grupo D_{2d} y las clases conjugadas de este grupo (en una clase conjugada solo puede haber operaciones de la misma naturaleza pero no siempre las operaciones de la misma naturaleza pertenecen a la misma clase conjugada).
- 2.11 Determine el grupo que se genera a partir de tres operaciones C_4 en torno a ejes mutuamente ortogonales (ejes X, Y, Z).

Capítulo 3

Representación de grupos finitos

3.1. Definiciones básicas de teoría de representaciones

Una *representación* (lineal) de un grupo G es una aplicación $G \rightarrow \mathcal{O}(G)$ (la ley producto se preserva) donde $\mathcal{O}(G)$ es un grupo de operadores lineales que actúan sobre un espacio vectorial L . Este espacio se llama *espacio de representación* del grupo G y su dimensión es la *dimensión de la representación*. El grupo $\mathcal{O}(G)$ tiene por elementos operadores O_g imagen de los elementos $g \in G$ bajo el homomorfismo.

Escogida una base en el espacio de representación L los operadores O_g quedan representados por matrices $D(g)$. Este grupo de matrices $D(G)$ es isomorfo a $\mathcal{O}(G)$ pero no necesariamente a G . La aplicación $G \rightarrow D(G)$ se llama *representación matricial* de G . Dos representaciones matriciales se dicen *equivalentes* si existe un cambio de base en L tal que haga coincidir las matrices de ambas representaciones. De ahora en adelante a menudo se identificará la expresión representación con la de representación matricial.

Toda representación de un grupo tiene las siguientes propiedades:

$$\begin{aligned} D(e) &= \mathbf{1} \\ D(g_1 g_2) &= D(g_1) D(g_2) \\ D(g^{-1}) &= D^{-1}(g) \end{aligned}$$

las matrices $D(g)$ son, por lo tanto, no singulares y $\mathbf{1}$ es la matriz identidad de $n \times n$ donde n es la dimensión de la representación. Se usará la notación

$$O_g e_i = \sum_j D_{ji}(g) e_j$$

donde los e_i son los vectores base de L .

Cuando la representación $G \rightarrow D(G)$ es un isomorfismo se dice que se trata de una *representación fiel*.

PROBLEMA: Sea $D(G)$ una representación no fiel de un grupo G y sea H el núcleo de esta representación (la imagen de los $g \in H$ es $\mathbf{1}$), entonces $H < G$ y $D(G)$ define en forma natural una representación fiel del grupo G/H .

EJERCICIO: ¿Puede un grupo simple tener representaciones no fieles aparte de la trivial que asocia $\mathbf{1}$ a todos los elementos de G ?

Se llama *carácter* del elemento g de G en la representación $D(G)$ al número,

$$\chi^D(g) = \text{Tr}(D(g)) = \sum_i D_{ii}(g)$$

EJERCICIO: Demostrar que los caracteres de representaciones equivalentes son iguales y además elementos conjugados tienen el mismo carácter.

Esta segunda propiedad dice que el carácter es una propiedad de la clase conjugada más que de los elementos por separado. Si se designa por K_1, K_2, \dots las distintas clases conjugadas, se designa por $\chi_1^D, \chi_2^D, \dots$ los caracteres respectivos. El superíndice D será reemplazado por cualquier índice que caracterice a la representación usada para calcular esos caracteres.

Si el grupo de las transformaciones $D(G)$ deja invariante a un subespacio de L se dice que la representación es *reductible*. Si esto no ocurre, ella es *irreductible* (en lo sucesivo se abreviará estos dos tipos de representaciones por RR y RI respectivamente).

En una RR todas las matrices pueden ser llevadas (con un adecuado cambio de base) a la forma,

$$D(g) = \begin{pmatrix} D_1(g) & C(g) \\ 0 & D_2(g) \end{pmatrix}, \quad \forall g \in G \quad (3.1.1)$$

Si sucede que $C(g) = 0$ para todos los elementos del grupo, se dice que la representación $D(g)$ es *completamente reductible* y el espacio de representación L puede ser descompuesto en la suma directa de los espacios

L_1 y L_2 ,

$$\begin{aligned} L &= L_1 \oplus L_2 \\ D(G) &= D_1(G) \oplus D_2(G) \end{aligned}$$

Este proceso puede aplicarse a su vez a las matrices D_1 y D_2 continuando así sucesivamente hasta que no sea posible seguir. Cuando esto ocurre se tiene

$$D(G) = \bigoplus_{\mu=1}^k D^{(\mu)}(G) \quad (3.1.2)$$

Para un grupo G cualquiera las representaciones $D^{(\mu)}$ así obtenidas no son necesariamente irreducibles. Pero si todas son irreducibles entonces se dice que la representación $D(G)$ es *descomponible*. Como se verá en la sección que sigue basta que G sea finito para que todas sus RR sean descomponibles.

En (3.1.2) muchas de las representaciones $D^{(\mu)}(G)$ pueden ser equivalentes. Llamando a_μ al número de veces que la representación $D^{(\mu)}$ se repite (o aparece en forma equivalente), en lugar de (3.1.2) se puede escribir

$$D(G) = \bigoplus_{\mu=1}^r a_\mu D^{(\mu)}(G) \quad (3.1.3)$$

donde esta suma es sólo sobre representaciones no equivalentes. Los a_μ son números enteros no negativos.

PROBLEMA: *Sea una base tridimensional de vectores sobre los cuales el grupo C_{3v} actúa en forma natural. Discuta bajo qué condiciones de elección de la base con respecto a los ejes y planos del grupo de matrices de esta representación quedan inmediatamente expresadas en la forma (3.1.2) donde $D^{(1)}$ es bidimensional y $D^{(2)}$ es unidimensional. Haciendo esta elección particular de base compruebe que $D^{(1)}$ y $D^{(2)}$ definen separadamente representaciones de C_{3v} .*

Es fácil demostrar que a partir de una representación D cualquiera de un grupo G es posible definir una nueva representación, llamada *adjunta* a D y denotada por \bar{D} , como la representación de las matrices traspuestas e inversas de D :

$$\bar{D}(g) = \tilde{D}^{-1}(g) \quad (3.1.4)$$

Es una representación, ya que

$$\begin{aligned} \bar{D}(g_1 g_2) &= \bar{D}^{-1}(g_1 g_2) = [\overline{D(g_1)D(g_2)}]^{-1} \\ &= [\overline{D(g_2)D(g_1)}]^{-1} = \bar{D}^{-1}(g_1) \bar{D}^{-1}(g_2) \\ &= \bar{D}(g_1) \bar{D}(g_2). \end{aligned}$$

Otra representación que se puede obtener a partir de D es la *compleja conjugada*, $D^*(g)$.

Notemos que si la acción de un operador sobre una función base ψ_i

$$\psi_i \rightarrow D_{ji}(g) \psi_i$$

entonces la acción sobre ψ_i^* es

$$\psi_i^* \rightarrow D_{ji}^*(g) \psi_i^*$$

Existen tres tipos de RIs:

1. *R enteras*: si D puede ser llevada a forma real;
2. *R semi-enteras*: si $D \simeq D^*$ pero no puede ser llevada; a forma real
3. *R compleja*: si $D \neq D^*$.

En los dos primeros casos los caracteres son todos reales. Además

$$\frac{1}{\gamma} \sum_{g \in G} \chi^\mu(g^2) = \begin{cases} +1 & \text{si } R \text{ es entera} \\ -1 & \text{si } R \text{ es semi-entera} \\ 0 & \text{si } R \text{ es compleja} \end{cases}$$

3.2. Algunas propiedades básicas de las RIs

Una representación se dice *unitaria* cuando en L está definido un producto escalar y $D^\dagger(g) = D^{-1}(g)$ para todos los elementos del grupo. Se abrevia RU.

TEOREMA: Para cualquier grupo G toda RR unitaria (RRU) es descomponible.

EJERCICIO: Demostrar este teorema utilizando (3.1.1) y la condición de unitariedad de las matrices.

TEOREMA: Toda representación de un grupo finito G es equivalente a una RU.

Demostración.: Sea D una representación de G sobre el espacio L , sea x, y etc vectores de L y sea (x, y) el producto escalar. Para todo par de vectores en L se define, usando el producto escalar, la expresión

$$\{x, y\} = \frac{1}{\gamma} \sum_{g \in G} (D(g)x, D(g)y) \quad (3.2.1)$$

donde γ es el orden del grupo y la suma se extiende a todo el grupo. Esta definición satisface todos los requisitos de un producto escalar, más aún, para todo $h \in G$

$$\begin{aligned} \{D(h)x, D(h)y\} &= \frac{1}{\gamma} \sum_{g \in G} (D(g)D(h)x, D(g)D(h)y) \\ &= \frac{1}{\gamma} \sum_{g \in G} (D(gh)x, D(gh)y) \end{aligned} \quad (3.2.2)$$

pero para h fijo, cuando g recorre todos los elementos de G también gh los recorre todos, por lo tanto las expresiones de los miembros derechos de (3.2.1) y (3.2.2) son iguales, por lo cual

$$\{D(h)x, D(h)y\} = \{x, y\} \quad (3.2.3)$$

En otras palabras, los operadores de nuestra representación son unitarios con respecto a este nuevo producto escalar aun cuando en general no lo son con respecto al producto escalar original. Ahora se debe demostrar que existe una representación D' equivalente a D tal que es unitaria respecto al producto escalar original.

Considerese un conjunto de vectores u_i que son ortogonales con respecto al producto escalar $\{ , \}$ y un conjunto v_i que lo sea respecto al producto original $(,)$:

$$\{u_i, u_j\} = \delta_{ij} = (v_i, v_j)$$

Se define el operador T que lleva de los v a los u

$$u_i = T v_i$$

Si $x = \sum a_i v_i$ (los a son números), entonces $Tx = \sum a_i T v_i = \sum a_i u_i$ de donde

$$\{Tx, Ty\} = \sum a_i^* b_i = (x, y) \quad (3.2.4)$$

Considerese la representación

$$D' = T^{-1} D T \quad (3.2.5)$$

entonces, haciendo uso de (3.2.4).

$$\begin{aligned} (T^{-1} D(g) T x, T^{-1} D(g) T y) &= \{D(g) T x, D(g) T y\} \\ &= \{T x, T y\} \quad (\text{por (3.2.3)}) \\ &= (x, y) \quad (\text{por (3.2.4)}) \end{aligned}$$

Esto último muestra que la representación $D'(G)$ definida por (3.2.5) es unitaria con respecto al producto escalar original y además es equivalente a la representación D .

Lemas de Schur

Lema 1: Si $D(G)$ y $D'(G)$ son dos RI de G de dimensiones n y m respectivamente y si además existe una matriz A de $n \times m$ tal que

$$D(G)A = AD'(G)$$

entonces, (i) A es no singular, $n = m$ y D es equivalente a D' o bien (ii) $A = 0$.

Lema 2: Si $D(G)$ es una RI de G y existe una matriz A tal que

$$AD(G) = D(G)A$$

entonces A es un múltiplo de la identidad, $A = \lambda I$

Demostración de los lemas de Schur. Sea $u_i (i = 1, \dots, n)$ una base del espacio L de una representación $D(G)$. Entonces

$$O_g u_i = \sum D_{ji}(g) u_j \quad \forall g \in G.$$

Si D es una RR, se puede, por definición encontrar m vectores v_k no nulos ($m < n$) que son combinaciones lineales de los u_i y son base de un subespacio invariante a la acción del grupo,

$$v_k = \sum_j^n a_{jk} u_j \quad (3.2.6)$$

y además,

$$O_g v_k = \sum_s^m D'_{sk}(g) v_s \quad \forall g \in G.$$

Usando las tres últimas expresiones se obtiene que,

$$\begin{aligned} O_g v_k &= \sum_j^n O_g u_j a_{jk} = \sum_{i,j}^n u_i D_{ij}(g) a_{jk} \\ &= \sum_s^n v_s D'_{sk}(g) = \sum_i^n \sum_s^m u_i a_{is} D'_{sk}(g) \end{aligned}$$

así pues,

$$\sum_{i,j}^n u_i D_{ij}(g) a_{jk} = \sum_i^n \sum_s^m u_i a_{is} D'_{sk}(g). \quad (3.2.7)$$

Como los u_i son linealmente independientes

$$\sum_j^n D_{ij}(g) a_{jk} = \sum_s^m a_{is} D'_{sk}(g) \quad (3.2.8)$$

o sea,

$$D(g)A = AD'(g) \quad \forall g \in G \quad (3.2.9)$$

y por lo tanto si D es una RR se puede encontrar una matriz $A \neq 0$ tal que (3.2.9) sea válida. A la inversa, si (3.2.9) es válida, es decir, si existe un A tal que esta relación se cumple con matrices $D(g)$ de grado n y $D'(g)$ de grado $m < n$, entonces se cumple (3.2.8). Multiplicando por u_i y sumando resulta (3.2.7),

$$\sum_{i,j} u_i D_{ij}(g) a_{jk} = \sum_j O_g(u_j a_{jk}) = \sum_i \sum_s u_i a_{is} D'_{sk}(g)$$

Luego, los m vectores v_k dados por (3.2.6) forman una base para una representación D' y entonces D es reducible (no puede haber equivalencia ya que $m < n$). Si se supone que D es una RI entonces la única forma de evitar la contradicción es con $A = 0$. Luego, se ha demostrado que si D y D' son dos RIs de un grupo G , de distinta dimensión, entonces si $D(g)A = AD'(g)$ para todo g entonces $A = 0$. Considérese el caso $n = m$. Si la ecuación (3.2.9) es válida se repete el mismo argumento para llegar a

$$\sum_j O_g(u_j a_{jk}) = \sum_i \sum_s (u_i a_{is}) D'_{sk}(g).$$

Los n vectores $\sum a_{ij} u_i$ deben ser linealmente independientes, o de otro modo D sería reducible, pero esto significa que $\det A \neq 0$ de modo que existe A^{-1} luego de (3.2.9)

$$D'(g) = A^{-1} D(g) A \quad \forall g \in G$$

y por lo tanto las representaciones son equivalentes. Si D y D' son RIs y no equivalentes, la única posibilidad es que $A = 0$. Esto termina de probar el primer lema. Finalmente si se considera que D y D' son iguales e irreducibles, se tiene el segundo lema de Schur. En efecto, considérese la ecuación de valores propios

$$Ax = \lambda x$$

donde x es un vector del espacio de la representación $D(G)$. Las soluciones dan los autovalores y autovectores de A . Si el autovector x corresponde al autovalor λ , la ecuación $AD(g) = D(g)A$ nos indica que el vector $D(g)x$ también es un autovector correspondiente a λ . Por lo tanto el subespacio de los autovectores correspondientes a un λ fijo es invariante bajo las transformaciones de G . Pero puesto que D es RI necesariamente debe tenerse

que este subespacio es todo el espacio de representación, esto es, $A = \lambda 1$ o bien el subespacio es nulo, o sea, $A = 0$. Lo que demuestra el segundo lema de Schur.

Como corolario del segundo lema de Schur se tiene que las RIs de los grupos abelianos son de dimensión 1.

TEOREMA: Para un grupo finito G el número de RIs no equivalentes es igual al número r de clases conjugadas.

No se dará la demostración de este teorema pero puede encontrarse en el libro de Hamermesh en las secs. 3-15 y 3-17.

PROBLEMA: Sean $D^{(\alpha)}$ y $D^{(\beta)}$ dos RIs matriciales de G de dimensiones m y n . Se define el operador $P = \sum_{g \in G} D^{(\alpha)}(g) A D^{(\beta)}(g^{-1})$ con A una matriz arbitraria de $m \times n$. a) Verifique que $D^{(\alpha)}(g_o) P = P D^{(\beta)}(g_o)$ (*). b) Demuestre por el método que se indica que

$$\sum_{g \in G} D_{ik}^{(\alpha)}(g) D_{lm}^{(\beta)}(g^{-1}) = \frac{\gamma}{n_\alpha} \delta_{im} \delta_{kl} \delta_{\alpha\beta} \quad (3.2.10)$$

El método: elija A de modo que todos sus elementos de matriz sean nulos excepto $A_{kh} = 1$ con k y h fijos, haga uso de (*) para los casos a) $D^{(\alpha)}$ y $D^{(\beta)}$ son RIs no equivalentes y b) $D^{(\alpha)}$ y $D^{(\beta)}$ son iguales, es decir, no solo equivalentes sino además expresadas en la misma base. En estos dos casos haga uso inteligente de los lemas de Schur. La notación es $\gamma =$ orden de G , $n_\alpha =$ dimensión de la RI $D^{(\alpha)}(G)$.

Se ha visto que para un grupo G finito siempre existe una elección de base adecuada para que las representaciones sean unitarias. En adelante normalmente se supondrá que estamos en esta base

Si este es el caso entonces se cumple que

$$D^{(\beta)}(g)^{-1} = (D^{(\beta)}(g))^\dagger$$

pero en general

$$D^{(\beta)}(g^{-1}) = (D^{(\beta)}(g))^{-1}.$$

Luego

$$D_{lm}^{(\beta)}(g^{-1}) = \{(D^{(\beta)}(g))^{-1}\}_{lm} = \{(D^{(\beta)}(g))^\dagger\}_{lm} = D_{ml}^{(\beta)*}(g)$$

y por lo tanto (3.2.10) escrito para RIs es

$$\sum_{g \in G} D_{ik}^{\alpha}(g) D_{m\ell}^{(\beta)*}(g) = \frac{\gamma}{n_{\alpha}} \delta_{im} \delta_{k\ell} \delta_{\alpha\beta} \quad (3.2.11)$$

Tomando $i = k$ y $\ell = m$ en (3.2.10) y sumando sobre estos índices se obtiene

$$\sum_{g \in G} \chi^{(\alpha)}(g) \chi^{(\beta)}(g^{-1}) = \gamma \delta_{\alpha\beta}$$

donde, como será siempre, los índices griegos designan RIs.

Si se hace lo mismo pero con (3.2.11) se obtiene,

$$\sum_{g \in G} \chi^{(\alpha)}(g) \chi^{(\beta)*}(g) = \gamma \delta_{\alpha\beta} \quad (RIUs). \quad (3.2.12)$$

Recordando que los γ_i elementos de cada clase conjugada K_i tienen todos el mismo carácter χ_i (visto en §3.1) se desprende que (3.2.12) puede escribirse

$$\sum_i \gamma_i \chi_i^{(\alpha)} \chi_i^{(\beta)*} = \gamma \delta_{\alpha\beta} \quad (3.2.13)$$

La suma es sobre las distintas clases conjugadas del grupo G .

3.3. Criterios de irreductibilidad

Ya se ha visto que cualquier representación $D(G)$ de un grupo G puede ser completamente reducida y escrita en la forma (3.1.3).

$$D(g) = \bigoplus_{v=1}^k a_v D^v(g), \quad \forall g \in G$$

donde además se puede elegir la base para que los $D^v(g)$ sean matrices unitarias; los a_v son coeficientes enteros no negativos.

Tomando la traza en esta relación se obtiene,

$$\chi_i = \sum_v a_v \chi_i^v \quad (3.3.1)$$

donde el índice i denota la clase conjugada a la cual pertenece g . La relación anterior nos enseña que los caracteres correspondientes a RR del

grupo pueden ser escritos como combinaciones de caracteres correspondientes a RIs y los coeficientes de la combinación lineal no dependen de la clase conjugada considerada. Los coeficientes son enteros no negativos.

Multiplicando (3.3.1) por $\gamma_i \chi_i^{(\mu)*}$ y sumando sobre todas las clases conjugadas K_i del grupo G se obtiene, utilizando (3.2.13),

$$a_\mu = \frac{1}{\gamma} \sum_i \gamma_i \chi_i^{(\mu)*} \chi_i \quad (3.3.2)$$

Se está suponiendo que todas las representaciones involucradas son RUs y además como ya debiera estar claro, el superíndice griego se refiere a una representación irreducible del grupo considerado.

Si se multiplica (3.3.1) por $\gamma_i \chi_i^*$ y se suma sobre los i , resulta,

$$\sum_i \gamma_i \chi_i \chi_i^* = \sum_i \gamma_i \sum_\nu a_\nu a_\mu \chi_i^{(\nu)} \chi_i^{(\mu)*}$$

y utilizando nuevamente (3.2.13) resulta

$$\sum_i \gamma_i \chi_i \chi_i^* = \gamma \sum_\mu a_\mu^2. \quad (3.3.3)$$

Esta ecuación proporciona un criterio simple de irreductibilidad: dada una representación $D(G)$ unitaria, se puede obtener los caracteres de ella simplemente tomando las trazas de las matrices de la representación. Se hace la suma indicada en el miembro izquierdo de la ecuación (3.3.3) y si resulta igual a γ entonces la representación es irreducible, puesto que significa que existe solo un $a_\mu = 1$ y todo el resto son cero. Pero si no resulta γ entonces necesariamente $D(G)$ es una RR.

En el caso en que $D(G)$ no sea unitaria la fórmula (3.3.3) debe ser reemplazada por

$$\frac{1}{\gamma} \sum_i \gamma_i \chi_i \chi_{i'} = \sum_\mu a_\mu^2$$

donde $\chi_{i'}$ es el carácter asociado a la clase conjugada formada por los elementos inversos a aquellos que constituyen K_i . La suma sobre i tiene sentido porque no es difícil darse cuenta que $\gamma_i = \gamma_{i'}$

PROBLEMA: Sea G un grupo finito cualquiera de orden γ . Se define una RR $D(G)$ de dimensión γ llamada la *representación regular* del grupo como sigue,

$$D_{ij}(g_k) = \begin{cases} 1 & \text{si } g_k g_j \left\{ \begin{array}{l} = \\ \neq \end{array} \right\} g_i \end{cases} \quad i, j, k = 1, 2, 3, \dots, \gamma$$

- a) Verificar que así queda definida una representación.
 b) Demostrar que los caracteres de esta representación son

$$\chi(e) = \gamma \quad \chi(g \neq e) = 0.$$

- c) ¿Cuántas veces aparece $D^{(\mu)}$ en la descomposición de $D(G)$?
 d) Con todos los resultados anteriores demostrar que

$$\sum_{\mu=1}^{\gamma} n_{\mu}^2 = \gamma, \quad (3.3.4)$$

donde n_{μ} es la dimensión de la representación irreducible $D^{(\mu)}$ y la suma recorre todas las RIs, en total r , donde r es el número de clases conjugadas.

Otra propiedad de los caracteres muy importante pero que no se demostrará es,

$$\sum_{\mu=1}^r \chi_i^{(\mu)} \chi_j^{(\mu)*} = \frac{\gamma}{\gamma_i} \delta_{ij} \quad (\mu : \text{RIUs}) \quad (3.3.5)$$

TEOREMA: Una condición necesaria y suficiente para que dos representaciones de un grupo sean equivalentes es que sus caracteres coincidan.

3.4. Espacios de funciones y proyección de una función a espacios de RI

Los espacios de interés en el presente contexto normalmente son espacios de funciones (armónicos esféricos, polinomios de algún tipo etc.) y será sobre estos espacios que actuarán las operaciones (normalmente de naturaleza geométrica) del grupo que se esté considerando.

Sea T una transformación de tipo geométrico que actúa sobre el vector posición $x' = Tx$. Al operador geométrico T se le asocia un operador lineal O_T que actúa sobre funciones $f(x)$ de modo que la acción de este operador sobre f es dar una nueva función $f' = O_T f$ definida a través de

$$f'(x') \equiv O_T f(x') = f(x) \quad \text{si} \quad x' = Tx. \quad (3.4.1)$$

En otras palabras la función transformada f' toma los mismos valores en el punto imagen x' que la función original f toma en el punto x . La relación (3.4.1) también puede escribirse

$$O_T f(Tx) = f(x) \quad (3.4.2)$$

o equivalentemente

$$O_T f(x) = f(T^{-1}x). \quad (3.4.3)$$

Aunque la forma (3.4.3) es la más usada debe tenerse mucho cuidado en la forma de aplicarla ya que se presta a fáciles errores.

EJERCICIO: Repita la deducción que sigue pero haciendo uso de (3.4.3) en vez de (3.4.2)

$$\begin{aligned} O_S f'(Sx') &= f'(x') && \text{por (3.4.2)} \\ O_S O_T f(Sx') &= f(x) && \text{a ambos lados por (3.4.1)} \\ O_S O_T f(STx) &= f(x) && \text{por definición de } x' \end{aligned}$$

lo cual demuestra que la acción de $O_S O_T$ es igual (3.4.2) a la de O_{ST} :

$$O_S O_T = O_{ST}$$

Corolario de esto es que

$$O_{S^{-1}} = (O_S)^{-1}.$$

Dada una función $f(x)$ y un grupo G tal que de algún modo la acción del grupo sobre $f(x)$ está definida, entonces aplicando a f todas las transformaciones de G se obtiene una representación de G . Es decir, se obtiene un espacio L de funciones (con dimensión a lo más igual al orden de G) que transforma sobre sí mismo bajo la acción de G . En general una representación obtenida de esta manera será reducible y se desea reducirla descomponiendo este espacio L de representación en subespacios $L^{(v)}$ invariantes bajo G que sean irreducibles. Así se logra expresar a la función f como combinación lineal de funciones pertenecientes a cada uno de estos espacios irreducibles,

$$f(x) = \sum_v f^{(v)}(x)$$

y más aún, cada una de estas funciones $f^{(v)}$ debe poder expresarse como combinación lineal de funciones proporcionales a las *funciones base* $h_j^{(v)}$ del espacio irreducible $L^{(v)}$ respectivo:

$$f(x) = \sum_v \sum_{j=1}^{n_v} f_j^{(v)} \quad (3.4.4)$$

donde el índice j rotula las funciones base del espacio $L^{(\nu)}, h_j^{(\nu)}$,

$$f_j^{(\nu)} = \alpha h_j^{(\nu)}. \quad (3.4.5)$$

Puede ocurrir que algunas de las constantes de proporcionalidad sean nulas si la proyección de f sobre alguna de las funciones base es cero.

Para poder hacer la descomposición (3.4.4) de cualquier función $f(x)$ dada se define, en forma bastante general, operadores de proyección $P_j^{(\nu)}$ que proyectan sobre la función base $h_j^{(\nu)}$. Evidentemente estos proyectores dependen de la elección de base que se haga, o lo que es lo mismo, de la elección de representación matricial (de varias equivalentes) que se escoja.

Recordando que la acción de un operador O_g sobre una función base $h_j^{(\nu)}$ es,

$$O_g h_j^{(\nu)} = \sum_k^{n_\nu} D_{kj}^{(\nu)}(g) h_k^{(\nu)}(x) \quad (3.4.6)$$

se define

$$P_i^{(\mu)} = \frac{n_\mu}{\gamma} \sum_{g \in G} D_{ii}^{(\mu)*}(g) O_g \quad (3.4.7)$$

donde se ha supuesto que la RI $D^{(\mu)}$ es unitaria, por lo que satisface (3.2.11).

EJERCICIO:

$$P_i^{(\mu)} h_j^{(\nu)} = \delta_{ij} \delta_{\mu\nu} h_i^{(\mu)}.$$

Fórmula que muestra explícitamente que la acción de estos proyectores es 0 ó 1 y, en la base de los $h_i^{(\nu)}$, su acción es diagonal.

Hay ocasiones en que no es necesario proyectar sobre cada uno de los vectores base sino simplemente se proyecta sobre el espacio irreducible $L^{(\nu)}$. Tal operador es mucho más sencillo y se obtiene de (3.4.7) sumando sobre el índice i

$$P^{(\mu)} = \frac{n_\mu}{\gamma} \sum_{g \in G} \chi^{(\mu)*}(g) O_g. \quad (3.4.8)$$

3.4.1. Algunos problemas

- 3.1 Demostrar que la acción del operador $\sum_\nu P^{(\nu)}$ sobre el espacio de los $h_j^{(\nu)}$ ($j = 1, 2, \dots, n.; \nu = 1, 2, \dots, r$) es la identidad, es decir, es equivalente a multiplicar por 1.

3.2 Sean

$$D(C_{4x}) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad D(C_{4y}) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad D(C_{4z}) = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

las matrices que representan los cuatro ejes ortogonales tipo C_4 de rotación del problema 2.11. a) Determine cuál de las RIs del grupo se engendra, para ello consulte tablas de caracteres. b) Si las coordenadas x, y, z son las funciones base de la RI anterior, ¿a cuáles RI del grupo pertenecen las funciones xy, xz, yz ?

3.3 Considere las tres RIs del grupo \mathcal{S}_3 definidas como siguen,

$$\begin{aligned} D^{(1)}(g) &= 1 && \text{para todo elemento del grupo,} \\ D^{(3)}(g) &= \pm 1 && \text{según si } g \text{ es permutación par o impar y} \end{aligned}$$

$$D^{(21)}(e) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad D^{(21)}(123) = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \sqrt{\frac{3}{2}} \\ -\sqrt{\frac{3}{2}} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}, \quad D^{(21)}(12) = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

- Verificar que estas son efectivamente representaciones.
- Construir los proyectores (3.4.7) y hágalos actuar sobre un estado de tres partículas idénticas $|a_1 a_2 a_3\rangle$ ejemplo:

$$O_{(12)} |a_1 a_2 a_3\rangle = |a_2 a_1 a_3\rangle$$

- Verifique explícitamente que la acción de los proyectores $P^{(1)}$ sobre los dos estados $P_i^{(21)} |a_1 a_2 a_3\rangle$ da cero.
- Deduzca la tabla de caracteres de g_3 y verifique la ortogonalidad de filas y columnas.

3.4 Construya una RI de dimensión 2 del grupo D_{2d} y determine sus caracteres. ¿Al espacio de qué RIs de D_{2d} pertenecen las coordenadas x, y, z , suponiendo que el eje z coincide con el eje principal del grupo?3.5 a) Determine la RR del grupo D_3 (grupo de simetría del triángulo equilátero) que tiene como una de sus funciones base $F = x^2 z f(r)$ suponiendo que z es paralelo al eje principal.

- Cuáles son las otras funciones base de esta RR?
- Reducir esta RR a suma de RIs.

- d) Expresar la función F como combinación lineal de funciones base de las RI de la descomposición.

3.6 Encontrar todas las RI de un grupo cíclico

$$G = \{e, g, g^2, \dots, g^{n-1}\} \text{ donde } g^n = e.$$

- 3.7 a) Demostrar que dada la función base $h_i^{(\mu)}$ el resto de las funciones de esta base de $L^{(\mu)}$ se obtienen por medio de

$$h_j^{(\mu)} = \frac{n_\mu}{\gamma} \sum_g D_{ji}^{(\mu)}(g) O_g h_i^{(\mu)}.$$

Se entiende que *no* hay suma sobre i .

- b) Verificar este mecanismo en forma explícita para el caso de la RI E del grupo D_3 en el problema 3.5d.

3.5. Análisis de los grupos C_{3v} y D_{2d}

Se sabe que el grupo C_{3v} tiene tres clases conjugadas que son $\{e\}$, $\{C_3, C_3^2\}$, $\{\sigma_{v1}, \sigma_{v2}, \sigma_{v3}\}$ y que se denotan e , C y σ respectivamente. Por un teorema visto en §3.2 se sabe que C_{3v} tiene solo 3 RIs no equivalentes. Por (3.3.4) las dimensiones de estas representaciones deben satisfacer

$$n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 = 6$$

y puesto que los n_i deben ser enteros, la única solución son los valores 1, 1, 2 para estas dimensiones. Se llamará A_1 y A_2 a las dos representaciones unidimensionales y E a la RI bidimensional. Evidentemente en las representaciones unidimensionales las matrices coinciden con los caracteres.

Todo grupo tiene una RI, llamada *representación trivial* y que asocia el número +1 a todos los elementos del grupo. Esta es la representación A_1 . Se sabe que en la representación A_2 $\chi^{(2)}(e) = 1$; si se usa (3.2.12) con $\beta = A_1$ y $\alpha = A_2$ y también con $\alpha = \beta = A_2$

$$\begin{aligned} 1 + 2\chi_C^{(2)} + 3\chi_\sigma^{(2)} &= 0 \\ 2|\chi_C^{(2)}|^2 + 3|\chi_\sigma^{(2)}|^2 &= 5 \end{aligned}$$

Se ve que la única solución consistente es $\chi_C^{(2)} = 1, \chi_\sigma^{(2)} = -1$.

La tabla de caracteres que se está buscando es

$$\begin{array}{c|ccc}
 C_{3v} & e & 2C_3 & 3\sigma \\
 \hline
 A_1 & 1 & 1 & 1 \\
 A_2 & 1 & 1 & -1 \\
 E & 2 & -1 & 0
 \end{array} \tag{3.5.1}$$

El -1 y 0 en la última fila aún no se han deducido, pero su obtención es muy fácil haciendo uso de la ortogonalidad de las columnas de las tablas de caracteres expresada en (3.3.5).

Nótese que siempre el carácter de la identidad es igual a la dimensión de la representación.

Para obtener una representación matricial para E (bidimensional) se elige el eje z paralelo al eje principal del grupo. Recordando que toda rotación en el plano de magnitud α se expresa

$$D(R_\alpha) = \begin{pmatrix} \cos \alpha & \sin \alpha \\ -\sin \alpha & \cos \alpha \end{pmatrix}$$

en particular vale para C_3 , que es una rotación en $2\pi/3$ en el plano xy . Si se escoge uno de los planos de reflexión de modo que contenga la bisectriz de los ejes x e y , que pasa necesariamente por el eje z , la acción de este plano sobre los ejes x e y es intercambiarlos, es decir, es la acción de la matriz

$$D(\sigma_{v1}) = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

Con las dos matrices ya obtenidas se generan todas las demás usando la tabla de multiplicación del grupo.

EJERCICIO: Obtener todas las matrices de la representación.

Otra representación se obtiene diagonalizando la matriz para C_3 obtenida en la representación anterior. Se llega a

$$D'(C_3) = \begin{pmatrix} \varepsilon & 0 \\ 0 & \varepsilon^2 \end{pmatrix} \quad \text{con } \varepsilon = e^{-2\pi i/3} \tag{3.5.2}$$

la matriz para σ_{v1} es la misma que en la representación anterior.

EJERCICIO: Verifique explícitamente que los caracteres (trazas) de las dos representaciones recién definidas coinciden.

Ahora se verá a qué espacio de representación pertenecen las coordenadas x , y , z de un vector cualquiera. Puesto que z es el eje principal

es claro que todos los puntos de este eje son dejados invariantes por las rotaciones alrededor del eje y también por las reflexiones verticales, es decir, el eje z es dejado invariante por todos los elementos del grupo. La acción del grupo sobre z es trivial; z pertenece al espacio de la RI trivial, A_1 . No es difícil convencerse que la acción del grupo sobre las coordenadas x, y es el de producir combinaciones lineales entre ellas y que por lo tanto ellas pertenecen al espacio de las RI E . Para ilustrar mejor lo visto en la sección anterior se puede tomar una combinación arbitraria de y, z y aplicarle el proyector P^E definido en (3.4.8) para ver que efectivamente el resultado será solo una combinación de x, y ya que solo estas coordenadas pertenecen al espacio de E .

$$P^E = \frac{1}{3}(2O_e - O_{C_3} - O_{C_3^2})$$

Puesto que la acción de cada uno de los operadores que aparece en el paréntesis sobre z es igual a multiplicar por 1 (z es dejado invariante) entonces,

$$P^E z = \frac{1}{3}(2 - 1 - 1)z = 0$$

lo cual es prácticamente suficiente para demostrar lo planteado, el resto es dejado como ejercicio. Otra manera de ver esto consiste en usar los proyectores (3.4.7) con la representación (3.5.2).

La representación completa es

$$\begin{aligned} D(e) \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad D(C_3) = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} -1 & \sqrt{3} \\ -\sqrt{3} & -1 \end{pmatrix}, \quad D(C_3^2) = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} -1 & -\sqrt{3} \\ \sqrt{3} & -1 \end{pmatrix} \\ D(\sigma_1) \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad D(\sigma_2) = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \sqrt{3} & -1 \\ -1 & -\sqrt{3} \end{pmatrix}, \quad D(\sigma_3) = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} -\sqrt{3} & -1 \\ -1 & \sqrt{3} \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (3.5.3)$$

Por lo cual

$$P_1^E = \frac{1}{3} \left(O_e - \frac{1}{2} O_{C_3} - \frac{1}{2} O_{C_3^2} + \frac{\sqrt{3}}{2} O_{\sigma_2} - \frac{\sqrt{3}}{2} O_{\sigma_3} \right)$$

y puesto que

$$\begin{aligned} O_{C_3} x &= -\frac{1}{2}x + \frac{\sqrt{3}}{2}y, & O_{\sigma_2} x &= \frac{\sqrt{3}}{2}x - \frac{1}{2}y, \\ O_{C_3^2} x &= -\frac{1}{2}x - \frac{\sqrt{3}}{2}y, & O_{\sigma_3} x &= -\frac{\sqrt{3}}{2}x - \frac{1}{2}y, \end{aligned}$$

entonces

$$\begin{aligned} P_1^E x &= \frac{1}{3} \left(x - \frac{1}{4}x - \frac{\sqrt{3}}{4}y + \frac{1}{4}x + \frac{\sqrt{3}}{2}y + \frac{3}{4}x - \frac{\sqrt{3}}{4}y + \frac{3}{4}x + \frac{\sqrt{3}}{4}y \right) \\ &= x. \end{aligned}$$

Lo que muestra no solo que x pertenece al espacio de E sino además que en la representación (3.5.3) x es función base de la representación.

En el caso anterior se puede considerar (x, y, z) como un vector. Se quiere mostrar el caso en que (s_x, s_y, s_z) es un *seudo-vector*. Los pseudo-vectores se diferencian de los vectores sólo por la acción de las reflexiones sobre ellos. Una reflexión actuando sobre un pseudo-vector no solo lo refleja sino además le cambia de signo. Así por ejemplo, la acción de los planos verticales de reflexión de C_{3v} sobre s_z da como resultado $-s_z$ mientras la acción de las rotaciones del grupo dejan invariante a s_z . Es claro entonces que el espacio de los s_z transforma sobre sí mismo, o sea, es dejado invariante. Mirando la tabla de caracteres (3.5.1) es claro que éste es un espacio para RI A_2 . Por otro lado, s_x, s_y engendran un espacio de representación para la RI E .

PROBLEMA: escribir en detalle la acción del grupo C_{3v} sobre x, y, z luego haga las proyecciones (3.4.7) de las funciones $x^2, y^2, z^2, xy, xz, yz$ sobre las funciones base de las RIs del grupo.

Indicación: con un poco de razonamiento y experiencia no es difícil decir a priori que algunas de las proyecciones son nulas.

En forma más breve se verá a continuación el caso del grupo D_{2d} . Después de resolver el problema 2.10 se sabe que D_{2d} tiene 5 clases conjugadas que corresponden a $(e), (C_2), (U_2^{(1)}, U_2^{(2)}), (\sigma_{v1}, \sigma_{v2}), (S_4 S_4^{(3)})$ y que por brevedad se denotarán e, C, U, σ, S . Tal como en el caso anterior se tiene que encontrar las soluciones enteras de

$$n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 + n_4^2 + n_5^2 = 8$$

resultando las dimensiones: 1,1,1,1,2, representaciones a las que se denominan A_1, A_2, B_1, B_2, E . Como antes A_1 es la RI trivial. B_1 será la RI que asocia un +1 a las rotaciones puras y un -1 a las operaciones que contengan reflexiones. Para determinar los caracteres de las otras RIs unidimensionales se nota que se cumple que

$$\chi^{(\alpha)}(g_1)\chi^{(\alpha)}(g_2) = \chi^{(\alpha)}(g_1g_2) \quad \text{toda rep. unidimensional} \quad (3.5.4)$$

Esta relación nos sirve para deducir que los caracteres correspondientes a las clases conjugadas C, σ, U son ± 1 ya que el cuadrado de los

elementos de estas clases es la identidad e . Usando (3.2.13) con $\alpha = \beta$ denotando cualquiera de las 4 RI unidimensionales del grupo se tiene,

$$8 = 1 + \chi_c^2 + 2\chi_u^2 + 2\chi_\sigma^2 + 2\chi_s^2$$

pero de lo dicho arriba sigue que

$$\chi_s = \pm 1.$$

De la tabla de multiplicar del grupo se obtiene que $C_2 S_4 = S_4^3$ y puesto que las dos rotoreflexiones pertenecen a la misma clase sus caracteres son iguales por lo que (3.5.4) implica que necesariamente

$$\chi(C_2) = 1$$

para todas las RI de este grupo. Queda por determinar el carácter de las clases U , σ y S de las RIs unidimensionales. Nuevamente de la tabla de multiplicar se ve que $U_2^{(2)} \sigma_{v1} S_4 = C_2$ de modo que el producto de los caracteres de estas tres clases es siempre +1 lo cual dice que puesto que cada uno de los 3 caracteres es +1 ó -1 entonces ellos son: +1, -1, -1 ó -1, +1, -1 ó -1, -1, +1 y no hay más posibilidades. La primera posibilidad ya fue usada para definir la RI B_1 , las dos que siguen las asociamos a los nombres B_2 y A_2 respectivamente por lo cual la tabla de caracteres de D_{2d} es

D_{2d}	e	C_2	$2U_2$	2σ	$2S_4$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1	1
B_1	1	1	1	-1	-1
B_2	1	1	-1	1	-1
E	2	-2	0	0	0

La última fila se deduce del conocimiento que E es bidimensional y de la ortogonalidad de columnas (3.3.5).

Los mismos resultados se obtendrían simplemente usando las propiedades de ortonormalidad de filas y columnas.

Si (s_x, s_y, s_z) es un pseudovector, se verá el espacio de RI al que pertenece cada uno de los s_i . Es evidente que el eje z , y por lo tanto el espacio de los s_z , es invariante bajo la acción del grupo, pero cada s_z no es invariante. Las operaciones de las clases e y C dejan invariante a s_z ; las de la clase U rotan el eje z en 180^{cir} y por lo tanto s_z cambia de signo; las reflexiones verticales dejan invariante al eje z pero, por estar tratando con un pseudovector, este

cambia de signo; finalmente las rotoreflexiones alrededor del eje z invierten al eje z debido a la reflexión horizontal pero por ser e_z pseudovector, queda invariante. En resumen, las únicas acciones no triviales son las de los U y los σ que cambian el signo de s_z , así se ve de (9.8) que s_z es función base para la RI A_2 .

Otros resultados se obtienen resolviendo el problema 3.4.

PROBLEMA: *Generalización de grupo cíclico al caso continuo: Teorema de Bloch:* Un grupo cíclico continuo es un grupo cuyo elemento típico $g(\theta)$ depende de un parámetro que varía continuamente tal que $g(0) = g(2\pi) = e$, de modo que todo el grupo G es descrito por $g(\theta)$ con $0 \leq \theta \leq 2\pi$

- a) Generalizando los resultados del problema 3.6 encuentre las RIs del grupo (cíclico) de rotaciones en un plano (G es llamado $SO(2)$ y es el grupo de rotaciones en torno a un eje fijo) y
- b) encuentre las RIs del grupo de traslaciones en la recta real imponiendo la condición de periodicidad de tal modo que una traslación en la distancia L fija es equivalente (idéntica) a la identidad del grupo (caso de un potencial periódico de período L). Nota $g(\theta_1)g(\theta_2)g(\theta_2) = g(\theta_1 + \theta_2)$ por definición.

NOTA: El "número" de clases conjugadas y el número de RI no equivalentes son *diferentes* en el caso de grupos infinitos. (Las cardinalidades pueden ser distintas).

3.6. Apéndice

3.6.1. Representaciones irreducibles de grupos factorizables

$$G = G_1 \times G_2$$

Sea $D^{(\mu)}(G_1)$ una RI del grupo G_1 sobre el espacio $L^{(\mu)}$ y $D^{(\nu)}(G_2)$ una RI del grupo G_2 sobre el espacio $L^{(\nu)}$. Sean además

$$\begin{aligned} \{\psi_i^{(\mu)}\}_{i=1 \dots n_{(\mu)}} & \quad \text{base de } L^{(\mu)}, \\ \{\phi_k^{(\nu)}\}_{k=1 \dots n_{(\nu)}} & \quad \text{base de } L^{(\nu)}. \end{aligned}$$

La acción del grupo G sobre el espacio $L = L^{(\mu)} \times L^{(\nu)}$ espacio de los pares ordenados de funciones $[\psi, \phi]$, $\psi \in L^{(\mu)}$, $\phi \in L^{(\nu)}$ se define en la forma

natural si se recuerda que los elementos g de G tienen una descomposición única $g = g_1 g_2$ con $g_1 \in G_1$ y $g_2 \in G_2$:

$$\begin{aligned} O_g[\psi_i^{(\mu)}, \phi_k^{(\nu)}] &= [O_{g_1} \psi^{(\mu)}, O_{g_2} \phi_k^{(\nu)}] \\ &= D_{ji}^{(\mu)}(g_1) D_{lk}^{(\nu)}(g_2) [\psi_j^{(\mu)}, \phi_l^{(\nu)}] \end{aligned} \quad (a3,2)$$

que se escribe como

$$= D_{j\ell, ik}^{(\mu \oplus \nu)}(g) [\psi_j^{(\mu)}, \psi_\ell^{(\nu)}] \quad (a3,3)$$

Las matrices $D^{(\mu \oplus \nu)}(g)$ se calculan como el producto directo de las matrices $D^{(\mu)}(g_1)$ y $D^{(\nu)}(g_2)$.

Los caracteres de $D^{(\mu \oplus \nu)}$ son

$$\begin{aligned} \chi^{(\mu \oplus \nu)}(g) &= \sum_{i,k} D_{ik, ik}^{(\mu \oplus \nu)}(g) = \sum_{i,k} D_{ii}^{(\mu)}(g_1) D_{kk}^{(\nu)}(g_1) D_{kk}^{(\nu)}(g_2) \\ &= \chi^{(\mu)}(g_1) \chi^{(\nu)}(g_2) \end{aligned}$$

Se ve que las representaciones de G así definidas son RI.

Se hará uso del segundo lema de Schur. Sea A una matriz rectangular tal que

$$AD^{(\mu \oplus \nu)}(g) = D^{(\mu \oplus \nu)}(g)A$$

Se debe demostrar que A es múltiplo de la identidad.

La matriz A será tal que

$$A[\psi_i^{(\mu)}, \phi_k^{(\nu)}] = \sum_{j,\ell} A_{j\ell, ik} [\psi_j^{(\mu)}, \phi_\ell^{(\nu)}]$$

entonces

$$AD^{(\mu \oplus \nu)} = D^{(\mu \oplus \nu)}A$$

se escribe inicialmente en la forma

$$A_{mn, j\ell} D_{j\ell, ik}^{(\mu \oplus \nu)}(g) = D_{mn, j\ell}^{(\mu \oplus \nu)}(g) A_{j\ell, ik}$$

o bien

$$A_{mn, j\ell} D_{ji}^{(\mu)}(g_1) D_{lk}^{(\nu)}(g_2) = D_{mj}^{(\mu)}(g_1) D_{n\ell}^{(\nu)}(g_2) A_{j\ell, ik}$$

En particular para $g_1 = e$ se tiene

$$A_{mn, i\ell} D_{lk}^{(\nu)}(g_2) = D_{n\ell}^{(\nu)}(g_2) A_{m\ell, ik}$$

definiendo

$$B_{n\ell}(mi) \equiv A_{mn,i\ell} \quad (\text{matriz de } n_v \times n_v)$$

entonces

$$B_{n\ell}^{(mi)} D_{\ell k}^{(v)}(g_2) = D_{n\ell}^{(v)}(g_2) B_{\ell k}^{(mi)}$$

pero como $D^{(v)}$ es RI de G_2 , entonces

$$B_{n\ell}(mi) = \lambda(mi) \delta_{n\ell}$$

En forma similar se demuestra que $\chi(mi) = \lambda \delta_{mi} \Rightarrow A_{mn,i\ell} = \lambda \delta_{mi} \delta_{n\ell} \Rightarrow D^{(\mu \oplus v)}$ es RI de G

Este resultado es válido para grupos finito e infinitos.

Corolario: Las clases conjugadas de G se obtienen como el producto de las clases conjugadas de G_1 por las c.c. de G_2

Demostración

$$\text{Sean } g_1, g'_1 \in K_1 c G_1, \quad g_2, g'_2 \in K_2 c g_2 \quad \text{c.c.s.} \\ g'_1 = a_1 g_1 a_1^{-1} \quad g'_2 = a_2 g_2 a_2^{-1}$$

Se afirma que

$$g'_1 g'_2 \simeq g_1 g_2$$

En efecto

$$g'_1 g'_2 = a_1 g_1 a_1^{-1} a_2 g_2 a_2^{-1} = (a_1 a_2) g_1 g_2 a_1^{-1} a_2^{-1} = (a_1 a_2) g_1 g_2 (a_1 a_2)^{-1}$$

Para grupos finitos el número de RI de G es $r_1 r_2$ (el producto del número de RI de G_1 por el número de RI de G_2) y puesto que el número de c.c. coincide con este, se tiene que también número c.c. de $G = (n' \text{umeroc.c. } G_1) \cdot (n' \text{umeroc.c. de } G_2)$ luego las c.c. de G se designan $K_{ij} \leftarrow K_i \times K_j$

PROBLEMA Demostrar que (Trivial)

$$\text{a) } \sum_{ij} \gamma_j \chi_{ij}^{\mu \oplus v} \chi_{ij}^{\mu' \oplus v'} \gamma \delta_{\mu\mu'} \delta_{vv'} \text{ donde } \gamma_j = \gamma_i^{(1)} \gamma_j^{(2)} \text{ y } \gamma = \gamma^{(1)} \gamma^{(2)}$$

$$\text{b) } \sum_{\mu, v} \chi_{ij}^{\mu \oplus v} = \frac{\gamma}{\gamma_j} \delta_{ik} \delta_{j\ell}$$

Capítulo 4

Grupos de Simetría

4.1. Simetría del Hamiltoniano y degeneración de su espectro

Si un sistema cuántico es descrito por un Hamiltoniano, las simetrías del sistema se manifiestan como simetrías del Hamiltoniano, esto es, invariancia de H bajo la acción de un grupo de operadores que representan las transformaciones de simetría,

$$O_g H O_g^{-1} = H \quad (4.1.1)$$

donde O_g es una operación de simetría del sistema. Si existen dos operaciones de simetría O_{g_1} y O_{g_2} de un cierto hamiltoniano, entonces también el producto de estas operaciones es una operación de simetría ya que si (4.1.1) es satisfecho por O_{g_1} y O_{g_2} , también el producto $O_{g_1} O_{g_2}$ satisface la condición de dejar invariante al Hamiltoniano. De aquí resulta que las operaciones de simetría de un H forman un grupo que es llamado el *grupo de simetría de H* .

Se verá que la existencia de un grupo de simetría para un operador H da la posibilidad de que el espectro de valores propios de H sea degenerado y el grado de estas degeneraciones esté íntimamente relacionado al grupo. La ecuación de Schrödinger $H\psi = E\psi$ puede ser escrita,

$$H(O_g^{-1}O_g)\psi = E\psi$$

o bien

$$(O_g H O_g^{-1})O_g\psi = E O_g\psi$$

Si O_g es una operación de simetría de H se puede hacer uso de (4.1.1) y obtener que $O_g\psi$ que también función propia de H .

$$H(O_g\psi) = E(O_g\psi)$$

y corresponde al mismo valor propio E .

Puede suceder que $O_g\psi$ resulte ser proporcional a ψ y por lo tanto que no se obtenga una nueva función propia. Esto no sucede siempre y por eso se obtiene que los valores propios de un H con un grupo de simetría son, en general, degenerados. Aplicando todos los elementos de simetría del Hamiltoniano a una de sus autofunciones, ψ_E , se obtiene un conjunto de funciones propias de H correspondientes al mismo valor propio E . Ellas generan un espacio de representación del grupo G de simetría, ya que el espacio es, por construcción, invariante bajo la acción de G .

En general estas representaciones de G son irreducibles; solamente en casos muy excepcionales la representación asociada a un nivel energético es reductible. En tal caso se dice que hay *degeneración accidental*. En los casos, en que hay degeneración accidental, siempre puede encontrarse dos funciones propias ψ_E y ϕ_E correspondiente al mismo valor propio, tales que el espacio de representación generado por la acción del grupo de simetría sobre una de ellas no contenga a la otra. Se reitera que esto no ocurre a menudo.

Se supondrá en general que el conjunto de funciones propias asociadas a un valor propio dado forman la base para el espacio de una RI del G de simetría. Esto ya dice bastante sobre los grados de degeneración que se pueden esperar. Por ejemplo, los electrones en una molécula estática de NH_3 (ver el probl. 4.6) se mueven en un campo de simetría C_{3v} y por lo tanto se puede esperar que la degeneración sea solamente simple o doble (antes de tomar en cuenta de los efectos de spin) ya que estas son las dimensiones de las RIs del grupo C_{3v} . Los niveles simples pueden ser de dos tipos, en este caso, dependiendo si las funciones propias son pares o impares bajo las reflexiones de simetría. Evidentemente distintos niveles energéticos podrán tener asociada la misma RI, lo que debe tenerse claro es que en tales casos se tratará de distintos espacios ortogonales ya que

$$O = (a|H - H|b) = (E_a - E_b)(a|b)$$

de modo que si $E_a \neq E_b$ necesariamente las funciones $|a\rangle$ y $|b\rangle$ son ortogonales.

Aunque no se verá en detalle, se menciona que si un Hamiltoniano es invariante a la inversión del tiempo, la compleja conjugada de una función

propia también es una función propia correspondiente al mismo valor propio. Si el grupo de simetría solo tiene RIs unidimensionales pero complejas (ej. el grupo C_3), la operación inversión temporal intercambia las RIs que son complejas conjugadas y se comportan como si se tratara de una RI bidimensional. Esto se debe, a que el grupo de simetría es mayor que C_3 : incluye a la operación T , que, sin embargo, no es lineal al incluir la conjugación compleja. Las representaciones complejas tienen caracteres no reales y serán evitadas en estas notas, con lo que se logra que la simetría T no tenga implicaciones sobre la degeneración del espectro de H .

El solo conocimiento de la simetría de un Hamiltoniano no puede determinar el espectro ni las degeneraciones del grupo de simetría que aparecerán, ni en qué orden. La única información sobre el espectro que se obtiene a partir de la simetría es qué degeneraciones son posibles y cuales son imposibles o muy improbables (degeneraciones accidentales). En la práctica se da que el estudio experimental del espectro de un sistema arroje información sobre la simetría de éste y no al revés.

4.2. El efecto de una perturbación que quiebra la simetría de un hamiltoniano

Una manera de observar experimentalmente la degeneración de un espectro consiste en someter al sistema a una perturbación que destruya parcial o totalmente la simetría del sistema. Teoría de perturbaciones se usa también en el caso de sistemas que tienen una simetría dominante que no es exacta y que nos da el tipo de degeneraciones posibles en primera aproximación pero tal que haciendo un análisis más fino se obtiene una estructura final del espectro.

Primeramente un sistema es sometido a una perturbación que tiene la misma simetría que el sistema original (todos los elementos de simetría coinciden) entonces el espectro sufre a lo más un desplazamiento y si existen degeneraciones accidentales estas podrían resolverse.

El caso más interesante es cuando se pasa del problema de un Hamiltoniano H a uno H' ,

$$H' = H + V$$

con G el grupo de simetría de H y $G' < G$ el grupo de simetría de H' .

Suponga que a un cierto nivel energético de H está asociada una RI del

grupo, $D(G)$, cuyo espacio de representación es engendrado por funciones de onda del sistema (linealmente independientes) que correspondan a ese nivel. Seleccionando las matrices de la RI $D(G)$ que están asociadas a los elementos de G que también pertenecen al subgrupo G' se obtiene automáticamente una representación inducida para el grupo G . Aun cuando $D(G)$ es una RI de G la representación inducida de G' no será, en general, una RI de G' . En otras palabras, a pesar de que no existe un subespacio de funciones del espacio de $D(G)$ que sea invariante bajo la acción del grupo G , puede suceder que sí exista un subespacio invariante a las transformaciones del subgrupo G' . Un ejemplo geométrico: el espacio tridimensional no tiene subespacio invariante al grupo de todas las rotaciones, pero si se restringe al subgrupo de las rotaciones alrededor del eje evidentemente el espacio queda dividido en suma directa de dos subespacios invariantes, el eje Z y el plano XY . Se supondrá que cada vez que una representación $D(G)$ del grupo de simetría del Hamiltoniano H se descompone en más de una RI del grupo G' del Hamiltoniano perturbado el correspondiente nivel energético de H se desdobra en igual número de niveles de H' cada uno de los cuales tendrá asociada una de las RIs de la descomposición de $D(G)$ un RIs de G' .

4.3. Simetría de rotación

A pesar de ser éste un capítulo sobre grupos finitos se verá brevemente el grupo de rotaciones continuo tridimensional dada su gran importancia en física.

El grupo de rotaciones propias, $SO(3)$, es un grupo infinito continuo que tiene también un continuo de clases conjugadas pero un conjunto infinito discreto de RIs no equivalentes. Dos rotaciones son conjugadas si y solo si son rotaciones de la misma magnitud sin importar la orientación del eje o el sentido de la rotación. Es bien sabido del estudio del capítulo sobre momento angular en mecánica cuántica que un conjunto natural de funciones base para las RI del grupo de rotaciones son los armónicos esféricos. Esto es así por la propiedad de estas funciones de que al actuar sobre ellas una rotación se vuelve a obtener una combinación de armónicos esféricos caracterizados por el mismo ℓ .

$$O_R Y_{\ell m} = \sum_{m'=-\ell}^{\ell} D_{m'm}^{(\ell)}(R) Y_{\ell m'}$$

El conjunto de $2\ell + 1$ funciones $Y_{\ell m}$ son base para un espacio de la RI del grupo de rotaciones $SO(3)$ que se designa $D^{(\ell)}(SO(3))$, $\ell = 0, 1, 2, \dots$ o simplemente se habla de la RI " ℓ ".

Puesto que rotaciones de la misma magnitud son conjugadas se puede determinar los caracteres correspondientes a cada clase conjugada escogiendo la rotación cuya matriz es más fácil de construir. Considerando una rotación alrededor del eje Z (eje polar) y de magnitud α , entonces

$$O_{R_Z}(\alpha)Y_{\ell m}(\theta, \phi) = Y_{\ell m}(\theta, \phi, -\alpha) = e^{-im\alpha}Y_{\ell m}(\theta, \phi) \quad (4.3.1)$$

Puesto que la dependencia en ϕ es a través de una exponencial

$$Y_{\ell m}(\theta, \phi) = P_{\ell}^m(\theta)e^{im\phi}.$$

la representación de tal rotación es una matriz diagonal

$$\begin{pmatrix} e^{-i\ell\alpha} & 0 & 0 \dots 0 \\ 0 & e^{-i(\ell-1)\alpha} & 0 \dots 0 \\ 0 & 0 \dots \dots & e^{i\ell\alpha} \end{pmatrix} \quad (4.3.2)$$

de donde se deduce directamente que el carácter asociado a la clase conjugada de todas las rotaciones de magnitud α en la representación ℓ es,

$$\chi^{(\ell)}(R(\alpha)) = \frac{\sin[(2\ell + 1)\alpha/2]}{\sin(\alpha/2)} \quad (4.3.3)$$

Una partícula en un potencial central es un caso típico de un sistema cuya simetría está descrita por el grupo de rotaciones. En realidad el grupo completo de simetría incluye la inversión y por lo tanto cualquier plano de reflexión que pase por el origen; este grupo se llama de rotaciones impropio y se designa por $O(3)$. Se deja como ejercicio demostrar que todos los elementos de $O(3)$ son rotaciones propias o bien la operación inversión multiplicada por una rotación. Puesto que la inversión I conmuta con cualquier otra operación del grupo, entonces $O(3)$ puede escribirse como el producto directo de los grupos $SO(3)$ y el grupo $C_i = \{e, I\}$

$$O(3) = SO(3) \times C_i.$$

No es difícil ver que las RIs de un grupo que se puede factorizar en producto directo de grupos se obtienen como producto directo de las matrices de las RIs de los grupos factores. En el caso presente C_i tiene solo dos RIs

que son la trivial (+) y la que asocia un -1 a I, (-). Por lo tanto por cada RI de $SO(3)$ se obtiene dos RIs de $O(3)$,

$$D^{(\ell+)} \quad \text{y} \quad D^{(\ell-)}$$

colectivamente llamadas $D^{(\ell P)}$, $P = \pm$

Luego se verá que con los armónicos esféricos se obtiene espacios de representación solo para algunas de estas RIs, aquellas con $P = (-1)^\ell$.

También se tiene que por cada clase conjugada de $SO(3)$ el grupo $O(3)$ tiene dos clases conjugadas: la original y otra formada por aquellos mismos elementos multiplicados por I. Se debe calcular los caracteres correspondientes a estas nuevas clases conjugadas.

PROBLEMA Demostrar que toda rotación impropia es una reflexión pura o bien una rotoreflexión, esto es, una rotación seguida de una reflexión en un plano ortogonal al eje de la rotación.

Se calculará los caracteres de las reflexiones y rotoreflexiones para las representaciones cuyos espacios están engendrados por los armónicos esféricos. En $O(3)$ todas las reflexiones son conjugadas (ya que esta clase proviene de multiplicar todas las rotaciones en 180° con la inversión) de modo que se escoge la que convenga y que es σ_h , la reflexión perpendicular al eje Z. Un simple análisis muestra que su efecto es,

$$\sigma_h : \theta \rightarrow \pi - \theta \quad \phi \rightarrow \phi$$

entonces

$$\sigma_h Y_{\ell m}(\theta, \phi) = Y_{\ell m}(\pi - \theta, \phi) = (-)^{\ell-m} Y_{\ell m}(\theta, \phi) \quad (4.3.4)$$

lo que muestra que σ_h es diagonal y que su traza es

$$\chi^{(\ell)}(\sigma) = \sum_{m=-\ell}^{\ell} (-)^{\ell-m} = +1 \quad (4.3.5)$$

También todas las rotoreflexiones de igual magnitud son conjugadas por lo que se escoge aquellas con eje paralelo al eje Z, $S_z(\alpha) = R_z(\alpha)\sigma_h$. Como ya se sabe de (4.3.2) la acción del primer factor es diagonal y también ahora se ha visto que también σ_h tiene una matriz diagonal, por lo tanto los S_z son diagonales y su efecto sobre los $Y_{\ell m}$ se obtiene multiplicando la rotación de un ángulo α en torno al eje Z con una reflexión σ_h (ver (4.3.1) y (4.3.4))

$$S_z(\alpha) Y_{\ell m} = e^{-im\alpha} (-)^{\ell-m} Y_{\ell m} = (-)^{\ell} e^{-im(\alpha-\pi)} Y_{\ell m} \quad (4.3.6)$$

de donde se deduce inmediatamente que

$$\chi^{(\ell)}(S(\alpha)) = \frac{\cos \left[(2\ell + 1) \frac{\alpha}{2} \right]}{\cos \frac{\alpha}{2}} \quad (4.3.7)$$

En particular si se hace tender α a cero se obtiene que $S(\alpha)$ tiende a una reflexión pura y (4.3.7) en el límite da (4.3.5). Si se hace $\alpha \rightarrow \pi$ la rotoreflexión se convierte en la operación inversión y el límite de (4.3.7) nos da

$$\chi^{(\ell)}(I) = (-)^{\ell}(2\ell + 1) \quad (4.3.8)$$

La última expresión en (4.3.6) nos muestra que la acción de la inversión sobre los esféricos armónicos es multiplicar por $(-)^{\ell}$, lo cual significa que con estas funciones bases se obtiene solamente las RI de $O(3)$ cuya paridad está totalmente determinada por ℓ

$$P = (-)^{\ell} \quad (4.3.9)$$

Ver el problema 4.1.

4.4. Quiebre de la simetría de rotación por efecto de una perturbación de simetría puntual

Ya se dijo que una partícula en un potencial central es un sistema con simetría de rotación. Por medio de un campo externo se puede disturbar esta simetría obteniendo un sistema con simetría menor, correspondiente a algún grupo puntual. Si se ignora el spin y también la interacción mutua entre electrones, un electrón en un átomo puede considerarse como el sistema inicial cuyo Hamiltoniano tiene simetría esférica. La parte angular de la función de onda de cada estado estacionario será entonces un $Y_{\ell m}$, ya que cada nivel tendrá asociado una RI del grupo $O(3)$. Si ahora se somete este átomo a un campo externo de simetría bien definida, por ejemplo, el átomo pasa a formar parte de una molécula o de un cristal, el electrón en consideración se moverá en un potencial de simetría menor. En otras palabras, el grupo de simetría G será un subgrupo del grupo $O(3)$ y para determinar el desdoblamiento de los niveles originales de simetría se tendrá que descomponer las representaciones de G —inducidas por RI de $O(3)$ —en RI de G . Concretamente, se tiene que conocer la descomposición (3.1.3) de las RIs de $O(3)$ en RIs de G y para esto debe hacerse

$O(3)$	$\ell = 0$	1	2	3	4	5	6
e	1	3	5	7	9	11	13
C_2	1	-1	1	-1	1	-1	1
C_3	1	0	-1	1	0	-1	1
C_4	1	1	-1	-1	1	1	-1
C_6	1	2	1	-1	-2	-1	1
I	1	-3	5	-7	9	-11	13
σ	1	1	1	1	1	1	1
S_4	1	-1	-1	1	1	-1	-1
S_6	1	0	-1	-1	0	1	1

Cuadro 4.1: Tabla de caracteres de algunos elementos del grupo $O(3)$ para representaciones cuya paridad está dada por $(-1)^\ell$

uso de la relación (3.3.2) que da el número de veces que cada RI de G aparecen en la descomposición de una RI $D^{(\ell P)}(O(3))$. Se tiene que

$$a_\mu^{(\ell P)} = \frac{1}{\gamma} \sum_i \gamma_i \chi_i^{(\mu)*} \chi_i^{(\ell P)} \quad (4.4.1)$$

donde la suma es sobre las clases conjugadas de G (de orden γ_i), γ es el orden de G ; los caracteres de los grupos puntuales G están tabulados y los del grupo de rotaciones fueron dados en §4.3. Puesto que los caracteres de $O(3)$ que se necesita son solo aquellos para las operaciones puntuales, esto es, con ángulos característicos de rotación en ángulos $2\pi/n$ con $n = 1, 2, 3, \dots$ entonces es más práctico contar con la tabla 4.1 con sólo estos caracteres.

Como ejemplo se supondrá que el grupo puntual G es el grupo O de las rotaciones discretas propias que dejan invariante a un cubo (tiene 24 elementos). Puesto que la RI $\ell = 0$ de $O(3)$ es unidimensional ésta no puede sufrir descomposición. El primer caso no trivial es $\ell = 1$. Aplicando (4.4.1) se descubre que todos los coeficiente a son nulos excepto $a_{F_1}^{(\ell=1)} = 1$ de donde se deduce que los niveles $\ell = 1$ de una partícula en un potencial central no sufren desdoblamiento por efecto de un campo de simetría O . Para $\ell = 2$ se sabe a priori que debe haber un desdoblamiento, ya que esta RI de $O(3)$ tiene dimensión 5 y no existe RI de O de dimensión tan alta. En efecto, de (4.4.1) se obtiene que los a no nulos son $a_{F_2}^{(\ell=2)} = 1$ y $a_E^{(\ell)} = 1$ de modo que los niveles energéticos originalmente con degeneración 5 se desdoblan en dos niveles de degeneraciones 3 y 2 respectivamente. La

descomposición es

$$D^{(\ell=3)}(O(3))|_O = A_2 + F_1 + F_2.$$

Para el caso de grupos puntuales \bar{G} que contienen como una de sus operaciones la inversión I la determinación de los coeficientes (4.4.1) se puede simplificar puesto que estos grupos son factorizables, (ver apéndice §3.6)

$$\bar{G} = G \times C_i$$

(este es el caso de los grupos S_{4p+2} , D_{2ph} , $D_{2p+1d'}$, T_h , O_h , Y_d) y como el grupo completo de rotaciones tiene la misma descomposición (ver (4.3.3)), se tiene que G es subgrupo de $SO(3)$ y la descomposición puede hacerse simplemente considerando las RI de G y de $SO(3)$.

En efecto, suponiendo que se conoce la tabla de caracteres del grupo G ,

G	K_1	K_2	$K_3 \dots$
$D^{(1)}$	χ		
$D^{(2)}$			
$D^{(3)}$			
\vdots			

También se conoce la tabla de caracteres de C_i , fue discutida después de (4.3.3). Combinando las dos tablas de caracteres se obtiene la tabla para el grupo \bar{G} (ver §3.6)

$G = C \times C_i$	$K_1 K_2 K_3 \dots$	$IK_1 IK_2 IK_3 \dots$
$D^{(1)+}$	χ	χ
$D^{(2)+}$		
$D^{(3)+}$		
\vdots		
$D^{(1)-}$	χ	$-\chi$
$D^{(2)-}$		
$D^{(3)-}$		
\vdots		

(4.4.2)

Esto es, por cada RI de G se tiene dos RI de \bar{G} , una que asocia a las clases conjugadas K_i y IK_i el mismo carácter (RI par de \bar{G}) y otra RI que asocia a la clase K_i un carácter y a la clase IK_i el mismo carácter con el signo opuesto (RI impar de \bar{G}). Puesto que la descomposición de una

representación no puede cambiar el carácter par o impar del espacio de representación del grupo $O(3)$, entonces necesariamente una RI $D^{(\ell P)}$ se descompondrá en representaciones del grupo \bar{G} de la misma paridad. Con todo esto y en especial teniendo en cuenta la relación (4.4.2) entre los caracteres de G y \bar{G} es claro que el resultado que se obtiene por la aplicación de (4.4.1) al descomponer RIs de $O(3)$ en RIs de \bar{G} es idéntico al resultado de descomponer RIs de $SO(3)$ en RIs de G .

4.5. Parte angular de las funciones de onda para el caso de niveles desdoblados

La parte angular de la función de onda de una partícula en un potencial central, cualquiera que este sea, es un esférico armónico. Esto se debe a que la dinámica del problema no afecta la parte angular. Ésta es de origen puramente cinemático. Algo similar ocurre si la partícula está sometida a un potencial de simetría puntual. La parte angular de la función de onda también está determinada por la simetría del problema y es solo la parte radial la que debe determinarse como un problema dinámico. Se analizará en particular el caso de niveles originalmente correspondientes a un problema de simetría de rotación y que ha sido quebrada por una perturbación de simetría puntual.

En general, dado un nivel energético correspondiente a una RI del grupo de simetría G , y dada una perturbación que desdobra este nivel en varios, el problema de encontrar funciones de onda linealmente independientes que—a cero orden en teoría de perturbación—corresponden a los niveles desdoblados se resuelve como sigue. Conocido el grupo $G' < G$ de simetría del Hamiltoniano perturbado se puede construir los proyectores (3.4.7) de las distintas RIs de G' y proyectar las funciones base del nivel original obteniendo así las funciones base buscadas de los niveles desdoblados.

Esto tan general, es válido solo a cero orden en teoría de perturbación, puesto que las nuevas funciones de onda (exactas) resultan de resolver un problema dinámico, lo cual no se considera con el simple procedimiento de proyectar. Sin embargo el problema de encontrar la parte angular de las funciones de onda en los casos descritos al comienzo de esta sección no es un problema dinámico y la solución obtenida con este procedimiento es *exacta*.

El problema que se desea resolver es entonces, el de encontrar las combinaciones lineales de armónicos esféricos con un ℓ dado y que formen base para las RIs de los distintos grupos puntuales.

Obsérvese que la parte radial de la función de onda es invariante a cualquier transformación. Ésta es la razón por la cual el conocimiento de la simetría nada dice acerca de la parte radial.

Para estudiar este problema particular es conveniente usar, en vez de los armónicos esféricos directamente, las funciones reales

$$\psi^{\ell m}(\theta, \phi) = \sqrt{2} P_m^\ell(\cos \theta) \begin{cases} \cos \\ \sin \end{cases} m\phi \quad (m \geq 0)$$

con $m = 0, 1, 2, 3, \dots, \ell$.

Puesto que $\psi^{\ell 0} \equiv 0$, se ha definido el número correcto, $(2\ell + 1)$, de funciones no triviales con ℓ fijo. Para estudiar la acción de los proyectores (3.4.7) sobre estas funciones, es necesario conocer primero la acción de las distintas operaciones puntuales sobre ellas. En lo que sigue se tiene presente que $O_S f(x) = f(S^{-1}x)$.

a) Acción de σ_h :

$$\begin{aligned} \theta &\rightarrow \pi - \theta \\ \phi &\rightarrow \phi \end{aligned} \Rightarrow P_m^\ell(\pi - \theta) = (-)^{\ell-m} P_m^\ell(\theta)$$

$$O_{\sigma_h} \psi_{\pm}^{\ell m}(\theta, \phi) = (-)^{\ell-m} \psi_{\pm}^{\ell m}(\theta, \phi)$$

b) Acción de $\sigma_v(\beta)$:

$$\begin{aligned} \theta &\rightarrow \theta \\ \phi &\rightarrow 2\beta - \phi \end{aligned}$$

$$O_{\sigma_v(\beta)} \psi_{\pm}^{\ell m}(\theta, \phi) = \begin{cases} \cos 2m\beta \psi_{+}^{\ell m}(\theta, \phi) + \sin 2m\beta \psi^{-\ell m}(\theta, \phi) \\ \sin 2m\beta \psi_{+}^{\ell m}(\theta, \phi) - \cos 2m\beta \psi^{-\ell m}(\theta, \phi) \end{cases}$$

En particular $\beta = 0$ y

$$O_{\sigma_x} \psi_{\pm}^{\ell m} = \pm \psi_{\pm}^{\ell m}$$

c) Acción de $U_2(\beta)$:

$$\begin{aligned}\theta &\rightarrow \pi - \theta \\ \phi &\rightarrow 2\beta - \phi\end{aligned}$$

$$O_{U_2}(\beta)\psi_{\pm}^{\ell m}(\theta\phi) = \begin{cases} (-)^{\ell-m} \cos 2m\beta \psi_{+}^{\ell m} + \sin 2m\beta \psi_{-}^{\ell m} \\ (-)^{\ell-m} \sin 2m\beta \psi_{+}^{\ell m} - \cos 2m\beta \psi_{-}^{\ell m} \end{cases}$$

d) Acción de C_n (eje principal)

$$\begin{aligned}\theta &\rightarrow \theta \\ \phi &\rightarrow \phi + \frac{2\pi}{n}\end{aligned}$$

$$OC_n\psi_{\pm}^{\ell m}(\theta\phi) = \psi_{\pm}^{\ell m}\left(\theta, \phi - \frac{2\pi}{n}\right) = \begin{cases} \cos \frac{2\pi m}{n} \psi_{+}^{\ell m}(\theta\phi) + \sin \frac{2\pi m}{n} \psi_{-}^{\ell m}(\theta\pi) \\ \cos \frac{2\pi m}{n} \psi_{-}^{\ell m}(\theta\phi) - \sin \frac{2\pi m}{n} \psi_{+}^{\ell m}(\theta\phi) \end{cases}$$

$$O_{c-2}\psi_{\pm}^{\ell m} = (-)^m \psi_{\pm}^{\ell m}$$

e) Acción de S_n (eje principal)

$$O_{S_n} = O_{C_n} O_{\sigma_n} \quad \Rightarrow$$

$$O_{S_n}\psi_{\pm}^{\ell m} = (-)^{\ell-m} \begin{cases} \cos \frac{2\pi m}{n} \psi_{+} + \sin \frac{2\pi m}{n} \psi_{-} \\ \cos \frac{2\pi m}{n} \psi_{-} - \sin \frac{2\pi m}{n} \psi_{+} \end{cases}$$

en particular si $n = 2$ entonces $S_2 = I \Rightarrow$

$$O_I\psi_{\pm}^{\ell m} = (-)^{\ell} \psi_{pm}^{\ell m}$$

Ver problemas 4.2, 4.3 y 4.4

4.6. Teorema de Unsöld generalizado

Este teorema nos permite generar funciones invariantes bajo un grupo dado. Lo que originalmente demostró Unsöld fue que la suma de los módulos cuadrados de todos los armónicos esféricos con un ℓ fijo es un invariante bajo rotaciones.

TEOREMA: La suma de los módulos cuadrados de todas las funciones base de una RI cualquiera es un invariante con respecto al grupo G considerado.

Dem.: Considérese la acción de una operación cualquiera del grupo G sobre la suma de los módulos cuadrados de las funciones base de una RI,

$$\begin{aligned} O_g \sum_{i=1}^n \phi_i^{(\mu)*} \phi_i^{(\mu)} &= \sum_{i,j,k} D_{ji}^{(\mu)*}(g) \phi_j^{(\mu)*} D_{ki}^{(\mu)}(g) \phi_k^{(\mu)} \\ &= \sum_{j,k} \phi_j^{(\mu)*} \phi_k^{(\mu)} \sum_i D_{ji}^{(\mu)*}(g) D_{ki}^{(\mu)}(g) \end{aligned}$$

Pero

$$\begin{aligned} \sum_i D_{ji}^{(\mu)*}(g) D_{ki}^{(\mu)}(g) &= \sum_i D_{ki}^{(\mu)}(g) D_{ij}^{(\mu)}(g^{-1}) \\ &= D_{kj}^{(\mu)}(e) \\ &= \delta_{kj} \end{aligned}$$

por lo tanto

$$O_g \sum_{i=1}^n \phi_i^{(\mu)*} \phi_i^{(\mu)} = \sum_{i=1}^n \phi_i^{(\mu)*} \phi_i^{(\mu)}$$

Como aplicación de este teorema se construye una función invariante bajo la acción del grupo O . Del problema 3.2 se sabe que x, y, z , son funciones base de la representación F_1 de O y que xy, yz, xz son funciones base de la representación F_2 . Por el teorema anterior se puede decir entonces que las siguientes funciones son invariantes a O ,

$$R^2 = x^2 + y^2 + z^2$$

y también

$$x^2 y^2 + y^2 z^2 + x^2 z^2.$$

Y evidentemente cualquier función de estos invariantes también es invariante bajo el grupo O . En particular la combinación

$$\frac{2}{5}(x^2 + y^2 + z^2)^2 - 2(x^2 y^2 + y^2 z^2 + z^2 x^2) = (x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5}R^4)$$

es invariante bajo el grupo. Físicamente esta combinación lineal tiene interés porque la expansión alrededor del origen del potencial producido por cargas eléctricas iguales colocadas en los ejes x, y, z a una distancia igual en las seis direcciones de estos ejes tiene como primera contribución no esféricamente simétrica la expresión encontrada arriba.

Ver problemas 4.5 y 4.6

4.7. Producto Kronecker de representaciones, y la representación adjunta

Sea $D^{(\alpha)}$ una representación de G de dimensión n_α y sea $D^{(\beta)}$ una representación de dimensión n_β . Se define la representación producto Kronecker de las anteriores por medio de

$$D_{ik,j\ell}^{(\alpha \times \beta)}(g) = D_{ij}^{(\alpha)}(g)D_{k\ell}^{(\beta)}(g) \quad (4.7.1)$$

Los vectores del nuevo espacio de representación son los elementos del espacio producto directo (tensorial) de los espacios $L^{(\alpha)}$ y $L^{(\beta)}$.

Las matrices de la representación se construyen como sigue.

$$A \times B = \begin{pmatrix} a_{11}B & a_{12}B \cdots \\ a_{21}B & \cdots \cdots \end{pmatrix}$$

Se verá que efectivamente (4.7.1) define una representación del grupo G ,

$$\begin{aligned} D_{ik,j\ell}^{(\alpha \times \beta)}(g_1 g_2) &= D_{ij}^{(\alpha)}(g_1 g_2)D_{k\ell}^{(\beta)}(g_1 g_2) \\ &= \sum_{\mu} D_{i\mu}^{(\alpha)}(g_1)D_{\mu j}^{(\beta \alpha)}(g_2) \sum_{\nu} D_{k\nu}^{(\beta)}(g_1)D_{\nu \ell}^{(\beta)}(g_2) \\ &= \sum_{\mu \nu} \left[D_{i\mu}^{(\alpha)}(g_1)D_{k\nu}^{(\beta)}(g_1) \right] \left[D_{\mu j}^{(\alpha)}(g_2)D_{\nu \ell}^{(\beta)}(g_2) \right] \\ &= \sum_{\mu, \nu} D_{ik, \mu \nu}^{(\alpha \times \beta)}(g_1)D_{\mu \nu, j\ell}^{(\alpha \times \beta)}(g_2) \end{aligned} \quad (4.7.2)$$

es decir

$$D^{(\alpha \times \beta)}(g_1 g_2) = D^{(\alpha \times \beta)}(g_1)D^{(\alpha \times \beta)}(g_2)$$

Las representaciones (α) y (β) en (4.7.1) pueden ser RIs, sin embargo la representación $(\alpha \times \beta)$ en general no es irreducible.

Se deduce fácilmente de (4.7.2) que los caracteres de la representación que resulta de un producto Kronecker de dos representaciones es

$$\chi^{(\alpha \times \beta)}(g) = \chi^{(\alpha)}(g)\chi^{(\beta)}(g) \quad (4.7.3)$$

Conocidos los caracteres de la representación producto es ahora fácil descomponer esta representación en representaciones irreducibles por medio de la ecuación (3.3.2).

Un caso especial importante de producto Kronecker es el de una RI n veces por sí misma. En este caso los espacios de representaciones normalmente se denominan espacios tensoriales de n índices. Los índices de

estos tensores son todos del mismo tipo. Representaciones sobre espacios con tensores con índices de dos tipos (co- y contravariantes) se obtienen haciendo productos Kronecker con una representación y su *representación adjunta* que se define a continuación.

Dada una representación $D(G)$ se define la representación adjunta a $D(G)$ como la representación definida por las matrices invertidas y traspuestas de la representación dada, y se denota por $\bar{D}(G)$:

$$\bar{D}(G) = \check{D}^{-1}(G) \quad (4.7.4)$$

EJERCICIO: Demostrar que (4.7.4) efectivamente define una representación.

Los caracteres de la representación adjunta a una RU son simplemente los complejos conjugados de los caracteres de la representación dada,

$$\bar{\chi}(g) = \chi(g^{-1}) = \chi^*(g). \quad (4.7.5)$$

Ver problemas 4.7, 4.8 y 4.9.

Los productos Kronecker entre RIs de grupos $\bar{G} = G \times C_i$, cuyas representaciones se vieron en la §4.4, son fáciles de hacer conociendo los respectivos productos Kronecker entre las RIs del grupo G . En efecto, puesto que las funciones base de la representación producto se obtienen como simple producto de las funciones de las representaciones factor entonces la paridad de estas funciones producto no es sino el producto de las paridades. Por lo tanto, si se conoce un producto Kronecker de RIs de G

$$D^{(\alpha)} \times D^{(\beta)} = \sum a_\gamma D^{(\gamma)} \quad (4.7.6)$$

entonces es inmediato que el respectivo producto de RIs de \bar{G} es

$$D^{(\alpha P)} \times D^{(\beta P')} = \sum a_\gamma D^{(\gamma, PP')}$$

Esto es, los coeficientes son los mismos y la paridad del resultado es el producto de las paridades.

4.8. Reglas de selección

Al someter un sistema cuántico a una perturbación T dependiente del tiempo existe, en general, una probabilidad no nula de que haya una transición de algún nivel de energía a otro. Esta probabilidad se calcula esencialmente como

$$P_{\lambda \rightarrow \mu} = \sum_{i,k} \left| \langle \psi^{(\mu)} | T | \phi_k^{(\lambda)} \rangle \right|^2$$

donde $\{\phi_h^{(\lambda)}\}$ representa los estados iniciales posibles y $\{\psi_i^{(\mu)}\}$ los estados finales. Los índices μ y ν denotan las RIs asociadas a los respectivos niveles energéticos del sistema mientras los índices i y k son índices de degeneración.

En esta sección se verá que bajo ciertas condiciones generales de simetría puede asegurarse que la probabilidad de transición es anula. Un resultado de tal tipo se llama *regla de selección*.

Lo primero que se debe tener claro es que en general no existe uno sino varios operadores asociados a un tipo de transición. Ellos son un conjunto T_i de operadores, $i = 1, \dots, n_T$ y que transforman, bajo la acción del grupo de simetría G , según una representación $D^{(T)}(G)$:

$$O_g T_i O_g^{-1} = D_{ji}^{(T)}(g) T_j$$

(En la sección siguiente se dan ejemplos físicos de importancia).

La forma general de las reglas de selección se enuncia en la afirmación 3 que aparece más abajo. Es previo demostrar un par de cosas antes.

Afirmación 1: Si T_i es operador que transforma según la representación $D^{(T)}$ de G y $\phi_k^{(\lambda)}$ es un vector base de la representación $D^{(\lambda)}$ de G entonces $T_i \phi_k^{(\lambda)}$ está en el espacio de representación $D^{(T)} \times D^{(\lambda)} = D^{(T \times \lambda)}$. En efecto,

$$\begin{aligned} O_g T_i \phi_k^{(\lambda)} &= O_g T_i O_g^{-1} O_g \phi_k^{(\lambda)} \\ &= D_{ji}^{(T)}(g) T_j D_{\ell k}^{(\lambda)}(g) \phi_\ell^{(\lambda)} \end{aligned} \quad (4.8.1)$$

que, por (4.7.1), se escribe

$$= D_{j\ell, ik}^{(T \times \lambda)}(g) T_j \phi_\ell^{(\lambda)}$$

lo cual prueba la afirmación 1 resumida en (4.8.1).

Afirmación 2: Sean $D^{(\mu)}$ y $D^{(\nu)}$ dos RIs de un grupo G finito o compacto tales que son no equivalentes o bien son iguales (no solo equivalentes sino además expresadas en la misma base). Sean $\{\psi_i^{(\mu)}\}$ y $\{\phi_j^{(\nu)}\}$ las respectivas bases. Entonces el producto escalar $\langle \psi_i^{(\mu)} | \phi_j^{(\nu)} \rangle$ es

$$\langle \psi_i^{(\mu)} | \phi_j^{(\nu)} \rangle = \frac{1}{n_\mu} \delta_{\mu\nu} \delta_{ij} \sum_k \langle \psi_k^{(\mu)} | \phi_k^{(\nu)} \rangle$$

La demostración la hará solo para grupos finitos. Puesto que toda representación de G es equivalente a una R unitaria entonces

$$\begin{aligned} \langle \psi_i^{(\mu)} | \phi_j^{(\nu)} \rangle &= \langle O_g \psi_i^{(\mu)} | O_g \phi_j^{(\nu)} \rangle \\ &= \frac{1}{\gamma} \sum_g \langle O_g \psi_i^{(\mu)} | O_g \phi_j^{(\nu)} \rangle \\ &= \frac{1}{\gamma} \sum_{\ell k} \sum_g D_{\ell i}^{(\mu)*}(g) D_{k j}^{(\nu)}(g) \langle \psi_\ell^{(\mu)} | \phi_k^{(\nu)} \rangle \end{aligned}$$

y usando (3.2.11)

$$= \frac{1}{n_\mu} \delta_{\mu\nu} \delta_{ij} \sum_k \langle \psi_k^{(\mu)} | \psi_k^{(\nu)} \rangle$$

Afirmación 3 (Teorema de Wigner-Eckart):

Los elementos de matriz $\langle \psi_i^{(\mu)} | T_\ell | \phi_k^{(\lambda)} \rangle$, de un operador T_ℓ , calculados con vectores base de dos RIs de un grupo G que cumplen las condiciones de la afirmación 2 son nulos si

- en la descomposición de $D^{(T)} \times D^{(\lambda)}$ no aparece $D^{(\mu)}$ o equivalentemente,
- en la descomposición de $\bar{D}^{(\mu)} \times D^{(T)} \times D^{(\lambda)}$ no aparece la representación trivial del grupo G .

Dem. (a): Por lo que se vio en la afirmación 1 el vector $T_\ell \phi^{(\lambda)}$ puede expresarse como combinación lineal de vectores $\phi_j^{(\nu)}$ funciones base de las RIs que aparecen en la descomposición de $D^{(T)} \times D^{(\lambda)}$.

De modo que $\langle \psi_i^{(\mu)} | T_\ell | \phi_k^{(\lambda)} \rangle = \sum_{\nu j} \alpha_j^{(\nu)} \langle \psi_i^{(\mu)} | \phi_j^{(\nu)} \rangle$ y estos últimos productos escalares son todos nulos (*afirmación 2*) si $\nu \neq \mu$. Esto es, si en la descomposición de $D^{(T)} \times D^{(\lambda)}$ no aparece $D^{(\mu)}$, el elemento de matriz considerado es nulo.

Dem. (b): Debido a (3.3.2), (4.7.3) y (4.7.5) una RI $D^{(\sigma)}$ está contenida en la descomposición de $D^{(\alpha)} \times D^{(\beta)}$ exactamente $\frac{1}{\gamma} \sum_i \gamma_{i\bar{\chi}_i}^{(\sigma)} \chi_i^{(\alpha)} \chi_i^{(\beta)}$ veces. En particular la R trivial está contenida en la descomposición del producto $\bar{D}^{(\mu)} \times D^{(\nu)} \frac{1}{\gamma} \sum_i \bar{\chi}_i^{(\mu)} \chi_i^{(\nu)}$ veces, y por (3.2.12) esto vale $\delta_{\mu\nu}$.

Por lo tanto la RI trivial aparecerá en $\bar{D}^{(\mu)} \times D^{(\nu)}$ sólo si $D^{(\mu)} = D^{(\nu)}$. De aquí se puede concluir que la RI trivial está en la descomposición de $\bar{D}^{(\mu)} \times D^{(\mu)}$ aparece en la descomposición de $D^{(T)} \times D^{(\lambda)}$, lo cual reduce b) a a). Además se puede observar que $\bar{D}^{(\mu)} \times D^{(T)} \times D^{(\lambda)}$ contiene a la RI trivial el mismo número de veces que $D^{(\mu)}$ aparece en la descomposición de $D^{(T)} \times D^{(\lambda)}$.

4.9. Ejemplos de reglas de selección

En sistemas físicos atómicos, moleculares o cristalinos las transiciones más importantes son de origen electromagnético. De estas las más importantes son las transiciones dipolares eléctricas, las dipolares magnéticas y las *cuadrupolares eléctricas*. Cada una de estas transiciones tiene asociado un operador T de transición y dado el grupo G de simetría de un sistema se debe saber determinar la representación $D^{(T)}$ asociada a T .

Las transiciones dipolares eléctricas (d.e.) tienen asociado un operador que transforma como un vector tridimensional (x, y, z) .

Las transiciones dipolares magnéticas (d.m.) tienen asociado un operador que transforma como las componentes de un pseudo-vector (s_x, s_y, s_z) .

Las transiciones cuadrupolares eléctricas (c.e.) tienen asociado un operador que transforma como las componentes de un tensor de segundo rango simétrico y traza nula, es decir las componentes de T transforman como $x^2, xy, xz, y^2, yz, z^2$ solo que además $T_{xx} + T_{yy} + T_{zz} = 0$ por lo que tiene solo cinco componentes independientes.

En el problema 3.4 se vió que las componentes x, y están en la RI E del grupo D_{2d} y la componente z está en la RI B_2 del mismo grupo, por lo tanto para un sistema cuyo grupo de simetría es D_{2d} la representación $D^{(T)}$ asociada a las transiciones d.e. es $B_2 + E$. ahora se hace el producto Kronecker entre $D^{(T)}$ y cada una de las RIs del grupo para ver qué RIs aparecen en la descomposición y así saber cuales transiciones d.e. están prohibidas.

$A_1 \times D^{(T)} = B_2 + E \Rightarrow$ están prohibidas las transiciones de A_1 : a B_1 , a A_2 ya que éstas no aparecen al lado derecho.

$A_2 \times D^{(T)} = B_1 + E$ por lo que están prohibidas las transiciones d.e. de A_2 a: A_1, A_2, B_2 .

$B_1 \times D^{(T)} = A_2 + E$ luego están prohibidas las transiciones de B_1 a A_1, B_1, B_2 .

$B_2 \times D^{(T)} = A_1 + E$ luego de B_2 están prohibidas las transiciones d.e. a A_2, B_1, B_2 .

$E \times D^{(T)} = A_1 + A_2 + B_1 + B_2 + E$ y por lo tanto no es posible decir a priori y sólo en base al conocimiento del grupo de simetría que haya alguna transición d.e. prohibida a partir de un nivel energético que tenga asociada la RI E del grupo D_{2d} .

Como se desprende del ejemplo anterior todo el problema se reduce a

determinar $D^{(T)}$ y luego a saber calcular los productos Krönecker de esta representación del grupo considerado con todas las RI de ese grupo.

Ver los problemas 4.11 y 4.12

Cuando el grupo de simetría contiene a la operación inversión como uno de sus elementos entonces las funciones de onda del sistema tendrán asociada una paridad bien definida. Puesto que los operadores de transiciones electromagnéticos vistos en esta sección también tienen una paridad bien definida, es fácil dar ciertas reglas de selección con respecto a paridad. El operador $T^{(d.e.)}$ transforma como un vector bajo la acción de $O(3)$, esto es, como función base de la representación $\ell = 1$ y $P = (-)^{\ell} = -1$. Tiene paridad negativa y por lo tanto, de acuerdo a (4.7.6) y la afirmación 3 las transiciones dipolares eléctricas entre niveles de igual paridad están prohibidas. El operador $T^{(d.m.)}$ transforma como un pseudovector, esto es, como perteneciendo a la representación $\ell = 1, P = +1$ y por lo tanto las transiciones dipolares magnéticas que cambian de paridad están prohibidas.

Ver el problema 4.13.

De este resultado se desprende que las reglas de selección en relación a paridad para transiciones c.e. coinciden con las de las transiciones d.m.

4.10. Reglas de selección en átomos

En átomos se debe diferenciar el caso en que los estados atómicos tienen números cuánticos asociados a un electrón específico (caso de los átomos hidrogenoídes o alcalinos) a un conjunto de dos o más electrones.

- 1) En el primer caso el momento angular del estado es ℓ y la paridad es $P = (-)^{\ell}$.
- 2) En el segundo caso el momento angular es $L (= \vec{\ell}_1 + \vec{\ell}_2 + \dots)$ y paridad P no tiene relación con L ; $P = (-)^{\ell_1 + \ell_2 + \dots}$.
- 3) Los operadores de transiciones d.e., d.m., y c.e. tienen asociadas las RI de $O(3)$ siguientes

$$D^{d.e.} = D^{(1-)}, \quad D^{d.m.} = D^{(1+)}, \quad D^{c.e.} = D^{(2+)}$$

Reglas de selección:

a) d.e.

$$D^{(1-)} \times D^{(LP)} = D^{(L-1,-P)} + D^{(L,-P)} + D^{(L+1,-P)}$$

excepto $D^{(1-)} \times D^{(OP)} = D^{(1,-P)}$

Por lo tanto para un átomo de varios electrones se tiene que $P \rightarrow -P$ y $\Delta L = 0, \pm 1$ y si $L_{in} = 0$ entonces $\Delta L = 1$. Para átomos alcalinos solamente las RI primera y última tienen la correcta relación entre ℓ y P pero no la segunda. Luego las únicas transiciones d.e. no prohibidas son con

$$\Delta \ell = \pm 1 \quad (\text{y con } P \rightarrow -P)$$

b) d.m.

$$D^{(+)} \times D^{(LP)} = D^{(L-1,P)} + D^{(LP)} + D^{(L+1,P)}$$

excepto $D^{(+)} \times D^{(LP)} = D^{(1P)}$

En este caso si son varios los electrones la regla de selección es la misma obtenida arriba en L pero la paridad no cambia mientras que para átomos alcalinos esta vez necesariamente debe tenerse que

$$\Delta \ell = 0 \quad (P \rightarrow P)$$

y si el momento angular inicial es cero no puede haber transición dipolar magnética.

c) c.e

$$\begin{aligned} D^{(2,+)} \times D^{(L,P)} &= D^{(L-2,P)} + D^{(L-1,P)} + D^{(L+1,P)} + D^{(L+2,P)} && \text{con } L \neq 2 \\ D^{(2,+)} \times D^{(1P)} &= D^{(0,P)} + D^{(2,P)} + D^{(3,P)} && (L = 1) \\ D^{(2+)} \times D^{(OP)} &= D^{(2,P)} && (L = 0) \end{aligned}$$

En este, si se trata de varios electrones, las reglas de selección que se obtienen son

$$\begin{aligned} \text{si } L_{in} \leq 2 & \quad \Delta L = 0, \pm 1, \pm 2 \\ \text{si } L_{in} = 1 & \quad \Delta L = 0, \pm 1, +2 \\ \text{si } L_{in} = 0 & \quad \Delta L = 2 \end{aligned}$$

y la paridad en ningún caso cambia.

Para átomos con un solo electrón nuevamente debe preocupar que la relación entre paridad y momento angular sea $P = (-)^{\ell}$, por lo que

$$\begin{aligned} \text{si } \ell_{in} \leq 2 & \quad \Delta \ell = 0, \pm 2 \\ \text{si } \ell_{in} = 1 & \quad \Delta \ell = 0, +2 \\ \text{si } \ell_{in} = 0 & \quad \Delta \ell = 2 \end{aligned}$$

4.11. Series y coeficientes de Clebsch-Gordan

Ya se ha visto cómo descomponer el producto Kronecker de dos RIs en suma de RIs y también se ha dicho que el espacio de representación de la representación producto está engendrado por las funciones producto $\psi_i^{(\mu)} \phi_j^{(\nu)}$

Como se comentó después de (4.7.3), la descomposición de un producto Kronecker es directa. Cuando se trate del producto de dos RIs entonces se usa una notación especial,

$$D^{(\mu)} \times D^{(\nu)} = \sum_{\lambda} (\mu \nu \lambda) D^{(\lambda)}$$

Esta expansión se llama *serie de Clebsch-Gordan*. El producto Kronecker es conmutativo por lo que $(\mu \nu \lambda) = (\nu \mu \lambda)$. Evidentemente estos coeficientes son enteros no negativos.

EJERCICIO: Demostrar que si los caracteres de un grupo G son todos reales entonces $(\mu \nu \lambda)$ es totalmente simétrico en sus tres índices.

Un problema importante es encontrar las n_{λ} funciones base de cada una las representaciones que aparecen en la descomposición de un producto Kronecker. Estas serán combinaciones lineales de las funciones producto que engendran el espacio de la representación producto. Un ejemplo de esto se tiene en el problema 4.8c. Si sucede que un $(\mu \nu \lambda)$ es mayor que uno es necesario construir más de una base para la representación (λ) . Esto implica que las funciones encontradas llevarán no solo los índices λ (que denota la RI), i (que enumera las distintas funciones base de esa representación) sino además un índice τ_{λ} que distingue a las funciones base de los distintos espacios de representación (λ) . Los τ_{λ} toman $(\mu \nu \lambda)$ valores. Lo que se debe obtener es,

$$\phi_i^{(\lambda, \tau_{\lambda})} = \sum_{j, \ell} (\mu j, \nu \ell | \lambda \tau_{\lambda} i) \psi_j^{(\mu)} \phi_{\ell}^{(\nu)} \quad (4.11.1)$$

Los coeficientes de esta expansión se denominan *coeficientes de Clebsch-Gordan*.

El número total de funciones $\phi_i^{(\lambda, \tau_{\lambda})}$ tiene que ser igual al número total de funciones producto:

$$\sum_{\lambda} (\mu \nu \lambda) n_{\lambda} = n_{\mu} n_{\nu}$$

de modo que los coeficientes de C-G definen una matriz de grado $n_\mu n_{\nu\mu}$. En la sección 5-7 del libro de Hamermesh puede encontrarse más propiedades generales de estos coeficientes.

Un caso importante de considerar separadamente es el del grupo de rotaciones propias $SO(3)$. Se quiere calcular la serie de Clebsch-Gordan correspondiente al producto $D^{(\ell_1)} \times D^{(\ell_2)}$. Esto se logra fácilmente si se recuerda que $\chi^{(\ell)}(\alpha) = \sum_{m=-\ell}^{\ell} \exp(im\alpha)$. En efecto, por (4.7.3) se tiene que,

$$\begin{aligned} \chi^{(\ell_1 \times \ell_2)}(\alpha) &= \sum_{m_1=-\ell_1}^{\ell_1} \sum_{m_2=-\ell_2}^{\ell_2} e^{i(m_1+m_2)\alpha} \\ &= \sum_{m_1} \sum_{m_2} e^{iM\alpha} \quad \text{con } M = m_1 + m_2 \end{aligned}$$

Esta suma se escribe como una suma sobre M y sobre algún otro índice que se llamará L y cuyo rango debe ser determinado. Por esto se introduce coeficientes a_L que se anularán fuera del rango correcto de L ,

$$= \sum_{L=0}^{\infty} a_L \sum_{M=-L}^L e^{iM\alpha}$$

Es claro que como cota máxima M será $\ell_1 + \ell_2$ lo que indica que $L \leq \ell_1 + \ell_2$. Se ve además que hay solo un término con $M = \ell_1 + \ell_2$ por lo que $a_{\ell_1 + \ell_2} = 1$. Con $M = \ell_1 + \ell_2 - 1$ hay dos términos que son $(\ell_1 - 1) + \ell_2$ y $\ell_1 + (\ell_2 - 1)$ pero uno de ellos ya se ha tomado en cuenta en la suma con $L = \ell_1 + \ell_2$ por lo que $a_{\ell_1 + \ell_2 - 1} = 1$. Continuando el razonamiento de esta manera puede verse que todos los coeficientes no nulos son iguales a 1.

EJERCICIO: Demostrar que $L \geq |\ell_1 - \ell_2|$.

Por lo tanto,

$$\chi^{(\ell_1 \times \ell_2)}(\alpha) = \sum_{L=|\ell_1 - \ell_2|}^{\ell_1 + \ell_2} \sum_{M=-L}^L e^{iM\alpha} = \sum_{L=|\ell_1 - \ell_2|}^{\ell_1 + \ell_2} \chi^{(L)}(\alpha)$$

Este último resultado implica que las series de Clebsch Gordan para el grupo de rotaciones propias son,

$$D^{(\ell_1)} \times D^{(\ell_2)} = \sum_{L=|\ell_1 - \ell_2|}^{\ell_1 + \ell_2} D^{(L)} \quad (4.11.2)$$

Ver los problemas 4.14 y 4.15

4.12. Sistemas acoplados. Suma de momento angular

Sean dos sistemas cuánticos descritos por sendos Hamiltonianos $H_1(\vec{r}_1)$ y $H_2(\vec{r}_2)$ los cuales son invariantes bajo el mismo grupo de simetría. Se llamará G a este grupo de simetría. Si los sistemas no interactúan mutuamente entonces el Hamiltoniano total es,

$$H_o = H_1(\vec{r}_1) + H_2(\vec{r}_2)$$

y el grupo de simetría del sistema total es simplemente $G \times G$. Esto quiere decir lo siguiente. Si se designa por $\psi_i^{(\mu)}$ los estados del sistema 1 y $\phi_j^{(\nu)}$ los estados del sistema 2, funciones propias de los respectivos Hamiltonianos, entonces las funciones propias de H_o son las funciones producto y sobre ellas se puede actuar con parejas de operadores (O_g, O_h) de modo que el primer operador actúa sobre las funciones de \vec{r}_1 y el segundo sobre las funciones de \vec{r}_2 .

$$(O_g, O_h)\psi_i^{(\mu)}(\vec{r}_1)\phi_j^{(\nu)}(\vec{r}_2) = [O_g\psi_i^{(\mu)}(\vec{r}_1)] \cdot [O_h\phi_j^{(\nu)}(\vec{r}_2)]$$

y evidentemente el resultado es nuevamente una función propia de H_o correspondiente al mismo valor propio. Esto es lo que quiere decir que el grupo de simetría del sistema no acoplado sea $G \times G$. En resumen, H_o es invariante a cualquier (O_g, O_h) donde g y h son elementos de G .

Supóngase que existe una interacción entre estos dos sistemas y que es del tipo

$$H = H_1(\vec{r}_1) + H_2(\vec{r}_2) + \nabla(\|\vec{r}_1 - \vec{r}_2\|)$$

Debido al término de interacción ya no se tendrá la simetría $G \times G$, puesto que no se puede actuar sobre \vec{r}_1 independientemente que sobre \vec{r}_2 porque esto modifica el argumento del término con ∇ . Sin embargo, si se aplica la misma operación a los dos vectores posición el módulo de su diferencia permanecerá invariante y por lo tanto H no cambiará. En otras palabras, H es invariante al subgrupo de $G \times G$ formado por las operaciones (O_g, O_g) . Este subgrupo es isomorfo a G mismo por lo que se puede decir que el grupo de simetría de H es G . Se tiene entonces un caso muy parecido al de teoría de perturbación visto en §4.2, esto es, una simetría original, que aquí es $G \times G$, luego disminuida—debido a un término extra en el Hamiltoniano—a la simetría G . Para saber el efecto que el acoplamiento tiene sobre los niveles de energía del sistema se debe saber descomponer

las RIs del grupo $G \times G$ en RIs del grupo G . Antes de ver esto se debe tener claro cual es la situación física.

Como efecto de la existencia de niveles E_{1a} y E_{1b} de H_1 y niveles E_{2a} , E_{2b} de H_2 el sistema no acoplado tiene los niveles $E_{1a} + E_{2a}$, $E_{1a} + E_{2b}$, $E_{1b} + E_{2a}$, $E_{1b} + E_{2b}$ cada uno de los cuales sufrirá un desdoblamiento como efecto del acoplamiento. Las funciones propias de H_0 que son simples funciones producto de las funciones propias de los sistemas constituyentes, ahora que se tiene el acoplamiento, serán funciones que resulten de resolver un problema dinámico. Sin embargo, a cero orden en teoría de perturbación se puede seguir considerando simples combinaciones de las funciones producto como las funciones propias de H . Solamente aquella parte de la función de onda que es totalmente determinada por la simetría (generalmente la parte angular) se obtiene en forma exacta. Otras observaciones que también podrían hacerse son análogas a aquellas hechas al comienzo de §4.5.

A los cuatro niveles energéticos de H_0 mencionados más arriba les corresponde RIs de $G \times G$ que se construyen como producto directo de las correspondientes RIs de G , esto es, las representaciones son parejas ordenadas de matrices del tipo $D^{(a)}, D^{(b)}$. Al restringirnos al subgrupo G , simetría de H , estas representaciones reductibles de G y corresponden precisamente al producto Kronecker $D^{(a)} \times D^{(b)}$. De este modo el estudio del desdoblamiento de los niveles de H_0 se reduce a determinar las correspondientes series de Clebsch-Gordan para G .

Como ilustración considérese dos partículas moviéndose en un potencial de simetría C_{3v} . Para facilitar el lenguaje se llama electrones a estas partículas. En primera aproximación se puede suponer que los niveles energéticos del sistema están principalmente determinados por el potencial de simetría C_{3v} despreciando la interacción entre los electrones. En esta aproximación los niveles energéticos del sistema están clasificados por las RIs del grupo $C_{3v} \times C_{3v}$, esto es, $A_1 \oplus A_1$, $A_1 \oplus E$, $A_2 \oplus A_2$, $A_2 \oplus E$ y $E \oplus E$. Si ahora se toma en cuenta la interacción entre los electrones y se supone que esta depende sólo del módulo de la distancia entre ellos, se obtiene que el grupo de simetría se reduce a C_{3v} y los niveles considerados originalmente sufrirán un desdoblamiento porque las representaciones mencionadas arriba corresponden ahora a productos Kronecker que en general se descomponen en una suma de RIs de C_{3v} . Para este caso tan particular sólo el producto $E \times E$ es descomponible y por lo tanto sólo los niveles clasificados originalmente con ésta RI de $C_{3v} \times C_{3v}$ se desdoblan: $E \times E = A_1 + A_2 + E$. Así estos niveles del sistema no acoplado dan origen

a tres niveles del sistema acoplado.

Nótese que no se ha tomado en cuenta que los electrones son partículas indistinguibles lo cual complica el análisis. Esto no se discutirá por ahora.

El problema de encontrar las correspondientes funciones de onda a cero orden en teoría de perturbaciones se reduce al problema de encontrar los coeficientes de Clebsch-Gordan que permiten construir funciones base para las RIs de C_{3v} a partir de funciones producto de funciones base de RIs de C_{3v} .

Ver el problema 4.16

Un caso fundamental en física se puede plantear en forma análoga a la ilustración anterior cuando reemplazamos el grupo C_{3v} por el grupo de rotaciones. En este caso, para el sistema no acoplado los niveles energéticos están clasificados por el par de números (ℓ_1, ℓ_2) que corresponden a los momentos angulares de *cada una* de las partículas. Cuando se acopla las dos partículas se debe desdoblar los niveles efectuando el producto Kronecker de las dos RIs de $O(3)$ que clasifican cada uno de los niveles del sistema no acoplado para determinar los desdoblamientos. Esto es, se debe hacer uso de 4.11.2 para obtener de este modo que ahora los niveles del sistema acoplado están clasificados con un valor de *momento angular total* L mientras los momentos angulares individuales ℓ_1 y ℓ_2 pierden su carácter de números cuánticos propiamente. Como ya se explicó al final de §4.7 la paridad de los estados del sistema acoplado se obtiene simplemente multiplicando la paridad de los estados constituyentes.

Las funciones de onda del sistema acoplado son aquellas que corresponden a los espacios de RIs, obtenida de la reducción de los productos Kronecker, esto es, serán las funciones que ya fueron descritas en forma abstracta en 4.11.1.

Concretamente para el grupo de rotaciones se tiene que

$$Y_M^J = \sum_{m_1, (m_2=M-m_1)} (j_1 m_1 j_2 m_2 | JM) Y_{m_1}^{j_1} Y_{m_2}^{j_2} \quad (4.12.1)$$

Los coeficientes de Clebsch-Gordan en este caso son también conocidos como *coeficientes de Wigner* o *coeficientes de adición vectorial* y se encuentran en cualquier libro de mecánica cuántica.

4.13. Problemas

- 4.1 En base a los resultados del apéndice §3.6 demuestre que los caracteres de $O(3)$ para las representaciones en que (4.3.9) no necesariamente se cumple, son

$$\begin{aligned}\chi^{(\ell,P)}(R(\alpha)) &= \frac{\sin \left[(2\ell + 1) \frac{\alpha}{2} \right]}{\sin \frac{\alpha}{2}} \\ \chi^{(\ell,P)}(\sigma) &= (-)^{\ell} P \\ \chi^{(\ell,P)}(S(\alpha)) &= (-)^{\ell} P \frac{\cos \left[(2\ell + 1) \frac{\alpha}{2} \right]}{\cos \frac{\alpha}{2}} \\ \chi^{(\ell,P)}(I) &= (2\ell + 1)P\end{aligned}\tag{4.13.1}$$

donde P por definición es el valor propio de I sobre los vectores base de la RI considerada.

- 4.2 Haga análisis similar al del apéndice para los grupos D_3 y D_{2d} con $\ell = 1, 2, 3$.
- 4.3 Idem para el grupo O
- 4.4 Acción de U_4 sobre los $\psi_{\pm}^{\ell m}(\theta \varphi)$?
- 4.5 Hacer la expansión del potencial descrito arriba y verificar que la contribución al cuarto orden es la indicada.
- 4.6 Encontrar la expansión más general hasta el 4° orden en torno al origen de un potencial de simetría C_{3v} .
- 4.7 a) Demostrar que el producto Kronecker de una RI de un grupo por su adjunta contiene, en su descomposición, a la representación trivial del grupo una y solo una vez. b) $\bar{D}^{(\alpha)} \times D^{(\beta)}$ contiene a la R trivial $\Leftrightarrow \alpha = \beta$.
- 4.8 a) Descomponga los productos Kronecker $F_1 \times F_1, F_1 \times F_2$ y $F_2 \times F_2$ entre las RIs tridimensionales del grupo T_d en suma de RIs de este grupo.
 b) Deduzca de qué RI de T_d son funciones base las coordenadas x, y, z . Sea D esta representación.
 c) Encuentre las funciones base de las distintas RIs que aparecen en la descomposición de $D \times D$ como combinaciones lineales de los $x_i x_j, x_i = x, y, z$ para $i = 1, 2, 3$.

- 4.9 En el apéndice §3.6 se vió que las RI del producto directo de dos grupos G_1 y G_2 . Considere las RI del producto directo de un grupo por sí mismo, $G \times G$. Los elementos de este grupo son pares ordenados (g_1, g_2) . La RI $D^{\mu \oplus \nu}$ de $\hat{G} = G \times G$ induce una RR de G (se restringe $G \times G$ a los pares (g, g)). Obviamente \hat{G} es isomorfo a G . Compare esta RR de G con la representación $D^{\mu \times \nu}$ del producto Kronecker $D^{\mu}(G) \times D^{\nu}(G)$.
- 4.10 Sea una molécula que consta de cuatro átomos B en los vértices de un tetraedro regular y en cuyo centro hay un átomo A . a) Cuál es el grupo de simetría de este sistema? b) Diga cuáles son las degeneraciones que puede esperarse para los niveles energéticos de este sistema y cuántos tipos hay de posibles degeneraciones de cada grado posible. c) Calcule qué efecto tendrá sobre estos niveles si reemplazamos en la molécula uno de los átomos B por un átomo C .
- Las funciones propias que así obtenemos son tales solo a cero orden en teoría de perturbación. Esto se debe a dos razones:
- no podría ser de otro modo porque las funciones propias encontradas son comb. lineales de las antiguas para un solo valor propio, y por lo tanto siguen siendo funciones propias de H y no de H' . Una función propia de H' debe ser expresada como combinación lineal de todas las funciones propias de H sin restricción a un valor propio fijo.
 - Los grupos de simetría de tipo *PUNTUAL* solo actúan sobre θ y φ pero no sobre r (dejado invariante por G puntual) de modo que si ponemos $\psi = R(r)$ y $(\theta\varphi)$ vemos que el grupo de simetría no toca la parte radial, no le impone condiciones y por lo tanto cualquier efecto que V tenga sobre $R(r)$ pasa desapercibido en el análisis.
- 4.11 Demostrar que las transiciones d.e., d.m., y c.e. tienen asociadas las RI del grupo C_{3v} : $D^{(d.e.)} = A_1 + E$, $D^{(d.m.)} = A_2 + E$ y $D^{(c.e.)} = A_1 + E$. Deducir las correspondientes reglas de selección. Note en particular que en este caso las reglas de selección para las transiciones d.e. y c.e. son iguales.
- 4.12 Encontrar, para el grupo D_{2d} , la representación $D^{(c.e.)}$. Demuestre en particular que tanto T_{zz} como $T_{xx} + T_{yy}$ transforman como "funciones base" de la representación $A : 1$; mientras $T_{xx} - T_{yy}$ está en el espacio

de representación de $B_1; T_{xy}$ en el espacio de B_2 y (T_{xz}, T_{yz}) forman base para el espacio de la RI E .

- 4.13 Demostrar que las componentes de un tensor simétrico de segundo rango y traza nula forman base para la representación $\ell = 2, P = +1$ del grupo $O(3)$.
- 4.14 a) Calcule las distintas series de Clebsch-Gordan para el grupo D_{3h} .
b) Construya explícitamente matrices para todas las RIs. c) Elegida una base en cada RI haga una tabla de los coeficientes de Clebsch-Gordan para este grupo correspondiente a todas las series de C-G
- 4.15 a) Determine las reglas de selección para las transiciones d.e., d.m. y c.e. para un sistema cuyo grupo de simetría es D_{3h} .
b) suponga que ahora nos interesan solamente las transiciones d.e. que emiten radiación polarizada en dirección \perp al eje z . Deducir las reglas de selección.
- 4.16 Considere el acoplamiento de dos sistemas con sendos grupos de simetría C_{6v} . Describa el efecto que este acoplamiento (función solo de la distancia entre los dos sistemas) tiene sobre los niveles energéticos del sistema total.

Parte II

Representaciones de grupos de Lie

Capítulo 5

Algunas Propiedades del grupo simétrico.

5.1. Presentación del grupo simétrico

Ya se ha hablado sobre el grupo simétrico en # 2 dándose ahí algunas propiedades básicas y parte de la notación propia de este grupo. Este grupo es de gran importancia tanto en física como en matemáticas. Una de las aplicaciones importantes es la de permitir descomponer espacios de tensores en subespacios irreducibles con respecto a cualquier grupo de transformaciones lineales en n dimensiones una vez que las representaciones del grupo simétrico son conocidas. En física, al tratar con sistemas de n partículas idénticas al grupo simétrico es parte del grupo de simetría del Hamiltoniano. La clasificación de estados atómicos, nucleares y de partículas elementales depende en forma esencial de las propiedades del grupo \mathcal{S}_n .

Dadas las limitaciones de longitud que tiene este curso y dada la longitud y complejidad que tienen muchas de las demostraciones de las propiedades del grupo simétrico nos tendremos que limitar en este capítulo a dar una lista de resultados sin demostración alguna.

Las RIs de \mathcal{S}_n caen en una de las tres categorías siguientes: i) la representación trivial; ii) la *representación antisimétrica* que asocia a cada permutación par un $+ 1$ y a cada permutación impar un $- 1$; iii) el resto, que son todas representaciones fieles.

Las permutaciones (los elementos de \mathcal{S}_n) son conjugadas si y solo si

tienen una misma estructura de ciclos. Ejemplo las 5 clases conjugadas de \mathcal{S}_4 son,

- 1) e
- 2) (12), (13), (14), (23), (24), (34)
- 3) (12)(34), (13)(24), (14)(23)
- 4) (123), (132), (124), (134), (143), (234), (243);
- 5) (1234), (1243), (1324), (1342), (1423), (1432).

Estas clases se denotan respectivamente:

$(4^{\circ}3^{\circ}2^{\circ}1^4)$	6	(1^4)	cuatro monociclos	(0004)
$(4^{\circ}3^{\circ}2^11^2)$	6	$(2, 1^2)$	un biciclo, de dos monociclos	(0012)
$(4^{\circ}3^{\circ}2^21^{\circ})$	6	(2^2)	dos biciclos	(0020)
$(4^{\circ}3^12^01^1)$	6	$(3, 1)$	Un triciclo, 1 monociclo	(0101)
$(4^13^02^0)$	6	(4)	Un tetraciclo.	(1000).

En general una clase de \mathcal{S}_n se denota

$$(n^{v_n}, (n-1)^{v_{n-1}}, \dots, 2^{v_2}, 1^{v_1}) \text{ o simplemente } (v_n v_{n-1}, \dots, v_1) = (v)$$

Es claro de aquí que

$$\sum_{k=1}^n k v_k = n$$

Esta ecuación es una partición de n en n enteros no negativos,

$$n = 1 + \dots + 1 + 2 + \dots + 2 + \dots$$

A cada clase conjugada de \mathcal{S}_n le corresponde una partición de n en n enteros no negativos y recíprocamente.

Cada una de estas clases tiene un número de elementos dado por

$$\gamma_{(v)} = \frac{n!}{\prod_{k=1}^n k^{v_k} v_k!}$$

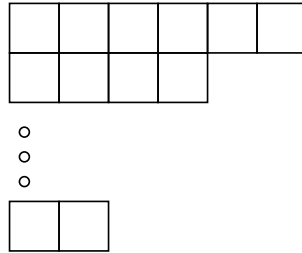
5.2. Moldes de Young y las RIs de \mathcal{S}_n

Puesto que el número de clases conjugadas y el número de RIs coincide para todo grupo finito entonces es natural que ahora asociemos a cada partición de n en n enteros no negativos una RI de \mathcal{S}_n .

Llamaremos λ_i a estos enteros y por definición cumplen con

$$\lambda_1 \geq \lambda_2 \geq \dots \geq \lambda_n \quad \sum_{i=1}^n \lambda_i = n$$

Dada una partición $[\lambda] = (\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n)$ definimos lo que llamaremos *molde de Young* $[\lambda]$ como el siguiente diagrama



λ_1 cuadrados, λ_2 cuadrados ... λ_n cuadrados.

A cada molde de Young se le asocia una RI de \mathcal{S}_n cuya dimensión se calcula como sigue:

- 1) Se escribe en los cuadrados del molde los números de 1 al n distribuidos en todas las formas posibles compatibles con las reglas que siguen.
- 2) En cada renglón los números leídos de izquierda a derecha crecen.
- 3) En cada columna los números leídos de arriba hacia abajo no decrecen.
- 4) La dimensión de la RI está definida como el número de *tablas* diferentes que se puede construir de esta manera con el molde dado.

En general se llama *tabla de Young* a un molde de Young cuyos cuadrados tienen números escritos en ellos. Las tablas de Young que satisfacen las reglas 2) y 3) anteriores se llaman *tablas regulares de Young*.

Como ejemplo calculemos la dimensión de la RI de \mathcal{S}_4 que tiene asociada el molde de Young (2110). Las posibles tablas de Young de acuerdo a las reglas anteriores son

1	2	1	3	1	4
3		2		2	
4		4		3	

lo que muestra que está RI de \mathcal{S}_4 tiene dimensión 3.

Este grupo tiene 5 clases conjugadas y por lo tanto 5 RIs que corresponden a las cinco particiones posibles de 4: (4000), (3100), (2200), (2110), (1111) a las que corresponde los moldes

xxxx	xxx	xx	xx	x
	x	xx	x	x
			x	x
				x

respectivamente y las dimensiones de estas RI en el mismo orden son, 1,3,2,3,1.

Si cambiamos columnas por renglones en un molde de Young se obtiene nuevamente un molde de Young, que llamaremos *asociado*. De aquí se obtiene en forma natural que a cada RI $[\lambda]$ le podemos asociar otra RI, la RI asociada a $[\lambda]$: $[\tilde{\lambda}]$.

Para el caso de \mathcal{S}_4 las asociaciones son como sigue, (4000) \longleftrightarrow (1111) (3100) \longleftrightarrow (2110). La RI (2200) es *autoasociada*.

Las RIs asociadas tienen la misma dimensión. Los caracteres de RIs asociadas coinciden en valor absoluto y el signo relativo es + ó - según si la clase conjugada es par o impar.

PROBLEMA 22.1: Calcule la dimensión de todas las RIs de \mathcal{S}_7 .

PROBLEMA 22.2: Demostrar que el producto Kronecker de una RI de \mathcal{S}_n por otra RI contiene en su descomposición a la representación antisimétrica (aquella asociada al molde de Young que consta de una sola columna de n cuadrados) una vez si y solo si las RIs son mutuamente asociadas, y contiene a la representación trivial (molde de una fila) una vez si y solo si las representaciones son iguales.

5.3. proyectores de Young

Hasta ahora se ha visto como calcular la dimensión de las RIs correspondientes a cada molde de Young pero las RI mismas no han sido definidas.

Para cumplir con este último lo que se hará es definir proyectores a los vectores base de los espacios de las distintas RIs del grupo \mathcal{S}_n .

En #8 ya se vió la manera de construir proyectores sobre los vectores base una vez que la RI era conocida matricialmente, aquí, al revés, primero definiremos los proyectores a partir del grupo mismo (no de las matrices que no se conocen) y por lo tanto queda fijada una base a priori.

Evidentemente si construimos una representación en forma independiente y para ella determinamos los proyectores (8.10) estos no tienen por qué coincidir con los proyectores que definiremos aquí.

En la sección anterior se definió un método para calcular la dimensión de las RIs, contando el número de tablas de Young que podía construirse que satisficieran con cuatro reglas ahí enunciadas. Esto significa entonces, que hay tantas tablas como vectores base necesita el espacio de esa representación. Aquí definiremos un proyector por cada tabla de Young dada.

Sea la tabla que sigue una de las tablas definidas en #22,

$$a_1^1 a_2^1 a_3^1 a_4^1 \cdots a_i^1 \cdots a_{\lambda_1}^1$$

$$a_1^2 a_2^2 \cdots a_i^2 \cdots a_{\lambda_2}^2$$

$$a_i^j \cdots a_k^j \cdots$$

Esta tabla de Young está asociada al molde $[\lambda] = (\lambda_1 \lambda)$ con $\sum \lambda_i = n$ y $\lambda_1 \leq \lambda_2 \leq \cdots \leq \lambda_n$. Los números a_i^j son los n enteros $1, 2, \dots, n$ sin que ninguno se repita.

Definimos los operadores P_j como la suma de todas las permutaciones de los números $a_1^j, a_2^j, a_3^j, \dots, a_{\lambda_j}^j$, que aparecen en la fila j de la tabla. Habrá tanto de estos operadores como filas tenga la tabla que estamos considerando. Con estos P_j definimos al operador

$$P = \prod_j P_j$$

Definamos también los operadores Q_i como la suma, con el signo de la paridad de la permutación, de todas las permutaciones de los números $a_i^1, a_i^2, a_i^3 \dots$ que aparecen en la columna i de la tabla. Con estos operadores se define el operador

$$Q = \prod_{i=1}^{\lambda_1} Q_i$$

El operador *proyector de Young* se define como

$$Y_{\{a_i\}} = \frac{\dim[\lambda]}{n!} \cdot QP.$$

Por ejemplo,

$$\begin{aligned} P_{\frac{1}{3}2} &= e + (12) \\ Q_{\frac{1}{3}2} &= e - (13) \Rightarrow Y_{\frac{1}{3}2} = \frac{1}{3}(e + (12) - (13) - (123)) \end{aligned}$$

PROBLEMA 23.1: Determine todos los proyectores asociados a las distintas RIs de \mathcal{S}_4 (compruebe que para uno de ellos se cumple que $Y^2 = Y$) y demuestre además que la suma de todos ellos es exactamente el operador identidad.

5.4. Producto externo entre RIs de distintos \mathcal{S}_n

El producto externo entre RIs que aquí definiremos es un producto entre representaciones de *distintos* grupos simétricos y no tiene ninguna conexión con el producto Kronecker entre representaciones el cual está definido solo entre RIs del mismo grupo. El producto externo entre una RI del grupo \mathcal{S}_{n-r} y una RI del grupo \mathcal{S}_r da como resultado una RR del grupo \mathcal{S}_n .

a continuación se da una regla para calcular este producto dando inmediatamente la descomposición de la RR de \mathcal{S}_n en suma de RIs.

- Regla para el cálculo del producto externo $[\lambda] \oplus [\lambda']$.

- Se escriba la letra "a" en los cuadrados de la primera fila del molde $[\lambda']$. Se escribe la letra "b" en los cuadrados de la segunda fila del molde λ' . Etc. En cada fila se escribe una letra diferente.
- Los cuadrados de la primera fila de $[\lambda']$ son agregados al molde $[\lambda]$ de todos los modos posibles cuidando que

- i) los moldes obtenidos tengan $\lambda_1 \leq \lambda_2 \leq \dots$ y
- ii) que nunca dos letras iguales queden en la misma columna.
- c) A los moldes obtenidos se les agrega la segunda fila siguiente las ζ .^{etc.}

Ejemplo Se agregan las .^a.al primer molde,
y ahora se agrega las "b.^a los molde obtenidos
De donde se deduce que

PROBLEMA 24.1: Calcule los siguientes productos externos entre RIs de \mathcal{S}_3 y \mathcal{S}_4 : $(21) \oplus (22)$, $(31) \oplus (3)$, $(111) \oplus (211)$.

Como ya se ha dicho, el grupo simétrico es parte del grupo de simetría de un sistema de n partículas idénticas. Si tenemos un sistema de 4 partículas idénticas y otro de tres, entonces, los niveles de estos sistemas estarán clasificados de acuerdo a las RIs de \mathcal{S}_4 y \mathcal{S}_3 respectivamente.

Si ponemos estos dos sistemas a interactuar, entonces se tendrá un sistema de 7 partículas y los niveles del nuevo sistema tendrán que ser clasificados de acuerdo al grupo \mathcal{S}_7 . La manera de obtener las RIs del sistema total que clasificarán a los nuevos niveles es precisamente haciendo el producto externo entre las RIs correspondientes a los sistemas originales. Así por ejemplo si el primer sistema estaba en el nivel correspondiente a la RI (22) y el segundo en un nivel clasificado por la RI(21) se deduce de (24.1) que por efecto de la interacción este nivel del sistema total se desdobra en 5 niveles correspondiente a 5 RIs de \mathcal{S}_7 .

PROBLEMA 24.2: Se tiene un sistema de 4 fermiones idénticos; el grupo de simetría es \mathcal{S}_4 y el principio de Pauli exige que la función de onda de un estado estacionario esté en el espacio de la RI antisimétrica de \mathcal{S}_4 .
a) Construya una tal función a partir de $\psi(x_1x_2x_3x_4) = t(1)u(2)v(3)w(4)$. b) Verifique que la solución puede escribirse como un determinante de 4×4 .

Capítulo 6

Grupos de Lie

6.1. Definiciones básicas

En lo que sigue se describe una clase de grupos continuos provistos de una estructura topológica. Esto quiere decir que existen los conceptos de *vecindad* de un elemento del grupo, el concepto de *conjunto abierto* o *cerrado* de elementos del grupo y también los conceptos de conjuntos *conexos* y caminos *continuos* entre dos elementos. Como se trata de grupos también hay una ley de multiplicación y se exige que ésta sea una aplicación continua de $G \times G \rightarrow G$. Si todo esto ocurre se habla de *grupos topológicos*.

De todos los grupos topológicos posibles nos interesaremos solamente por aquellos cuyos elementos puedan ser caracterizados por parámetros reales y continuos a_1, a_2, \dots, a_n de modo que la topología del grupo sea fielmente reproducida por la topología del espacio topológico de los parámetros. Esto es, elementos cercanos tienen parámetros casi iguales. Un ejemplo importante es el grupo de rotaciones en tres dimensiones cuyos elementos pueden caracterizarse por θ, ϕ, α . Los ángulos θ, ϕ definen el eje de rotación y α la magnitud de la rotación. Se hablará en general de un grupo topológico de m parámetros si no es posible parametrizar dos elementos del grupo con menos de n parámetros y sí se puede hacer con n parámetros. Fijando los valores de los parámetros deberá quedar definido un único elemento del grupo pero el recíproco no tiene por qué ser cierto; puede ocurrir que fijado un elemento del grupo a éste pueda hacersele corresponder más de un conjunto de valores de los parámetros. Un elemento típico será denotado $g(a_1 a_2 a_3 \dots a_n)$.

El producto de dos elementos

$$g(a_1 a_2 \cdots a_n) g(b_1 b_2 \cdots b_n) = g(c_1 c_2 \cdots c_n)$$

queda totalmente definido dando la dependencia funcional de los c_λ en los a y los b .

Un *grupo de Lie* es un grupo topológico parametrizable con un número finito de parámetros reales y tal que las funciones

$$c_\lambda = \phi_\lambda(a_1 \cdots a_n; b_1 \cdots b_n)$$

que definen completamente la ley de multiplicación (25.1) del grupo son funciones analíticas.

Aparte de los n parámetros continuos hay veces que se hace necesario el uso de un índice discreto para caracterizar completamente los elementos de un grupo de Lie, en tal caso se dice que el grupo es *disconexo*, en caso contrario el grupo es *conexo*. Aquí hemos supuesto que los parámetros varían en un rango continuo. El grupo de rotaciones propias $SO(3)$ es un ejemplo de grupo conexo y también lo es el grupo propio de Lorentz $L_+^\uparrow = SO(3, 1)$. Ejemplos de grupos disconexos son el grupo completo de rotaciones $O(3)$ y el grupo completo de Lorentz; estos dos grupos tienen entre sus elementos la inversión y rotaciones impropias que pueden ser distinguidas de las rotaciones propias por un índice discreto.

Se dice además que un grupo de Lie es *compacto* si el espacio topológico de los parámetros es un espacio compacto, esto es, cerrado y acotado. Por ejemplo, el grupo $SO(2)$ de las rotaciones en un plano alrededor de un punto fijo tiene un solo parámetro θ cuya variación es $0 \leq \theta \leq 2\pi$. El valor $\theta = 2\pi$ se identifica con el elemento identidad del grupo, $\theta = 0$ con lo que el espacio de los parámetros de $SO(2)$ es topológicamente equivalente a la circunferencia (ya que los puntos extremos coinciden) y por lo tanto se trata de un grupo compacto.

A continuación definiremos algunos grupos de Lie clásicos a través de matrices de $N \times N$. De esta manera concreta se define la estructura abstracta de diversos grupos, esto es, la ley de multiplicación. Ciertos grupos los definiremos, por ejemplo, con matrices unitarias de $N \times N$; esto fija el número de parámetros del grupo pero de ningún modo significa que las matrices de otros RI del grupo tengan esta propiedad de unitariedad.

Matrices complejas

$$A_g^\dagger A = g \qquad A^T J A = J$$

$$GL(N, C) \quad U(N - S, S)$$

$$\det A = 1 \quad SL(N, C) \quad SU(N - S, S) \quad N \text{ es par } Sp(N, C)$$

Matrices reales

$$A^T g A = g \quad A^T J A = J$$

$$GL(N, R) \quad O(N - S, S)$$

$$SO(N - S, S) \quad N \text{ es par } Sp(N, R)$$

$$\text{Aquí } g = \begin{pmatrix} & N \\ & S \end{pmatrix} \quad J = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \frac{N}{2}$$

Además de los grupos $Sp(N, R)$ y $Sp(N, C)$ se define $Sp(N, -S, S) = U(N - S, S) \wedge Sp(N, C)$

Grupos clásicos de Lie definidos a través de matrices unimodulares de $N \times N$:

		Compacto	rango	# de parámetros
A_{N-1}	$SU(N - S, S)$	para $S = 0$	$N - 1$	$N^2 - 1$
	$SU(N, R)$	no	$N - 1$	
$B_{\frac{N-1}{2}}$	$SO(N - S, S)$ (N impar)	para $S = 0$	$(N - 1)/2$	$(N - 1)N/2$
$C_{N/2}$	$Sp(N - S, S)$	para $S = 0$	$N/2$	$N(N + 1)/2$
	$Sp(N, R)$ (en ambos N es par)	no		
$D_{N/2}$	$SO(N - S, S)$	para $S = 0$	$N/2$	$(N - 1)N/2$

6.2. Transformaciones infinitesimales

Sea \underline{x} un vector arbitrario del espacio de dimensión N de la representación natural de un grupo de Lie. Sea $D(a_1 \cdots a_n)$ la matriz que representa la acción del elemento $g(a_1 \cdots a_n)$ sobre el espacio de los \underline{x} .

$$\underline{x}' = D(a_1 \cdots a_n) \underline{x}$$

que por componentes escribimos como

$$x'^i = f^i(x^1 \cdots x^N; a_1 \cdots a_n)$$

que a menudo denotaremos en la forma abreviada,

$$\underline{x}' = \underline{f}(\underline{x}; \underline{a})$$

En particular, sean $(a_1^\circ \cdots a_n^\circ) = \underline{a}^\circ$ los valores de los parámetros que caracterizan el elemento neutro del grupo, $e = g(\underline{a}^\circ)$. En tal caso se tiene que

$$\underline{x} = \underline{f}(\underline{x}; \underline{a}^\circ).$$

Consideremos ahora una transformación que difiere infinitesimalmente de la identidad,

$$x'^i = x^i + dx^i = f^i(\underline{x}; \underline{a}^\circ + \underline{d a}).$$

Haciendo un desarrollo de Taylor de f^i alrededor de \underline{a}° ,

$$\begin{aligned} &= f^i(\underline{x}; \underline{a}^\circ) + da_\sigma \left(\frac{\partial}{\partial a_\sigma} f^i(\underline{x}; \underline{a}) \right) \Bigg|_{\substack{x \\ a = a^\circ}} = (da^2 \\ &= x^i + da_\sigma u^{i\sigma}(\underline{x}) \end{aligned}$$

de donde se tiene que

$$dx^i = u^{i\sigma}(\underline{x}) da_\sigma.$$

En las expresiones anteriores la suma sobre el índice σ se ha dejado implícita.

Ahora pasemos a definir los generadores infinitesimales de las transformaciones de un grupo de Lie, que juegan un papel fundamental.

Sea $F(\underline{x})$ una función arbitraria diferenciable de los $\underline{x} = (x^1 \cdots x^N)$ y sometamos a los \underline{x} a una transformación infinitesimal del grupo en estudio. Esta variación induce una variación infinitesimal de la función F ,

$$\begin{aligned} dF(\underline{x}) &= \frac{\partial F}{\partial x^i} dx^i \\ &= \frac{\partial F}{\partial x^i} u^{i\sigma}(\underline{x}) da_\sigma \\ &= da_\sigma \left(u^i(\underline{x}) \frac{\partial}{\partial x^i} \right) F(\underline{x}) \\ &= ida_\sigma \Xi_\sigma F(\underline{x}) \end{aligned}$$

donde se ha definido

$$\chi_\sigma = -iu^{i\sigma}(\underline{x}) \frac{\partial}{\partial x^i}$$

generador infinitesimal correspondiente al parámetro σ del grupo.

En todas las expresiones anteriores se entiende una sumatoria sobre los índices repetidos.

Como ilustración consideremos el grupo $SO(N)$ de las rotaciones propias y que actúan naturalmente sobre un espacio real de dimensión N . En particular analicemos el caso de una rotación en el plano $x^r x^s$ (Las rotaciones pueden siempre caracterizarse por un plano, eje de rotación existe solo en los espacios de dimensión impar),

$$\begin{aligned} x'^r &= x^r \cos \theta - x^s \sin \theta = f^r(\underline{x}; \theta) \\ x'^s &= x^r \sin \theta + x^s \cos \theta = f^s(\underline{x}; \theta). \end{aligned}$$

Aquí estamos considerando un solo parámetro, θ , asociado a las rotaciones en el plano $x^r x^s$. Fácilmente podemos calcular las derivadas de f^r y f^s para $\theta = 0$, lo cual define los u que reemplazamos en la definición de los generadores para obtener

$$\chi_{rs} = -i(x^r \frac{\partial}{\partial x^s} - x^s \frac{\partial}{\partial x^r})$$

que reconocemos como (esencialmente) un operador de momento angular en un espacio de dimensión N .

6.3. Algebras de Lie

Un grupo de Lie de n parámetros tiene n generadores infinitesimales χ_σ . Con estos generadores es posible definir un álgebra gracias a la propiedad de los generadores de que cualquier conmutador de dos generadores de un grupo de Lie es expresable como una combinación lineal de los generadores del mismo grupo,

$$[\chi_\rho, \chi_\sigma] = ic_\rho^\tau \quad (\text{suma sobre } \tau),$$

Un caso muy conocido es el de los generadores del grupo de rotaciones, $SO(3)$, definidos por (26.6): $L_1 = \chi_{23}, L_2 = \chi_{31}$ etc., que satisfacen,

$$[L_i, L_j] = i \epsilon_{ijk} L_k$$

Los coeficientes $C_{\rho\sigma}^\tau$ de un grupo de Lie con parámetros reales son siempre reales y se denominan *constantes de estructura* del grupo.

Estos coeficientes no dependen de la representación del grupo que consideremos, solo depende de la forma como parametricemos los elementos del grupo. En otras palabras, a un cambio de parametrización del grupo le corresponde un cambio de los generadores del grupo y vice versa, a un cambio de generadores corresponde una parametrización diferente.

Vamos a llamar *álgebra de Lie* A asociada al grupo de Lie G al conjunto de todas las combinaciones lineales de generadores de G con coeficientes reales, provisto de la operación "tomar el conmutador", y la operación de tomar combinaciones lineales. Así un álgebra tiene por un lado la estructura de un espacio lineal (vectorial) y por otro la aplicación $A \times A$ sobre A que da el conmutador. Los generadores del grupo juegan el papel de vectores base del espacio lineal.

De (27.1) es directo que

$$C_{\rho\sigma}^\tau = -C_{\sigma\rho}^\tau$$

y además, debido a la identidad de Jacobi,

$$C_{\rho\sigma}^\tau C_{\tau\mu}^\nu + C_{\sigma\mu}^\tau C_{\tau\rho}^\nu + C_{\mu\rho}^\tau C_{\tau\sigma}^\nu = 0.$$

Muchas de las propiedades de los grupos de Lie se reflejan en propiedades del álgebra y concretamente en propiedades de las constantes de estructura.

Por ejemplo, si un grupo es abeliano entonces necesariamente las correspondientes constantes de estructura son todas nulas.

Si definimos además

$$g_{\mu\nu} = g_{\nu\mu} = \lambda C_{\mu\alpha}^\beta C_{\nu\beta}^\alpha, \lambda \text{ se elige arbitrariamente}$$

entonces se afirma (teorema) que un grupo de Lie es semisimple si y solo si $\det g \neq 0$. Si el grupo de Lie es además compacto entonces siempre se puede encontrar una base del álgebra (una parametrización) tal que $g_{\mu\nu}$ sea proporcional a un $\delta_{\mu\nu}$ (delta del Kronecker).

Sucede que distintos grupos de Lie suelen tener asociada la misma álgebra de Lie. Lie. Estos grupos se dice que son *localmente isomorfos*. Este es el caso, por ejemplo, de $SU(2)$ con $SO(3)$ y también el caso de $SO(3,1)$ con $SL(2, C)$.

PROBLEMA 27.1: Demostrar que los

$$C_{\lambda\mu\nu} = g_{\lambda\rho} C_{\mu\nu}^{\rho}$$

son objetos totalmente antisimétricos.

PROBLEMA 27.2: Calcular los $g_{\mu\nu}$ correspondientes al álgebra $SO(3)$ dada por las relaciones de conmutación (27.2).

PROBLEMA 27.3: Definamos $g^{\mu\nu} = (g^{-1})_{\mu\nu}$ o bien $g_{\mu\lambda} g^{\lambda\nu} = \delta_{\mu}^{\nu}$ y definamos el operador de Casimir $C \equiv g^{\mu\nu} X_{\mu} X_{\nu}$

Demostrar que este operador conmuta con todos los elementos del grupo.

PROBLEMA 27.4: considere al grupo de transformaciones unitarias unimodulares que actúan sobre un espacio bidimensional complejo de vectores

$$\begin{pmatrix} Z_1 \\ Z_2 \end{pmatrix}$$

parametrizado como sigue

$$\begin{aligned} z_1 &= e^{i(\alpha+\gamma)/2} \cos \frac{\beta}{2} z_1 - e^{-i(\alpha-\gamma)/2} \sin \frac{\beta}{2} z_2 \\ z_2 &= e^{i(\alpha-\gamma)/2} \sin \frac{\beta}{2} z_1 + e^{-i(\alpha+\gamma)/2} \cos \frac{\beta}{2} z_2 \end{aligned}$$

a) Compruebe que se trata de un grupo b) Encuentre los generadores χ_{α} y χ_{β} , defina además $\chi_3 = -i[\chi_{\alpha}, \chi_{\beta}]$ y encuentre las relaciones de conmutación entre estos tres generadores.

PROBLEMA 27.5: a) Expresar la matriz que multiplica al vector

$$\begin{pmatrix} Z_1 \\ Z_2 \end{pmatrix}$$

del problema anterior como combinación de las matrices de Pauli. b) Luego expresarla como un producto de tres exponenciales de la forma $\exp. (ia\sigma_3)$ $\exp. (ib\sigma_2)$ $\exp (ic\sigma_3)$ c) Finalmente escribir esta matriz en forma de una sola exponencial $\exp(i/2a_j\sigma_j)$.

PROBLEMA 27.6: Definimos el álgebra del grupo $SO(n, m)$ a través de las relaciones de conmutación.

$$[\chi_{AB}, \chi_{CD}] = i(g_{AC}\chi_{BD} - g_{AD}\chi_{BC} - g_{BC}\chi_{AC})$$

$$\text{con } A_{AB} = 0 \text{ si } A \neq B, g_{AA} = \begin{cases} +1, A = 1, 2, \dots, n \\ -1, A = n+1, \dots, m+n \end{cases} - \chi_{AB} = \chi_{BA}$$

a) Verifique que para $SO(3,0)$ se obtiene el álgebra (27.2)

b) Considere el álgebra $SO(4,0 \equiv SO(4))$. Definiendo

$L_i = \epsilon_{ijk} \chi_{jk}(i, j, k = 1, 2, 3 \text{ sin suma})$ y además $M_i = \chi_{i4}$ encontrar las relaciones de conmutación entre los operadores

$$I_i = \frac{L_i + M_i}{2}, K_i = \frac{L_i - M_i}{2}$$

Debido a que los I conmutan con los K mientras entre ellos satisfacen el álgebra (27.2) entonces se dice que $SO(4) = SO(3) \times SO(3)$.

6.4. Conexión y grupo cobertor universal

Para introducir el concepto de grupo de Lie *múltiplemente conexo* consideremos por un momento el grupo $SO(3)$. Asociemos a cada rotación $R_\theta \phi(\alpha)$ un punto en el interior de una esfera de radio π de la manera que sigue. Dibujemos el radio de la esfera definido en la dirección $\theta\phi$ (ángulos polares, $0 \leq \theta \leq \pi, 0 \leq \phi \leq 2\pi$) y seleccionamos en este radio el punto que está a distancia α del centro, $-\pi \leq \alpha \leq +\pi$. De esta manera a cada punto de la esfera sólida le corresponde una única rotación y a cada rotación le corresponde al menos un punto de la esfera. Puesto que una rotación en π alrededor de un eje arbitrario y otra en $-\pi$ alrededor del mismo eje producen el mismo efecto entonces las identificamos. A ellas les corresponde puntos sobre el manto de la esfera que están diametralmente opuestos y también los identificamos. De este modo queda definido el espacio de los parámetros de $SO(3)$ el cual es compacto y por lo dicho anteriormente las curvas que siguen son cerradas,

La sucesión de diagramas que sigue, muestra que las curvas del tipo c_3 pueden ser deformadas continuamente al tipo c_1 ("c3) es equivalente a (c1").

PROBLEMA 28.1: Demostrar en forma análoga que la curva cerrada c_4 de la figura puede ser deformada continuamente a una del tipo c_2 . Pero c_1 y c_2 son curvas cerradas no equivalentes.

El espacio de parámetros de $SO(3)$ tiene dos tipos de curvas cerradas no equivalentes, por esto se dice que $SO(3)$ es *doblemente conexo*.

Hay grupos de Lie con cualquier grado de conexión, incluso los hay infinitamente conexos. Los grupos de Lie para los cuales todas las curvas cerradas son topológicamente cerradas se llaman *simplemente conexos*.

Cada álgebra de Lie A tiene asociada una familia de grupos de Lie G_a todos los cuales tienen asociada A como su álgebra. En estas familias siempre existe un único grupo (salvo isomorfismos) \tilde{G} que es simplemente conexo. Este grupo se denomina el grupo el *grupo cobertor universal* de cada uno de los grupos de la familia. El grupo cobertor de $SO(3)$ es $SU(2)$. En esta sección se supone que los grupos que estamos considerando son conexos.

Los elementos de un grupo simplemente conexo siempre pueden ser escritos en la forma de una exponencial cuyo exponente es una combinación lineal de los generadores infinitesimales,

$$=_g (a_1 \cdots a_n) = \exp(ia_\lambda \chi_\lambda).$$

Aquí se ha supuesto que los valores de los parámetros que caracterizan a la identidad del grupo son todos nulos, $a_i^0 = 0$ para todo i . Esto ya se ha visto ilustrado en la parte *c* del problema 27.5. La forma (28.1) también puede usarse con grupos que no son simplemente conexos pero para evitar ambigüedades grupo (ver #29). Es evidente de (28.1) que los grupos así representados son conexos, puesto que al hacer tender los distintos a_i a cero se llega continuamente al elemento neutro del grupo. Para grupos no conexos si partimos de un elemento que está en una parte del grupo disconexa de la identidad entonces por definición no existe un camino continuo desde este elemento del grupo hasta el elemento neutro.

6.5. Representaciones de grupos de Lie

Las representaciones de grupos de Lie tienen todas las propiedades en #5 más dos propiedades adicionales que debe exigirse,

- i) Los operadores O_g deben ser operadores acotados

$$\langle \psi | O_g | \psi \rangle < \infty \text{ para todo } \psi \in L$$

- ii) Los elementos de matriz $\langle \psi | O_g | \phi \rangle$ deben ser funciones continuas de los parámetros del grupo.

La primera exigencia es automática cuando tratamos representaciones de dimensión finita.

Dada una representación de un grupo G de Lie queda automáticamente inducida una *representación del álgebra* con matrices de la misma dimensión.

Si $D(G)$ es una representación unitaria, o sea,

$$O_g^+ = O_g^{-1}$$

esto implica que la representación inducida del álgebra $D(A)$, es una representación hermética,

$$\chi^+ = \chi.$$

Esto es implicado trivialmente en el caso en que podamos escribir (28.1).

Puesto que las representaciones de grupos de Lie deben ser matrices cuyos elementos son funciones continuas de los parámetros del grupo, a veces es inevitable que se tenga representaciones multivaluadas. Esto ocurre si y solo si el espacio de los parámetros es múltiplemente conexo, con multiplicidad mayor o igual a 2. Se demuestra que las representaciones de un grupo de Lie son a lo más k valuadas si el grupo tiene una multi-conexión de grado k .

El grupo de rotaciones es biconexo y por lo tanto tiene representaciones a lo más bivaluadas. El grupo cobertor $SU(2)$, que por definición es simplemente conexo, tiene solamente representaciones univaluadas.

Propiedades de las representaciones de grupos de Lie.

- Toda RR de un grupo de Lie compacto es equivalente a una RR unitaria y por lo tanto es descomponible.
- Toda RI de un grupo de Lie compacto es de dimensión finita.
- Como se vió en #27 si un grupo de Lie es semisimple entonces $\det g \neq 0$ por lo que existe g^{-1} y el operador de Casimir (27.8) conmuta con todos los elementos del álgebra (y por lo tanto de grupo) y por el teorema de Schur se tendrá que en cada RI

$$C = c1$$

donde c es un número que parcialmente caracteriza a la RI en cuestión.

- Puesto que para los grupos compactos g puede escribirse proporcional a un delta de Kronecker, entonces en esa base del álgebra el operador de Casimir es

$$C = \beta \sum_i \chi_i^2$$

Un ejemplo típico es el del grupo de rotaciones para el cual C es esencialmente J^2 que en cada RI toma el valor numérico $j(j+1)$ con j entero o semientero. En el caso de $SO(3)$ basta j para caracterizar totalmente los RIs de este grupo.

- El número máximo de operadores linealmente independientes del álgebra que conmutan entre sí se llama *rango* del álgebra y se denota por r . Los RIs de los grupos compactos se pueden clasificar naturalmente dando el valor de r números característicos. En #25 se dió el rango de algunos grupos de Lie clásicos.

PROBLEMA 29.1: Discutir la reducibilidad de la R bidimensional de los reales

$$\chi \rightarrow \begin{pmatrix} 1 & x \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

6.6. Representaciones tensoriales de algunos grupos de Lie

Ya hemos visto en las Secs. 16-19 la manera de construir representaciones producto, la reducción de éstas y la obtención de las funciones base a partir de productos de funciones base de las representaciones originales. Consideramos ahora un grupo G de transformaciones lineales sobre un espacio de dimensión N , esto es, alguno de los grupos tabulados al final de # 25.

Tomemos como ejemplo el caso de $GL(N, C)$. Sea A una de las matrices de $N \times N$ que actúa sobre el espacio L_N de los vectores (complejos) \underline{x} .

$$\underline{x}' = A\underline{x} \quad \text{ó} \quad x'^i = A^{ij}x^j$$

Consideremos ahora las N^2 cantidades $x^i y^j$ que pueden construirse multiplicando las componentes de dos vectores \underline{x} e \underline{y} de L_N . al efectuar la transformación lineal representada por la matriz A estas cantidades transforman de acuerdo a,

$$x'^i y'^j = A^{ik} A^{j1} x^k y^1$$

De modo que estas N^2 cantidades transforman de acuerdo al producto Kronecker definido en (16.1) de la transformación A por sí misma, $A \times A$.

Un conjunto de N^2 cantidades F^{ij} que transforman de acuerdo a

$$F^{ij} = A^{ik} A^{j1} F^{k1}$$

forman un *tensor F . de rango dos*, con respecto al grupo G considerado. Esto se generaliza para definir tensores un rango p arbitrario que transforman como sigue,

$$F^{i_1 \dots i_p} = A^{i_1 j_1} A^{i_2 j_2} \dots A^{i_p j_p} F^{j_1 j_2 \dots j_p}$$

De esta manera hemos generado, a partir de una representación de dimensión N del grupo G , una representación de dimensión N^p del mismo grupo G . Si N y p son diferentes de la unidad la representación así obtenida es siempre reductible. El problema que ahora veremos es el de aprender a reducir estas representaciones a RIs.

Veremos ahora que los tensores con simetría bien definida forman un espacio invariante a la acción del grupo. A cada molde de Young $[\lambda] = (\lambda_1 \dots \lambda_p)$ con $\sum \lambda_i = p$ le corresponden tensores de rango p con ese tipo particular de simetría, definida por el correspondiente proyector de Young (defindo en #23). Para que esto se entienda bien definimos la acción de una permutación sobre un tensor del siguiente modo: la trasposición (12) intercambia el primero y segundo índice sin importar que valores tienen estos, así $(12)F^{13524} = F^{31524}$ mientras que la acción de (35) sobre el mismo tensor da F^{13425} . Esto es, las permutaciones actúan sobre el lugar que ocupan los distintos índices.

Los proyectores de Young para $p = 2$ son $Y_{12} = \frac{1}{2} \{e + (12)\}$ y $Y_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{2} \{e - (12)\}$ que al actuar sobre un tensor F^{ij} nos define los tensores

$$S^{ij} = \frac{1}{2}(F^{ij} + F^{ji}) \quad \text{y} \quad T^{ij} = \frac{1}{2}(F^{ij} - F^{ji})$$

La simetría de estos tensores es preservada trivialmente. Por ejemplo,

$$T^{ij} = A^{ik} A^{j1} T^{k1} \quad \text{mientras que} \quad T^{ji} = A^{j1} A^{ik} T^{1k}$$

de donde vemos que ambos casos las componentes de A que aparecen son las mismas y sabemos que $T^{k1} = -T^{1k}$ por lo que $T^{k1} = -T^{1k}$, q.e.d.

Esto implica que al menos para tensores de segundo rango los tensores simétricos transforman en tensores simétricos y lo mismo hacen los

antisimétricos entres sí. Dicho en otras palabars, los tensores simétricos forman un espacio invariante a la acción del grupo considerado y los tensores antisimétricos forman un espacio invariante: son espacios de representación del grupo.

PROBLEMA 30.1: Demostrar que los tensores de rango p de simetría bien definida forman un espacio invariante bajo el grupo considerado.

Para los grupos lineales generales $GL(N, RÓC)$ los elementos de matriz A^{ij} no están sujetos a ninguna restricción por lo que el único método de reducción del espacio de los tensores de rango p es el de simetrización.

Por ésto, los tensores de rango p de simetría bien definida forman una base de RI para los grupos lineales generales.

Los índices de los tnsores que estamos discutiendo varían de 1 a N . Si el molde de Young contiene más de N filas entonces por lo menos uno de los índices tendrá que estar repetido en la primera columna lo cual hace que dicho tensor sea nulo. Así pues, todos los tensores con este tipo de simetría serán trivialmente nulos, por lo que las simetrías que efectivamente sirven par aclarificar los tensores irreudcibles con respecto a $GL(N, RÓC)$ se restringen a aquellas cuyos moldes de Young asociados tienen a lo más N filas,

$$[\lambda] = (\lambda_1 \cdots \lambda_N) \quad \text{con} \quad \sum_1^N \lambda_i = p$$

En resumen, para cada partición de p en N enteros no negativos $\lambda_i, (\lambda_1 \leq \cdots \leq \lambda_N)$ tenemos una RI del grupo general lineal que será denotada simplemente $[\lambda]$. Cada partición diferente da origen a una RI esencialmente distinta, esto es, todas estas RI son no equivalentes. La dimensión de estas RIs se calcula a través de la fórmula:

$$dim_{[\lambda]}^{(N)} = \begin{vmatrix} (\lambda_1 + N^1 - 1) & (\lambda_2 + N^1 - 2) & \cdots & \lambda_N^1 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ (\lambda_1 + N - 1)^{N-1} & (\lambda_2 + N - 2)^{N-1} & \cdots & \lambda_N^{N-1} \\ (N - 1) & (N - 2) & \cdots & 1 \\ (N - 1)^2 & (N - 2)^2 & \cdots & 1 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ (N - 1)^{N-1} & (N - 2)^{N-1} & \cdots & 1 \end{vmatrix}$$

y corresponde al número de tablas regulares que puede hacerse a partir del molde $[\lambda]$ con los índices $1, 2, \cdots N$ con repeticiones (salvo en la mis-

ma columna).

Por ejemplo si $N = 2$ y $[\lambda] = (21)$ entonces las únicas tablas regulares que podemos construir con los índices 1 y 2 son

$$\begin{array}{cc} 11 & \text{y} & 12 \\ 2 & & 2 \end{array}$$

; la fórmula (30.7) también nos da el valor 2.

El producto Kronecker de dos representaciones tensoriales irreducibles cuyos moldes de Young son $[\lambda]$ y $[\lambda']$ se calcula haciendo el producto externo de los moldes de Young (visto en #24). Debe tomarse en cuenta que algunos de los moldes que resulten del producto pueden dar origen a tensores idénticamente nulos como se discutirá más adelante.

6.7. RIs tensoriales de los grupos $U(N), SL(N, R), SL(N, C)$

En la sección anterior vimos las RIs de los grupos generales lineales real y complejo. Al restringirnos a los subgrupos enumerados en el título de esta sección sucede que los espacios que eran irreducibles bajo los grupos generales continúan siéndolo bajo estos subgrupos, de modo que podemos continuar hablando de las representaciones $[\lambda]$ de estos grupos. Sucede sin embargo que esta vez algunas de las representaciones son equivalentes. Para los grupos que estamos considerando las representaciones que corresponden a los moldes

$$(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_N) \quad \text{y} \quad (\lambda_1 - \lambda_N, \lambda_2 - \lambda_N, \dots, \lambda_{N-1} - \lambda_N)$$

son equivalentes. Por lo tanto para estos grupos solo se necesita $N - 1$ enteros no negativos para caracterizar las RIs no equivalentes. Las dimensiones de estas RIs siempre se calcula con (30.7) teniendo cuidado que el número de enteros λ_i que debe usarse en el uso de ésta fórmula es N .

También es útil saber que a pesar de no ser equivalentes las RIs caracterizadas por los moldes

$$[\lambda] = (\lambda_1, \dots, \lambda_N) \quad \text{y} \quad (\lambda_1 - \lambda_N, \lambda_1 - \lambda_{N-1}, \lambda_1 - \lambda_{N-2}, \dots, \lambda_1 - \lambda_2) = [\bar{\lambda}]$$

tienen la misma dimensión y se llaman *representaciones conjugadas*.

Ellas corresponden a los moldes

Según Hamermesh estas representaciones son equivalentes para los grupos unimodulares en consideración (entonces $U(N)$ queda excluido); esto sin embargo es falso.

PROBLEMA 31.1: Calcular las dimensiones de las representaciones

$$\begin{matrix} xxx & xx & y & xxxx \\ & x & & xx \end{matrix}$$

de $SU(3)$ y de las respectivas representaciones conjugadas.

PROBLEMA 31.2: Un modelo para clasificar partículas elementales supone que estas son el resultado del acoplamiento de tres "quarks." o bien de un "quark con un antiquark", que llamaremos q y \bar{q} respectivamente y son estados clasificados según el grupo de simetría $SU(3)$. Los estados q corresponden a la RI $\lambda = (100)$ y los estados \bar{q} corresponden a la RI $\lambda = (110)$. Obtenga las representaciones que clasifican a las partículas elementales que resultan de los acoplamientos (qqq) y $(q\bar{q})$. Dé todas las dimensiones de las RIs.

PROBLEMA 31.3: Como se ha visto las RIs de $SU(N)$ son clasificadas con $N - 1$ enteros, en particular, las RIs de $SU(2)$ pueden ser clasificadas con un solo entero λ . Calcule la serie de Clebsh-Gordan del producto Kronecker de dos RIs arbitraria de $SU(2)$, $D^{(\lambda_1)}$ y $D^{(\lambda_2)}$. Reescriba el resultado usando, en vez de los λ_i como índices, los $j_i = \lambda_i/2$. Evidentemente los nuevos índices j pueden tomar valores enteros y semienteros. Determine la dimensión de una representación arbitraria $D^{(\lambda)}$ que ahora denotamos $D^{(j)}$.

6.8. RIs tensoriales de $O(N)$ y $SO(N)$

Al restringirnos a los grupos ortogonales la situación se complica debido a que transformaciones ortogonales dejan invariante las trazas. En efecto, si A es una transformación ortogonal se cumple que

$$A^{ij}A^{ik} = \delta^{jk}$$

y si ahora en (30.6) hacemos $i_1 = i_2 = i$ y sumamos sobre i entonces se tiene que

$$\begin{aligned} F^{i_1 i_2 i_3} i_4 \dots i_p &= A^{i_1 j_1} A^{i_2 j_2} A^{i_3 j_3} \dots A^{i_p j_p} F^{j_1 j_2 j_3 \dots j_p} \\ &= \delta^{j_1 j_2} A^{i_3 j_3} \dots A^{i_p j_p} F^{j_1 j_2 j_3 \dots j_p} \\ &= A^{i_3 j_3} \dots A^{i_p j_p} F^{j_1 j_2 j_3 \dots j_p} \end{aligned}$$

de donde se ve que si tomamos la traza en el tensor F' también hay que tomar la traza en el tensor F y la transformación entre ambos tensores no afecta a los índices con respecto a los cuales se toma la traza. Si llamamos $F'(12)$ al lado izquierdo de (32.2) y $F(12)$ al tensor F del lado derecho notamos que ellos transforman como tensores de rango $p-2$; el índice (12) indica que es la traza con respecto a la contracción de los índices primero y segundo.

Esta contracción se podría haber hecho con cualquier pareja de los p índices originales, en total existen $p(p-1)/2$ parejas de índices con respecto a las cuales se podría tomar la traza.

Es evidente que si seleccionamos del espacio de tensores de rango p aquellos que tienen todas sus posibles trazas nulas estos tensores transforman entre ellos y por lo tanto forman un espacio invariante con respecto a las transformaciones ortogonales de $O(N)$.

Si consideramos un espacio tensorial en que los tensores tienen todas sus trazas nulas excepto una (digamos la (12)) entonces este espacio puede reducirse por medio del siguiente procedimiento.

Sea G un tensor de rango p y cuya traza (12) no es nula, entonces lo descomponemos en

$$\begin{aligned} G^{i_1 i_2 i_3 \dots i_p} &= [G^{i_1 i_2 i_3 \dots i_p} - \frac{1}{N} \cdot G^{i_3 \dots i_p} \delta^{i_1 i_2}] + \\ &+ \frac{1}{N} G^{i_3 \dots i_p} \delta^{i_1 i_2} \\ &= G_o^{i_1 i_2 \dots i_p} + \phi^{i_1 i_2 \dots i_p} \end{aligned}$$

y es claro que el tensor G_o tiene traza (12) nula. Por lo tanto, si sometemos al tensor G a una transformación ortogonal y obtenemos un tensor G' , este tendrá una descomposición en un G'_o y un ϕ' y necesariamente G'_o es el transformado de G_o por lo que la descomposición (32.3) es invariante.

Para encontrar los espacios de representación irreducible debemos tomar tensores que además de tener todas sus trazas nulas deben tener una simetría bien definida (a través de un molde de Young).

TEOREMA: Los tensores con todas sus trazas nulas y que son tensores de simetría dada por un molde de Young tal que la suma de las alturas de las dos primeras columnas es mayor que N son idénticamente cero. (No se verá demostración)

Ilustración: Sea un tensor de rango tres F de simetría definida por el molde xx_x cuyos índices toman los valores 1 y 2 ($N=2$). Las únicas tablas regulares que podemos hacer en este caso son 11_2 y 12_2 . Si enumeramos los índices en el orden 12_3 entonces la traza (13) es automáticamente nula,

la traza (12) exigimos que sea nula: $F_2^{11} = 0$; también exigimos que la traza (23) sea nula: $F_2^{12} = 0$. Esto muestra que el tensor es efectivamente nulo.

Para los efectos de clasificar las RIs de los grupos ortogonales caractericemos los moldes de Young no por la longitud de sus filas como siempre se ha hecho, sino por la longitud de sus columnas, $\{a, b, \dots\}$. El teorema enunciado más arriba dice que los únicos tensores no nulos tienen $a + b \leq N$.

Llamemos tensores tipo T a aquellos para los que $a \leq N/2$ y tensores tipo T' al resto. Además a cada tensor tipo T le podemos asociar un tensor tipo T' asociado al molde $\{a, b, c, \dots\}$ el molde $\{N - a, b, c, \dots\}$. Las representaciones respectivas son *asociadas*. El interés de ellas es que al restringirnos al grupo $SO(N)$ las representaciones asociadas son equivalentes.

De esto último se desprende que bastan ν enteros, donde

$$N = \begin{cases} 2\nu & \text{si } N \text{ es par} \\ 2\nu + 1 & \text{si } N \text{ es impar,} \end{cases}$$

para caracterizar las RIs de $SO(N)$. Por ejemplo las RIs de $SO(3)$ necesitan de solo un entero para quedar totalmente caracterizadas, esto es, moldes de una sola fila: $[\lambda] = (\ell)$. Cuál es la dimensión de estas RIs de $SO(3)$? La correspondiente RI de $GL(3)$ tiene dimensión $(\ell + 1)(\ell + 2)/2$ según se deduce de (30.7). Puesto que los tensores son de rango ℓ debemos imponer $\ell(\ell - 1)/2$ condiciones de trazas nulas, por lo que el número de componentes independientes (= dimensión) es

$$\begin{aligned} \dim(\ell) &= (\ell + 1)(\ell + 2)/2 - \ell(\ell - 1)/2 \\ &= 2\ell + 1 \end{aligned}$$

Resultado bastante conocido para el grupo de rotaciones en tres dimensiones.

El hecho que los tensores T y T' sean equivalentes en el caso de $SO(N)$ también puede ilustrarse con $SO(3)$ si tomamos como tensor T los propios vectores, esto es, los tensores F ; los tensores asociados T' son entonces los F que son tensores de rangos 2 antisimétricos, los que usualmente se usan en física para definir "seudovectores", por ejemplo en *electromagnetismo* se define $H^1 = F^{23}, H^2 = F^{31}, H^3 = F^{12}$. Sabido DIM para RI de $SO(N)$:

$$-\left\{ \sum_i \frac{\lambda_i(\lambda_i - 1)}{2} + \sum_{kj} (\lambda_i - 1) \right\}$$

es que bajo rotaciones propias los vectores y pseudovectores se comportan en forma exactamente igual o sea son equivalentes a la acción de $SO(3)$. Solo con rotaciones impropias (conteniendo reflexiones) se pueden distinguir y estas últimas operaciones pertenecen a $O(3)$ pero no a $SO(3)$.

PROBLEMA 32.1: Calcular las dimensiones de las dimensiones de las siguientes RI de $SO(6)$: (100), (200), (210), (300), (111). Qué RIs de $SO(6)$ son equivalentes a estas?.

El grupo $SU(3)$ tiene como subgrupo $SO(3)$. Esto se ve facilmente de la representación natural con matrices de 3×3 . Si del conjunto de matrices unitarias que definen $SU(3)$ nos restringimos al conjunto de las matrices reales entonces tenemos el grupo $SO(3)$. Entonces restringimos las RIs de $SU(3)$ a $SO(3)$ estas en general serán RR. La RI (100) de $SU(3)$ es tridimensional y su espacio es el de los tensores de un solo índice; no hay traza que se pueda extraer y por lo tanto continua siendo una RI de $SO(3)$ correspondiente a $\ell = 1$. La RI (110) de $SU(3)$ es la RI en el espacio de tensores de segundo rango antisimétricos y por lo tanto de traza nula. También es una RI tridimensional y permanece irreducible correspondiendo nuevamente a $\ell = 1$. Lo anterior se resume escribiendo,

$$D^\circ(SU(3)) \Big|_{SO(3)} = D^{(1)}(SO(3)), D^{\cdot}(SU(3)) \Big|_{SO(3)} = D^{(1)}SO(3))$$

el producto Kronecker de la representación D° de $SU(3)$ por sí misma se calcula de la forma indicada al final de #30 y se obtiene

$$D^\circ \times D^\circ = D^{\circ\circ} + D^{\cdot} \quad (SU(3))$$

que en el grupo de rotaciones en tres dimensiones corresponde a

$$D^{(1)} \times D^{(1)} = D^{(0)} + D^{(1)} + D^{(2)}$$

Comparando los miembros derechos de estas dos ecuaciones y debido a (32.4) se ve que

$$D^{\circ\circ}(SU(3)) \Big|_{SO(3)} = D^{(0)}(SO(3)) + D^{(2)}(SO(3))$$

PROBLEMA 32.2: Continuando con el método del párrafo anterior deducir la descomposición de las siguientes RI de $SU(3)$ en RI de $SO(3)$: (111), (210), (300), (310), (211), (410).

6.9. El grupo de rotaciones propias $SO(3)$

Describiremos las rotaciones por medio de los ángulos de Euler.

Sea $R(\alpha\beta\gamma)$ una rotación arbitraria que lleva los ejes coordenados XYZ a coincidir con los ejes X'Y'Z'. Esta rotación puede descomponerse como sigue (ver figura).

- Rotación en torno al eje OZ de magnitud γ : $OY \rightarrow OL$
- Rotación en torno a OL de magnitud β : $OZ \rightarrow OZ'$
- Rotación en torno a OZ' de magnitud α .

El efecto de estas rotaciones sucesivas se resume en el cuadro que sigue

$$\begin{array}{ccccccc}
 OZ & \longrightarrow & OM & \longrightarrow & OM' & \longrightarrow & OX' \\
 OY & \longrightarrow & OL & 0 \leq \beta \leq \Pi \rightarrow & OL & \longrightarrow & OY' \\
 OZ & -\Pi \leq \alpha \leq \Pi & OZ & \longrightarrow & OZ' & \Pi \leq \alpha \leq \Pi \rightarrow & OZ'
 \end{array}$$

Por lo tanto

$$R(\alpha\beta\gamma) = R_{OZ'}(\alpha) R_{OL}(\beta) R_{OZ}(\gamma)$$

pero

$$R_{OL}(\beta) = R_{OZ}(\gamma) R_{OY}(\beta) R_{OZ}^{-1}(\gamma),$$

además

$$R_{OY}(\beta) \equiv R(O\beta O)$$

y también

$$R_{OZ'}(\alpha) = R_{OL}(\beta) R_{OZ}(\alpha) R_{OL}^{-1}(\beta)$$

con lo cual se obtiene que

$$\begin{aligned}
 R(\alpha\beta\gamma) &= R_{OZ}(\gamma) R_{OY}(\beta) R_{OZ}(\alpha) \\
 &= R(00\gamma), R(0\beta 0) \cdot R(\alpha 00)
 \end{aligned}$$

Así se ha logrado descomponer una rotación arbitraria en el producto de tres rotaciones en torno a ejes fijos y no variables como era en (33.1). Llamaremos J_1, J_2, J_3 a los generadores infinitesimales de rotaciones en torno a los ejes X, Y, Z respectivamente. Ellos satisfacen las leyes de conmutación (27.2), con lo cual el álgebra del grupo $SO(3)$ queda totalmente definida. Estos generadores sirven para expresar las rotaciones en forma

exponencial (visto en (28.1)). Por ejemplo, una rotación en torno al eje z se puede escribir

$$O_{R(\alpha 00)} = O_{R(00\alpha)} = \exp(-i\alpha J_3).$$

Usaremos la notación standard de mecánica cuántica $|jm\rangle$ para designar los vectores base de la $RID^{(j)}$ en la cual los operadores J_3 y

$$J^2 = J_1^2 + J_2^2 + J_3^2$$

son diagonales con valores propios

$$J^2|jm\rangle = j(j+1)|jm\rangle$$

$$J_3|jm\rangle = m|jm\rangle.$$

Los valores que pueden tomar j y m son bien conocidos y una de las maneras de obtener estos valores es como sigue. Definimos los operadores

$$J_{\pm} = J_1 \pm iJ_2$$

que satisfacen

$$(J_3, J_{\pm}) = \pm J_{\pm},$$

$$[J_+, J_-] = 2J_3$$

Puesto que $SO(3)$ es compacto sus RI serán de dimensión finita y podemos escogerlas unitarias. Esto implica que los J_i son hermíticos

$$J_i^+ = J_i \quad \text{luego} \quad J_{\pm}^+ = J_{\mp}.$$

La hermiticidad de los J_i nos asegura que los valores propios de J^2 solo pueden ser números reales no negativos. Podemos, por lo tanto, asegurar que basta con considerar $j \geq 0$ en (33.4).

Consideraremos la norma de $J : |jm\rangle$, la cual por definición de norma, debe ser positiva definida:

$$\begin{aligned} 0 \leq \|J - |jm\rangle\|^2 &= \langle jm|J_+H_-|jm\rangle = \langle jm|J_1^2 + J_2^2 - i[J_1J_2]|jm\rangle \\ &= \langle jm|J^2 - J_3^2 + J_3|jm\rangle = (j(j+1) - m^2 + m) \langle jm|jm\rangle \end{aligned}$$

por lo tanto

$$j(j+1) \leq m(m-1)$$

$$(j+1/2)^2 \leq (m-1/2)^2 \quad \Rightarrow \quad -j \leq m \leq j+1$$

Al considerar la norma de $J_+|jm\rangle$ se obtiene en forma similar que $-j-1 \leq m \leq m \leq j$. Los dos resultados juntos implican que

$$-j \leq m \leq j$$

Además es fácil demostrar a partir de las reglas de conmutación (33.6) que

$$J_3J_\pm|jm\rangle = (m \pm 1)J_\pm|jm\rangle$$

de donde se deducen las siguientes proporcionalidades,

$$J_+|jm\rangle = \alpha|jm+1\rangle$$

$$J_-|jm\rangle = \alpha|jm-1\rangle$$

Puesto que el índice m puede salirse de las cotas (33.8) vemos que necesariamente debe cumplirse que

$$J_+|jj\rangle = J_-(j-j) = 0$$

Con estos resultados concluimos que el espectro de J_3 es $m = -j, -j+1, -j+2, \dots, j-1, j$. A partir de un $|jm\rangle$ la acción del álgebra permite generar solamente los $2j+1$ vectores

$$|j-j\rangle, |j-j+1\rangle \dots |j,j\rangle$$

y ninguno otro que sea linealmente independiente de estos. Esto significa que los $(2j + 1)$ vectores (33.12) engendran un espacio $L^{(j)}$ que es invariante a la acción del álgebra y por lo tanto del grupo $SO(3)$. Puesto que $2j + 1$ debe ser entero, los valores permitidos de j son

$$j = 0, 1/2, 1, 3/2, 2, \dots$$

Es posible demostrar que las representaciones $D^{(j)}$ sobre los espacios $L^{(j)}$ son RIs de $SO(3)$. Las RIs con j entero corresponden a todas las RIs univaluadas del grupo y aquellas con j semi-entero son todas las RIs bivaluadas de $SO(3)$. El grupo de rotaciones no tiene más RIs que éstas.

Las representaciones bivaluadas de $SO(3)$ se encuentran estudiando las RIs del grupo cobertor $SU(2)$, lo que haremos más adelante. Como ya se ha visto las RIs de $SU(N)$ se pueden caracterizar con $N - 1$ enteros λ_i ; en nuestro caso basta con *un* entero λ y la dimensión de esta RI es $\lambda + 1$ que debe ser igual a $2j + 1$ de donde $\lambda = 2j$ lo que confirma (33.13).

Mencionamos también que los elementos de matriz del operador $O_{R(\alpha\beta\gamma)}$ son, según (33.2), (33.3) y (33.5)

$$\langle jm' | O_{R(\alpha\beta\gamma)} jm \rangle = e^{-im'\gamma} d_{m'm}^{(j)}(\beta) e^{-im\alpha}$$

y así vemos que el problema principal es encontrar los elementos de matriz

$$d_{m'm}^{(j)}(\beta) \quad \text{de} \quad O_{R(0\beta 0)}.$$

6.10. El grupo cobertor de $SO(3)$, $SU(2)$

El grupo $SU(2)$ es el grupo de matrices unitarias unimodulares. Asociaremos a cada rotación $R(\alpha\beta\gamma)$ el par de matrices 2×2

$$R(\alpha\beta\gamma) \quad \pm \begin{pmatrix} \exp[i(\alpha + \gamma)/2] \cos(\beta/2) & -\exp[-i(\alpha - \gamma)/2] \sin(\beta/2) \\ \exp[i(\alpha - \gamma)/2] \sin(\beta/2) & \exp[-i(\alpha + \gamma)/2] \cos(\beta/2) \end{pmatrix}$$

que son explícitamente unitarias y unimodulares. Por lo tanto preservan la norma de los vectores complejos $\begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \end{pmatrix}$. Las matrices $+A$ y $-A$ corresponden a distintos elementos de $SU(2)$ pero al mismo elemento de $SO(3)$.

Existe entonces una relación 2 a 1 entre estos dos grupos, como quedó especificado en (34.1). Las matrices de 2×2 de (34.1) pueden escribirse en la forma

$$A = \begin{pmatrix} a & b \\ -b^* & a^* \end{pmatrix}$$

con la restricción $\det A = 1|a|^2 + |b|^2$. O sea, son cuatro parámetros reales con una condición dada por (34.2b), lo cual define a $SU(2)$ como un grupo de tres parámetros reales. Si escribimos

$$a = a_1 + ia_2 \quad \text{y} \quad b = b_1 + ib_2$$

entonces la condición $\det A = 1$ se reduce a

$$a_2^2 + b_1^2 + a_1^2 + b_2^2 = 1 \quad \Rightarrow \quad |a_i|, |b_i| \leq 1$$

lo que define la "superficie" de una esfera unitaria en un espacio de dimensión cuatro. Claramente un espacio de parámetro así definido es una variedad simplemente conexa lo que implica que $SU(2)$ tiene solamente representaciones univaluadas.

6.11. Las RI de $SU(2)$ y las RI bivaluadas de $SO(3)$

El método que se utiliza en esta sección es característico para estudiar las RIs de grupos de Lie.

Sean u_1 y u_2 dos variables complejas que son las componentes de los vectores complejos que transforman de acuerdo a las transformaciones A definidas en (34.2).

$$u'_1 = au_1 + bu_2$$

$$\text{con } |a|^2 + |b|^2 = 1$$

$$u'_2 = -b^* u_1 + a^* u_2$$

Puesto que A es una matriz unitaria la norma $|u_1|^2 + |u_2|^2$ es preservada. Consideremos las funciones

$$f_m^{(j)} = \frac{u_1^{j+m} u_2^{j-m}}{\sqrt{(j+m) \cdot (j-m)}}$$

con $m = -j, -j+1, \dots, j$ y j toma los valores $j = 0, 1/2, 1, 3/2, 2, \dots$. Puesto que la transformación (35.1) es lineal y homogénea entonces transforma los $f_m^{(j)}$ en una combinación lineal de estas funciones todas con el mismo j inicial pero distintos valores de m . Esto significa que las funciones $f_m^{(j)}$ generan un espacio invariante bajo $SU(2)$ y por lo tanto son base para una representación de grupo. Estos espacios son de dimensión $(2j+1)$.

Para $j = 1/2$ se tiene $f_{1/2}^{(1/2)} = u_1$ y $f_{-1/2}^{(1/2)} = u_2$ que son base para la representación natural de $SU(2)$ analizada en la sección anterior.

Para $j = 1$ obtenemos

$$f_1^{(1)} = \frac{u_1^2}{\sqrt{2}}, f_0^{(1)} = u_1 u_2, f_{-1}^{(1)} = \frac{u_2^2}{\sqrt{2}}$$

funciones a las que llamaremos $\frac{t}{\sqrt{2}}$, y , $\frac{w}{\sqrt{2}}$ respectivamente. A partir de (35.1) se deduce que

$$\begin{aligned} t' &= a^2 t + 2abv + b^2 w \\ v' &= -ab * t + (aa * -bb *) v + a * bw \\ w' &= b *^2 t - 2a * b * v + a *^2 w \end{aligned}$$

Si ahora definimos

$$x = \frac{t-w}{2}, y = \frac{t+w}{2i}, z = v$$

entonces obtenemos

$$\begin{aligned} x' &= (a^2 - b *^2 - b^2 + a *^2)x/2 + i(a^2 - b *^2 + b^2)y/2 + (ab + a * b *)z \\ y' &= -i(a^2 + b *^2 - b^2 - a *^2)x/2 + (a^2 + b *^2 + b^2 + a *^2)y/2 - i(ab - a * b *)z \\ z' &= -(a * b + ab *)x + i(a * b - ab *)y + (aa * -bb *)z \end{aligned}$$

transformación que corresponde a una rotación propia general en tres dimensiones. Nótese que todos los coeficientes son reales, y además es fácil verificar que $x^2 + y^2 + z^2 = x'^2 + y'^2 + z'^2$. También se deja como ejercicio demostrar que el determinante de la transformación es uno. Es claro que

(35.6) no cambia si en vez de a y b ponemos $-a$ y $-b$ con lo cual hemos obtenido una aplicación 2 a 1 desde $SU(2)$ a $SO(3)$: a dos elementos de $SU(2)$ que difieren solo en el signo se le asocia un único elemento de $SO(3)$ en la forma que sigue,

$$\pm \begin{pmatrix} a & b \\ -b^* & a^* \end{pmatrix} \leftrightarrow \begin{pmatrix} (a^2 - b^{*2} - b^2 + a^{*2})/2 & i(a^2 - b^{*2} + b^2 - a^{*2})/2 & (ab + a^*b^*) \\ -i(a^2 + b^{*2} - b^2 - a^{*2})/2 & (a^2 + b^{*2} + b^2 + a^{*2})/2 & -i(ab - a^*b^*) \\ -(a^*b + ab^*) & i(a^*b - ab^*) & (aa^* - bb^*) \end{pmatrix}$$

Si escribimos

$$a = \cos(\beta/2)e^{i(\gamma+\alpha)/2}, b = \sin(\beta/2)e^{i(\gamma-\alpha)/2}$$

entonces se obtiene de (35.7) la matriz de 3×3 correspondiente a la rotación $R(\alpha\beta\gamma)$ en que $\alpha\beta\gamma$ son los correspondientes ángulos de Euler.

Llamaremos $D^{(j)}(a, b)$ a las matrices de la representación $D^{(j)}$ de $SU(2)$ en la base (35.2). Las matrices que hemos llamado A corresponden a las $D^{(1/2)}(a, b)$, denotaremos por $0(a, b)$ al operador lineal correspondiente que produce la transformación inducida por (35.1) en cualquiera de los espacios (j) ,

$$D(a, b)f_m^{(j)} = \frac{(au_1 + bu_2)^{j+m}(-b^*u_1 + a^*u_2)^{j-m}}{\sqrt{(j+m)!(j-m)!}}$$

Usando el teorema de binomio y la definición de los $f_m^{(j)}$ es posible escribir el segundo miembro como una combinación lineal de ellos,

$$0(a, b)f_m^{(j)} = \sum_{m'=-j}^j f_{m'}^{(j)} D_{m'm}^{(j)}(a, b)$$

donde

$$D_{m'm}^{(j)}(a, b) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{[(j+m)!(j-m)!(j+m')!(j-m')!]^{1/2}}{k!(j+m-k)!(j-m'-k)!(m'-m+k)!} a^{j+m-k} (a^*)^{j-m'-k} (-b^*)^{m'-m+k}$$

La sumatoria es en principio hasta $k = \infty$ pero en realidad se corta automáticamente pasado un cierto valor de k que hace aparecer en el denominador el factorial de un número negativo.

De la definición (35.2) es posible demostrar que

$$\sum_{m=-j}^j |f_m^{(j)}|^2 = \frac{1}{(2j)!} \{|u_1|^2 + |u_2|^2\}$$

lo cual implica que esta suma es invariante ya que

$$|u_1|^2 + |u_2|^2 = |u'_1|^2 + |u'_2|^2.$$

Esto último es una manifestación del teorema de Unsöld generalizado (ver #15) siempre que estemos seguros que las representaciones $D^{(j)}$ de $SU(2)$ que hemos obtenido son RIs. Demostraremos que efectivamente las $D^{(j)}$ son RIs. Consideremos una matriz A que conmuta con todas las matrices $D^{(j)}(a, b)$.

En particular A conmuta con las matrices $D^{(j)}(a, 0)$ las cuales son diagonales (prob. 35.1) y cuya diagonal es $\exp(i\delta m)$. Por lo tanto $(AD^{(j)}(a, 0))_{mm'} = (D^{(j)}(a, 0)A)_{mm'}$ puede escribirse $A_{mm'} = \exp(i\delta m) A_{mm'}$ lo que implica que $A_{mm'} = \delta_{mm'} u_m$. Puesto que A conmuta con la matriz general $D^{(j)}(a, b)$ se tiene en particular que $(DA)_{jm} = (AD)_{jm}$ para todo m y puesto que A es diagonal esta relación se escribe $U_j D_{jm}^{(j)} = D_{jm}^{(j)} U_m$ pero de (35.11) se ve que $D_{jm} \neq 0$ y por lo tanto $U_j = U_m$ para todo m . Dicho en otras palabras, A es una matriz múltiplo de la identidad, lo cual por el segundo lema de Schur implica que las representaciones $D^{(j)}$ son RIs del grupo $SU(2)$, las que además, por construcción son unitarias.

Ahora estamos interesados en deducir los caracteres $\chi^{(j)}(a, b)$ de las representaciones (j) . Para esto basta considerar el hecho que

$$\begin{pmatrix} a & b \\ -b^* & a^* \end{pmatrix} \quad \text{y} \quad \begin{pmatrix} e^{i\alpha/2} & 0 \\ 0 & e^{-i\alpha/2} \end{pmatrix} \quad \text{con} \quad \cos \alpha/2 = \operatorname{Re} a$$

son matrices similares. Por lo tanto las RIs de $SU(2)$ que cada una de ellas engendra serán equivalentes y podemos calcular el carácter tomando $a = e^{i\alpha/2}, b = 0$. Del resultado del Prb. 35.1 resulta entonces

$$\chi^{(j)}(a, b) = \chi^{(j)}(e^{i\alpha/2}, 0) = \frac{\sin(j+1/2)\alpha}{\sin \alpha/2}$$

con $Re a = \cos \alpha/2$.

PROBLEMA 35.1: Encontrar la expresión matricial explícita de $D^{(j)}(a, 0)$ y verificar que es diagonal.

Las representaciones $D^{(j)}(SU(2))$ dan origen a las Rls $D^{(j)}(SO(3))$ a partir de (35.11) haciendo el reemplazo (35.8).

$$D^{(j)}(\alpha\beta\gamma) = \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^{m'-m-k} \frac{[(j+m)!(j-m)!(j-m')!]1/2}{k!(j+m-k)!(j-m'-k)!(m'-m+k)!} \cdot e^{im'\alpha} e^{im\gamma} (\cos \beta/2)^{2j+m-m'-2k} (\sin \beta/2)^{m'-m+2k}$$

Como todas las rotaciones de la misma magnitud son equivalentes, se puede calcular el carácter usando la forma especial $D^{(j)}(\alpha 0 0)$. Resulta

$$\chi^{(j)}(\alpha) = \frac{\sin(j+1/2)\alpha}{\sin \alpha/2}$$

que coincide con la expresión para j entero dada en (12.5).

Las representaciones $D^{(j)}(a, b)$ son siempre representaciones univaluadas de $SU(2)$ pero las correspondientes representaciones $D^{(j)}(\alpha\beta\gamma)$ de $SO(3)$ son bivaluadas cuando j es semientero como se puede deducir de (35.14).

6.12. Desdoblamiento de niveles de momento angular semientero por efecto de una perturbación de simetría puntual

Este caso de desdoblamiento para momento angular entero fué estudiado en # 13. el problema consistía en descomponer las RR inducidas por las representaciones de $O(3)$ del grupo puntual considerado. El problema se complica cuando se trata de representaciones de $O(3)$ con J semientero puesto que en tal caso se tiene representaciones bivaluadas las cuales, al restringirnos al grupo puntual de la perturbación, on inducen propiamente representaciones del grupo puntual en cuestión sino representaciones "bivaluadas" de ellos. Tales representaciones no tienen sentido alguno fuera de este contexto puesto que las representaciones multivaluadas surgen del

requerimiento de continuidad de las representaciones de los grupos de Lie. Las matrices que constituyen la representación bivaluada del grupo puntual no satisfacen evidentemente la ley de multiplicación del grupo puntual sino que pasan a definir un nuevo grupo abstracto que llamaremos *grupo doble* de G y que denotaremos por G' .

Consideremos el grupo abeliano $C_2 = \{e, C_2\}$ en que $e = R(000)$ y $C_2 = R(\Phi 00)$. Haciendo uso de (34.1) tenemos la correspondencia

$$e \rightarrow \pm \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, C_2 \rightarrow \pm \begin{pmatrix} i & 0 \\ 0 & -i \end{pmatrix}$$

En el grupo puntual debe tenerse que $C_2^2 = e$. Es claro que las cuatro matrices

$$e = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \bar{e} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, C_2 = \begin{pmatrix} i & 0 \\ 0 & -i \end{pmatrix}, \bar{C}_2 = -\begin{pmatrix} i & 0 \\ 0 & -i \end{pmatrix}$$

forman un grupo, el grupo doble del grupo C_2 y que llamaremos C_2' .

En general el grupo doble de un grupo puntual G se obtiene agregando el elemento \bar{e} como generador y teniendo en cuenta que en este nuevo grupo $(C_n)^n = \bar{e}$.

Las representaciones para las cuales $\chi(e) = -\chi(\bar{e})$ son representaciones "bivaluadas" del grupo puntual G , mientras que aquellas para las que $\chi(e) = \chi(\bar{e})$ coinciden con las univaluadas de G . Para obtener la estructura abstracta del grupo doble de un grupo puntual que consta solo de rotaciones se procede tal como en el ejemplo anterior haciendo uso de (34.1).

Consideremos como nuevo ejemplo el grupo D_2 , el cual es abeliano y tiene 4 elementos: $e, U_2^{(1)}, C_2, U_2^{(2)}$. Haciendo uso de (34.1) obtenemos

$$e = R(000) \rightarrow \begin{cases} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = e \\ \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = \bar{e} \end{cases}; C_2 = R(\pi 00) \rightarrow \begin{cases} \begin{pmatrix} i & 0 \\ 0 & -i \end{pmatrix} = C_2 \\ \begin{pmatrix} 0 & -i \\ -i & 0 \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} 0 & i \\ i & 0 \end{pmatrix} = \bar{C}_2 \end{cases}$$

$$\begin{aligned}
 U_2(1) = R(\pi\pi 0) &\rightarrow \begin{cases} \begin{pmatrix} 0 & i \\ i & 0 \\ 0 & -i \\ -i & 0 \end{pmatrix} &= U_2^{(1)} \\ &= \bar{U}_2^{(1)} \end{cases} \\
 U_2^{(2)} = R(0\pi 0) &\rightarrow \begin{cases} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \\ 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} &= U_2^{(2)} \\ &= \bar{U}_2^{(2)} \end{cases}
 \end{aligned}$$

Las ocho matrices así construídas forman el grupo D'_2 , grupo doble de D_2 . Es interesante notar que el grupo doble en este caso no es abeliano. Nótese además que puesto que las matrices S y \bar{S} difieren solo por su signo, igual propiedad tienen los caracteres. De aquí que si S y \bar{S} son conjugados entonces $\chi(S) = 0$ en la representación bidimensional inducida por (34.1)

Las cinco clases conjugadas de D'_2 son $(e), (\bar{e}), (U_2^{(1)}, \bar{U}_2^{(1)}), (U_2^{(2)}, \bar{U}_2^{(2)}), (C_2, \bar{C}_2)$. Cinco también son las RIs no equivalentes y sus dimensiones son 1,1,1,1,2 puesto que el grupo es de orden 8. Además es un grupo de caracteres reales puesto que cada elemento es conjugado con su inverso. Sabemos que la primera columna de la tabla de caracteres coincide con las dimensiones. De la segunda columna (caracteres de \bar{e}) conocemos por (36.2) que el caracter de \bar{e} para la representación bidimensional es -2, mientras para las RIs unidimensionales solo puede ser ± 1 (ya que $\bar{e}^2 = e$); la relación de ortogonalidad (7.6) exige entonces que los caracteres de \bar{e} en todas las RIs unidimensionales sea +1. A partir de esto es muy facil deducir el resto de la tabla, la que resulta ser,

D'_2	e	\bar{e}	$U_2^{(1)}$	$U_2^{(2)}$	C_2
	1	1	1	1	1
	1	1	-1	-1	1
	1	1	1	-1	-1
	1	1	-1	1	-1
	2	-2	0	0	0

Puesto que para las RI unidimensionales el carácter de la identidad coincide con el de \bar{e} estas son RIs univaluadas de D_2 y sola la representación

bidimensional es "bivaluada".

PROBLEMA 36.1: Construir el grupo doble D'_3 y C'_{3v} y deducir las tablas de caracteres de estos grupos.

PROBLEMA 36.2: Estudiar el desdoblamiento de un nivel atómico con momento angular total $j = 3/2$ por efecto de una perturbación de simetría D'_2 . Influye en esta descomposición la paridad del nivel $j = 3/2$?

Parte III

Aplicaciones

Capítulo 7

Átomos

7.1. El átomo de hidrógeno: un ejemplo de simetría dinámica

Consideremos el modelo más simple de átomo de hidrógeno una partícula en un potencial Coulombiano atractivo,

$$H = \frac{p^2}{2m} - \frac{\alpha}{r}.$$

Puesto que el potencial Coulombiano es invariante bajo rotaciones entonces

$$[H, L_k] = 0 \quad \text{donde} \quad L_k = \epsilon_{ijk} x_i p_j$$

$i, j, k = 1, 2, 3$. Esta relación de conmutación la cumple cualquier Hamiltoniano rotacionalmente invariante y por lo tanto el grupo de simetría es igual o mayor al grupo de rotaciones $SO(3)$. Más aún, puesto que H también es invariante a la operación inversión entonces el grupo $O(3)$ completo es simetría de H . La simetría de este Hamiltoniano es aún mayor debido al potencial muy particular $V(r) = -\alpha/r$ que clásicamente determina que las órbitas de la partícula ligada sean elipses. Cualquiera modificación del potencial Coulombiano produce órbitas que ya no son más elipses perfectas sino "elipses que procesan". La conservación de la dirección del vector "amplitud-máxima" válida para $V(r) = \alpha/r$ (conocido en mecánica clásica como el vector de Runge - Lenz) fue descrita cuánticamente por Pauli en 1926 en base al operador

$$\vec{M}' = \frac{\vec{L} \times \vec{p} - \vec{p} \times \vec{L}}{2m} + \frac{\alpha \vec{x}}{r}$$

el que satisface

$$[H, M'_k] = 0 \quad , k = 1, 2, 3.$$

Esto, más el hecho que la degeneración del espectro del átomo de hidrógeno corresponde a representaciones reductibles del grupo de rotaciones, llevó a buscar una simetría mayor para el Hamiltoniano (37.1). Quien primero dió con la simetría fue Fock (1935) estudiando la ecuación integral de Schrödinger. En base al resultado de Fock, Bargmann buscó cerrar un álgebra de Lie (27.1) haciendo uso de los operadores de momento angular L_i y de los operadores M'_j . Se puede verificar que estos operadores satisfacen las siguientes relaciones de conmutación.

$$\begin{aligned} L_i, L_j &= i \epsilon_{ijk} L_k \\ L_i, M'_j &= i \epsilon_{ijk} M'_k \\ M'_i, M'_j &= i \epsilon_{ijk} (-2H) L_k \end{aligned}$$

lo que muestra que estos operadores no se cierran en un álgebra debido a que la última relación de conmutación tiene un factor extra en el miembro derecho: $(-2H)$. Definiendo

$$M_i = \frac{M'_i}{\sqrt{-2H}}$$

Bargmann logró cerrar un álgebra de Lie. La raíz de $(-2H)$ es la raíz de un operador positivo siempre que nos restrinjamos a la región de estados ligados, esto es, $H < 0$. Las relaciones de conmutación entonces pasan a ser las siguientes,

$$\begin{aligned} L_i, L_j &= i \epsilon_{ijk} L_k \\ L_i, M_j &= i \epsilon_{ijk} M_k \\ M_i, M_j &= i \epsilon_{ijk} L_k \end{aligned}$$

El álgebra así obtenida corresponde al grupo $SO(4)$ primeramente descubierto por Fock. Este grupo es el grupo de simetría del átomo de hidrógeno no relativista descrito por el Hamiltoniano (37.1) mientras se trate de describir el espectro de estados ligados.

PROBLEMA 37.1: Comprobar que el álgebra (37.7) coincide con la que se definio en el prob. 27.6b

Como se vió en el problema 27.6 el grupo $SO(4) = SO(3) \times SO(3)$ y por lo tanto las RI de $SI(4)$ se obtienen como producto directo de las RIs de $SO(3)$; son entonces representaciones caracterizadas por dos índices, j_1 y j_2 que toman los valores $0, 1/2, 1, 3/2, \dots$ y cuyas dimensiones están dadas

por $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$. Los números j_1 y j_2 se obtienen de los operadores de casimir del álgebra: $\vec{I}^2 = k_1(j_1 + 1)$, $\vec{K}^2 j_2(j_2 + 1)$.

Pero nuestra álgebra está definida con los operadores bien concretos definidos en (37.2), (37.3) y (37.6) los que imponen ciertas condiciones sobre las representaciones permitidas. De la definición concreta de los operadores es posible demostrar que

$$\vec{L} \cdot \vec{M} = 0$$

o equivalentemente

$$\vec{I}^2 K^2$$

lo cual implica que con nuestra realización del álgebra no podemos tener otras representaciones que aquellas para las cuales $j_1 = j_2 = k$ las cuales tienen dimensión $(2k + 1)^2$. Puesto que k toma valores enteros o semienteros las dimensiones de estas representaciones son n^2 con $n = 1, 2, 3, \dots$ las que deben dar la degeneración del espectro de energía de nuestro Hamiltoniano. Es un resultado experimental bien conocido que los niveles energéticos del átomo de hidrógeno tienen esta degeneración donde n es el llamado número cuántico principal.

Un Cálculo algo tedioso permite demostrar que

$$H = \frac{-\alpha^2/2}{L^2 + M^2 + 1}$$

que también puede escribirse

$$H = \frac{-\alpha^2/2}{4K^2 + 1}$$

y puesto que el espectro de K^2 es $k(k + 1)$ entonces se tiene que los valores propios de H son

$$E_n = \frac{-\alpha^2/2}{4k(k + 1) + 1} = \frac{-\alpha^2/2}{n^2}$$

resultado bastante bien conocido. Aquí se ha obtenido la solución a un problema dinámico con el solo uso del grupo de simetría del sistema. Esto no es usual ni puede generalizarse más allá de unos pocos casos particulares más. Como se vió desde el comienzo la simetría no es de carácter puramente geométrico sino también interviene la dinámica como es ilustrado por el hecho que algunos de los generadores del grupo dependen del Hamiltoniano.

Veamos ahora cuales son los posibles valores del momento angular de la partícula en cada uno de estos niveles. Supongamos que el nivel n tiene $\ell = 0, 1, 2, \dots, L$. Puesto que por cada ℓ tenemos una degeneración $(2\ell + 1)$ la degeneración del nivel es $\sum_{\ell=0}^L (2\ell + 1) = (L + 1)^2$ que debe coincidir con n^2 , por lo tanto, el valor máximo L que puede tomar el momento angular en el nivel n es $\ell = n - 1$.

7.2. Estructura fina del átomo de hidrógeno

Debido a la existencia del spin del electrón, el potencial del Hamiltoniano es modificado por un término de acoplamiento entre el spin del electrón y su momento angular orbital. Este término es proporcional a $\vec{L} \cdot \vec{S}$ y con él puede corregirse el espectro obtenido anteriormente. Sucede sin embargo que esta "perturbación" del espectro es del mismo orden que las correcciones puramente relativistas que también deben considerarse y por lo tanto no es posible hacer consistentemente una corrección sin hacer también la otra. No es entonces la ecuación de Schrödinger la que debe considerarse sino una ecuación relativista que además tome en cuenta que el electrón tiene spin 1/2. Esta ecuación es la ecuación de Dirac con el potencial electrostático Coulombiano del protón. Efectos que quedan fuera de consideración son el spin del núcleo y la masa finita de éste (en relatividad no es posible trabajar en el centro de masa y por lo tanto debe suponerse que el núcleo está estático en el origen)

La solución de la ecuación de Dirac con potencial Coulombiano no presenta mayor dificultad, la solución exacta aparece en el libro de Messiah y con más detalle en el artículo de Bethe y Salpeter en el Handbuch der Physik, vol. 35.

El espectro energético que se obtiene depende de dos índices: $\nu = 0, 1, 2, \dots$ y de $j = 1/2, 3/2, \dots$ donde $j = \ell + 1$.

$$E_{\nu, j} = \frac{m}{1 + \frac{\gamma^2}{(\nu + (j + \frac{1}{2}))^2 - \gamma^2}}$$

Aquí se ha hecho $\hbar = c = 1$, $\gamma = Ze^2$ y $m =$ masa de e . Este espectro también es observado en átomos o iones de varios electrones pero que tienen uno solo en la única capa incompleta ($Z \neq 1$). La constante e es 1/137 y por lo tanto $Ze^2 \ll 1$ por lo que la expresión (38.1) puede aproximarse como

sigue,

$$E_{v,j} = m(1 - \frac{1}{2}\alpha + \frac{3}{8}\alpha^2 + \dots)$$

con

$$\alpha \equiv \frac{\gamma^2}{(v + \sqrt{(j + \frac{1}{2})^2 - \gamma^2})^2} \approx \gamma^2(j + \frac{1}{2} - \frac{\gamma^2}{2(j + \frac{1}{2})^2})^{-2}$$

Si ahora usamos la notación $n = j + v + 1/2$ entonces

$$\alpha \approx \gamma^2(\frac{1}{n^2} + \frac{\gamma^2}{(j + \frac{1}{2})n^3})$$

expresión con la cual obtenemos la aproximación final

$$E_{v,j} \approx m[1 - \frac{\gamma^2}{2n^2} \cdot (1 + \frac{\gamma^2}{n} \{ \frac{1}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \})].$$

Se ve que en primera aproximación se reobtiene el espectro no relativista dado por (37.10) y que está corregido por un término que depende del momento angular total del electrón.

Como ilustración del efecto que esta estructura fina tiene en las líneas espectrales observadas consideremos la línea más brillante del espectro visible del átomo de hidrógeno: la transición del nivel $n = 3$ al nivel $n = 2$. La estructura fina del nivel $n = 2$ está dada por los posibles valores que pueda tomar $j : n = 2 \Rightarrow \ell = 0, 1 \Rightarrow$

$$j = \begin{cases} 0 + 1/2 & = & 1/2 & 2S_{1/2} \\ 1 - 1/2 & = & 1/2 & 2P_{1/2} \\ 1 + 1/2 & = & 3/2 & 2P_{3/2} \end{cases}$$

La notación en la última columna es $n\ell_{(j)}$ donde se usan las letras S,P,D,F, .. para designar los valores de $\ell = 0, 1, 2, 3, \dots$ Evidentemente los niveles con igual j coinciden, en este caso los subniveles $2S_{1/2}$ y $2P_{1/2}$. La estructura fina del nivel $n = 3 : \ell = 0, 1, 2 \Rightarrow$

$$j = \begin{cases} 0 + 1/2 & = & 1/2 & 3S_{1/2} \\ 1 + 1/2 & = & 3/2 & 3P_{3/2} \\ 1 - 1/2 & = & 1/2 & 3P_{1/2} \\ 2 - 1/2 & = & 3/2 & 3D_{3/2} \\ 2 + 1/2 & = & 5/2 & 3D_{5/2} \end{cases}$$

De este caso coinciden los niveles $3S_{1/2}$ y $3P_{3/2}$ con $3D_{3/2}$. Estas degeneraciones también están asociadas a una simetría extra del Hamiltoniano de Dirac (Johnson y Lippmann, 1950).

La figura que sigue muestra las distintas transiciones que contribuyen a la estructura fina H del espectro del hidrógeno,

$$n = 3 \{$$

$$n = 2 \{$$

Mediciones muy finas del espectro del hidrógeno efectuadas por Lamb en 1947 mostraron que las degeneraciones en j no eran exactas. Lamb detectó por ejemplo que el nivel $2S_{1/2}$ es levemente superior al nivel $2P_{1/2}$. Este fenómeno no puede

explicarse dentro de los marcos de la mecánica cuántica relativista de un electrón ni aún si se trata de tomar en cuenta en forma más correcta al núcleo. Se trata de un fenómeno explicable solo con la teoría cuántica de radiación: electrodinámica cuántica.

PROBLEMA 38.1.- En la estructura fina del átomo de hidrógeno (*con* desdoblamiento de Lamb) determine cuales son las transiciones dipolares prohibidas de los subniveles con $n = 3$ a los subniveles con $n = 2$.

7.3. Generalidades sobre átomos

En átomos con dos o más electrones la repulsión Coulombiana entre los electrones es un efecto mucho más importante que las correcciones de spin y las correcciones relativistas. Será entonces solo el resultado de este efecto el que consideraremos. Puesto que el problema de muchos cuerpos no puede resolverse en forma exacta nos limitaremos solamente a los resultados cualitativos sobre los espectros de energía que pueden deducirse por consideraciones de simetría.

Puesto que el potencial en el cual se mueve cada electrón ya no es solamente el potencial Coulombiano del núcleo entonces la simetría del sistema tampoco es $O(4)$ sino simplemente $O(3)$. El primer grupo sin embargo puede considerarse como grupo de simetría aproximada dado el carácter dominante del potencial del núcleo y que permite asignar no solo un valor de momento angular (RI de $SO(3)$) sino también un valor de número cuántico principal n ya visto en el caso del átomo de hidrógeno. El valor de

n se asigna a cada nivel del siguiente modo: en el Hamiltoniano se pone un factor k multiplicando los términos que contengan interacción mutua entre los electrones. El valor de k se hace variar de 1 a 0 con lo que se logra que cada electrón quede interactuando solamente con el núcleo a través del potencial Coulombiano central, esto es, cada electrón queda convertido en un electrón de hidrógeno con un n bien definido. Existe una relación biunívoca entre estos estados tipo hidrógeno y los estados atómicos del hamiltoniano con $k = 1$.

Dado un valor del momento angular ℓ cada nivel del átomo es $2(2\ell + 1)$ veces degenerado debido a los dos valores posibles de spin. Empíricamente se ha determinado que estos niveles se encuentran normalmente ordenados del modo siguiente:

	$1s,$	$2s$	$2p,$	$3s$	$3p$	$4s$	3	$4p,$	$5s$	$4d$	$5p,$	$6s$	$4f$
num. de electrones	2	2	6	2	6	2	10	6	2	10	6	2	14
capas completas :	He		Ne		A			Kr				Xe	

La validez del orden de estas capas no es absoluto ya que depende del potencial y esta depende del núcleo y del número de electrones presentes. Los subniveles $4s$ y $3d$ están tan próximos que en el caso del cobre el nivel energético más bajo se obtiene con un electrón en el subnivel $4s$ y nueve en $3d$, en vez de 2 y 8 como podría esperarse. Existen otros ejemplos similares.

En lo que sigue veremos que el *principio de Pauli* juega un papel fundamental. Este principio nos dice que la función de onda de un sistema de electrones debe ser totalmente antisimétrica.

7.4. Átomos livianos. Estudio de un sistema de partículas idénticas

Para estudiar los estados energéticos posibles de un átomo liviano debemos conocer la configuración característica y las interacciones entre los electrones. Las capas cerradas no tienen grados de libertad y representan entonces un término constante a la energía y un efecto despreciable sobre los electrones de la capa incompleta frente a las interacciones de los electrones de esta capa entre ellos mismos. Lo más probable (a temperaturas normales) es encontrar a un átomo en su estado base: todas

las capas que pueden estar llenas lo están y solo la capa de más alta energía en la mayoría de los casos es incompleta. La excepción son los gases nobles, para los que no hay capas que queden incompletas en el estado energético más probable.

La capa incompleta de la configuración característica de un átomo es la que permite deducir las propiedades de un átomo tales como la estructura fina de este nivel energético más bajo, las propiedades eléctricas y magnéticas y la interacción que tendrá con otros átomos etc. De todo esto nosotros solo veremos algo sobre la estructura fina del nivel fundamental. Esta estructura fina surge de las distintas posibilidades de acoplar los momentos angulares de los electrones de la capa incompleta con la configuración base.

Para hacer este análisis es necesario tener en cuenta que el hamiltoniano de un átomo puede escribirse como la suma de tres partes cuyas simetrías son cada vez menores.

$$H = \sum \left(\frac{P_i^2}{2m} + V(r_i) \right) + \sum_i \sum_{j < i} \left[\frac{e^2}{r_{ij}} - \frac{Z^2 e}{r_i} - V(r_i) \right] + \sum_i \xi(r_i) \vec{\ell}_i \vec{s}_i = H_o + V_1 + V_2$$

El primer término H_o es el hamiltoniano de un conjunto de electrones en un potencial central $V(r_i)$ y que no interactúan entre sí. Este potencial es una primera aproximación del potencial Coulombiano del núcleo apantallado por el resto de los electrones. Puesto que $H_o = \sum H_i$, en que cada uno de los H_i es el Hamiltoniano de un electrón en el potencial V , entonces las funciones propias de H_o se pueden factorizar en funciones propias de los distintos H_i ,

$$\Psi_{\lambda_1 \lambda_2 \dots \lambda_n}^{(o)}(x_1, x_2, \dots, x_n) = \theta_{\lambda_1}(x_1) \theta_{\lambda_2}(x_2) \dots \theta_{\lambda_n}(x_n)$$

Los índices λ_i denotan el estado particular en que se encuentra el electrón i . Cada una de estas funciones de onda tiene un valor de momento angular orbital y de spin bien definido puesto que cada H_i es por sí solo rotacionalmente invariante. La contribución energética de los electrones de la capa incompleta (con r electrones) al nivel de H_o correspondiente a r electrones en el mismo nivel propio ϵ_{nl} de los H_i es

$$E_{nlr} = r \epsilon_{nl}$$

La función de onda correspondiente y que es función propia de H_o es simplemente una función producto como se indicó en (40.2) donde los $\theta_{\lambda_i}(x_i)$

son

$$\theta_{\lambda_i}(x_i) = U_{nlm}(x_i)\chi_i.$$

producto de una parte orbital y una parte espinorial con spin \uparrow o *downarrow*, ($\chi_i = \alpha$ ó β). Por esta razón la función de onda completa $\psi^{(o)}$ puede separarse en una parte orbital y una parte espinorial.

En los átomos llamados livianos se tiene que $V_1 \gg V_2$ lo que permite tratar a V_1 como perturbación de H_o y al final introducir V_2 como perturbación de $H_o + V_1$. Al revés, en los átomos muy pesados $V_2 > V_1$ lo que requiere tratar primero el hamiltoniano $H_o + V_2$ que sigue siendo un hamiltoniano separable y solo al final se considera la perturbación V_1 . Esto tiene algunas implicaciones. En los átomos livianos tenemos inicialmente un grupo de simetría $O_{\ell_1}(3) \cdots x O_{\ell_r}(3) x SU_{s_1}(2) x \cdots x SU_{s_r}(2)$ para el sistema de los r electrones en la capa incompleta. (Estamos suponiendo un hamiltoniano solo para los r electrones n_1 puesto que se sabe que los electrones de las capas interiores completas contribuyen con una constante a la energía). Esta simetría es destruída por V_1 pasándose ahora a un sistema $H_o + V_1$ de simetría $O_L(3) \times SU(2)$. Hasta aquí spin y momento angular no interactúan por lo que las invariancias a rotaciones espinoriales y espaciales son totalmente independientes (la primera de estas invariancias es trivial puesto que en el hamiltoniano parcial el spin no aparece). Finalmente al considerar V_2 se pasa a un sistema cuyo grupo de simetría es $O_J(3)$.

En los átomos pesados V_2 debe considerarse primero ya que $V_2 > V_1$.

Entonces el grupo de simetría que debe considerarse inicialmente es el del hamiltoniano separable $H_o + V_2$ y que es $O_{j_1}(3) x \cdots x O_{j_r}(3)$ simetría que luego se destruye al incluir a V_1 en el hamiltoniano.

Este es el origen del acoplamiento *LS* para átomos livianos y del acoplamiento $j - j$ para átomos pesados.

Consideremos la parte orbital de la función de onda total. Puesto que se introducirá el efecto del término V_1 del hamiltoniano sabemos que los índices ℓ y m de las funciones de onda individuales no son observables ya que V_1 destruye la invariancia que tenía H_o bajo rotaciones que actuaban solo sobre uno de los vectores \vec{r}_i . Existe una arbitrariedad en la elección de la base del nivel de los H_i considerados. Esta arbitrariedad se expresa como una invariancia bajo un cambio de base, o sea, bajo una transformación unitaria arbitraria en el espacio de dimensión $2\ell + 1$ y por lo tanto como una invariancia bajo $SU(2\ell + 1)$. Las funciones ψ^{orb} que son producto de las funciones orbitales individuales expanden entonces el espacio de representación de $SU(\ell + 1)$ de tensores de rango r . Como ya se sabe, este

espacio se divide en subespacios invariantes al considerar combinaciones lineales que definen tensores de simetría bien definida $[\lambda]$.

Otra manera de ver esto mismo es notando que puesto que el hamiltoniano es invariante al intercambio de los electrones (partículas idénticas) entonces cada nivel deberá tener asociada una simetría bien definida.

Estas consideraciones nos permite comprender la subdivisión dle nivel $E_{n\ell r}$ en niveles que además llevarían el índice $[\lambda]$. El efecto cualitativo de V_1 se completa al tomar en cuenta que el hamiltoniano $H_o + V_1$ tiene simetría de rotación y que por lo tanto las representaciones de $SU(2\ell + 1)$ deben a su vez ser descompuestas en RI del grupo de rotaciones con un momento angular total L bien definido.

Hasta aquí no hemos tomado en cuenta las limitaciones que impone el principio de Pauli. Puesto que hasta ahora no hemos considerado ningún tipo de acoplamiento entre spin y momento angular las funciones de onda completas serán siempre el producto de una parte orbital por una espinorial.

El principio de Pauli requiere que la función de onda completa sea totalmente antisimétrica. Para lograr esto debemos formar combinaciones lineales de espinores de simetría bien definida que engendran espacios de RI de $SU(2)$ y formar la función de onda total multiplicando una parte orbital de simetría $[\lambda]$ por una parte espinorial que tenga precisamente la simetría asociada correspondiente: $[\lambda]$. (ver prob. 22.2 y nota en p.143A)

De este modo se ha logrado descomponer el nivel original (40.3) en niveles

$$E_{n\ell r}[\lambda]LS$$

NOTA: En más detalle la razón por la cual la función ψ total se construye en la forma $\varphi_{[\chi]}^{orb} \chi_{[\tilde{\lambda}]}$:

Ya se vió en el problema (22.2) que el producto Kronecker de dos RI de S_n tiene en us descomposición a la representación antisimétrica solo si se trata de $[\lambda] \times [\tilde{\lambda}]$.

Lo que aquí se trata de dejar en claro es que el producto relevante es efectivamente el producto Kronecker de RIs del grupo de permutaciones y no algún producto entre representaciones de los grupos de Lie envueltos, tales como $SU(2\ell + 1), SU(2), O(3)$. etc. Las funciones φ^{orb} y χ son ambas tensores de rango r ($r = \#$ de electrones) que dependen de las coordenads (espaciales o espinoriales) de las r partículas en consideración.

Cuando un grupo, actuando sobre una función producto, se le hace actuar *independientemente* sobre cada una de las funciones factor entonces queda definida una repre del grupo $G \times G \cdots \times G$. Pero si *la misma* operación actúa sobre cada una de las funciones factor entonces se tiene un espacio de repre-producto-Kronecker del mismo G .

Este es el caso de $\psi = \varphi\chi$. Al actuar una permutación sobre ψ esta permutación actúa sobre φ y χ definiendo así una representación del grupo S_r , que resulta del producto Kronecker $[\lambda] \times [\lambda']$

El índice S es redundante ya que $[\lambda] \Rightarrow [\tilde{\lambda}] \Rightarrow S$. En efecto, los espinores de simetría bien definida (combinaciones lineales de productos de espinores individuales) corresponden a moldes de Young $[\tilde{\lambda}]$ de a lo más dos filas cuyos respectivos largos son $\tilde{\lambda}_1$ y $\tilde{\lambda}_2$ con $r = \tilde{\lambda}_1 + \tilde{\lambda}_2$ y para los cuales es fácil demostrar que

$$SO_{\frac{\tilde{\lambda}_1 - \tilde{\lambda}_2}{2}}.$$

Por lo dicho se tiene entonces que los únicos moldes $[\lambda]$ permitidos por el principio de Pauli para las partes orbitales tienen a lo más dos columnas, esto es, $\lambda_1 \leq 2$.

Si finalmente se toma en cuenta el acoplamiento de spin y momento angular orbital producido por el término V_2 del hamiltoniano entonces ya no se tiene la simetría de rotación de coordenadas, que nos dá el número cuántico L , ni tampoco la simetría de rotación de spin, que nos da S , sino que tenemos por simetría las rotaciones que afectan simultáneamente a las coordenadas y el spin dándonos un número cuántico de momento angular total J que resulta de la suma $\vec{L} + \vec{S}$. El efecto de tomar en cuenta este término V_2 es producir un nuevo desdoblamiento. Los niveles (40.5) se desdoblan en tantos niveles como términos tenga la serie de Clebch-Gordan del producto Kronecker entre las representaciones L y S . Finalmente entonces los niveles del hamiltoniano (40.1) llevan los índices siguientes,

$$E_{n\ell r}[\lambda]LSJ$$

Este último desdoblamiento es algunos órdenes de magnitud menor que el desdoblamiento producido por V_1 ,

De todos los niveles así determinados es posible decidir cual es el fundamental, es decir, aquel que energéticamente es el más bajo haciendo uso de las llamadas reglas de Hund.

Reglas de Hund:

1. Se escoje de todos los niveles (40.6) aquellos que tengan el máximo valor S .
2. De estos se selecciona aquellos que tengan el máximo valor de L .
3. De los niveles así seleccionados se elije
 - a) el que tenga $J = |K - S|$ si $r < 2\ell + 1$,
 - b) el que tenga $J = L + S$ si $r > 2\ell + 1$.

Más adelante se verá la justificación física de estas reglas. Si ellas las aplicamos a los niveles que quedan una vez determinado el nivel más bajo se podrá determinar el nivel más bajo se podrá determinar el nivel que le sigue y así sucesivamente. La validez de las reglas de Hund dejan de ser rigurosas a medida que nos alejamos del fundamental.

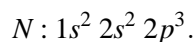
4. De estos se selecciona aquellos que tengan el máximo valor de L .
5. De los niveles así seleccionados se elije
 - a) el que tenga $J = |L - S|$ si $r < 2\ell + 1$,
 - b) el que tenga $J = L + S$ si $r > 2\ell + 1$.

Más adelante se verá la justificación física de estas reglas.

Si ellas las aplicamos a los niveles que quedan una vez determinado el nivel más bajo se podrá determinar el nivel que le sigue y así sucesivamente. La validez de las reglas de Hund dejan de ser rigurosas a medida que nos alejamos del nivel fundamental.

Se ha descubierto que el concepto de valencia de un átomo que usan los químicos corresponde a $v = 2J, J$ siendo el valor del momento angular total que posee el átomo el cual normalmente corresponde al J del nivel fundamental. Si las dos primeras reglas de Hund determinan un nivel (40.5) que se subdivide en varios niveles (40.6) es posible que todos los J correspondientes a estos niveles definan una valencia posible ya que ellos están energéticamente muy cerca.

Ejemplo Consideremos el átomo de nitrógeno, cuya configuración fundamental es



La última capa tiene 3 electrones ($r = 3$) y estos electrones tienen $\ell = 1$. Esto último nos dice que debemos ver cuales son las representaciones de $SU(2\ell + 1) = SU(3)$ con tensores de rango $r = 3$ compatibles con el principio de Pauli ($\lambda_1 \leq 2$), esto es, construir las particiones de 3 en tres enteros $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ con $2 \leq \lambda_1 \leq \lambda_2 \leq \lambda_3$. Facilmente determinamos en este caso que las únicas participaciones posibles son $(2, 1, 0)$ y $(1, 1, 1)$. Estas son las representaciones $[\lambda]$ de $SU(3)$ que debemos considerar. Las respectivas representaciones asociadas de $SU(2)[\tilde{\lambda}]$ son $(2,1)$ y (3) a las cuales les corresponde un valor de S dado por (40.6) y que por lo tanto es $1-1/2$ y $3/2$ respectivamente. Los valores de L que corresponden a las representaciones de $SU(3)$ se obtienen de una tabla y la situación se resume como sigue.

$\ell = 1$	$SU(3)$	$SO(3)$	$SU(2)$	
	$[\lambda]$	L	$[\tilde{\lambda}]$	S
	$(2, 1)$	$1, 2$	$(2, 1)$	$1/2$
	$(1, 1, 1)$	0	(3)	$3/2$

En el diagrama de arriba los niveles han sido dibujados en el orden prescrito por las reglas de Hund. La paridad de cada uno de estos niveles es la paridad del nivel original, tres electrones con $\ell = 1$

$$P = (-1)(-1)(-1) = -1.$$

Vemos que la valencia para el nitrógeno resulta $v = 3$ y el resto de los niveles de la configuración hacen posible también los valores 1 y 5.

PROBLEMA 40.1.- Estudiar la estructura fina de los átomos S y Mn cuyas configuraciones fundamentales son

$$\begin{aligned} S^{16} &: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4 \\ Mn^{25} &: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5 \end{aligned}$$

Usando las reglas de Hund decidir cuál es el nivel fundamental de estos átomos.

EJERCICIO.- Demostrar que para una capa llena se tiene $L = S = 0$

PROBLEMA 40.2.- Deducir las reglas de selección para transiciones cuadrupolares eléctricas para átomos con uno o varios electrones en su capa incompleta.

PROBLEMA 40.3.- A partir de cuáles de los siguientes estados excitados un átomo de $Si(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2)$ puede volver a su estado fundamental por medio de una transición dipolar eléctrica?

- a) $3p3d3D_2$;
- b) $3p4s^3P_1$;
- c) $4s5s^3S_1$
- d) $3p4s^1P_1$

PROBLEMA 40.4.- La función para un átomo de He es aproximada bien como producto de dos funciones $1s$: $\theta(x) = N \exp(-ar)$ donde a se determina por medio de un principio variacional y N es la constante de normalización. Encontrar N y determinar el potencial que "siente un electrón" en el campo de núcleo y del otro electrón. Demostrar que es

$$V_c(r) = \frac{e^2}{r} \{1 + ar\} e^{-2ar}$$

7.5. Funciones de Hartree-Fock

como ya se ha dicho en la sección anterior la manera de obtener una función de onda completamente antisimétrica necesariamente requiere que las simetrías de las partes orbital y espinorial sean simetrías asociadas. Recordando que el producto Kronecker de una RI del grupo simétrico por su asociada contiene en su serie de Clebsch-Gordan a la representación antisimétrica pero no es igual a ella, entonces, los productos de una función orbital $[\lambda]$ por una función espinorial $[\tilde{\lambda}]$ deben todavía ser proyectados a la representación antisimétrica. Por otro lado, el prob., 24.2 ilustra el hecho que una función arbitraria proyectada al espacio de la RI antisimétrica puede ser escrito en la forma de un determinante. Puesto que nuestras funciones orbitales y espinoriales de simetría dada se construyen como ciertas combinaciones lineales entonces las funciones antisimétricas finales serán combinaciones lineales de determinantes.

Ejemplo :

$$\begin{aligned} \psi^{orb} &= u(1)v(2) - u(2)v(1) \\ \chi &= a(1)b(2) + a(2)b(1) \end{aligned}$$

$$\psi_{tot} = \psi^{orb} \chi = \begin{vmatrix} u(1)a(1) & v(1)b(1) \\ u(2)a(2) & v(2)b(2) \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} u(1)b(1) & v(1)a(1) \\ u(2)b(2) & v(2)a(2) \end{vmatrix}$$

En este caso no hubo necesidad de proyectar porque $\times = \cdot$.

Si hacemos los espinores a y b iguales entonces la función total de arriba se reduce a un solo determinante.

Lo más general es considerar funciones de onda que son combinaciones lineales de determinantes pero nosotros supondremos en lo que sigue que nuestra función de onda es un solo determinante:

$$\psi^{tot} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \cdots & \phi_N(1) \\ \vdots & & \vdots \\ \vdots & & \vdots \\ \phi_1(N) & \cdots & \phi_N(N) \end{vmatrix}$$

Las funciones ϕ_λ son funciones individuales (40.4).

La suposición (41.2) nos asegura que el principio de Pauli se cumple automáticamente puesto que si $\phi_\lambda = \phi_{\lambda'}$, entonces dos columnas del determinante son iguales por lo que la función total se anula. Si las columnas son todas diferentes pero se tiene que $(\mathbf{x}_i, s_i) = (\mathbf{x}_j, s_j)$ entonces dos filas son iguales local nuevamente causa que el determinante se anule. Esto implica que dos electrones con los spines paralelos no pueden estar en el mismo lugar y por continuidad los electrones con spin paralelo rara vez están cerca. Esto introduce una correlación de carácter cinemático en las posiciones de electrones con paralelos (independiente de fuerzas magnéticas) que hace más probable que estos electrones estén la mayor parte del tiempo a cierta distancia disminuyendo así su repulsión Coulombiana. Puesto que la repulsión Coulombiana es el término principal en la estructura de multiplete de la configuración básica de un átomo entonces esto implica que el nivel más bajo en esta estructura será aquel con spin total máximo (primera regla de Hund).

De todas las funciones (41.2) posibles debe buscarse la que mejor describa el estado físico verdadero, esto es, la que mejor permita describir las propiedades del átomo que se esté considerando. Para esto se usa un método variacional que nos conduce a un conjunto de ecuaciones integrodiferenciales acopladas que deben satisfacer las funciones individuales ϕ_λ . Estas ecuaciones se resuelven numéricamente por métodos iterativos de autoconsistencia. Las ecuaciones se llaman funciones de Hartree-Fock. El método que conduce a esas ecuaciones lo estudiaremos en # 43.

- PROBLEMA 41.1. Sean tres electrones con funciones de ondas orbitales μ_a, μ_b, μ_c . Habrá una degeneración de spin $2^3 = 8$.

- Construir las posibles determinantes de Slater.
- Qué valores de S^2 y S_z son posibles en el acoplamiento y cuántas veces aparece cada uno?
- Encontrar combinaciones lineales de los determinantes encontrados que diagonalicen los operadores S^2 y S_z .

7.6. Elementos de matriz calculados con funciones determinantes

En lo que sigue veremos la forma cómo se calculan elementos de matriz de un operador que depende de las coordenadas de los electrones: \underline{x}_i, s_i .

Consideremos solo dos casos, el de un operador $F = \sum f_i$ en que cada f_i depende de las coordenadas del electrón i unicamente y el caso de un operador $G = \sum g_{ij}$ en que cada g_{ij} depende ahora de las coordenadas de dos electrones. Tanto las funciones f_i como las funciones g_{ij} son todas iguales entre sí, la diferencia está en sus argumentos.

Caso 1: Ejemplos de funciones f_i son

$$p_i^2/2m, Ze^2/r_i, \mu e = e \sum x_i$$

y queremos calcular

$$(A|F|B) = \int \cdots \int \psi^*(A) F \phi(B) d\tau_1 d\tau_2 \cdots d\tau_N$$

donde las funciones ψ y ϕ son funciones determinantes construidas con distintos conjuntos de N funciones individuales ϕ_λ . Todas las funciones ϕ_λ son extraídas de un mismo conjunto completo ortonormal pero para distinguir las que se usan en la construcción de ψ y ϕ a las primeras las denotaremos θ y a las segundas ϕ . Así,

$$\psi(A) \equiv \{\theta_1(1) \cdots \theta_N(N)\} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-)^P P(\theta_1(1) \cdots \theta_N(N))$$

La suma es sobre todas las permutaciones del grupo S_N , permutaciones que por convención supondremos que actúan sobre las funciones, esto es,

$$P_{(ij)} \theta_i(k) = \theta_j(k).$$

El número p nos dá la paridad de la permutación P .

Con todo lo dicho el elemento de matriz (42.1) puede escribirse en la forma

$$\begin{aligned} (A|F|B) &= \frac{1}{N!} \sum_i \sum_P \sum_{P'} (-)^{p+p'} \int \cdots \int P(\theta_1(1) \cdots \theta_N(N)) * f_i P'(\phi_1(1) \cdots \phi_N(N)) d\tau_1 \cdots d\tau_N \\ &= \frac{1}{N!} \sum_i \sum_{P, P'} (-)^{p+p'} \int P \theta_{1*}(1) P' \phi_1(1) d\tau_1 \cdots \int P \theta_{*i}(i) f_i P' \phi_i(N) d\tau_i \cdots \int P \theta_N*(N) P' \phi_N(N) d\tau_N \end{aligned}$$

Puesto que las funciones θ y ϕ todas pertenecen a un mismo conjunto ortonormal entonces las integrales en la última expresión son todas cero salvo que

$$P \theta_k(k) = P' \phi_k(k)$$

La única integral que no requiere de esta condición es aquella en que esté f_i .

Se concluye que si $\psi(A)$ y $\phi(B)$ difieren es más de una función ocupada entonces $(A|F|B) = 0$.

Supongamos entonces que ϕ difiere de ψ en a lo más una función ocupada, o sea,

$$\phi(B) = \{\theta_{i1}(1) \cdots \phi_\ell(\ell) \cdots \theta_{iN}(N)\}$$

ya aquí se encuentran todas las funciones que se usan para construir ψ salvo una, diágnos θ_k , que es reemplazada por ϕ_ℓ . Las funciones naturalmente no tienen por qué estar en el mismo orden sin embargo como estamos tratando con funciones totalmente antisimétricas siempre podemos reordenarlas. Definamos,

$$\phi'(B) = \pm \phi(B) = \{\theta_1(1) \cdots \theta_{k-1}(k-1) \phi_\ell(k) \theta_{k+1}(k+1) \cdots \theta_N(N)\}$$

ya ahora calculamos $(A|F|B') = \pm(A|F|B)$. Ahora tendremos una expresión similar a (42.4) salvo que ahora, en todas excepto una) las integrales, las dos funciones de onda son iguales, lo que exige, debido a (42.5), que $P = P'$ y por lo tanto $(-)^{P+P'} = +1$. Además solo tendremos contribución cuando la integral en que aparece f_i sea precisamente $\int \theta_{*k}(i) f_i \phi_\ell(i) d\tau_i$ de otro modo algunas de las otras integrales sería nula. Esto requiere que las permutaciones $P = P'$ sean tales que la función i -ésimo sea reemplazada por la función que ocupa el orden k lo cual en la función ψ significa $\theta_i \rightarrow \theta_k$ y en la función ϕ , $\theta_i \theta_k$ y en la ????? $\phi_i \rightarrow \phi_\ell$ y esto para cada i . Hay $(N-1)$

! operadores en S_N que pasan $i \rightarrow k$; sumando sobre i tenemos N veces esto, o sea, $N(N-1)! = N!$ que cancela el factor $1/N!$ luego

$$(A|F|B) = \pm \int \theta_k * f \phi_\ell d\tau = \pm (\theta_k | f | \phi_\ell)$$

En el caso en que $|A\rangle$ y $|B\rangle$ son iguales no es difícil ver de lo anterior que

$$(A|F|A) = \sum_{j=1}^N (\theta_j | f | \theta_j)$$

Este último resultado dice que el valor de espectación de un operador F en un estado de muchos electrones es la suma de los valores de espectación de f sobre los distintos estados ocupados θ .

caso 2: Ahora se dan los elementos de matriz de operadores G . Las consideraciones que deben hacerse son enteramente análogas al caso anterior solo que ahora cada g_{ij} depende de las coordenadas de dos de las partículas lo que permite que $|A\rangle$ y $|B\rangle$ difieran a lo más en dos funciones ocupadas. Los resultados son los siguientes,

i) si A y B difieren en dos funciones

$$(A|G|B) = \pm [(\theta_k \theta_\ell | g | \phi_m \phi_n) - (\theta_k \theta_\ell | g | \phi_n \phi_m)]$$

ii) Si A y B difieren en una sola función,

$$(A|G|B) = \pm \sum_t [(\theta_k \theta_t | g | \phi_\ell \theta_t) - (\theta_k \theta_t | g | \theta_t \phi_\ell)]$$

la suma es sobre las $N-1$ funciones comunes a A y B .

iii) Si $A = B$ entonces

$$(A|G|A) = \sum_{k,t,k < t} [(\theta_k \theta_t | g | \theta_k \theta_t) - (\theta_k \theta_t | g | \theta_t \theta_k)]$$

En estos tres casos el primer término se llama "integral directa" el segundo se llama "integral de intercambio". Este último surge exclusivamente de haber considerado funciones totalmente antisimétricas.

Si g_{ij} no depende del spin, como es el caso de e^2/r_{ij} , entonces podemos hacer la "integral" sobre las coordenadas de subespinores, para que en (42,10) al menos uno de los dos términos de la derecha sea no nulo

se necesita que $m_s^k = m_s^m$ y $m_s^\ell = m_s^n$ o bien $m_s^k = m_s^n$ y $m_s^\ell = m_s^m$ lo cual implica que necesariamente $M_S^A = M_S^B$. Esta última conclusión vale también para el caso (42.11) por razones obvias.

En el caso diagonal (42.12) es automático que M_S es el mismo a ambos lados. Se puede agregar que la integral directa es necesariamente no nula en este caso mientras que la integral de intercambio tiene un factor delta de Kronecker $\delta(m_s^k, m_s^\ell)$, esto es, hay integrales de intercambio no nulas para operadores independientes de spin solo para electrones de spin paralelo. Esto introduce una energía que formalmente depende de la orientación relativa de los spines y por lo tanto juega un papel central en problemas magnéticos a pesar que este efecto proviene precisamente de aquellos términos g_{ij} que no dependen del spin como en el caso del término electrostático V_1 del hamiltoniano (40.1). En los átomos livianos las integrales de intercambios no nulas provenientes de V_1 son positivas lo que hace que los elementos de matriz $\langle A|H|A \rangle$ con todos los electrones con sus spines orientados en la misma dirección sean los de menor energía debido al signo menos delante de estas integrales en (42.12) lo cual nuevamente nos muestra el origen de la regla de Hund N°1.

- PROBLEMA 42.1.: Demostrar en detalle las ecs. (42.10), (42.11) y (42.12).

7.7. El método de Hartree-Fock

(En particular se recomienda consultar las refs. 16, 18, 20 y 21).

Basaremos la descripción del método de Hartree-Fock en el uso de funciones determinantaes tipo (41.2), llamadas también determinantes de Slater.

El método consiste en variar las funciones individuales θ_λ manteniendo siempre la ortonormalidad de las N funciones que se usen y minizar la energía $\langle \psi|H|\psi \rangle \equiv (H)_\psi$ a través de un principio variacional. Los mínimos así obtenidos definen autovalores E y autofunciones ψ aproximados de H como es bien sabido de mecánica cuántica elemental. Análisis más complicado usando combinaciones lineales de determinantes de Slater (ver ref. 18), también han sido hechos.

Como hamiltoniano usaremos $H = H_o + V_1$ que escribimos en la forma

$$\begin{aligned} H_1 &= \sum_i \left(\frac{p_i^2}{2m} - \frac{2e^2}{r_i} \right) + \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} \\ &= F + G \end{aligned}$$

con F y G operadores del tipo considerados en la sección anterior, y $f_i = f(r_i)$ mientras $g_{ij} = g(r_{ij})$. En el método variacional debemos considerar el promedio $(H_1)_\psi$ el cual depende funcionalmente de los θ_λ , los cuales, como ya se dijo, permanecen como funciones ortonormales en todo momento durante la variación. Esto último implica N^2 condiciones suplementarias que deben preservarse durante la variación, lo que hace conveniente el uso del método de multiplicadores de Lagrange.

Por lo visto en la sección anterior el promedio de H es

$$(H_1)_\psi = \sum_{i=1}^N (\theta_i | f | \theta_i) + \sum_{i < j} [(\theta_i \theta_j | g | \theta_i \theta_j) - (\theta_i \theta_j | g | \theta_j \theta_i)]$$

y la condición de mínimo manteniendo la condición de ortonormalidad de las funciones θ_λ es

$$\delta(H)_\psi - \sum_{i,j} \epsilon_{ij} \delta(\theta_i | \theta_j) = 0$$

donde los N^2 parámetros ϵ_{ij} son los multiplicadores indeterminados de Lagrange. Estos N^2 parámetros pueden usarse para definir una matriz $[\epsilon]$ de dimensión N hermítica. En efecto, puesto que $(H)_\psi$ es real, al sustraer de (43.3) la relación (43.3) conjugada se tiene

$$\begin{aligned} 0 &= \sum \epsilon_{ij} \delta(\theta_i | \theta_j) - \sum \epsilon_{ij}^* \delta(\theta_j | \theta_i) \\ &= \sum (\epsilon_{ij} - \epsilon_{ji}^*) \delta(\theta_i | \theta_j) \end{aligned}$$

y puesto que las variaciones $(\theta_i | \theta_j)$ son todas independientes entonces

$$\epsilon_{ij} = \epsilon_{ji}^* \quad \Rightarrow \quad [\epsilon]^\dagger = [\epsilon].$$

Escribamos ahora la condición (43.3) en forma más explícita haciendo uso del hecho que

$$\delta(a|A|b) = (\delta a|A|b) + (a|A|\delta b)$$

y también

$$\delta(ab|A|cd) = ((\delta a)b|A|cd) + (a\delta b|A|cd) + (ab|A|c\delta d) + (ab|A|\delta cd).$$

Al calcular en esta forma los dos términos de (43.3), haciendo uso de (43.2), obtenemos términos que corresponden a variaciones independientes ya que cada $\theta_i, i = 1, 2, \dots, N$, es variado independientemente. Los coeficientes de cada una de estas variaciones debe ser nulo. En particular escribimos a continuación el resultado que se obtiene al imponer que es nulo el coeficiente de la variación de (θ_i) con un i fijo, lo cual da, después de un cálculo elemental,

$$(|\theta_i\rangle + \sum_j [(\theta_j|g|\theta_j)|\theta_i\rangle - (\theta_j|g|\theta_i)|\theta_j\rangle]) = \sum_j \epsilon_{ij} |\theta_j\rangle$$

Hacemos notar que el término $\sum_{i < j}$ en (43.2) puede también escribirse en la forma $\frac{1}{2} \sum_{i,j}$ ya que el término que se está sumando se anula para $i = j$.

Antes de elaborar más sobre (43.5) demostraremos que con una elección adecuada de la base $\{\theta_i\}$ se puede lograr que la matriz $[\epsilon]$ sea una matriz diagonal. Para esto hagamos un cambio de base por medio de una transformación unitaria C ,

$$|\theta'_j\rangle = C^*_{kj} |\theta_k\rangle \quad |\theta_k\rangle = C_{kj} |\theta'_j\rangle$$

$$C_{ij} C^*_{kj} = C^*_{ik} C_{jk} = \delta_{ik} \quad \langle \theta_k | = \langle \theta'_j | C^*_{kj}$$

Multiplicando (43.5) por $\sum_i C^*_{ik}$ se obtiene

$$f|\theta'_k\rangle + \sum_j [(\theta_j|g|\theta_j)|\theta'_k\rangle - (\theta_j|g|\theta'_k)|\theta_j\rangle] = \sum_{i,j} \epsilon_{ij} C^*_{ik} |\theta_j\rangle$$

pero

$$(\theta_j|g|\theta_i) = \langle \theta'_\ell | C^*_{j\ell} g C_{jm} | \theta'_m \rangle = \langle \theta'_j | g | \theta'_j \rangle$$

por lo tanto

$$\begin{aligned} f|\theta'_k\rangle + \sum_j [(\theta'_j|g|\theta'_j)|\theta'_k\rangle - (\theta'_j|g|\theta'_k)|\theta'_j\rangle] &= \sum_{i,\ell} \epsilon_{ij} C^*_{ik} C_{i\ell} |\theta'_\ell\rangle \\ &= \sum C^*_{ik} \epsilon_{ij} C_{j\ell} |\theta'_\ell\rangle \\ &= \sum_{\ell} \epsilon'_{k\ell} |\theta'_{\ell\ell}\rangle \end{aligned}$$

donde

$$\begin{aligned}\epsilon'_{kl} &= \sum C^*_{ik} \epsilon_{il} C_{jl} \\ &= [C^*]_{ki} [\epsilon]_{ij} [C]_{il}\end{aligned}$$

Este último resultado muestra claramente que una elección adecuada de la transformación C nos lleva a una base en la cual la nueva matriz es diagonal. En lo que sigue trabajaremos en esta base especial y usamos la notación,

$$E_i = \epsilon_{ii}.$$

En esta nueva base la ecuación (43.5) se puede escribir como sigue,

$$f|\theta_k\rangle + \sum_j [(\theta_j|g|\theta_j)|\theta_k\rangle - (\theta_j|g|\theta_k)\theta_j] = E_k|\theta_k\rangle$$

que más explícitamente se puede escribir en la forma

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r}\right)\theta_k(x) + \sum_j \left[\int \theta_j^*(y) \frac{e^2}{|\bar{x} - \bar{y}|} \theta_j(y) d^3y \theta_k(x) - \int \theta_j^*(y) \frac{e^2}{|\bar{x} - \bar{y}|} \theta_x(y) d^3y \theta_j(x) \right] = E_k \theta_k(x)$$

1

Esa ecuación tiene la forma hamiltoniana $H\theta_k = E\theta_k$ con un operador hamiltoniano efectivo no local debido al último término al lado izquierdo. En efecto, esta ecuación puede escribirse en la forma

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r}\right)\theta_k(x) + W_D(x)\theta_k(x) - \int W_I(x,y)\theta_x(y)d^3y = E_k\theta_k(x)$$

De los tres términos del miembro izquierdo el primero describe la energía cinética y la atracción ejercida por el núcleo sobre el electrón k mientras los dos últimos términos, que en (43.10) corresponden a la sumatoria, describen la repulsión Coulombiana del electrón k con todos los electrones incluyendo k mismo (ya que no hay especificación $j \neq k$); sin embargo es fácil ver en (43.10) que el sumando $j = k$ es idénticamente nulo.

A menudo se ha usado la ecuación de Hartree-Fock en su forma (43.11) para encontrar soluciones aproximadas por un método iterativo. Se comienza normalmente tomando las N funciones θ_i° soluciones exactas del hamiltoniano parcial H_i con potencial $-Ze^2/r_i$ y con ellas se calcula las funciones W_D y W_I de la ecuación (43.11). Con estas funciones que podemos llamar

¹Nota: Los θ_i , soluciones de 45.10 son los campos autoconsistentes que permiten describir el movimiento de un electrón por efecto de un campo producido por todos los otros. Esto ha sido hecho para todos y cada uno de los electrones del sistema.

W_D° y W_I° se resuelve la ecuación integrodiferencial (43.11) por métodos numéricos encontrándose un conjunto ortonormal de soluciones $\theta_i(1)$ con las que se construye nuevamente funciones $W_D(1)$ y $W_I(1)$ las que se usan nuevamente para resolver la ecuación (43.11) y así sucesivamente. No hay garantía que el método converja pero si lo hace entonces esto permite definir un determinante Slater que se llama función de Hartree-Fock y que es la mejor aproximación dentro de este método a una función propia de H_1 . Los valores propios de H son calculados como los elementos diagonales $(H_1)_\psi$ usando la función de Hartree-Fock.

Los E_i pueden interpretarse como la energía individual del electrón en el orbital θ_i .

7.8. Cálculo de las energías $L - S$ de una configuración

Reglas de sumas de Slater.

En esta sección veremos otro método para calcular aproximadamente los autovalores del hamiltoniano $H_1 = H_0 + V_1$ haciendo uso de teoría de perturbaciones. El método es el usual de teoría de perturbación para un hamiltoniano con espectro degenerado como aparece por ejemplo en el texto de Landau & Lifshitz, sec. 39 con la dificultad práctica de resolver la ecuación secular cuando el determinante es de una dimensión inmanejable en forma directa. Veremos cómo teoría de grupos nos permite factorizar la ecuación secular hasta hacerla trivial.

Consideremos como caso ilustrativo el nivel base de un hamiltoniano H_0 cuya configuración consiste de capas llenas más una capa incompleta correspondiente al valor $\ell = 1$ del momento angular de cada electrón, con dos electrones.

Haciendo el análisis estudiado en # 39 la situación se puede resumir como sigue.

$\ell = 1$	$SU(3)$	$SO(3)$		$SU(2)$			
	$[\lambda]$	L	$\sum_{\ell}(2L+1)$	$[\tilde{\lambda}]$	S	$(2S+1)\sum(2L+1)$	
	(2)	0,2	6	(1,1)	0	6	$1_S, 1_D$
	(1,1)	1	3	(2)	1	9	3_P
						15	

Como se ve hay 15 funciones de onda linealmente independientes correspondientes a esta configuración y por lo tanto corresponden al mismo nivel energético en la aproximación H_o de campo central. La perturbación V_1 elimina en parte esta degeneración. Para hacer este cálculo, como bien se sabe, debe resolverse la ecuación secular

$$|(H_o + V_1)_{ij} - E \delta_{ij}| = 0$$

esto es, un determinante de 15×15 . Para encontrar las raíces de esta ecuación sin teoría de grupos habría que encontrar directamente las raíces de esta ecuación de grado 15.

El análisis con teoría de grupos hecho más arriba, sin embargo, nos permite saber desde ya que solo existen tres raíces diferentes correspondientes a niveles $1_S, 1_D$ y 3_P de $H_o + V_1$. Para poder encontrar estos niveles numéricamente debemos construir las funciones de onda de cada nivel a cero orden en teoría de perturbación, esto es, como combinación de las 15 funciones *antisimétricas* de la configuración base. Para distinguir estas 15 funciones las etiquetamos con los dos valores de m_{ℓ} y los correspondientes dos valores de m_s . Por ejemplo, tenemos las funciones antisimétricas cuyas funciones ocupadas son $(\theta_{+1}^{\uparrow}, \theta_{\sigma}^{\downarrow})$ que quiere decir: la primera función con $m_{\ell} = +1$ y $m_s = +1/2$ y la segunda función con $m_{\ell} = 0$ y $m_s = -1/2$. Como notación abreviada usaremos la notación $(1^{+}0^{-})$ para designar a esta función antisimétrica. En esta notación las 15 funciones del ejemplo que

estamos considerando son,

M_L	$M_S = 1$	0	-1
2		$(1^+, 1^-)$	
1	$(1^+, 0^+)$	$(1^+, 0^-)(1^-, 0^+)$	$(1^-, 0^-)$
0	$(1^+, -1^+)$	$(1^+, -1^-)(1^-, -1^+)(0^+, 0^-)$	$(1^-, -1^-)$
-1	$(0^+, -1^+)$	$(0^+, -1^-)(0^-, -1^+)$	$(0^-, -1^-)$
-2		$(-1^+, -1^-)$	

Con combinaciones lineales de estas funciones propias de H_o se construye a cero orden en teoría de perturbación las funciones de los tres niveles a que da origen la configuración base de nuestro sistema.

Evidentemente la función $(1^+, 1^-)$ tube oriteccuón solamente sobre el espacio del nivel $E(^1D)$ puesto que esta función tiene $M_L = 2$ y aquel nivel es el único que admite tal valor de M_L . Cada casillero "tiene una proyección.^a tantos espacios propios de H como funciones(,) hay en ese casillero. por similares razones la función $(1^+, 0^+)$ tiene unicamente sobre el nivel $E(^3P)$ puesto que esta función tiene $M_S = 1$. Estas consideraciones nos permiten asegurar que a primer orden

$$\begin{aligned}
 E(^1D) &= (1^+1^-|H_1|1^+1^-) \equiv \langle 1^+1^- \rangle \\
 E(^3P) &= (1^+0^+|H_1|1^+0^+) \equiv \langle 1^+0^+ \rangle
 \end{aligned}$$

Para el caso del nivel $E(^1S)$ razonamos como sigue. Puesto que nuestro hamiltoniano $H_1 = H_o + V_1$ conmuta con los operadores L, S y J entonces los elementos de matriz $(H_o + V_1)_{ij}$ son nulos salvo entre estados con igual M_L y M_S , lo que tiene por efecto que esta matriz tenga una estructura de bloques que permiten factorizar la ecuación secular. Los bloques son 8 de 1×1 , 2 de 2×2 y uno de 3×3 que corresponden a los casilleros de la tabla (44.2) ya que en cada casillero están todas las funciones con igual valor de M_L y M_S . Por lo tanto podemos considerar en particular la ecuación secular con los elementos de matriz de H entre los estados con $M_L = M_S = 0$ que es solo de tercer grado. (Ver la tabla (44.2)). En este caso $E(^1S)$ será una de las tres raíces de la ecuación. Pero en lugar de resolver la ecuación cúbica hacemos uso de la propiedad general que la traza de

una matriz es invariante a una transformación similar. La traza de la matriz H_4 de 3×3 en la base (44.2) es

$$Tr(H_1) = \langle 1^+ - 1^- + \langle 1^- - 1^+ \rangle + \langle 0^+ 0^- \rangle$$

mientras que una vez diagonalizada H_1 la traza es igual a la suma de sus valores propios, lo que dá

$$Tr(H_1) = E(^1S) + E(^1D) + E(^3P)$$

y puesto que ya conocemos las dos últimas energías de (44.3) podemos despejar la energía que quedaba por determinar.

Este método generalizado a otros casos se llama el método de las reglas de suma de Slater.

PROBLEMA 44.1: Aplicar el método de las reglas de suma de Slater a la configuración en que la capa incompleta tiene dos electrones con $\ell = 2$.

En las secciones que siguen veremos la manera de tomar en cuenta el efecto del término V_2 del hamiltoniano (40.1).

7.9. Un teorema dsobre elementos de matriz

Teorema: "Si \vec{A} es un operador que satisface

$$[A_\alpha, J_\beta] = i \epsilon_{\alpha\beta\gamma} A_\gamma$$

donde los J_α son operadores de momento angular que satisfacen las relaciones de conmutación (27.1) entonces los elementos de matriz $\langle JM' : J|\vec{A}|JM_J \rangle$ son proporcionales a los elementos de matriz de J y la constante de proporcionalidad es independiente de los números cuánticos magnéticos,

$$\langle JM'_j|\vec{A}JM_J \rangle = \langle J||\vec{A}||J \rangle \langle JM'_j|\vec{J}|JM_J \rangle "$$

Para demostrar este teorema es conveniente consider los operadores

$$J_\pm = J_1 \pm iJ_2 \quad A_\pm = A_1 \pm iA_2$$

Con estos operadores las ecuaciones de conmutación (45.1) son

$$[A_{\pm}, J_3] = \mp A_{\pm} \quad , \quad [A_{\pm}, J_{\pm}] = 0 \quad , \quad [A_{\pm}, J_{mp}] = \pm 2A_3$$

Además se sabe que

$$\begin{aligned} J_{\pm}|JM\rangle &= |J, M \pm 1\rangle \langle J, M \pm 1|J_{\pm}|J, M\rangle \\ \langle JM|J_{\pm} &= \langle JM|J_{\pm}|JM_{\mp 1}\rangle \langle JM_{\mp 1}| \\ J_3|JM\rangle &= M|JM\rangle \end{aligned}$$

Los coeficientes numéricos al lado derecho de estas expresiones son bien conocidos y se pueden encontrar tabulados.

Evaluemos un elemento de matriz de (45.3a)

$$\pm \langle JM'|A_{\pm}|JM\rangle = (M - M') \langle JM'|A_{\pm}|JM\rangle$$

que es no nulo solo si $M' = M \pm 1$ tal como los elementos de matriz de J . La constante de proporcionalidad es trivialmente

$$\langle JM \pm 1|A_{\pm}|JM\rangle = \left(\frac{\langle JM \pm 1|A_{\pm}|JM\rangle}{Mm \pm 1} \left| \frac{A_{\pm}}{J_{\pm}} \right| \frac{JM\rangle}{HnN} \right) \langle JM \pm 1|J_{\pm}|JM\rangle$$

Ahora tenemos elementos de matriz (45.3b)

$$\begin{aligned} 0 &= \langle JM'|[A_{\pm}, J_{\pm}]|JM\rangle \\ &= \langle JM'|A_{\pm}|JM \pm 1\rangle \langle JM \pm 1|J_{\pm}|JM\rangle - \langle JM'|J_{\pm}|JM' \mp 1\rangle \langle JM' \mp 1|A_{\pm}|JM\rangle \end{aligned}$$

Y por lo tanto el primer término es igual al segundo y cada uno es nulo salvo que $M' = M \pm 2$ por lo que se deduce que

$$\frac{\langle JM \pm 2|A_{\pm}|JM \pm 1\rangle}{\langle JM \pm 2|J - \pm|JM \pm 1\rangle} = \frac{\langle JM \pm 1|A_{\pm}|Jm\rangle}{\langle JM \pm 1|J_{\pm}|Jm\rangle}$$

lo cual muestra que la constante de proporcionalidad en el paréntesis redondo de (45.5) *no depende de M* y la denotaremos por

$$() = \langle J||A||J\rangle \pm$$

Luego veremos que tampoco depende del índice \pm .

Considremos un elemento de matriz de la relación (45.3a)

$$\pm 2 \langle JM' | A_3 | JM \rangle = \langle JM' | A_{\pm} | JM \mp 1 \rangle \langle JM \mp 1 | J_{\mp} | JM \rangle - \langle JM' \pm 1 | A_{\pm} | JM \rangle \langle JM' | J_{\mp} | JM' \pm 1 \rangle$$

Haciendo uso de (45.5) y (45.7) vemos que

$$= \langle J | A | J \rangle_{\pm} \{ \langle JM' | J_{\pm} | JM \mp 1 \rangle \langle JM \mp 1 | J_{\mp} | JM \rangle - \langle JM' \pm 1 | J_{\pm} | JM \rangle \langle JM' | J_{\mp} | JM' \pm 1 \rangle \}$$

De (45.4) sabemos que J_3 tiene elementos de matriz no nulos solo para $M' = M$. En este caso ($M' = M$) el paréntesis de llave es

$$\begin{aligned} \{ \} &= | \langle JM \mp 1 | J_{\mp} | JM \rangle |^2 - | \langle JM \mp 1 | J_{\pm} | JM \rangle |^2 \\ &= \langle JM | [J_{\pm} J_{\mp}] | JM \rangle = \pm 2 \langle JM | J_3 | JM \rangle \end{aligned}$$

Por lo tanto

$$\langle JM' | A_3 | JM \rangle = \langle J | A | J \rangle_{\pm} \langle JM' | J_3 | JM \rangle$$

Resultado este que muestra también que el coeficiente no puede depender del índice \pm . Los resultados (45.5), (45.7) y (45.8) quedan resumidos en la ecuación (45.2)

Un simple corolario de este teorema es que

$$\langle JM' | \vec{A} \cdot \vec{J} | JM \rangle = \langle J | A | J \rangle J(J+1) \delta_{MM'}$$

cuya demostración se deja como un ejercicio.

7.10. Estructura fina de átomos livianos

En átomos livianos el término V_2 es una perturbación fina al hamiltoniano (43.1). El efecto de esta perturbación podría nuevamente calcularse con el método elemental de resolver una ecuación secular una vez que se haya determinado las funciones propias a cero orden del hamiltoniano total. Nuevamente sin embargo, el uso de teoría de grupos permite hacer el cálculo en forma más sencilla.

- El caso de un electrón.

Consideremos primero el caso de un átomo cuya capa incompleta tiene un solo electrón que supondremos que se mueve en un potencial de simetría esférica. La energía potencial correspondiente a la interacción del momento intrínseco del electrón con el campo magnético producido por la carga en su movimiento orbital es

$$\begin{aligned} V_2 &= \vec{\mu}_e \cdot \vec{\mathcal{H}} \\ &= -\left(\frac{-eh}{2mc} \vec{S}\right) \cdot \left(\frac{h}{emc} \frac{1}{r} \frac{\partial U}{\partial r} \vec{\ell}\right) \end{aligned}$$

donde U es el potencial central en el que se mueve el electrón. Esta expresión puede escribirse en la forma

$$V_2 = \xi(r) \vec{s} \cdot \vec{\ell}$$

que es la expresión, para el caso de un solo electrón, que habíamos adelantado en (40.1).

La ecuación que habría que resolver para tomar en cuenta en primer orden el efecto de V_2 en los niveles de $H_{1|} = H_0 + V_1$ es la ecuación secular

$$|(H_1 + V_2)_{NN} - E \delta_{NN'}| = 0$$

Como vectores base $|N\rangle$ nos conviene tomar aquellas combinaciones lineales de los vectores $|n\ell m_\ell s m_s\rangle$ que a cero orden sean autovectores del hamiltoniano total H . Recordemos que estos vectores son factorizables ya que como es bien sabido

$$\langle x | n\ell m_\ell s m_s \rangle = R_{n\ell}(r) Y_{\ell m_\ell}(\theta, \phi) \chi_{m_s}$$

por lo que

$$|n\ell m_\ell s m_s\rangle = |n\ell\rangle |\ell m_\ell\rangle |s m_s\rangle.$$

Nosotros tomaremos como vectores base aquellos que forman base para los espacios irreducibles de las rotaciones simultáneas de coordenadas y de spin, esto es, el grupo $SO(3)$ generado por $\vec{j} = \vec{\ell} + \vec{s}$. El potencial V_2 y todo el hamiltoniano son invariantes bajo este grupo lo que implica que ellos son operadores diagonales en la base de representación de este grupo $SO(3)_{(\vec{j})}$ por lo que los elementos de matriz serán no nulos solo si $m = m'$ donde m es el número cuántico magnético correspondiente a \vec{j} que se sabe que es aditivo, esto es,

$$m = m_\ell + m_s = m'_\ell + m'_s.$$

Puesto que los vectores base $|N\rangle$ de las RIs de $SO(3)_{(\vec{j})}$ se forman con combinaciones lineales de vectores (46.5) con distintos m_ℓ con distintos m_ℓ y m_s pero con el mismo valor de n, ℓ, s entonces estos vectores se denotan por

$$|N\rangle = |n\ell s j m_j\rangle = |n\ell\rangle | \ell s j m_j\rangle$$

y en esta base los vectores $\vec{\ell}^2$, \vec{s}^2 y \vec{j}^2 son diagonales con autovalores $\ell(\ell+1)$, $s(s+1)$ y $j(j+1)$ respectivamente.

Puesto que ya tenemos una base en la cual el hamiltoniano es diagonal ya no es necesario resolver la ecuación secular; los elementos de matriz de V_2 en esta base nos dan directamente los términos de desdoblamiento de los niveles E_n del hamiltoniano parcial H_1 .

Estos elementos de matriz son

$$E_{n j \ell s}(1) = \langle n\ell s j m_j' | V_2 | n\ell s j m_j \rangle = (n\ell | \xi(r) | n\ell) (\ell s j m_j' | \vec{\ell} \cdot \vec{s} | \ell s j m_j)$$

El primer elemento de matriz depende del potencial $U(r)$ que se considere y tendrá que ser evaluado en cada caso particular, al segundo elemento de matriz puede ser calculado facilmente al tomar en cuenta que puesto que

$$\vec{j}^2 = (\vec{\ell} + \vec{s})^2 = \vec{\ell}^2 + \vec{s}^2 + 2\vec{\ell} \cdot \vec{s}$$

entonces

$$\vec{\ell} \cdot \vec{s} = \frac{\vec{j}^2 - \vec{\ell}^2 - \vec{s}^2}{2}$$

Por lo tanto los términos correctivos eon

$$E_{n j \ell s}^{(1)} = \xi(n\ell) \frac{j(j+1) - \ell(\ell+1) - s(s+1)}{2}$$

pero como $r = 1$ entonces $s = 1/2$ $j = \ell \pm \frac{1}{2}$, luego

$$E_{n j \ell \frac{1}{2}}^{(1)} = \frac{\xi(n\ell)}{2} \begin{cases} \ell & \dots & (j = \ell + \frac{1}{2}) \\ -(\ell+1) & \dots & (j = \ell - \frac{1}{2}) \end{cases}$$

Puesto que para todos los potenciales razonables U se tiene que $\partial U / \partial r$ es positivo, entonces $\xi(n\ell) > 0$ por lo que el nivel con $j = j_{min} = \ell - \frac{1}{2}$ es

el más bajo tal como lo requiere la tercera regla de Hund. Esto termina el análisis del desdoblamiento de los niveles H_1 fque como vemos se descomponen en precisamente dos niveles de estructura fina. Como ya se ha hecho notar en otras ocasiones, el caso con $\ell = 0$ es una excepción y no se desdobla.

- El caso de varios electrones.

En el caso de varios electrones son varias las interacciones que a priori habría que tomar en cuenta. En la expresión (40.1) solo se incluye las interacciones de los spines con las respectivas órbitas pero *no* se ha considerado las interacciones cruzadas spin-spin y también spin-otra órbita. En la mayoría de los casos nuestro hamiltoniano nos da una aproximación razonablemente buena.

El análisis que hay que hacer en este caso es enteramente análoga al caso anterior. Primero se construyen las combinaciones lineales de los vectores $|nLSM_LM_S\rangle$ para formar los vectores que a cero orden den vectores propios del hamiltoniano total y que, tal como antes, podemos denotar $|nLSJM\rangle$. En esta última base los operadores L^2, S^2 y J^2 son diagonales. Nuevamente en este caso H_1 es diagonal en esta base por lo que los términos de corrección fina del espectro energético se obtienen directamente como los elementos de matriz de V_2 . Puesto que V_2 es invariante al grupo $SO(3)_{(J)}$ entonces la proyección del momento angular total se conserva,

$$M = M_L + M_S = M'_L + M'_S$$

Con esto, los términos de corrección fina son

$$E_{nJLS}^{(1)} = \langle nLSJM' | V_2 | nLSJM \rangle = \sum_i \langle nL | \xi(r_i) | nL \rangle (LSJM | \vec{\ell}_i \vec{s}_i | LSJM)$$

El último elemento de matriz lo podemos escribir a su vez como un elemento de matriz de $\vec{D}\vec{S}$. En efecto, los vectores $|LSJM\rangle$ son combinaciones lineales de vectores $|LSM_LM_S\rangle = |LM_L\rangle |SM_S\rangle$ lo que usamos para escribir

$$\langle LSM'_L M'_S | \vec{\ell}_i \cdot \vec{s}_i | LSM_L M_S \rangle = (LM'_L | \vec{\ell}_i | LM_L) \cdot (SM_S | \vec{s}_i | SM_S)$$

que por el teorema de la sec. 45 podemos escribir

$$= (L || \ell_i || L) (S || s_i || S) \langle LSM'_L M'_S | \vec{L} \cdot \vec{S} | LSM_L M_S \rangle$$

Por esto, los elementos de matriz en (46.10) pueden escribirse en la forma

$$\begin{aligned} E_{nJLS}^{(1)} &= [\sum_i (nL | \xi(r_i | nL) (L | \vec{\ell}_i | L) \cdot (S | \vec{S}_i | S)] \langle LSJM | \vec{L} \cdot \vec{S} | LSJM \rangle \\ &= \zeta(nLS) \frac{J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)}{2} \end{aligned}$$

Que es el resultado final que nos dá el análisis efectuado con la ayuda de teoría de grupos. Esta vez los niveles originales E_{NLS} se desdoblan en tantos niveles de estructura fina como términos tenga la serie de Clebsch-Gordan del producto Kronecker de las representaciones L y S de $SO(3)$.

Es interesante notar que el coeficiente $\zeta(nLS)$ no depende de J , por lo que este factor es común a todos los subniveles en que se desdobra un nivel dado y por lo tanto la diferencia entre estos subniveles se calcula fácilmente, obteniéndose que es proporcional a J :

$$E_{nJLS} - E_{n(J-1)LS} = \zeta(nLS)[J(J+1) - J(J-1)] = \zeta(nLS)J$$

resultado que es conocido como la *regla de intervalos de Landé*.

Capítulo 8

Moléculas

8.1. Aproximación cuasiestática de Born-Oppenheimer

Describamos el hamiltoniano total de una molécula con la expresión

$$H = \sum_{\alpha} T_{n\alpha} + \sum_i T_{ei} + V_{nn} + V_{ne} + V_{ee}$$

donde las partes de energía cinética son

$$\begin{aligned} T_{n\alpha} &= -\frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \vec{\nabla}_{\alpha}^2 \\ T_{ei} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}_i^2 \end{aligned}$$

y las tres partes de energía potencial se refieren a las interacciones nucleo-nucleo, nucleo-electrón y electrón-electrón respectivamente. Dada la gran masa de los núcleos atómicos comparada con la masa del electrón, el movimiento de estos últimos es mucho más rápido por lo que en primera aproximación podemos suponer que los niveles electrónicos están determinados por un hamiltoniano con núcleos estáticos,

$$H_e = \sum_i T_{ei} + V_{ee} + V_{ne} + V_{nn}$$

Hacemos notar que las funciones propias de este hamiltoniano, $\psi_e(\underline{r}_i; \underline{R}_{\alpha})$, son funciones de las coordenadas electrónicas \underline{r}_i y dependen además paramétricamente de las coordenadas \underline{R}_{α} de los núcleos. El término V_{nn} en este hamiltoniano es una simple constante aditiva. Debido a los dos últimos

términos en H_e los valores propios de este hamiltoniano también dependen paraméricamente de las coordenadas de los núcleos, \underline{R}_α ,

$$H_e \psi_e(\underline{r}_i; \underline{R}_\alpha) = E_e(\underline{R}_\alpha) \psi_e(\underline{r}_i; \underline{R}_\alpha)$$

Una vez resuelta esta ecuación supongamos un pequeño movimiento de los núcleos alrededor de su posición de equilibrio. Las funciones propias del hamiltoniano total a cero orden serán de la forma

$$\Psi = \psi_e \psi_n$$

donde las ψ_e son las funciones determinadas por la ecuación (47.5) y las funciones ψ_n son funciones que debemos determinar imponiendo $H\Psi = E\Psi$.

En esta aproximación supondremos que las funciones ψ_e son menos sensibles a las variaciones de \underline{R}_α que las funciones ψ_n por lo que

$$\nabla_\alpha^2 \Psi = \nabla_\alpha^2 \psi_e \psi_n \simeq \psi_e \nabla_\alpha^2 \psi_n$$

dfque debería ser válido por lo menos alrededor del punto de equilibrio de los núcleos. Con estas consideraciones imponemos

$$H\Psi = E\Psi$$

Esto es,

$$(H_e + \sum T_{n\alpha}) \psi_e \psi_n \approx \psi_n E_e(\underline{R}_\alpha) \psi_e + \psi_e \sum T_{n\alpha} \psi_n = E \psi_e \psi_n$$

Vemos que la función electrónica ψ_e puede ser cancelada de esta ecuación obteniendo la siguiente ecuación para ψ_n ,

$$\sum_\alpha T_{n\alpha} \psi_n + E_e \frac{(R)}{\alpha} \psi_n = E \psi_n$$

Esta es una ecuación de Schrodinger para la función de onda de los nucleones cuyo potencial efectivo es la energía electrónica correspondiente al estado en que se encuentren los electrones, incluyendo V_{nn} .

Como última etapa podría incluirse los términos despreciados en la aproximación (47.7) obteniéndose en general que la influencia de estos

términos es efectivamente despreciable, salvo en los casos de moléculas muy simétricas, como se verá más adelante.

En lo que sigue veremos especialmente el caso de moléculas diatómicas por su sencillez y puesto que ellas ya presentan todas las peculiaridades del caso molecular que lo diferencian del caso de átomos libres.

8.2. El grupo de simetría de moléculas diatómicas

La simetría básica de toda molécula diatómica o poliatómica cuyos átomos estén en línea recta es descrita por el grupo de rotaciones alrededor del eje molecular, esto es, el grupo $SO(2)$.

La representación natural de este grupo de un parámetro es

$$M(\phi) = \begin{pmatrix} \cos \phi & \sin \phi \\ -\sin \phi & \cos \phi \end{pmatrix}$$

Puesto que el grupo es abeliano sus RIs son unidimensionales. Las funciones de estos espacios de RI deberán ser funciones $f(\alpha)$ tales que la acción del operador de rotación en un ángulo ϕ sea,

$$O_{g(\phi)}f(\alpha) = f(\alpha + \phi)$$

lo que fácilmente nos hace ver que tanto las matrices unidimensionales de representación como las funciones del espacio son exponenciales,

$$D^{(m)}(g(\phi)) = e^{im\phi}, f^{(m)}(\alpha) = e^{im\alpha}.$$

El grupo $SO(2)$ que estamos considerando es un grupo infinitamente conexo puesto que el espacio de parámetros es topológicamente equivalente a una circunferencia lo que permite infinitas clases de curvas cerradas no equivalentes y por lo tanto existen RIs k -valuadas con $k = 1, 2, 3, \dots$. La representación (48.3) es univaluada si

$$D^{(m)}(\phi) = D^{(m)}(\phi + 2\pi)$$

lo que fácilmente se ve que implica

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \text{ (RIs univaluadas)}$$

Y en general una representación es k -valuada si m es una fracción *prima* de la forma,

$$m = r/k, r = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \text{ (RIs } k\text{-valuadas)}$$

La simetría de una molécula lineal $ABC \dots F$ queda totalmente definida si agregamos al grupo $SO(2)$ los planos de reflexión que contengan el eje principal para formar el grupo $O(2) = C_{\infty v}$ que claramente es no abeliano ya que de sus elementos podemos seleccionar aquellos que definen por ejemplo al grupo no abeliano C_{3v} . Por lo tanto los espacios de RI de $SO(2)$ definidos en (48.3) no permanecerán en general invariantes bajo la acción de $O(2)$.

En efecto, la acción de O_{σ_v} sobre una función $f^{(m)}(\alpha)$ da $f^{(m)}(-\alpha) = f^{(-m)}(\alpha)$ que es una función - base de la $RID^{(-m)}$ de $SO(2)$ - salvo para el caso en que $m = 0$. De este modo los espacios de las representaciones (m) y $(-m)$ de $SO(2)$ se mezclan en un solo espacio de RI de $O(2)$ que ahora dependerá del valor absoluto de m y no de su signo: $D^{|m|}(O(2))$.

En la representación natural, que esta vez es irreducible, las rotaciones propias son las matrices $M(\phi)$ definidas en (48.1) y una reflexión especial puede tomarse diagonal como sigue,

$$M(\sigma_v) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

La matriz de una rotación impropia típica en la representación natural se obtiene multiplicando (48.1) con (48.6), la cual da,

$$M'(\phi) = \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ +\sin \theta & -\cos \phi \end{pmatrix}$$

Las matrices bidimensionales correspondientes a la RI $D^{|m|}$, $m \neq 0$ asociadas a rotaciones propias e impropias son similares a las matrices (48.1) y (48.7) solo que el argumento no es ϕ sino $m\phi$.

Para $m = 0$ se tiene dos RI unidimensionales, la trivial y aquella que asocia un $+1$ a las rotaciones propias y un -1 a las rotaciones impropias.

La tabla de caracteres para las RIs univaluadas de $O(2)$ es

$O(2)$	M	M'
Σ^+	1	1
Σ^-	1	-1
Π	$2 \cos \phi$	0
Δ	$2 \cos 2\phi$	0
Φ	$2 \cos 3\phi$	0
\vdots	\vdots	\vdots

PROBLEMA 48.1: Mostrar que los caracteres del grupo $SO(2)$ satisfacen

$$\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \chi^m(\phi) \chi^{m'}(\phi) = \delta_{mm'}$$

y los caracteres del grupo $O(2)$ satisfacen

$$\frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \chi^m(\phi) \chi^{m'}(\phi) = \delta_{mm'}$$

Hasta aquí hemos descrito el grupo de simetría $O(2)$ para una molécula lineal del tipo $ABC \cdots D$. Puede ocurrir que aún haya más simetría como es el caso de una molécula $ABCBA$ o cualquier distribución que tenga un plano de reflexión perpendicular al eje como operación de simetría. En tal caso el grupo de simetría es $D_{\infty h} = O(2) \times C_i$.

Puesto que este grupo tiene la inversión como una de sus operaciones entonces cada representación del grupo $O(2)$ da origen a dos representaciones del grupo $D_{\infty h}$ de la misma dimensión, una par bajo inversión "g"z otra impar bajo inversión "ü". Las representaciones univaluadas de $D_{\infty h}$ son por lo tanto

$$\sum_g^+ \sum_u^+ \sum_g^- \sum_g^- \Pi_g \Pi_u \Delta_g \Delta_u \cdots$$

8.3. Clasificación de los estados moleculares

En el análisis que sigue estudiaremos específicamente el caso de moléculas diatómicas.

El campo en que se mueven los electrones no es central, por lo tanto el momento angular orbital L ya no se conserva ni ahy simetría $O(3)$. Sin embargo se conserva M , la proyección del momento angular al eje de la molécula, debido a la simetría cilíndrica presente en el problema. Como ya hemos visto, es el número $\Delta = M = 0, 1, 2, \dots$ el índice adecuado para clasificar las RIs de grupo de simetría de una molécula lineal.

Cada nivel energético de la molécula se caracteriza además por el spin total S de sus electrones. Si $S \neq 0$ entonces hay degeneración de orden $(2S + 1)$. Como esta degeneración es parte de la caracterización de los niveles energéticos de la molécula, se escribe el valor $2S + 1$ arriba a la izquierda del símbolo que denota la representación del grupo G de simetría. Por ejemplo, ${}^3\Delta_u$ denota un nivel con $S = 1, \Delta = 2$ y las funciones de onda son antisimétricas con respecto a la inversión.

Es una ley empírica que el nivel energético fundamental de las moléculas diatómicas estables tipo AB sea ${}^1\Sigma^+$ y tipo AA sea ${}^1\Sigma_g^+$. Excepciones notables a esta regla son $O_2 : {}^3\Sigma_g^-$, y NO: ${}^2\Pi$.

Supongamos que podemos construir una molécula diatómica a partir de dos átomos libres (suficientemente separados) los que acercamos adiabáticamente a lo largo de una recta fija hasta su punto de equilibrio. Inicialmente los átomos libres tienen sendos valores de momento angular, L_1 y L_2 . Antes que los átomos interactúen existe una simetría $O(3) \times O(3)$ y el sistema está en un estado al que corresponde la $RI D^{L_1} \oplus D^{L_2}$ del grupo de simetría. Al considerar la interacción debemos restringirnos al grupo G que es alguno de los posibles grupos de simetría de la molécula descritos en la sección anterior. Esto lo hacemos por etapas, primero pasamos al grupo $O(3)$ y por lo tanto a la $RI D^{L_1} \times D^{L_2}$ y de aquí al grupo G .

Para facilitar el análisis fijemos la relación $L_1 \leq L_2$. Los posibles valores de los respectivos números cuánticos magnéticos son respectivamente:

$$\begin{aligned} M_1 &= -L_1, -L_1 + 1, \dots, L_1 \\ M_2 &= -L_2 \end{aligned}$$

Puesto que en el proceso de construcción de la molécula no se rompe la simetría axial entonces $\Delta = |M_1 + M_2|$ es conservado en este proceso por lo que puede tener los siguientes valores

	número de funciones de onda	
= $L_1 + L_2$	2	
= $L_1 + L_2 - 1$	4	
⋮	⋮	
= $L_1 - L_2 + 1$	$2 \cdot 2L_2$	
= $L_1 - L_2$	$2(2L_2 + 1)$	
= $L_1 - L_2 - 1$	$2(2L_2 + 1)$	solo si
⋮		$L_1 > L_2$
= 1	$2(2L_2 + 1)$	
= 0	$2L_2 + 1$	

Si sumamos el número de posibilidades veremos que resulta $(2L_1 + 1) \cdot (2L_2 + 1)$ como debe ser.

Las dos maneras de obtener $\Delta = L_1 + L_2$ nos da (si $\Delta \neq 0$) las dos funciones base para la RI bidimensional de G correspondiente a este valor de Δ , por lo cual esta RI de G aparece *una vez* en la descomposición de la representación original en que se tenía al sistema antes de la interacción. Para $\Delta = L_1 + L_2 - 1$ hay 4 funciones independientes y por lo tanto (si $\Delta \neq 0$) esta RI de G aparecerá dos veces, etc.

En resumen, la descomposición de $D^{(L_1)} \oplus D^{(L_2)}(0(3) \times 0(3))|_G$ contiene

valor de Δ	Multiplicidad de la representación	
$L_1 + L_2$	1	
$L_1 + L_2 - 1$	2	
⋮	⋮	
$L_1 - L_2 + 1$	$2L_2$	dim = 2
$L_1 - L_2$	$2L_2 + 1$	
⋮	⋮	
1	$2L_2 + 1$	
0	$2L_2 + 1$	dim = 1

El número de RI de G que aparece es $(2L_2 + 1)(L_1 + 1)$.

Para completar la descomposición de la representación original sabemos responder a dos preguntas adicionales:

- a) Cuántas de las RI con $\Delta = 0$ son Σ^+ y cuántas son Σ^- ?

b) En el caso de molécula tipo AA cuántas son "g" cuántas son "ü"

El valor $\Delta = 0$ se obtiene de $M_1 = -M_2 \neq 0$ y de $M_1 = M_2 = 0$.

i) Molécula AB. Si $M = |M_1| = |M_2| \neq 0$ entonces definimos, a partir de las funciones de onda individuales $\psi_{\pm M}^{(1,2)}$, las funciones

$$\begin{aligned}\psi^+ &= \psi_M^{(1)} \psi_{-M}^{(2)} + \psi_{-M}^{(1)} \psi_M^{(2)} \\ \psi^- &= \psi_M^{(1)} \psi_{-M}^{(2)} - \psi_{-M}^{(1)} \psi_M^{(2)}\end{aligned}$$

Es claro que las funciones ψ^\pm son par e impar respectivamente bajo reflexión (vertical) por lo que la primera será base de una RI Σ^+ mientras la segunda lo es de una RI Σ^- . Así por cada valor de $M \neq 0$ se tiene un Σ^+ y un Σ^- .

Si $M = 0$ tenemos la función $\psi = \psi_o^{(1)} \psi_o^{(2)}$ que debemos estudiar si es par o impar bajo la acción de una reflexión vertical para decidir si la correspondiente RI es Σ^+ o Σ^- . Consideremos la acción de $\sigma_{zx} = U_{2y} \cdot I$. No podemos hacer uso de la expresión (14.5) porque ella es válida solo en la base en la cual la paridad de la función está dada directamente por $(-1)^L$ lo cual no es cierto en general para átomos con más de un electrón. Pero sí podemos hacer uso de (14.7) que da la acción $U_{2y} \psi^{L_o} = (-1)^L \psi^{L_o}$ y también sabemos que la acción de la inversión da la paridad. Por lo tanto

$$\psi_o^{(1)} \psi_o^{(2)} \rightarrow^{\sigma} p_1 p_2 (-1)^{L_1+L_2} \psi_o^{(1)} \psi_o^{(2)}$$

y es el valor ± 1 que de aquí resulte lo que permite decidir si la representación cuyo espacio es engendrado por ψ es el de un Σ^\pm .

En resumen hay L_2 representaciones de cada tipo Σ^\pm más una representación que es Σ^+ o Σ^- según el resultado que de (49.3). En total $2L_2 + 1$ representaciones con $\Delta = 0$.

ii) Molécula AA. Si los átomos se encuentran en distinto estado entonces habrá el doble de representaciones posibles que en el caso AB ya que la inversión conduce a la permutación de los dos estados; simetrizando o antisimetrizando la función de onda de la molécula con respecto a la inversión se obtiene dos representaciones una "g" una "ü" lo que arroja igual número de ambos tipos de representaciones. Si en cambio los átomos se encuentran en el mismo estado, el número de representaciones posibles es igual que en el caso AB (ver ejemplos).

La paridad de los distintos términos fue analizada por Wigner y Witmer (Zeitschrift für Physik, 51 (1928)) y los resultados son los que siguen,

sean N_g y N_u el número de representaciones pare e impares para valores fijos de Δ y del spin total S , entonces,

$$\begin{aligned} \text{si } \Delta \text{ es impar} & \quad N_g = N_u \\ \text{si } \Delta \text{ es par y } S \text{ es par} & \quad N_g = N_u + 1 \\ \text{si } \Delta \text{ es par y } S \text{ es impar} & \quad N_u = N_g + 1. \end{aligned}$$

Finalmente si $\Delta = 0$ debe aun distinguirse entre Σ^+ y Σ^- . La regla es,

$$\begin{aligned} \Delta = 0 \quad S \text{ es par} & \quad N_g^+ = N_u^- + 1 = L + 1 \\ \Delta = 0 \quad S \text{ es impar} & \quad N_u^+ = N_g^- + 1 = L + 1 \end{aligned}$$

donde $L = L_1 = L_2$.

EJEMPLOS:

1. Molécula HC1.

El estado base de H es $L_2 = 0, S_2 = 1/2$ y del $C1$ es $L_1 = 1, S_1 = 1/2$.

Los valores posibles de Δ son 0 y 1 por lo tanto, según (49.2) habrá una representación Σ y una representación Π por cada uno de los valores del spin total $S = 0, 1$. Tenemos Σ^+ o Σ^- ? La paridad p_2 de H es +1 puesto que se trata de un electrón con $L_2 = 0$. La paridad p_1 del cloro se calcula sabiendo que el cloro en su capa incompleta tiene cinco electrones con $\ell = 1$, entonces $p_1 = (-1)^5 = -1$ y por lo tanto

$$p_1 p_2 (-)^{L_1+L_2} = (+1)(-1)(-1) = +1 \Rightarrow \Sigma^+$$

Así pues, las representaciones básicas para la molécula HC1 son

$${}_{1,3}\Sigma^+, {}_{1,3}\Pi.$$

2. Molécula $C1_2$.

Esta vez tenemos $L = L_1 = L_2 = 1$ y $S_1 = S_2 = 1/2$. Entonces por (49.3) tenemos que habrá tres representaciones Σ , dos representaciones Π y una representación Δ por cada valor del spin total $S = 0, 1$.

$$\Delta = 0 \begin{cases} S = 1 & \Rightarrow 2({}^1\Sigma_g^+), ({}^1\Sigma_u^-) \\ S = 0 & \Rightarrow 2({}^3\Sigma_u^+), ({}^3\Sigma_g^-) \end{cases}$$

$$\Delta = 1 \quad S = 0, 1 \Rightarrow {}^1\Pi_g, {}^1\Pi_u, {}^3\Pi_g, {}^3\Pi_u$$

$$\Delta = 2 \quad \begin{cases} S = 0 \Rightarrow {}^1\Delta_g \\ S = 1 \Rightarrow {}^3\Delta_u \end{cases}$$

PROBLEMA 49.1: Encontrar los niveles energéticos más bajos de las moléculas siguientes: TiO, NiO, O_2 , sabiendo que la capa incompleta de estos átomos es $Ti: 3d^2, O: 2p^4, Ni: 3d^8$.

PROBLEMA 49.2: Deducir las reglas de selección para transiciones dipolares eléctricas, dipolares magnéticas y cuadrupolares eléctricas en el caso de moléculas tipo AB y tipo AA

8.4. Intersección de niveles energéticos moleculares

Los niveles energéticos electrónicos que se deducen de la ecuación (47.5) dependen paramétricamente de las distancias internucleares, lo que hace posible que en el gráfico (multidimensional) energía electrónica versus distancias internucleares ocurran intersecciones de distintos niveles.

Para facilitar el análisis inicial consideremos dos niveles electrónicos $E_1(R)$ y $E_2(R)$ de una molécula diatómica. Supongamos que al hacer crecer R estos dos niveles se aproximan hasta casi juntarse; la pregunta es puede ocurrir la intersección al incrementar R aún más allá de este valor R_0 ? Veamos cómo teoría de perturbación nos permite responder a esta pregunta.

Sean $|1\rangle$ y $|2\rangle$ autovectores del hamiltoniano $H_e(R_0)$ correspondientes a los autovalores $E_1(R_0)$ y $E_2(R_0)$ respectivamente. Como primera aproximación supongamos que los autovectores del hamiltoniano

$$H_e(R_0 + \delta R) = H_e(R_0) + (\partial H_e(R_0)/\partial R)\delta R.$$

se puede expresar en la forma

$$a_1|1\rangle + a_2|2\rangle$$

entonces la ecuación de valores propios para el hamiltoniano se escribe,

$$a_1(E_1 + V - E)|1\rangle + a_2(E_2 + V - E)|2\rangle = 0$$

donde V representa el último término de la expresión (50.1). Haciendo el producto escalar de esta expresión con $\langle 1|$ y $\langle 2|$ respectivamente se obtiene las ecuaciones

$$A_1(e_1 + V_{11} - E) + a_2V_{12} = 0$$

$$a_1V_{21} + a_2(E_2 + V_{22} - E) = 0$$

la ecuación de compatibilidad de estas ecuaciones es

$$\begin{vmatrix} E_1 + V_{11} - E & V_{12} \\ V_{21} & E_2 + V_{22} - E \end{vmatrix} = 0$$

implicando

$$E = \frac{1}{2}(E_1 + E_2 + V_{11} + V_{22}) \pm \sqrt{\frac{1}{4}(E_1 - E_2 + V_{11} - V_{22})^2 + |V_{12}|^2}.$$

Esta última expresión nos da los valores de $E_i(R_o + \delta R)$ en primera aproximación correspondiente a los valores $i = 1, 2$ los signos $+, -$ en (50.4) respectivamente. En esta aproximación la intersección de los dos autovalores para un cierto valor de δR podrá ocurrir si la expresión bajo la raíz en (50.4) se anula. Puesto que bajo la raíz tenemos la suma de dos cantidades positivas, la suma se anulará solo si ambas cantidades se anulan simultáneamente para un cierto valor de δR ,

$$E_1 - E_2 + V_{11} - V_{22} = 0, V_{12} = 0.$$

En general y a priori es poco probable que estas dos condiciones se puedan satisfacer simultáneamente (mismo valor de δR) lo que a su vez hace poco probable que pueda ocurrir en general una intersección de dos niveles energéticos. Sin embargo puede ocurrir que V_{12} se anule idénticamente; en tal caso es posible en principio encontrar un valor de δR para el cual la primera condición (50.5) se satisfaga. Veamos ahora bajo qué condiciones podemos estar seguros que V_{12} se anula idénticamente. Si G es el grupo de simetría de H_e este es en particular el grupo de simetría

del hamiltoniano para $R = R_0$ y también para el hamiltoniano (50.1). Por lo tanto G es también el grupo de simetría de V , lo que a su vez implica que la representación de G asociada a V , en el sentido de #17, es la representación trivial. En este caso, entonces, la afirmación 3 de #17 nos dice que $\langle \psi^{(\mu)} | V | \phi^{(\lambda)} \rangle$ se anula idénticamente si $D^{(\mu)} \neq D^{(\lambda)}$. Esto es V_{12} se anula idénticamente si las representaciones de G asociadas a los niveles E_1 y E_2 son distintas.

Concluimos entonces que en una molécula diatómica las intersecciones entre niveles energéticos ocurrirán en general solo para niveles que tengan asociada RIs diferentes del grupo de simetría.

Este es un resultado general de mecánica cuántica válido para cualquier hamiltoniano que contenga un parámetro y que sus autovalores dependan consecuentemente de ese parámetro.

En el caso de una molécula poliatómica ($N > 2$) el hamiltoniano contiene $t = 3N - 6$ parámetros independientes correspondientes a las distancias internucleares. Los gráficos en un espacio de dimensión $t + 1$ de las energías $E_i(R_1, \dots, R_t)$ son superficies de este espacio, esto es, variedades de dimensión t . Superficies de esta dimensionalidad se pueden intersectar desde un punto ($dim = 0$) hasta en una variedad de dimensión $t - 1$. Para satisfacer las dos condiciones (50.5) ahora tenemos a nuestra disposición las t variaciones independientes δR_i y por lo tanto esta vez no hay problema en satisfacerlas. Se concluye entonces que para moléculas poliatómicas cualesquiera dos niveles energéticos podrán intersectarse. Si la intersección es entre dos niveles que tienen asociada la misma RI del grupo entonces habrá que satisfacer las dos condiciones (50.5) lo que determina que la intersección ocurra en una variedad de dimensión $t - 2$ mientras que si los niveles tienen RIs diferentes entonces la intersección será de dimensión $t - 1$.

Capítulo 9

Sólidos

9.1. Sólidos cristalinos

Para estudiar un sólido cristalino es conveniente comenzar con un modelo ideal de cristal que consiste en un arreglo geométrico regular, periódico y estático de moléculas que se extiende por todo el espacio. En tal modelo los electrones se mueven en un potencial perfectamente periódico y por lo tanto el hamiltoniano es invariante a las traslaciones discretas que corresponden a esta periodicidad.

$$H(\vec{x} + \vec{t}) = H(\vec{x})$$

Escogiendo un punto P arbitrario en el cristal es posible identificar fácilmente el conjunto de todos los vectores P' que son *equivalentes* a P , esto es, el cristal se ve idéntico usando como punto de referencia P ó P' . Los vectores \vec{t} que definen traslaciones desde un punto a otro equivalente se llaman *vectores de la red* y son tales que con ellos se definen las traslaciones discretas que dejan invariante al cristal. Dado un punto arbitrario P , se llama *red de Bravais* al conjunto de todos los puntos equivalentes a P .

Una *estructura cristalina* se obtiene al repetir el mismo objeto, llamado *base*, en cada uno de los puntos de una red de Bravais en forma regular. Para una red de Bravais dada es posible encontrar tres vectores \vec{a}_i tales que todos los vectores de la red pueden escribirse como combinación lineal de ellos con coeficientes enteros,

$$\vec{r} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3, \quad (n_i = \text{enteros}).$$

Llamaremos *vectores primitivos* a estos vectores \vec{a}_i . La elección de los vectores primitivos de una red no es única. Es claro que el paralelepípedo construido con estos vectores no contiene ningún punto de la red en su interior ya que un punto tal no sería expresable en la forma (51.2) contradiciendo la definición de vector primitivo.

Puesto que un cristal tiene una estructura periódica, su comportamiento lo será también y bastará estudiarlo en una *celda primitiva* que comprende solo puntos no equivalentes de tal modo que dado cualquier punto del cristal hay un punto equivalente dentro de la celda. Una celda primitiva natural es el paralelepípedo definido a partir de los vectores \vec{a}_i . Aun cuando para la elección de una celda primitiva existen siempre varias posibilidades el volumen de todas ellas es el mismo puesto que su repetición periódica en la red de Bravais cubre totalmente al cristal sin traslapes ni intersticios.

La celda primitiva más usada es la llamada celda de Wigner-Seitz. Esta se define eligiendo un punto arbitrario de la red como origen; se trazan los vectores desde este punto a todos los puntos equivalentes cercanos y luego se construyen planos ortogonales a estos vectores que pasen por sus puntos medios. El menor volumen encerrado por estos planos alrededor del punto origen se llama *celda de Wigner-Zeitz*. Puede demostrarse que la repetición de esta celda cubre completamente al cristal.

Las celdas tienen una simetría que corresponde a alguno de los 32 grupos puntuales cristalográficos ya que estas son las únicas simetrías puntuales compatibles con la propiedad de las celdas de cubrir al cristal totalmente siendo todas iguales. Es interesante tratar de encontrar al menos un ejemplo de celdas primitiva que tenga como uno de sus elementos de simetría puntual un eje C_5 . Tal problema no tiene solución positiva.

La simetría de la red, sin embargo, no coincide en general con la simetría del cristal, ya que en los puntos equivalentes de una red podemos situar objetos de diversos tipos de simetría como se ilustra en la figura.

Todos estos "cristales" bidimensionales tienen la misma red que aparece a la izquierda y por lo tanto pueden describirse usando los mismos vectores primitivos y la misma celda de Wigner-Zeitz (forma externa) pero con diferente simetría puntual.

Se han clasificado todas las redes tridimensionales posibles y se ha descubierto que existen solo 14 redes diferentes y son conocidas como 14

redes de Bravais. A priori se podría pensar que al menos son 32, correspondiendo a las 32 posibles simetrías puntuales de las celdas primitivas, pero sucede que una red puede ser invariante a varios de los 32 grupos puntuales cristalográficos simultáneamente. Por ejemplo, las 3 redes: cúbica simple, cúbica de cara centrada y cúbica de cuerpo centrado son invariantes a los 5 grupos puntuales T, T_h, T_d, O, O_h .

9.2. Grupos espaciales

Basándonos en las 14 redes de Bravais podemos construir cristales de diferente simetría según la simetría de la base que se repite en cada punto equivalente de la red. El grupo que deja invariante al cristal se llama *grupo espacial* \mathcal{G} y su elemento típico se denota $(R; T)$ constando de una operación puntual R y de una traslación T . Para que la acción del grupo espacial esté bien definida se debe haber determinado el centro de simetría de la celda respecto al cual están definidas las operaciones puntuales. La combinación de las 14 redes de Bravais y las simetrías puntuales de las celdas permite definir 230 *grupos espaciales* en tres dimensiones. La definición más completa se verá en la sección siguiente donde se introduce una condición de periodicidad.

Los tipos de elementos que se presentan en un grupo espacial son los siguientes: i) operaciones puntuales puras, $(R; O)$; ii) traslaciones puras, $(e; \vec{t})$ donde \vec{t} necesariamente es el tipo (51.2); iii) combinaciones de una traslación y una operación puntual $(R; T)$ de tal modo que ni $R; 0$ ni $(e; T)$ pertenecen al grupo espacial en consideración.

Ejemplo de este último tipo de operaciones (no todo grupo espacial la tiene) puede verse en la figura (51.3).

Por definición la acción de un $(R; \vec{T})$ general sobre un vector tridimensional \vec{x} es

$$(R; \vec{T})\vec{x} = R\vec{x} - \vec{T}.$$

De aquí es trivial deducir que

$$(S; \vec{T}_2)(R; \vec{T}_1) = (SR; S\vec{T}_1 + \vec{T}_2), (R^{-1}; -R^{-1}\vec{T}).$$

El subgrupo τ de las traslaciones $(e; \vec{t})$ de \mathcal{G} es un subgrupo invariante de \mathcal{G} (trivial demostrarlo).

Dado un subgrupo espacial \mathcal{G} de elementos $(R;T)$ definimos un grupo puntual \mathcal{R} asociado a \mathcal{G} como el grupo de los operadores $(R;0)$ con todos los R tales que exista al menos un elemento $(R;T)$ de \mathcal{G} con ese R . Puesto que no todos los \mathcal{G} se tienen que todos los $(R;0)$ sean elementos de \mathcal{G} entonces en general \mathcal{R} no es subgrupo de \mathcal{G} .

Se dice que un grupo \mathcal{G} es *simorfo* si $\mathcal{R} < G$: Es claro por lo dicho anteriormente que si \mathcal{G} es no simorfo entonces existe algún elemento de $\mathcal{G}, (R; \vec{T})$ tal que $(R;0) \notin \mathcal{G}$ y por lo tanto este T particular es necesariamente una traslación no incluida en (51.2).

Afirmación: El grupo cociente G/τ es isomorfo a \mathcal{R} .

Aunque esta afirmación es válida en general solo veremos su demostración en el caso de los \mathcal{G} simorfos. El grupo cociente tiene por elementos los conceptos de \mathcal{G} definidos como los subconjuntos que se generan multiplicando τ por todos los elementos del grupo. Evidentemente dos elementos de un mismo coseto generan el mismo coseto. Un coseto general es: $\tau(R; \vec{t}) = \{(e; \vec{t}')(R; \vec{t}) = (R; \vec{t}' + \vec{t}) \text{ todo } \vec{t}'\}$. En particular $\vec{t}' = -\vec{t}$ muestra que $(R;0)$ es un elemento de este coseto lo que muestra que cualquier elemento del grupo cociente puede escribirse en la forma $\tau(R;0)$. Con esto queda establecida una relación uno a uno entre el grupo cociente y el grupo \mathcal{R} . La demostración se completa mostrando que la ley de multiplicación es la misma. En efecto,

$$\tau(R;0)\tau(S;0) = \tau(R;0)(S;0) = \tau(RS;0).$$

Para estudiar las RIs de los grupos espaciales comenzaremos estudiando las RIs del subgrupo de las traslaciones τ .

PROBLEMA 52.1: a) Describir los grupos espaciales correspondientes a las estructuras cristalinas de las figuras 51.1, (b), (c), (d) y además el grupo espacial de la figura adjunta.

- b) Indique cuales son simorfos y describa los grupos \mathcal{R} en cada caso.
- c) Dibuje las correspondientes celdas de Wigner-Seitz.

9.3. Las RIs del subgrupo τ y el teorema de Bloch

El subgrupo de las traslaciones está formado por los elementos $(e; \vec{t})$. La acción de este grupo sobre un espacio de funciones de \vec{x} es,

$$P_{(e;\vec{t})}f(\vec{x}) = f((e;\vec{t})) = f(\vec{x} + \vec{t}).$$

El grupo τ es abeliano por lo cual sus RIs son unidimensionales, pero además τ naturalmente se descompone en los grupos de traslaciones en una dimensión, τ_1, τ_2, τ_3 a lo largo de los ejes definidos por los vectores primitivos $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$:

$$\tau = \tau_1 \times \tau_2 \times \tau_3$$

Para el estudio de las RIs de τ basta que nos concentremos en las RIs de estos τ_i . Para evitar que sea un grupo infinito se introduce una condición de periodicidad normalmente asociada a las dimensiones macroscópicas del cristal. Para esto se impone que el grupo τ_i sea cíclico con ciclo N_i , es decir, la traslación $(e;t)$ con $t = Na$ se identifica con la identidad del grupo $(e;0)$

$$(e;Na) = (e;a)^N = (e;0)$$

Aquí, mientras estemos tratando uno solo de los grupos unidimensionales suprimiremos los índices i y el signo de vector. La longitud $Na = L$ se supone que es la longitud del cristal en esa dirección.

En general a los elementos de un grupo cíclico de orden N se le asigna una RI fundamental que asocia al generador del grupo la raíz N^{ma} de $+1$. El resto de las RIs se obtiene como potencias Kronecker, r , de ésta RI, la raíz N^{ma} de $+1$ es $\exp(2\pi i/N)$ por lo cual

$$(e;Na)D^{(r)} e^{2\pi i(rn/N)} = \exp(2\pi i \frac{rna}{L})$$

El entero r que caracteriza la RI toma los valores $r = 1, 2, \dots, N$ y evidentemente la representación $D^{(r)}$ es la representación trivial $D^{(0)}$.

Definiendo

$$k = 2\pi r/L$$

y cambiando la notación de $D^{(r)}$ a $D^{(k)}$ se tiene que

$$(e;Na)D^{(k)} \exp(ikna)$$

Por definición k toma los valores

$$k = \left(\frac{2\pi}{L}\right), \left(2\frac{2\pi}{L}\right), \left(3\frac{2\pi}{L}\right), \dots, \left(N\frac{2\pi}{L} = \frac{2\pi}{a}\right).$$

Más allá del valor $k = 2\pi/a$ las RIs comienzan a repetirse y en general las RIs cuyos índices son $k + 2\pi q/a$ son equivalentes. Repitiendo entonces, vemos que se ha definido N_i representaciones del grupo τ_i donde N_i es el orden y por lo tanto el número de clases conjugadas de este grupo abeliano.

Volviendo ahora al grupo τ , este tiene $N_1 N_2 N_3$ elementos e igual número de RIs que se obtienen como producto directo de las representaciones (53.6),

$$(e; \vec{t}) = (e; n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3) D^{(k_1 k_2 k_3)} e^{i(k_1 n_1 a_1 + k_2 n_2 a_2 + k_3 n_3 a_3)}$$

Definiendo

$$g_i = 2\pi \frac{\vec{a}_j \times \vec{a}_k}{[\vec{a}_1 \vec{a}_2 \vec{a}_3]} \quad (\text{cíclico})$$

se comprueba que

$$g_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi \delta_{ij}$$

se comprueba que

$$g_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi \delta_{ij}$$

y si además definimos los vectores \underline{k} y \underline{k}_i por medio de

$$\underline{k} = \sum \frac{r_i}{N_i} \underline{g}_i = \sum \underline{k}_i$$

se obtiene que

$$\underline{k} \cdot \vec{t} = 2\pi(k_1 n_1 a_1 + k_2 n_2 a_2 + k_3 n_3 a_3)$$

por lo que podemos cambiar la notación

$$D^{(k_1 k_2 k_3)}$$

y la expresión (53.8) se puede escribir en forma mucho más resumida

$$D(\underline{k})(e; \vec{t}) = e^{i\underline{k} \cdot \vec{t}}$$

TEOREMA DE BLOCH: Si una función $f_{\underline{k}(x)}$ transforma bajo τ como función del espacio de la RI $D(\underline{k})(\tau)$ y la escribimos en la forma

$$f_{\underline{k}}(\vec{x}) = e^{i\underline{k} \cdot \vec{x}} u_{\underline{k}}(\vec{x})$$

entonces se cumple que

$$u_{\underline{k}}(\vec{x}) = u_{\underline{k}}(\vec{x} + \vec{t})$$

Dem: Por definición

$$P_{(e\vec{t})} f_{\underline{k}}(\vec{x}) = e^{i\underline{k} \cdot \vec{t}} f_{\underline{k}}(\vec{x})$$

y por (53.1)

$$= f_{\underline{k}}(\vec{x} + \vec{t})$$

Igualando ambos miembros derechos utilizando la expresión (53.15a) las exponenciales se cancelan idénticamente y se obtiene (53.15b).

Es útil notar que una combinación lineal de funciones de Bloch, (53.15) que tengan igual índice \underline{k} define otra función de Bloch de índice \underline{k} . Esta misma afirmación puede expresarse diciendo que una combinación lineal de funciones del espacio de RI $D(\underline{k})$ es también una función de este espacio, lo cual es trivial.

9.4. Zona de Brillouin

Los vectores \underline{k} definidos por (53,11), (53,5),(53,7) toman valores discretos definiendo un reticulado de vectores \underline{k} para los distintos valores de los tres enteros r_1, r_2, r_3 . Como se sabe, cada uno de estos r_i toma esencialmente N_i valores distintos con los cuales se definen las $N_1 N_2 N_3$ RIs del grupo τ diferentes. Estos valores de \underline{k} forman lo que se puede llamar una celda *primitiva en espacio k*. Dentro de esta celda el reticulado tiene un espaciado característico en cada una de las direcciones \underline{k}_i que es $2\pi/L_i$ según puede apreciarse explícitamente en (53.7). La magnitud de la celda

en esta misma dirección es $2\pi/a_i$. Saliéndose de este rango las RIs que encontramos son equivalentes a alguna de las RIs ya encontradas dentro de la celda primitiva como se discutió en la sección anterior. Supongamos que los r_i en (53.11) están más allá de su rango,

$$r_i = b_i N_i + c_i \quad (\text{todos números enteros})$$

y con

$$0 \leq c_i \leq N_i - 1$$

entonces

$$\begin{aligned} \underline{k}' &= \sum \frac{b_i N_i + c_i}{N_i} g_i = \sum \frac{c_i}{N_i} g_i + \sum_i b_i g_i \\ &= \underline{k} + \underline{K} \end{aligned}$$

donde \underline{k} está en la celda primitiva y \underline{K} es una combinación lineal de los vectores g_i con coeficientes enteros,

$$\underline{K} = \sum b_i g_i$$

Ahora veamos que las RIs (\underline{k}) y (\underline{k}') son equivalentes aun cuando esto ya está dicho.

$$D^{(\underline{k}')}((e; \vec{r})) = e^{i(\underline{k} + \underline{K}) \cdot \vec{r}} = e^{i\underline{k} \cdot \vec{r}} e^{i\underline{K} \cdot \vec{r}} = e^{i\underline{k} \cdot \vec{r}}$$

lo cual muestra la equivalencia. La última igualdad surge del hecho que $\underline{K} \cdot \vec{r} = (b_i g_i) m(n_j \vec{a}_j)$ que por (53.10) se reduce a 2π (entero)

En resumen,

$$D^{(\underline{k} + \underline{K})} \quad \text{es equivalente a } D^{(\underline{k})}$$

A los vectores g_i los llamaremos *vectores primitivos de la red recíproca* y cualquier \underline{K} definido por (54.3) es un *vector de la red recíproca*. Con el conjunto de puntos que definen los vectores de la red recíproca se define la *red recíproca* que es un reticulado con espaciado de magnitud $2\pi/a_i$.

Se designa con el nombre de *zona de Brillouin* a la celda primitiva de Wigner-Seitz de la red recíproca. La ZB encierra exactamente a los $N_1 N_2 N_3$ vectores \underline{k} que definen todas las RIs no equivalentes de τ . El valor de los

\underline{k} dentro de la ZB son simétricos respecto del origen a partir del cual se construye la ZB. Evidentemente las dimensiones lineales de una ZB son $2\pi/a_i$.

Supongamos por un instante que un hamiltoniano cristalino H es de simetría τ y no más que eso. Los niveles energéticos de H no serán degenerados (salvo por efectos de spin) ya que las RIs de τ son unidimensionales. Cada nivel tendrá como índice un vector \underline{k} de acuerdo con la RI asociada,

$$H\psi_{\underline{k}}(\vec{x}) = E_{\underline{k}}\psi_{\underline{k}}(\vec{x})$$

Para $L_i \rightarrow \infty$ los \underline{k} se convierten en variables continuas y se habla de niveles $E(\underline{k})$. Las distintas funciones $E(\underline{k})$ definen las diferentes bandas de energía y su estudio es un punto importante en física del estado sólido.

En general, sin embargo, la simetría de un cristal es mayor que τ y por eso debemos ocuparnos del estudio de las RIs de los grupos espaciales \mathcal{G} .

PROBLEMA 54.1: Para los cristales del prob. 52.1 dibuje el reticulado \underline{k} , la red recíproca, y la ZB suponiendo que el tamaño del cristal está dado por $N_1 = N_2 = 6$.

9.5. Puntos generales de la zona de Brillouin

Consideremos un grupo espacial simorfo \mathcal{G} . Escogiendo en forma adecuada el centro de simetría respecto al cual se define la acción de los operadores de \mathcal{G} , cualquier elemento del grupo puede escribirse en la forma

$$(R; \vec{t}) = (e; \vec{t})(R; 0)$$

Afirmación 1: La acción de una rotación R sobre una función de Bloch de índice \underline{k} da por resultado una función de Bloch de índice $R\underline{k}$.

Demostración:

Sea $\psi_{\underline{k}}(\vec{c})$ una función de Bloch, entonces la acción de $(R; 0)$ sobre ella es,

$$F(x) \equiv P_{(R;0)}\psi_{\underline{k}}(\vec{x}) = \psi_{\underline{k}}(R^{-1}\vec{x}) = e^{i\underline{k} \cdot R^{-1}\vec{x}} u_{\underline{k}}(R^{-1}\vec{x})$$

pero debido a que R es una transformación unitaria entonces $R\mathbf{k} \cdot R\vec{x} = \mathbf{k} \cdot \vec{x}$ o también, $\mathbf{k} \cdot R^{-1}\vec{x} = R\mathbf{k} \cdot \vec{x}$ lo que permite escribir (55.2) en la forma,

$$F(x) = e^{iR\mathbf{k} \cdot \vec{x}} u_{\mathbf{k}}(R^{-1}x)$$

Para ver ahora si esta es efectivamente una función de Bloch debemos hacer actuar sobre ella una traslación,

$$P_{(e\vec{t})}F(x) = F(\vec{x} + \vec{t}) = e^{iR\mathbf{k}(\vec{x} + \vec{t})} u_{\mathbf{k}}(R^{-1}\vec{x} + R^{-1}\vec{t})$$

En el argumento de $u_{\mathbf{k}}$ aparece $R^{-1}\vec{t}$, esto es, la rotación de un vector de la red cristalina, pero por definición del grupo espacial esta rotación es una simetría de la red, y por lo tanto $R^{-1}\vec{t} = \vec{t}'$ es también un vector de la red. Puesto que $u_{\mathbf{k}}$ satisface la condición de periodicidad (53.15b) entonces el último miembro derecho puede escribirse en la forma

$$P_{(e\vec{t})}F(\vec{x}) = e^{iR\mathbf{k} \cdot \vec{t}} e^{iR\mathbf{k} \cdot \vec{x}} u_{\mathbf{k}}(R^{-1}\vec{x}) = e^{iR\mathbf{k} \cdot \vec{t}} F(x)$$

lo que termina de demostrar que $F(x)$ es una función que transforma de acuerdo a las RI $D^{R\mathbf{k}}$ del grupo τ .

El conjunto de los vectores $R\mathbf{k}$ para todo $R \in \mathcal{R}$ lo llamaremos *estrella de k* . Si el grupo tiene h elementos entonces la estrella de k tendrá a lo más h vectores diferentes. Se dirá que un vector, \mathbf{k} es, general si su estrella tiene exactamente h vectores diferentes. La acción del grupo \mathcal{R} sobre una función de Bloch cuyo índice es un vector \mathbf{k} general define h funciones linealmente independientes $f_{R\mathbf{k}}(\vec{x})$. Los vectores \mathbf{k} generales definen dentro de la ZB los *puntos generales* de ésta.

Afirmación 2: El espacio engendrado por las h funciones $f_{R\mathbf{k}}(x)$ es invariante a la acción del grupo espacial G .

Demostración: Consideremos la acción de un elemento cualquiera del grupo G sobre una de estas funciones,

$$\begin{aligned} P_{(S\vec{t})}f_{R\mathbf{k}}(\vec{x}) &= P_{(S\vec{t})}P_{(R;0)}f_{\mathbf{k}}(\vec{x}) && \text{(por def. de } f_{R\mathbf{k}}) \\ &= P_{(e\vec{t})}P_{(S;0)}P_{(R;0)}f_{\mathbf{k}}(\vec{x}) && \text{(por(55,1))} \\ &= P_{(e\vec{t})}P_{(SR;0)}f_{\mathbf{k}}(\vec{x}) \\ &= P_{(e\vec{t})}f_{SR\mathbf{k}}(\vec{x}) && \text{(por def. de } f_{SR\mathbf{k}}) \end{aligned}$$

y este último resultado no es sino la acción de un elemento del grupo τ sobre una función del espacio de la RI $D^{(SR\mathbf{k})}$ del grupo τ , esto es, nuevamente se tiene una función de Bloch de índice $SR\mathbf{k}$ multiplicada por el coeficiente (no es función de \vec{x}) $e^{iSR\mathbf{k} \cdot \vec{r}}$. Salvo un coeficiente constante, entonces, se vuelve a obtener una de las funciones del conjunto del que partimos lo que demuestra la afirmación.

De esta manera se ha obtenido un espacio de representación de \mathcal{G} de dimensión h . Afirmamos sin demostración que este es un espacio de RI de \mathcal{G} y la RI así definida es rotulada por el índice \mathbf{k} que puede ser cualquiera de los vectores de la estrella.

Los niveles $E(\mathbf{k})$ que tienen asociados este tipo de RIs del grupo \mathcal{G} son h veces degenerados. Sin embargo, en física del estado sólido la palabra "degeneración" se reserva para otra situación de modo que aquí diremos que "no hay degeneración". Cada \mathbf{k} de la estrella tiene asociado una función $f_{\mathbf{k}}$ de Bloch y la superficie $E(\mathbf{k})$ es tal que $E(\mathbf{k}) = E(R\mathbf{k})$ para todo $R \in \mathcal{R}$. Se hablará de degeneración sólo si hay una función $f'_{\mathbf{k}}$ con el mismo índice \mathbf{k} que es autofunción del hamiltoniano con la misma energía. Si esto ocurre para un vector \mathbf{k} general se dice que hay *degeneración accidental* pero si ocurre en puntos especiales de la zona de Brillouin debido a requerimientos de simetría entonces se habla de *degeneración esencial*.

9.6. Puntos especiales de la zona de Brillouin

Hasta aquí hemos visto las representaciones de \mathcal{G} de dimensión h que son inducidas por los vectores \mathbf{k} generales que caracterizan las RI del grupo τ . El número h se refiere al orden del subgrupo R de \mathcal{G} simorfo.

Ahora veremos las RIs de \mathcal{G} para el caso en que \mathbf{k} es un *vector especial*, esto es, al menos hay un $R \in \mathcal{R}$ que deja a \mathbf{k} invariante en el sentido periódico, $R\mathbf{k} = \mathbf{k} + \mathbf{k}$, (\mathbf{k} = vec. de la red recíproca)

Un simple análisis muestra que si $\mathbf{k} = 0$ entonces \mathbf{k} está sobre un eje y/o un plano de simetría de la ZB, $\mathbf{k} = 0$ entonces \mathbf{k} está sobre el borde la ZB.

Sea $G_{\mathbf{k}}$ el subgrupo de \mathcal{G} que deja invariante el vector \mathbf{k} . Este subgrupo recibe el nombre de *pequeño grupo de \mathbf{k}* o simplemente *grupo de \mathbf{k}* . Puesto que los elementos de τ todos dejan invariante a \mathbf{k} , entonces $\tau \leq G_{\mathbf{k}}$. Denotemos además por $\mathcal{R}_{\mathbf{k}}$ el grupo puntual que deja invariante a \mathbf{k} , entonces

si G es simorfo se tiene que $\mathcal{R}_{\underline{k}} < G_{\underline{k}}$.

Afirmación: Independientemente del hecho que \mathcal{G} sea simorfo o no se cumple que el grupo cociente $G_{\underline{k}}/\tau$ es isomorfo a $\mathcal{R}_{\underline{k}}$. La demostración en el caso simorfo es enteramente análoga a aquella que se dio al final de la sección 52.

Es importante tener presente que el grupo $\mathcal{R}_{\underline{k}}$ es no trivial solo en el caso en que \underline{k} define un *punto especial* en la ZB. A continuación definiremos las RIs de \mathcal{G} a partir de las RIs de τ y las RIs de $\mathcal{R}_{\underline{k}}$.

Sea una función de Bloch f_k sobre la cual hacemos actuar un elemento del grupo $\mathcal{R}_{\underline{k}}$. Debido a la afirmación 1 de #55 se obtiene una función de índice \underline{Rk} , pero como este R particular deja a \underline{k} invariante, la función obtenida tiene nuevamente índice \underline{k} .

$$P_R f_{\underline{k}} = f'_{\underline{k}} \quad (\text{para todos } R \in \mathcal{R}_{\underline{k}})$$

Estas dos funciones son en general diferentes porque al escribirlas en la forma (53.15a) vemos que si la primera tiene el factor $u_{\underline{k}}(x)$ entonces la segunda tiene el factor $u_{\underline{k}}(R^{-1}x)$. Las funciones f así generadas engendran en general un espacio de representación reductible del grupo $\mathcal{R}_{\underline{k}}$ (ver #8). Reduciendo este espacio con combinaciones lineales adecuadas obtenemos espacios de funciones de Bloch de índice \underline{k} que son de RI del grupo $\mathcal{R}_{\underline{k}}$. Sean $f_{\underline{k}_i}^{(\mu)}$ las funciones base de estas RIs de $\mathcal{R}_{\underline{k}}$ de dimensión n_{μ} : (μ) = nombre de la RI de $\mathcal{R}_{\underline{k}}$

\underline{k} = nombre de la RI de τ ; índice de todas las funciones de Bloch que estamos usando,

i = índice que distingue las distintas funciones base de la representación (μ), $i = 1, 2, \dots, n_{\mu}$.

Al actuar con un elemento general \bar{R} del grupo \mathcal{R} sobre una de las funciones $f_{\underline{k}_i}^{(\mu)}$ hay dos posibilidades que son

- a) $\bar{R} \in \mathcal{R}_{\underline{k}}$ se obtiene otra función de Bloch con los mismos (μ) y \underline{k}
- b) $\bar{R} \notin \mathcal{R}_{\underline{k}}$ se obtiene otra función de Bloch con índice $k' = \bar{R}\underline{k}$ que es un vector de la estrella de \underline{k} diferente de \underline{k} mismo. Cualquier otra rotación \bar{R}' que pertenezca al mismo coseto $\bar{R}\mathcal{R}_{\underline{k}}$ nos dará una función de Bloch con el mismo índice \underline{k}' (ejercicio).

En resumen, la acción del grupo \mathcal{R} sobre una de las funciones base $f_{\underline{k}_i}^{(\mu)}$ dará funciones de Bloch con tantos índices \underline{k} distintos como cosetos tenta el grupo \mathcal{R} con respecto al grupo $\mathcal{R}_{\underline{k}}$, esto es, $h/h_{\underline{k}}$, el cuociente del orden del grupo sobre el orden del subgrupo. Este es el número de funciones diferentes que se obtiene a partir de una función fija. Si ahora hacemos variar μ en su rango de n_{μ} valores obtenemos un espacio de dimensión

$$\dim(D^{(\underline{k},\mu)}(\mathcal{G})) = \frac{h}{h_{\underline{k}}} n_{\mu}$$

y este espacio es invariante e irreducible respecto al grupo espacial \mathcal{G} . De este modo quedan definidas las RIs del grupo G que denotamos $D^{(\underline{k},\mu)}$.

Hacemos notar que $n_{\mu} \leq h_{\underline{k}}$ (ver (7.5)) y la igualdad solo se cumple si $n_{\mu} = h_{\underline{k}} = 1$, o sea, en el caso en que $\mathcal{R}_{\underline{k}}$ es un grupo trivial lo cual significa que \underline{k} es un vector general. Para los puntos especiales por lo tanto la desigualdad es estricta, lo que implica que

$$\frac{h}{h_{\underline{k}}} n_{\mu} < h \quad (\text{para todo } \underline{k} \text{ especial})$$

Por lo tanto los puntos especiales tienen asociados RIs de \mathcal{G} de dimensión menor que los puntos generales.

También es importante notar que si $n_{\mu} \leq 2$ tendremos originalmente más de una función con el mismo \underline{k} y por ende habrá degeneración esencial. Esta "degeneración esencial" es exactamente n_{μ} . Más adelante veremos que bandas de energía $E(\underline{k},\mu)$ que están separadas para un \underline{k} general pueden converger a un solo valor E, n_{μ} veces degenerado cuando \underline{k} llega a ser un punto especial.

PROBLEMA 56.1: En la figura adjunta se da una estructura cristalina que coincide con su red de Bravais.

- Estudiar el grupo espacial (sus elementos).
- Estudiar los puntos generales y especiales de la ZB.
- Determinar los pequeños grupos de los puntos especiales y las dimensiones de las RIs de \mathcal{G} en todos estos puntos.

9.7. Ejemplo de grupo simorfo

Consideremos un cristal bidimensional de iones puntuales formando una red cuadrada. En este caso la red y la estructura cristalina se confunden puesto que la base es un punto. Los vectores \vec{r} ahora se escriben en la forma

$$\vec{r} = n_1 a_1 + n_2 \vec{a}_2$$

y las operaciones $(e; \vec{r})$ dejan invariante a la red. También las siguientes operaciones puntuales dejan invariante a la red (ver figura), $(e; 0)$, $(C_4; 0)$, $(C_4^{-1}; 0)$, $(C_4^2; 0)$, $(\sigma_x; 0)$, $(\sigma_y; 0)$, $(\sigma_d; 0)$, $(\sigma_d'; 0)$ las que forman el grupo C_{4v} .

Veamos ahora si existen otras operaciones de simetría que harían que el grupo espacial fuera no simorfo, o sea, que exista algún elemento del grupo de la forma $(R; \vec{T})$ donde \vec{T} no es un *vect* expresable con (57.1). En particular consideramos tres posibilidades.

- A) La reflexión σ'_y (figura) es claramente una simetría de la red sin embargo está a la distancia $\frac{1}{2}a_1$ del origen lo que podría hacer pensar que hay operaciones de simetría que harían del \mathcal{G} total un grupo no simorfo. Esto no es así y la razón es que las operaciones puntuales *deben* pasar por el origen que se haya elegido. En general para efectuar una operación $(R; \vec{r})$, (definida con respecto al origen), a una distancia T del origen debemos operar con $(e; \vec{T})(R; \vec{r})(e; \vec{T})^{-1}$. En nuestro caso se trata de la operación $(\sigma_y; 0)$ a la distancia $\frac{1}{2}a_1$ del origen

$$(e; \vec{a}_1/2)(\sigma_y; 0)(e; -\vec{a}_1/2) = (e; \vec{a}_1/2)(\sigma_y; \vec{a}_1/2) = (\sigma_y; \vec{a}_1)$$

con lo cual queda demostrado que la simetría σ'_y es idéntica a la operación de simetría $(\sigma_y; \vec{a}_1)$ que es consistente con \mathcal{G} simorfo.

- B) También podríamos elegir como origen el centro de uno de los cuadrados en vez de uno de los vértices como lo hemos hecho. Esto nos obliga a desplazar los elementos del grupo en $(\vec{a}_1 + \vec{a}_2)/2$. Se deja como ejercicio demostrar que el grupo que se obtiene continua siendo simorfo.
- C) Existe una operación de simetría en el cristal que consiste en reflejar en el plano σ y en seguida se desplaza en $(\vec{a}_1 + \vec{a}_2)/2$. En este caso en

que ni la reflexión σ ni el desplazamiento por separado son simetrías de la red se habla de un *plano de desplazamiento*. En nuestro caso la operación no está definida respecto al origen y por lo tanto no se puede decidir aún si hace del grupo de simetría un grupo no simorfo o no. El plano σ está en una distancia $(\vec{a}_1 - \vec{a}_2)/4$ por lo cual la operación correctamente expresada es

$$(e; (\vec{a}_1 - \vec{a}_2)/4)(\sigma_d; (\vec{a}_1 + \vec{a}_2)/2)(e; -(\vec{a}_1 - \vec{a}_2)/4) = (\sigma_d; a_1)$$

que nuevamente es una operación del grupo simorfo definido originalmente.

Construyamos ahora la zona de Brillouin. Primero debemos encontrar dos vectores g_i que cumplan con (53.10), ellos son

$$g_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_1}{|\vec{a}_1|^2}, g_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_2}{|\vec{a}_2|^2}$$

Estos son los vectores primitivos de la red recíproca. Con ellos se engendra la red recíproca y se determina la ZB en la forma que se explicó en # 54, ver figura 57.2. Veamos ahora más en detalle la ZB. Puesto que los puntos del espacio recíproco deben estar en una y solo una de las ZB que cubren totalmente este espacio, entonces debemos decidir a qué celda pertenecen los puntos del borde de la ZB. De los cuatro lados solo dos pertenecen a cada celda y de los cuatro vértices solo uno, M , como se indica en la figura 57.3. Veamos que hay seis clases de puntos especiales en esta ZB. 1) y 2). Los puntos γ y M cuyos grupos asociados $R_{\underline{k}}$ pueden verse que en este caso coinciden con el grupo puntual total C_{4v} . Por lo tanto las estrellas correspondientes constan de un solo vector.

3) Los puntos X son dejados invariantes por $(e, \sigma_x, \sigma_y, C_4^2) = C_{2v}$ por lo tanto la estrella de \underline{k}_X consta de dos vectores.

4) Los puntos Δ situados en cualquier punto intermedio entre γ y X son dejados invariantes por $(e; \sigma_x) = C_s$, la estrella de \underline{k}_Δ tiene cuatro vectores.

5) Los puntos Σ situados entre γ y M son dejados invariantes por $(e; \sigma_d) = C_s$ por lo que la estrella de \underline{k}_Σ tiene nuevamente cuatro vectores.

6) Los puntos Z entre X y M son invariantes al grupo $(e, \sigma_y) = C_{2v}$

Como ya se había dicho, la estrella de cada punto tiene vectores. Un punto general de la ZB tiene una estrella de ocho puntos y el octavo de la ZB achurado en la figura 57.4 es la única parte necesaria para obtener toda

la zona aplicando las operaciones del grupo puntual C_{4v} . Es por esto que el punto medio del lado superior en la figura 57.3 no se ha considerado como un nuevo punto especial en la ZB. En el ejemplo que estamos considerando los puntos γ y M son los únicos que tienen asociado un grupo puntual no abeliano y por lo tanto los únicos donde puede ocurrir una degeneración esencial. En ningún otro punto de la ZB dos bandas de energía se juntarán por requerimientos de simetría espacial.

Veamos más sobre las bandas de energía. Lo que deseamos saber es lo siguiente. Los niveles energéticos correspondientes a cada punto de la ZB están clasificados de acuerdo al \underline{k} correspondiente más una RI del grupo puntual $\mathcal{R}_{\underline{k}}$ los niveles $E(\underline{k})$ tendrán que tener asociados RIs de grupos $\mathcal{R}_{\underline{k}}$ diferentes. Por ejemplo, al seguir la evolución de un nivel desde el punto γ hasta el punto X pasando por todos los puntos Δ intermedios tendremos que pasar por RIs de C_{4v} , C_s y C_{2v} respectivamente. Qué RIs de un grupo pueden evolucionar a qué RIs de otro grupo?

Para responder a esto anotemos las tablas de caracteres de dos grupos puntuales asociados a los puntos γ, Δ y X .

R_γ	e	C_4	C_4^2	$\sigma_{x,y}$	$\sigma_{d,d'}$	R_X	e	C_4^2	σ_x	σ_y
γ_1	1	1	1	1	1	X_1	1	1	1	1
γ_2	1	1	1	-1	-1	X_2	1	1	-1	-1
γ_3	1	-1	1	1	-1	X_3	1	-1	1	-1
γ_4	1	-1	1	-1	1	X_4	1	-1	-1	1
γ_5	2	0	-2	0	0					

R_Δ	e	σ_x
Δ_1	1	1
Δ_2	1	-1

Un nivel $E(\underline{k}_\Delta)$ puede tener asociada la RI Δ_1 o bien la RI Δ_2 que corresponden a los casos de funciones de Bloch simétricas y antisimétricas respecto a σ_x respectivamente. Al hacer los límites $\underline{k}_\Delta \rightarrow \underline{k}_\gamma$ y $\underline{k} \rightarrow \underline{k}_X$ las funciones mantienen su comportamiento bajo σ_x luego se tiene necesariamente que $\Delta_1 \longleftrightarrow \gamma_1$ ó γ_3 y $\Delta_2 \longleftrightarrow \gamma_2$ ó γ_4 y también puede suceder que dos niveles, uno $E(\underline{k}_{\Delta_1})$ y otro $E(\underline{k}_{\Delta_2})$ converjan al mismo nivel en el punto γ para formar un nivel $E(\underline{k}_{\gamma_5})$. Puesto que γ_5 lo formamos por la unión de un nivel par y otro impar bajo σ_x la raza de σ_x en esta RI bidimensional es

cero como debe ser.

PROBLEMA 57.1: Estudiar los casos $\gamma \longleftrightarrow \Sigma \longleftrightarrow M, X \longleftrightarrow Z \longleftrightarrow M$.

Existe una paradoja que debemos analizar. La dimensión de una representación del grupo espacial correspondiente a un punto especial es menor que la dimensión correspondiente a un punto general y sin embargo ocurre un desdoblamiento al pasar de un punto especial a uno general. Las dimensiones de RIs \mathcal{G} están dadas por (56.4). La paradoja se presenta asun en el paso $\gamma \longleftrightarrow \Delta$.

Consideremos en cierto detalle el caso de un punto Δ tendiendo a γ o bien a X . En la figura 57.4 se ha indicado explícitamente las estrellas de $\underline{k}_\Delta, \underline{k}_\gamma, \underline{k}_X$ que constan de cuatro, uno de dos vectores respectivamente. Si se hace tender \underline{k}_Δ a \underline{k}_γ se ve como los cuatro vectores de la estrella inicial tienden todos a un solo vector (nulo). Similarmente si se hace tender \underline{k}_Δ a \underline{k}_X se ve como dos de los vectores k_Δ y $k_{\Delta'}$ de la estrella Δ difieren en el límite en un vector \underline{k} de la red recíproca y por lo tanto en el límite son iguales en el sentido periódico, e igual cosa ocurre con la otra pareja de vectores $\Delta k_{\Delta'}$ y $k_{\Delta''}$. En cualquiera de los dos límites (γ ó X) el número de vectores \underline{k} disminuye. Si ahora recordamos que los espacios de las RIs de \mathcal{G} son expandidos por las funciones $f_{R\underline{k},i}^{(\mu)}$ donde \underline{k} y μ son fijos mientras $R\underline{k}$ toma tantos valores como vectores tiene la estrella de \underline{k} , esto es, $h/h_{\underline{k}}$ valores mientras i toma n_μ valores entonces podemos darnos cuenta qué ocurre en los límites mencionados más arriba. Al llegar a un punto del espacio recíproco con mayor simetría (mayor "pequeño grupo") la estrella correspondiente disminuye, disminuyendo por lo tanto el rango del índice $R\underline{k}$ y si bien el rango de i puede aumentar no se alcanza a producir una compensación. El efecto producido es efectivamente la disminución de soluciones linealmente independientes.

Este mismo razonamiento puede hacerse considerando la ecuación de Schrödinger. Esta es

$$H f_{\underline{k},i}^{(\mu)}(\vec{x}) = E(\underline{k}, \mu) f_{\underline{k},i}^{(\mu)}(x)$$

la que se reduce fácilmente a una ecuación para las funciones periódicas $u_{\underline{k}}(\vec{x})$ si hacemos uso de la descomposición explícita (53.15a),

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x) + \frac{\hbar}{m} \underline{k} \cdot \vec{p}\right) u_{\underline{k},i}^{(\mu)}(x) = E'(\underline{k}, \mu) u_{\underline{k},i}^{(\mu)}(x)$$

donde

$$\begin{aligned}\vec{P} &= -i \hbar \vec{\nabla} \\ E' &= E - \frac{\hbar^2}{2m} \underline{k}^2\end{aligned}$$

Puesto que nos interesa son todas las funciones independientes asociadas a un cierto nivel energético y como $E(\underline{k}) = E(R\underline{k})$ y además $(R\underline{k})^2 = \underline{k}^2$ entonces $E'(k) = E'(R\underline{k})$ y por lo tanto debemos considerar junto a las soluciones de (57.4) las soluciones para todas las ecuaciones donde \underline{k} es reemplazado por $R\underline{k}$ que en total son $h/h_{\underline{k}}$ ecuaciones diferentes.

Cuántas soluciones independientes tiene cada una de estas ecuaciones para un valor propio fijo? Esto depende del grupo de simetría del operador diferencial en el lado izquierdo de (57.4). El operador ∇^2 es invariante a cualquier operación puntual y a cualquier rotación. El potencial $V(x)$ es, por definición, invariante a \mathcal{G} . De estas operaciones nos interesan las puntuales ya que \underline{k} (asociado a traslaciones) es fijo en la ecuación. Si sometemos el último término del operador diferencial a una operación puntual R obtenemos (aparte de la constante \hbar/m)

$$\underline{k} \cdot R^{-1} \vec{p} = R\underline{k} \cdot \vec{p}$$

que permanece invariante solo si R pertenece al pequeño grupo de \underline{k} , cuya parte puntual es $\mathcal{R}_{\underline{k}}$. Concluimos así que el grupo de simetría del operador diferencial es $\mathcal{R}_{\underline{k}}$ y por esto la degeneración de los valores propios estará dada por las distintas dimensiones de las RIs de este grupo, n_{μ} .

La situación puede resumirse como sigue. Por cada nivel energético se tiene $h/h_{\underline{k}}$ ecuaciones (57.4) cada una de las cuales tiene n_{μ} soluciones independientes: en total $hn_{\mu}/h_{\underline{k}}$ soluciones por cada nivel. Al tomar el límite hacia un \underline{k} cuya estrella tiene menos vectores, el número de ecuaciones (57.4) disminuye y el número total de funciones para ese nivel disminuye.

A continuación se da los niveles más bajos de la red cuadrada calculados por Slater en la ref. 19-2.

9.8. Método de cálculo de niveles de energía en un cristal cúbico

Para determinar los niveles (bandas) de energía es usual tomar como primera aproximación un electrón en un potencial periódico, el problema entonces es el problema de un sólo cuerpo. Los niveles son principalmente determinados por el potencial de simetría \mathcal{G} . La interacción interelectrónica es totalmente despreciada. Para el cálculo de estos niveles se elige con algún método funciones de onda aproximadas para los estados estacionarios y luego se calcula los valores de espectación del hamiltoniano.

Para muchos sólidos la evidencia experimental muestra que los estados electrónicos importantes para la determinación de los niveles son los llamados electrones de valencia o conducción, los cuales para muchos efectos se comportan como electrones libres. Por esta razón tomaremos en primera aproximación las funciones propias del hamiltoniano *libre* apropiadamente normalizadas dentro del volumen del cristal. Es evidente que esta aproximación es buena solo mientras el electrón se encuentre lejos de los centros iónicos ya que cerca de ellos lo más lógico de esperar es que los estados electrónicos se parezcan más a orbitales atómicos. Para incluir tales efectos se han propuesto diferentes conjuntos ortonormales de estados entre los cuales los más notables son conocidos como las "ondas planas ortogonalizadas" y las "ondas planas aumentadas". Para los efectos del cálculo formal que haremos en esta sección basado puramente en razonamientos de simetría no hay mayor diferencia y lo más simple es basarse en los estados libres.

Como bien es sabido, las soluciones de onda plana en un volumen finito V (condiciones de borde periódicas) son

$$f_{\mathbf{k}}(x) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}$$

donde \mathbf{k} es el vector número de onda, el que sólo puede tomar valores discretos con espaciado $2\pi/L_i$ en la dirección \vec{x}_i si la longitud del volumen en esa dirección es L_i . También sabemos que el momento lineal y la energía de estas ondas están dados por

$$\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}, E(\mathbf{k}) = \hbar^2\mathbf{k}^2/2m.$$

Aquí hay una evidencia análoga con las funciones base de las RIs del grupo τ . Se trata, en efecto, de los mismos con la excepción que ahora el

grup de traslación es continuo (estados libres) el cual puede considerarse como el límite de un grup τ para el caso en que las longitudes a_i que caracterizan las traslaciones discretas tienden a cero. Vemos que en tal caso la zona de Brillouin se hace infinita y por esto, los posibles valores de \underline{k} son ahora no acotados. En ambos casos \underline{k} es el índice que caracteriza las RIs de un grupo de traslaciones.

Para simplificar supondremos que tenemos una red cristalina cúbica y una base consistente en un ion puntual. La red cristalina y la estructura cristalina coinciden. La longitud del cristal en las tres direcciones es la misma, $L_i = L$ y entonces el reticulado \underline{k} es en ambos casos (traslaciones discretas o continuas) de simetría cúbica; la simetría puntual es O_h . Esto se debe, en el caso del grupo de traslaciones continuas, a las condiciones periódicas en un volumen cúbico.

Ahora estudiaremos el efecto sobre los niveles (58.2) del hamiltoniano libre al introducir el potencial cristalino como una perturbación. Para esto se hará uso de técnicas que son esencialmente las mismas descritas en # 11.

Los niveles (58.2) son tantas veces degenerados como vectores diferentes tenga la estrella de \underline{k} por efecto del grup puntual O_h puesto que el hamiltoniano libre es invariante a rotaciones continuas. Otra diferencia entre los grupos del hamiltoniano libre y del hamiltoniano cristalino está en que dos \underline{k} que son iguales en el sentido periódico para el caso cristalino no lo pueden ser para el caso libre ya que en este último caso no hay red recíproca. (ZB infinita). Si llamamos \mathcal{G}_o al grupo espacial en el caso del hamiltoniano libre y \mathcal{G} al de H y si la figura 658.1 representa la red recíproca del cristal, entonces por ejemplo,

$$\underline{k} = \frac{2\pi}{a} \hat{e}_1 \equiv (100)$$

es equivalente al vector (000) con respecto al grupo G y por lo tanto es un vector \underline{k} cuyo pequeño grupo es el mismo O_h ; su estrella tiene un solo vector. El mismo vector \underline{k} dado por (58.3) considerado con respecto al grupo \mathcal{G}_o tiene una estrella de seis vectores, como se puede apreciar en la misma figura,

$$(100), (010), (001), (\bar{1}00), (0\bar{1}0), (00\bar{1}).$$

Esto implica que el nivel (58.2) para este \underline{k} es seis veces degenerado, mientras que los niveles cristalinos correspondientes, por (56.3), son a lo

más tres veces degenerados.

Las seis funciones (58.1) cuyos vectores \underline{k} son los vectores (58.4) forman base para un espacio de RR del grupo O_h de dimensión seis. El desdoblamiento del nivel del hamiltoniano libre por efecto del campo cristalino se calcula reduciendo esta representación a RIs del grupo $O_h = 0 \times C_i$. Para poder hacer este desdoblamiento debemos calcular los caracteres de las clases conjugadas de O_h en la base recién descrita. Una vez hecha la descomposición se construyen las funciones base de las RIs correspondientes a los niveles desdoblados como combinaciones lineales de las seis funciones originales y con estas funciones se determina los valores de espectación del hamiltoniano, obteniéndose así, en primera aproximación los niveles cristalinos correspondientes al \underline{k} (58.3) asociado al punto γ

Para obtener todos los niveles posibles asociados al punto γ de la ZB del cristal debemos tomar la sucesión infinita de vectores \underline{k} equivalentes bajo \mathcal{G}_o . Estos son

$$(000), (100), (110)(111), (210), \dots$$

Los que corresponden a energías del hamiltoniano libre $E(k) = 0, 1, 2, 3, \dots$ en unidades de $\frac{\hbar^2 g^2}{2m}$.

A continuación hacemos una tabla con las estrellas de estos vectores \underline{k} indicando las energías del hamiltoniano libre y el número correspondiente de funciones linealmente independientes que corresponden a cada uno.

$E_o(k)$	0	$\frac{\hbar^2 g^2}{2m}$	$2 \frac{\hbar^2 g^2}{2m}$	$3 \frac{\hbar^2 g^2}{2m}$	$4 \frac{\hbar^2 g^2}{2m}$	
Número de funciones	1	6	12	8	6	
	(000)	(100) ($\bar{1}00$) (010) (0 $\bar{1}0$) (001) (00 $\bar{1}$)	(110)($I\bar{1}0$) ($\bar{1}10$)($\bar{I}10$) (101)($\bar{I}01$) (10 $\bar{1}$)($\bar{I}0\bar{1}$) (011)(0 $\bar{1}1$) (01 $\bar{1}$)(0 $\bar{1}\bar{1}$)	(111)($I1\bar{1}$) ($\bar{1}\bar{1}1$)($\bar{I}\bar{1}1$) ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)($\bar{I}\bar{1}\bar{1}$) ($\bar{I}\bar{1}1$)($\bar{I}\bar{1}\bar{1}$)	(200) ($\bar{2}00$) (020) (0 $\bar{2}0$)	(002) (00 $\bar{2}$)

Los caracteres de O_h para estas RR se pueden obtener esencialmente

viendo en la figura 58.1 cuántos de los \underline{k} de la RR están sobre el elemento de simetría que se considera. Por ejemplo, si consideramos la RR 6-dimensional correspondiente a la estrella de (100) vemos que ninguno de estos \underline{k} está sobre alguno de los ejes C_2 que unen el punto medio de la arista opuesta, por lo tanto este caracter es cero; vemos también que cuatro de los vectores de la estrella están sobre el plano de reflexión diagonal que pasa por las mismas dos aristas, luego este caracter es cuatro. En el caso de una roto-reflexión el único punto dejado invariante es el origen por lo que el caracter de las roto-reflexiones S_n será nulo ($n > 0$) para todas estas representaciones salvo la trivial.

La tabla de caracteres de O_h para estas RR calculadas como se ha indicado en el párrafo anterior resulta ser,

O_h	e	$8C_3$	$3C_4^2$	$6C_2$	I	$8S_6$	$3\sigma_v$	$6\sigma_d$	$6S_4$
nivel 0	1	1	1	1	1	1	1	1	1
1	6	0	2	0	2	0	0	4	2
2	12	0	0	2	0	0	0	4	2
3	8	2	0	0	0	0	0	0	4
4	6	0	0	0	2	0	0	4	2

La reducción de estas RR de O_h la efectuamos utilizando la forma usual teniendo presente que la tabla de caracteres se obtiene a partir de aquella del grupo 0 en la forma (13.5).

De esta manera se obtiene, por ejemplo, que la descomposición del nivel 1 (dimensión seis) es

$$A_1^+ + E^+ + F_1^-$$

obteniéndose así tres niveles. Las correspondientes funciones base las escribimos como combinación de las funciones (58.1) haciendo uso de la notación siguiente,

$$(rst) \equiv \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(r\mathbf{q}_1 + s\mathbf{q}_2 + t\mathbf{q}_3) \cdot \vec{x}}$$

y ellas son,

$$\begin{aligned} A_1^+ &: \frac{1}{\sqrt{6}}[(100) + (-100) + (010) + (0-10) + (00-1) + (001)] \\ E^+ &: \frac{1}{2}[(100) + (-100) - (0010) - (0-10)] \\ &\quad \frac{1}{\sqrt{8}}[(100) + (-100) + (010) + (0-10) - 2(001) - 2(00-1)] \\ F_1^- &: \frac{1}{\sqrt{2}}[(100) - (-100)] \\ &\quad \frac{1}{\sqrt{2}}[(010) - (0-10)] \\ &\quad \frac{1}{\sqrt{2}}[(001) - (00-1)] \end{aligned}$$

Con estas funciones se calcula los valores promedio del hamiltoniano obteniéndose un valor aproximado para los tres niveles energéticos.