



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

SIMETRÍA Y DEGENERACIÓN DE UNA
PARTÍCULA EN UNA CAJA CÚBICA

Tesis

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICA

PRESENTA

ALICIA ODETTE HERNÁNDEZ CASTILLO

D.F.

2014





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE: JORGE RAFAEL MARTINEZ PENICHE

VOCAL: CARLOS FEDERICO BUNGE MOLINA

SECRETARIO: RENATO LEMUS CASILLAS

1^{er} SUPLENTE: SUSANA YALU LETICIA RUBIN RIVERO

2^{do} SUPLENTE: ELIZABETH HERNANDEZ MARIN

INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES

DEPARTAMENTO DE ESTRUCTURA DE LA MATERIA

ASESOR DEL TEMA:

Renato Lemus Casillas

SUSTENTANTE

Alicia Odette Hernández Castillo

Índice general

| | |
|--|----------|
| 1. Introducción | 1 |
| 2. Antecedentes | 6 |
| 2.1. Partícula en una caja | 6 |
| 2.2. Conceptos de Teoría de Grupos | 10 |
| 2.2.1. Grupo | 10 |
| 2.2.1.1. Grupo de simetría | 11 |
| 2.2.1.2. Grupo Intrínseco | 12 |
| 2.2.2. Clases | 13 |
| 2.2.2.1. Clase Lateral | 13 |
| 2.2.2.2. Clase de Conjugación | 13 |
| 2.2.3. Representaciones | 14 |
| 2.2.3.1. Representación subducida | 16 |
| 2.2.3.2. Representación basal | 16 |
| 2.2.3.3. Representación inducida | 17 |
| 2.2.3.4. Representaciones conjugadas | 19 |
| 2.2.4. Grupo Pequeño | 20 |
| 2.2.5. Producto Directo | 21 |
| 2.3. Degeneración accidental | 23 |
| 2.4. Reglas de Selección | 28 |

| | |
|--|-----------|
| <i>ÍNDICE GENERAL</i> | II |
| 3. Metodología | 31 |
| 3.1. Método de Funciones Propias | 31 |
| 3.2. Inducción | 33 |
| 4. Resultados y Discusión | 35 |
| 4.1. Proyección | 35 |
| 4.2. Obtención del grupo de simetría y sus representa- ciones irreducibles | 46 |
| 4.2.1. Obtención de los operadores que conectan es- tados accidentalmente degenerados | 47 |
| 4.2.2. Nuevo grupo de simetría \mathcal{G} | 53 |
| 4.2.3. Representaciones Irreducibles | 54 |
| 4.3. Rompimiento de simetría | 73 |
| 5. Conclusión | 85 |
| Bibliografía | 87 |

Capítulo 1

Introducción

Algunos problemas químicos recurrentes surgen del entendimiento de la estructura molecular, es decir, de cómo se relacionan en el espacio los átomos y las moléculas, y cómo éstas interactúan en un cristal. Para abordar estos problemas se puede acudir a una gran cantidad de técnicas analíticas. Algunas de éstas requieren de la comprensión de la naturaleza cuántica y de las propiedades de simetría de los sistemas [1]. Vistos desde la mecánica cuántica, los sistemas atómicos y moleculares (cuando no hay dependencia temporal) están descritos por su espectro de niveles de energía y por los vectores de estado $|\psi_j^k\rangle$. Los niveles de energía corresponden a los valores propios del operador hamiltoniano, \mathcal{H} , del sistema. Un análisis detallado del espectro permite abordar la interacción entre la materia y la radiación electromagnética, de modo que es posible caracterizar a los sistemas, así como describir la reactividad a nivel molecular. Para distinguir los niveles, y vectores de estado que los acompañan, se les asigna un conjunto de etiquetas, números cuánticos. Esta asignación se realiza a través de lo que se conoce como un conjunto completo de operadores que conmutan (CCOC) [2].

Si una operación sobre las coordenadas de un sistema deja la distancia entre todo par de puntos sin alterar, se conoce como transformación ortogonal, y es de simetría cuando deja el Hamiltoniano del sistema invariante; como ejemplo de operaciones de simetría están las rotaciones, las reflexiones y las traslaciones. El conjunto maximal, es decir el de mayor número de transformaciones de simetría que dejan invariante determinado sistema forma un grupo algebraico y define la simetría de dicho sistema. Es posible asociarle a cada transformación un operador que actúa sobre funciones, lo cual, a su vez, constituye un homomorfismo del grupo antes mencionado [3].

En mecánica cuántica se dice que dos estados de un sistema están degenerados si pertenecen al mismo nivel de energía, es decir que, dado un Hamiltoniano, cuando dos o más funciones de onda linealmente independientes comparten el mismo valor propio [2]. El grado de degeneración es una cantidad adimensional que cuenta el número de estados propios que presentan el mismo valor propio [4]. La degeneración que presenta un espectro es reflejo de la simetría del sistema. Cada sistema muestra degeneraciones características cuya dimensión corresponde con la de las representaciones irreducibles del grupo de simetría que describe al sistema [5]. El estudio de la degeneración se puede utilizar para hacer análisis espectroscópicos, abordar problemas de magnetostática y comprender aspectos sobre la reactividad y mecanismos de reacción [6].

Perturbaciones internas o externas en el sistema pueden producir reducciones de simetría. En física, usualmente el rompimiento de simetría se debe a un campo magnético o eléctrico uniforme. En química, un ejemplo de reducción de simetría se tiene al reemplazar o intercambiar átomos o grupos funciona-

les en una molécula con determinada simetría para terminar con una especie de menor simetría [7]. Una perturbación interna es, por ejemplo, lo que se observa en el efecto Jahn-Teller que está basado en la observación del comportamiento de sistemas poli-atómicos usando Teoría de Grupos y trata la inestabilidad de las configuraciones moleculares en estados electrónicos degenerados. Es decir, la presencia de una perturbación vibracional sobre la conformación de mayor simetría de una molécula, en la que se tenga estados electrónicos degenerados, puede causar una distorsión geométrica espontánea, disminuyendo la simetría y removiendo la degeneración [8]. Otro ejemplo de rompimiento de degeneración en espectroscopía son las resonancias magnéticas (nuclear y paramagnética electrónica), en donde la aplicación de un campo magnético externo produce una separación de los estados de espín que en su ausencia tenían la misma energía [2].

Cuando se ha asignado un grupo de simetría a un sistema, para todos los niveles en los que se satisface que la dimensión de las representaciones irreducibles es consistente con la degeneración, se dice que se presenta degeneración normal. Además de la degeneración normal existe la degeneración accidental, la cual se define como aquella que no se deriva de un análisis de la simetría geométrica evidente del sistema en el espacio de configuraciones. Si la degeneración accidental aparece en forma sistemática, entonces se espera que el grupo de simetría supuesto sea un subgrupo y por lo tanto debe existir un grupo de simetría mayor [5]. Cuando se presenta degeneración accidental se tienen dos o más funciones propias que tienen representaciones irreducibles distintas asociadas a una misma energía. Al tomar la verdadera simetría del sistema, es decir al tomar la simetría completa del hamiltoniano, las representaciones irreducibles del

grupo de simetría deberán tener las dimensiones que las degeneraciones presentan, transformando la degeneración accidental en normal [9].

Muchos sistemas cuánticos que presentan degeneración accidental han sido estudiados y, en la mayoría de los casos, se ha logrado identificar el grupo de simetría completo. Entre los más conocidos que presentan degeneración accidental son: oscilador armónico tridimensional isotrópico y partícula en un potencial central coulombiano (átomo de hidrógeno) [10].

Un caso que llama la atención es el espectro de una partícula atrapada en una caja cúbica con paredes infinitas, el cual presenta degeneración accidental al considerar \mathcal{O}_h como grupo de simetría [11]; aunque la solución mecánico cuántica de este sistema puede ser considerada como simple, su análisis de la degeneración está lejos de ser trivial. En este trabajo se analizará la degeneración normal y accidental de la caja cúbica, para encontrar una descripción unificada de la simetría del sistema. A partir del grupo encontrado se efectuará un análisis de las representaciones irreducibles mediante el rompimiento de simetría.

Para lo que sigue en este trabajo: En el capítulo 2 se encuentran los antecedentes, donde se trata la solución de una partícula en una caja con paredes impenetrables, la degeneración accidental y algunos conceptos de la teoría de representaciones de grupos necesarios para el desarrollo del trabajo. La metodología se presenta en el capítulo 3, donde se explica el método de funciones propias y la inducción. La proyección de los estados propios, utilizando el método de funciones propias; la identificación de las transformaciones que conectan los estados accidentalmente degenerados, el establecimiento de un nuevo grupo de simetría y la subsecuente construcción de las representaciones irreducibles

por medio de inducción, así como el análisis del rompimiento de simetría de la caja cúbica hacia el paralelepípedo de lados distintos, se encuentran en el capítulo 4. Finalmente las conclusiones se exponen en el capítulo 5.

Capítulo 2

Antecedentes

2.1. Partícula en una caja

Uno de los sistemas más simples que presentan degeneración accidental es la partícula en una caja con paredes impenetrables, ya sea en dos o tres dimensiones. En 1996 en *Leyvraz et al* [12] se encontró un nuevo grupo de simetría que explica la degeneración accidental de la partícula en una caja cuadrada. La simetría geométrica del sistema corresponde al grupo puntual C_{4v} y los elementos adicionales necesarios para definir el grupo completo de simetría corresponden a un conjunto de transformaciones continuas [12]. La forma del generador de las transformaciones que forman el grupo continuo fue anticipada por *Shaw* [13]. Dado que el nuevo grupo de simetría contiene transformaciones tanto continuas como discretas, la construcción de las representaciones irreducibles resulta no trivial. El nuevo grupo para la partícula en una caja cuadrada tiene una analogía con los grupos espaciales que aparecen en el estudio de cristales. El subgrupo de transformaciones continuas es análogo al grupo traslacional, mientras que el subgrupo de transformaciones discretas corresponde al

grupo puntual cristalográfico [12], esta analogía marca la pauta para la construcción de las representaciones irreducibles del nuevo grupo.

Una partícula en una caja impenetrable tridimensional de lados a , b y c , como la mostrada en la Figura 2.1, cumple con las siguientes condiciones a la frontera:

$$\begin{cases} V(x, y, z) = 0; & 0 \leq x \leq a; 0 \leq y \leq b; 0 \leq z \leq c \\ V(x, y, z) = \infty; & a < x < \infty; b < y < \infty; c < z < \infty; \end{cases} \quad (2.1)$$

lo cual implica que las funciones de onda $\Psi_{n_1 n_2 n_3}(x, y, z) = 0$ se anulan en la frontera. El hamiltoniano es:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi_{n_1 n_2 n_3} + V(x, y, z) = E \Psi_{n_1 n_2 n_3}. \quad (2.2)$$

Dentro de la caja los estados propios están dados por:

$$\langle \mathbf{r} | \Psi_{n_1 n_2 n_3} \rangle = \psi_{n_1}(x) \psi_{n_2}(y) \psi_{n_3}(z), \quad (2.3)$$

con

$$\begin{aligned} \psi_{n_1}(x) &= \sqrt{\frac{2}{a}} \text{sen} \left(\frac{n_1 \pi x}{a} \right); \\ \psi_{n_2}(y) &= \sqrt{\frac{2}{b}} \text{sen} \left(\frac{n_2 \pi y}{b} \right); \\ \psi_{n_3}(z) &= \sqrt{\frac{2}{c}} \text{sen} \left(\frac{n_3 \pi z}{c} \right); \end{aligned} \quad (2.4)$$

donde $\forall n_i \in \mathbb{Z}^+$. Los correspondientes valores propios son:

$$E_{n_1 n_2 n_3} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left(\frac{n_1^2}{a^2} + \frac{n_2^2}{b^2} + \frac{n_3^2}{c^2} \right), \quad (2.5)$$

donde m es la masa [2].

Al hacer un análisis de la degeneración es posible percatarse que el sistema puede exhibir los siguientes tipos de degeneración:

a) Cuando dos o más lados son iguales.

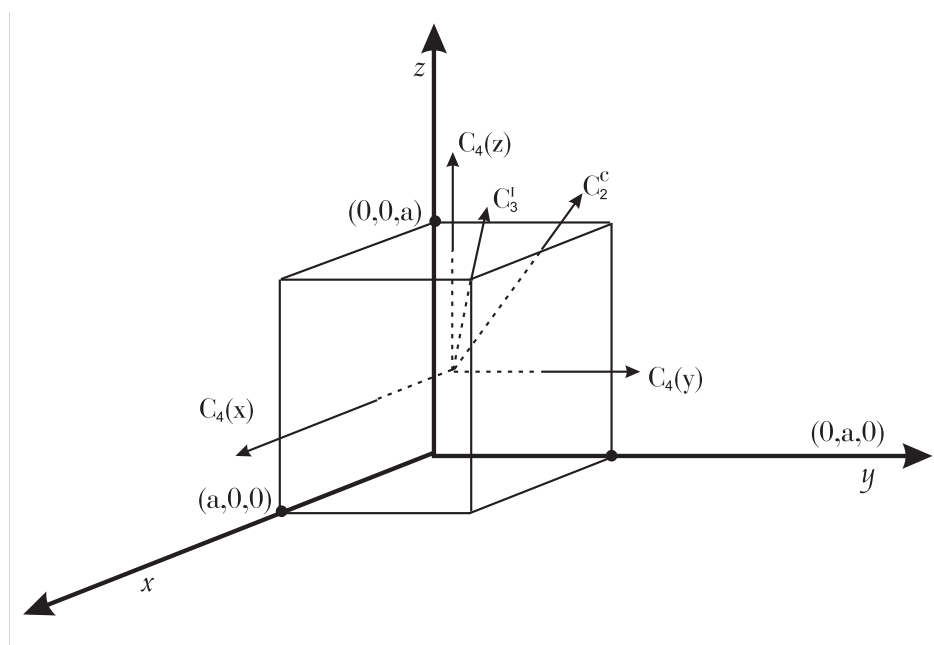


Figura 2.1: Se muestran los generadores del grupo O_h , que están dados por dos ejes de rotación C_4 y la inversión (I).

b) Cuando los lados de la caja son conmensurables: Cuando se satisface que la longitud un lado es múltiplo entero de la longitud de otro. Siendo L_x y L_y lados de la caja, en virtud de la expresión (2.5) el estado (n_x, n_y) tiene la misma energía que el estado (n'_x, n'_y) si $n'_x = \frac{L_x n_y}{L_y}$ y $n'_y = \frac{L_y n_x}{L_x}$.

c) Degeneración pitagórica: Cuando los números cuánticos cumplen con relaciones pitagóricas, $(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 = n_1'^2 + n_2'^2 + n_3'^2)$. En esta tesis se considerará únicamente la degeneración de tipo (a), que es la que se debe al incremento de simetría de la caja.

Suponiendo $a \neq b \neq c$ se tiene un prisma rectangular, cuyo grupo puntual es D_{2h} , donde para cada nivel de energía hay un estado único $|\Psi_{n_1 n_2 n_3}\rangle$, por lo tanto no se presenta degeneración. Al incrementar la simetría se tiene un prisma de base cuadrada

con la condición $a = b \neq c$ y corresponde al grupo puntual D_{4h} ; este sistema presenta degeneración cuando $E_{n_1 n_2 n_3} = E_{n_2 n_1 n_3}$, entonces se tiene el subespacio bidimensional de estados propios degenerados dado por $\mathcal{L}_2 = \{|\Psi_{n_1 n_2 n_3}\rangle, |\Psi_{n_2 n_1 n_3}\rangle; n_1 \neq n_2\}$. Cuando se tiene un cubo, es decir $a = b = c$, el grupo puntual es O_h y se tienen tres tipos de subespacios, de entre los cuales se puede reconocer un subespacio tridimensional, $\mathcal{L}_3 = \{|\Psi_{nmm}\rangle, |\Psi_{nmm}\rangle, |\Psi_{mnn}\rangle\}$, y un subespacio hexadimensional, $\mathcal{L}_6 = \{|\Psi_{n_1 n_2 n_3}\rangle; n_1 \neq n_2 \neq n_3\}$, que presentan degeneración [3]. Una observación interesante es que es posible interconvertir funciones de estados degenerados mediante la aplicación de las operaciones de simetría en el grupo asignado. Cuando lo anterior ocurre se dice que se tiene degeneración natural; pero si es imposible relacionar un par de funciones degeneradas con las operaciones de simetría disponibles, entonces se dice que se tiene degeneración accidental, y su presencia suele apuntar a que el grupo supuesto no refleja la simetría total del sistema. Entonces, surge el problema de identificar los elementos de simetría no contemplados en el grupo supuesto, y subsecuentemente encontrar el grupo en donde se incorporan estas nuevas operaciones. Para tratar este problema, es necesario recurrir al lenguaje en el que las propiedades de simetría se enuncian matemáticamente, es decir, la teoría de representaciones de grupos. Dentro del marco de esta teoría se puede dar una definición formal a ambos tipos de degeneración; de manera que, además de contar con criterios confiables para reconocerlas, se tenga una caracterización lo suficientemente desarrollada que permita proponer estrategias para conectar los estados accidentalmente degenerados. La teoría de grupos también provee de las metodologías necesarias para construir el nuevo grupo a partir de un grupo de menor orden, así como para analizar las

consecuencias de las rupturas de simetría.

2.2. Conceptos de Teoría de Grupos

2.2.1. Grupo

Los elementos A, B y C forman un grupo $G = \{A, B, C, \dots\}$, si dada una ley de composición designada por \circ que relaciona los elementos, cumple con las siguientes condiciones [14]:

a) Condición de cierre: La composición de cualquier par de elementos, a y b en G también es un elemento de G , $\forall a, b \in G$; $a \circ b \in G$, $b \circ a \in G$.

b) Asociatividad: $\forall a, b, c \in G$; $a \circ (b \circ c) = (a \circ b) \circ c$.

c) Elemento identidad: Usualmente designado por E, I o e ; tiene la propiedad de que $e \circ a = a \circ e = a$, $\forall a \in G$.

d) Inverso: Para todo elemento a de G hay otro elemento que también forma parte del grupo tal que $a \circ b = b \circ a = e$, donde b recibe el nombre de inverso y se simboliza como $b = a^{-1}$.

El número de elementos de un grupo $|G|$ se denomina orden del grupo [3]. Un grupo finito es aquel que contiene un número finito de elementos y necesariamente es discreto; en cambio un grupo infinito es aquel que tiene un número infinito de elementos, y puede ser discreto o continuo. Un ejemplo de grupo continuo es el conjunto de rotaciones en el plano.

Si se puede seleccionar un conjunto de elementos H que pertenecen a G y forman un grupo bajo la misma ley de composición de G , entonces H es un subgrupo de G ($G \supset H$). Por la propiedad de transitividad si H es un subgrupo de G y K es un subgrupo de H , entonces K es un subgrupo de G , $G \supset H \supset K$ [3].

Los generadores de un grupo forman el mínimo conjunto de

elementos a partir de cuyos productos y potencias se pueden obtener todos los elementos del grupo. Cuando todos los elementos de un grupo conmutan entre sí, se dice que el grupo es conmutativo o abeliano [7].

2.2.1.1. Grupo de simetría

A las transformaciones que dejan un sistema invariante se les conoce como transformaciones de simetría. Éstas pueden ser expresadas en términos de operaciones fundamentales tales como, por ejemplo: rotación de un ángulo alrededor de un eje, reflexión a través de un plano y desplazamiento paralelo o traslación -tanto en el espacio como en el tiempo-, y sus combinaciones. El conjunto de transformaciones de simetría de un sistema dado forman un grupo que se le conoce como grupo de simetría [14].

Los grupos de simetría pueden clasificarse en continuos y discretos. Entre los primeros se puede mencionar a las rotaciones en un espacio euclidiano de n dimensiones, designados por $SO(n)$, ya que los ángulos que las definen son variables continuas. Por otra parte las reflexiones, las rotaciones sobre múltiplos enteros de un ángulo fundamental y las traslaciones por un número entero de unidades espaciales forman grupos discretos. Si un grupo de simetría se caracteriza porque sus transformaciones dejan invariante al menos un punto del espacio, entonces se le conoce como grupo puntual. Como ejemplos de éstos se tienen los grupos puntuales moleculares y los cristalográficos de amplio uso en teoría molecular y estado sólido [3].

2.2.1.2. Grupo Intrínseco

Para cada elemento $R \in G$ es posible definir un operador \bar{R} , en el espacio L que forma el espacio de representaciones, bajo la definición

$$\bar{R}S = SR \quad (2.6)$$

para todo vector $S \in L$ [15]. El grupo formado por operadores \bar{R} se le conoce como grupo intrínseco de G , \bar{G} . De acuerdo a (2.6) la acción del operador \bar{R} sobre el vector S da un nuevo vector SR , por lo tanto siendo S y T son vectores de L ,

$$\bar{R}ST = \bar{R}(ST) = STR. \quad (2.7)$$

Si suponemos que la regla de multiplicación para el grupo G es $RS = U$ entonces,

$$\bar{S}\bar{R}T = \bar{S}TR = TRS = TU = \bar{U}T, \quad (2.8)$$

por lo tanto $\bar{S}\bar{R} = \bar{U}$. De lo anterior se observa que hay una correspondencia entre los elementos de \bar{R} y R , formando un grupo \bar{G} anti-isomorfo a G . Dado que $\bar{R}S = S\bar{R}$, \bar{G} conmuta con G [15,16].

Se tiene entonces el espacio de representaciones del grupo intrínseco \bar{G}

$$\bar{R}_b R_c = \sum_{a=1}^g D_{ac}(\bar{R}_b) R_a = R_c R_b, \quad (2.9)$$

donde $D_{ac}(\bar{R}_b)$ es la representación del grupo intrínseco \bar{G} [15].

2.2.2. Clases

2.2.2.1. Clase Lateral

Es posible expresar al grupo G como la unión de conjuntos de $s_\sigma H$, $s_\sigma \in G$, $s_\sigma \notin H$, de la siguiente manera:

$$C_L = \sum_{\sigma=1}^{|\sigma|} s_\sigma H; \quad |\sigma| = \frac{|G|}{|H|}. \quad (2.10)$$

A esta expresión se le conoce como desarrollo en clases laterales, y los elementos s_σ reciben el nombre de elementos representativos de la clase lateral, mientras que $|\sigma|$ es el índice del subgrupo H en G . Este desarrollo se puede llevar a cabo en clases laterales tanto izquierdas ($aH = \{ah_1, ah_2, \dots, ah_n\}$) como derechas ($Ha = \{h_1a, h_2a, \dots, h_na\}$) [3].

2.2.2.2. Clase de Conjugación

Si a , b y u son elementos de G , se dice que b es conjugado a a si: $b = uau^{-1}$; por lo tanto a también es conjugado a b , ya que $a = vbv^{-1}$, donde $v = u^{-1}$. En el caso de que $u = e$ entonces b es conjugado a sí mismo. También se sabe que si b es conjugado a a y c es conjugado a b , entonces c es conjugado a a . Al conjunto de elementos conjugados entre sí se le conoce como clase conjugada [3].

Cuando se trata de grupos puntuales y resulta que dos elementos a y b del grupo G son conjugados entre sí, cuando sus elementos de simetría son equivalente [17].

Para las clases de conjugación es importante introducir el con-

cepto de algebra de clases. Se define la cantidad algebraica,

$$K_i = \sum_{g_\alpha \in K_i} g_\alpha \quad (2.11)$$

para la i -ésima clase K_i . El producto de clases cierra bajo la multiplicación del grupo,

$$K_i K_j = \sum_m C_{ij}^m K_m \quad (2.12)$$

donde los coeficientes C_{ij}^m son las constantes de estructura del álgebra de clases. Como consecuencia de esta propiedad las clases constituyen un subespacio invariante bajo la acción de las clases mismas. Otra propiedad importante es que las clases conmutan entre sí $[K_i, K_j] = 0$, y con todos los elementos del grupo [3].

Si H es una unión de clases de conjugación de G se dice que H es un subgrupo normal de G . Si G es abeliano entonces todos sus subgrupos son normales. Cuando los únicos subgrupos normales de G son la identidad $\{e\}$ y G , se dice que G es un grupo simple.

2.2.3. Representaciones

Si $\hat{D}(G)$ es un grupo de operadores definidos en un espacio vectorial \mathcal{L} , éstos forman una representación del grupo G , si existe un mapeo homomorfo de G a $\hat{D}(G)$. Si la dimensión de \mathcal{L} es n , entonces la representación es de grado n ó n -dimensional. Cuando se puede establecer un mapeo homomorfo entre el grupo G y un conjunto de matrices $\mathbf{D}(G)$ se tiene una representación matricial del grupo G [3].

Un grupo puede tener una infinidad de representaciones, sin embargo cuando dos representaciones están conectadas median-

te una transformación de semejanza se dice que estas representaciones son equivalentes. Puesto que existen cantidades invariantes ante transformaciones de equivalencia entonces estas representaciones tienen características en común. Una cantidad que permite caracterizar una representación dada es la traza, la cual recibe el nombre de caracter de la representación. Dado que las matrices conjugadas tienen el mismo caracter, entonces los elementos de la misma clase también tienen el mismo caracter [3].

Una representación reducible es aquella que contiene subespacios invariantes. Es posible reducir una representación reducible mediante cambios de base a través de transformaciones de semejanza. Cuando se tiene una representación que ya no es posible transformar a bloques mediante transformaciones de semejanza, se dice que se tiene una representación irreducible. Identificar cuándo se tiene una representación irreducible no es trivial; aunque basándose en algunos criterios, conocidos como los lemas de Schur, se puede precisar si cierta representación es irreducible [7].

Cuando la acción de los elementos del grupo sobre un conjunto de funciones genera las representaciones irreducibles, se dice que las funciones en dicho conjunto portan la representación generada. El teorema de descomposición establece que toda función puede ser expresada en términos de una combinación lineal de funciones que portan representaciones irreducibles. Entonces toda función puede ser proyectada al espacio de funciones que generan las representaciones irreducibles del grupo [17]. Para estas funciones se puede establecer el producto escalar, el cual

cumple con el teorema de ortogonalidad,

$$\left(\psi_i^{(\mu)}, \phi_j^{(\nu)}\right) = \frac{1}{n_\mu} \delta_{\mu\nu} \delta_{ij} \sum_k \left(\psi_k^{(\mu)}, \phi_k^{(\nu)}\right), \quad (2.13)$$

tanto con respecto a las representaciones irreducibles como a sus componentes [4].

2.2.3.1. Representación subducida

Si H es un subgrupo de G y $\mathbf{D}^{(\mu)}(G)$ una representación irreducible de G , entonces el subconjunto de matrices $\{\mathbf{D}^{(\mu)}(h_1), \mathbf{D}^{(\mu)}(h_2), \dots, \mathbf{D}^{(\mu)}(h_n)\}$ constituye una representación de H . Dado que la representación $\mathbf{D}^{(\mu)}(H)$, que recibe el nombre de representación subducida, no es en general irreducible entonces ésta puede reducirse a una suma directa de representaciones irreducible de H [3]. Al proceso de seleccionar entre las matrices $\mathbf{D}^{(\mu)}(G)$ sólo aquellas con elementos de H se le conoce como subducción [7],

$$\mathbf{D}^{(\mu)}(G) \downarrow H \equiv^\mu G \downarrow H = \{\mathbf{D}^{(\mu)}(R) | R \in H\}. \quad (2.14)$$

La subducción trata la reducción de simetría de un grupo G a un subgrupo H . Esta reducción de simetría es útil para etiquetar estados y tratar perturbaciones internas o externas del sistema [7].

2.2.3.2. Representación basal

El conjunto de clases laterales constituye un espacio de representaciones de G , como a continuación se hace notar,

$$g(s_1H, s_2H, \dots, s_nH) = (s_1H, s_2H, \dots, s_nH) \Delta_H^{(b)}(g) \quad (2.15)$$

es decir

$$g \{s_\sigma H\} = \sum_{\lambda}^{|H|} \{s_\lambda H\} \Delta_H^{(b)}(g)_{\lambda\sigma}, \quad (2.16)$$

donde $\Delta_H^{(b)}(g)$ es una matriz de permutación, $\Delta_H^{(b)}(g) = \delta_{\lambda\tau}$ y recibe el nombre de representación basal izquierda de G . También se puede construir la representación basal derecha [18].

Cada elemento representativo s_σ , establece un mapeo de G sobre el subgrupo H , donde el elemento que en el mapeo es la imagen de G recibe el nombre de subelemento de G en H por s_σ [18]. Dado que $\Delta_H^{(b)}(g)$ selecciona el elemento correspondiente a $\lambda = \tau$,

$$gs_\sigma = \sum_{\lambda} s_\lambda h_\sigma(g) \Delta_H^{(b)}(g)_{\lambda\sigma}, \quad (2.17)$$

el subelemento $h_\sigma(g)$ puede expresarse como,

$$h_\sigma(g) = \sum_{\lambda} s_\lambda^{-1} g s_\sigma \Delta_H^{(b)}(g)_{\lambda\sigma}. \quad (2.18)$$

2.2.3.3. Representación inducida

Dada la μ -ésima representación reducible del subgrupo H de G ,

$$\hat{O}_{h_i} \phi_\alpha^{(\mu)}(\mathbf{x}) = \sum_{\beta=1}^{n_\mu} \Delta_{\beta\alpha}^{(\mu)}(h_i) \phi_\beta^{(\mu)}(\mathbf{x}), \quad (2.19)$$

el conjunto de funciones $\{\phi_\alpha^{(\mu)}(\mathbf{x}), \alpha = 1, 2, \dots, n_\mu\}$ constituye la base de la representación. Se considera el conjunto de funciones $\{\hat{s}_\sigma \phi_\alpha^{(\mu)}(\mathbf{x})\}$ asociado con el desarrollo en clases laterales del grupo G . El espacio de funciones $\{\hat{s}_\sigma \phi_\alpha^{(\mu)}(\mathbf{x})\}$ es un espacio invariante de G y por lo tanto es base de una representación de G [18].

Al analizar la acción del operador \hat{g} sobre la base $\{\hat{s}_\sigma \phi_\alpha^{(\mu)}(\mathbf{x})\}$

se llega a:

$$\hat{g}(\hat{s}_\sigma \phi_\alpha^{(\mu)}(\mathbf{x})) = \sum_{\lambda} \hat{s}_\lambda \hat{h}_\sigma(g) \phi_\alpha^{(\mu)}(\mathbf{x}) \Delta_H^{(b)}(g)_{\lambda\sigma}, \quad (2.20)$$

donde se utilizó (2.17). La expresión (2.20) puede expresarse como:

$$\hat{g}(\hat{s}_\sigma \phi_\alpha^{(\mu)}(\mathbf{x})) = \sum_{\lambda, \beta} \Delta^{(\mu H \uparrow G)}(g)_{\lambda\beta; \sigma\alpha} \left(\hat{s}_\lambda \phi_\beta^{(\mu)}(\mathbf{x}) \right), \quad (2.21)$$

donde $\Delta^{(\mu H \uparrow G)}(g)_{\lambda\beta; \sigma\alpha}$ está definida como:

$$\Delta^{(\mu H \uparrow G)}(g)_{\lambda\beta; \sigma\alpha} =_{def} \Delta_H^{(b)}(g)_{\lambda\sigma} \Delta_{\beta\alpha}^{(\mu)}(h_\sigma(g)) \quad (2.22)$$

y se le conoce como representación inducida de H sobre G . Al proceso de inducción se designa en general como ${}^\mu H \uparrow G$, donde μ corresponde a la representación de H que se induce. El producto en (2.22) se obtiene multiplicando cada elemento $\Delta_H^{(b)}(g)$ por la matriz $\Delta_{\beta\alpha}^{(\mu)}(h_\sigma(g))$, es decir:

$$\Delta^{(\mu H \uparrow G)}(g)_{[\lambda\sigma]} = \Delta_H^{(b)}(g)_{\lambda\sigma} \Delta^{(\mu)}(h_\sigma(g)), \quad (2.23)$$

donde $[\lambda\sigma]$ indica que para obtener los elementos de matriz hay que multiplicar cada uno de los elementos $\Delta_H^{(b)}(g)_{\lambda\sigma}$ por la matriz $\Delta^{(\mu)}(h_\sigma(g))$. Tomando en cuenta lo anterior es posible probar que la matriz $\Delta^{(\mu H \uparrow G)}(g)$ es una representación de G [18].

El caracter de la representación inducida involucra una suma sobre los elementos representativos s_σ , como se observa al calcular la traza de la representación

$$\chi^{(\mu H \uparrow G)}(g) = \sum_{\sigma} \Delta_H^{(b)}(g)_{\sigma\sigma} \chi_H^{(\mu)}(s_\sigma^{-1} g s_\sigma) = \sum_{\sigma} \chi_H^{(\mu)}(s_\sigma^{-1} g s_\sigma) \quad (2.24)$$

donde $\Delta_H^{(b)}(g)_{\sigma\sigma}$ es igual a la unidad cuando $s_\sigma^{-1}gs_\sigma$ está en H . Entonces diferentes elecciones de $\{s_\sigma\}$ generan representaciones inducidas equivalentes pero no necesariamente iguales [18]. La dimensión de la representación inducida está dada por:

$$|\mu H \uparrow G| = \frac{|G|}{|H|} \eta_\mu \quad (2.25)$$

2.2.3.4. Representaciones conjugadas

Un subgrupo invariante, $H \triangleleft G$, es aquel que para cada elemento $h \in H$ y cada $g \in G$ el elemento $ghg^{-1} \in H$, es decir que las clases derechas e izquierdas coinciden. Si $\mathbf{D}^{(\mu)}(h)$ es la μ -ésima representación de H entonces $\mathbf{D}^{(\mu)}(ghg^{-1}) \equiv_\mu \mathbf{D}^{(g)}(h)$ también es una representación de H . La representación ${}_\mu \mathbf{D}^{(g)}(h)$ depende del elemento g bajo el cual se conjuga H . Esta nueva representación se conoce como representación conjugada de $\mathbf{D}^{(\mu)}(H)$ y define como [17]:

$${}_\mu \mathbf{D}^{(n)}(h_i) =_{def} \mathbf{D}^{(\mu)}(n^{-1}h_i n) = \mathbf{D}^{(\mu)}(h_j) \quad (2.26)$$

Si dos representaciones ${}_\mu \mathbf{D}^{(n)}(H)$ y ${}_\mu \mathbf{D}^{(p)}(H)$ que son conjugadas a ${}_a \mathbf{D}^{(\mu)}(H)$, son conjugadas entre sí, entonces todas las representaciones son conjugadas entre sí, esto se conoce como teorema de transitividad de la conjugación.

Al mayor subgrupo H de G para el cual la acción de conjugación deja invariante a H se le conoce como normalizador

$$N(H|G) = \{g \in G : gHg^{-1} = H\}. \quad (2.27)$$

Al conjunto de representaciones $\mathbf{D}^{(\mu)}(H)$ se le conoce como superórbita [18],

$$S^{(\mu}H) = \{{}_\mu \mathbf{D}^{(n)}(H) | \forall n \in N(H|G)\}. \quad (2.28)$$

Cada elemento de la superórbita recibe el nombre de punta. Sin embargo, no todas las representaciones de la superórbita son diferentes entre sí, algunas de ellas pueden ser equivalentes [17].

2.2.4. Grupo Pequeño

Si dada una superórbita (2.28), se seleccionan los elementos de $N(H|G)$ que dan origen a las representaciones conjugadas equivalentes, se tiene el conjunto,

$$K({}^\mu H) = \{n \in N(H|G) | {}_\mu \mathbf{D}^{(n)}(H) \sim \mathbf{D}^{(\mu)}(H)\} \quad (2.29)$$

donde el símbolo \sim indica equivalencia entre representaciones. El conjunto $K({}^\mu H)$ forma un grupo que recibe el nombre de grupo pequeño de $\mathbf{D}^{(\mu)}(H)$. La definición de grupo pequeño es aplicable a cualquier punta de la superórbita, entonces se tienen tantos grupos pequeños como elementos del normalizador y todos estos grupos son isomorfos. Se sabe que todos los grupos pequeños asociados a las diferentes puntas de la superórbita son conjugados y por lo tanto isomorfos. Entonces se puede asociar un único grupo pequeño abstracto a la superórbita [18]. Cuando se representa una superórbita por una estrella, entonces las puntas corresponden a los rayos y cada punta tiene asociado un grupo pequeño.

Una órbita $S({}_\mu H)$ es el conjunto de representaciones que no son equivalentes entre sí. Para generar la órbita primero se toma una punta ${}_\mu \mathbf{D}^{(n)}(H)$ que tiene asociado el grupo pequeño $K({}_\mu H^n)$, luego es necesario seleccionar otra punta que esté asociada a un grupo pequeño distinto, $K({}_\mu H^a)$; dado que ambos grupos son isomorfos tienen el mismo orden. Sin embargo no pueden tener elementos en común debido a la propiedad de transitividad de

la equivalencia, que dice que si las puntas son equivalentes entonces las representaciones son necesariamente equivalentes. Se sigue este procedimiento hasta agotarse las puntas de la superórbita. Es posible notar que el procedimiento para la obtención de órbitas es similar al desarrollo de un grupo en clases laterales. La matriz de la órbita $\mathbf{S}^{(\mu H)}$ esta definida como

$$\mathbf{S}^{(\mu H)} = \left\{ \sum_{\nu}^{|\nu|} \oplus \mathbf{D}^{(s_{\nu})}(H) \right\}, \quad |\nu| = \frac{|N(H|G)|}{|K(\mu H)|} \quad (2.30)$$

donde el término entre paréntesis corresponde con la suma directa de las puntas de la orbita. Siendo $|K(\mu H)|$ es el orden del grupo pequeño y $|N(H|G)|$ es el orden del normalizador.

Si se considera que H es un subgrupo invariante de G , se puede demostrar que la subducción sobre H de la representación inducida $\mathbf{D}^{\mu}(H) \uparrow G$ es equivalente a $|\xi|$ veces la matriz de la órbita $\mathbf{S}(H)$, donde

$$|\xi| = \frac{|K(\mu H)|}{|H|}. \quad (2.31)$$

Entonces

$$\Delta^{(\mu H \uparrow G \downarrow H)}(H) \sim \sum_{\xi}^{|\xi|} \oplus \mathbf{S}^{(\mu H)} \quad (2.32)$$

Lo anterior se le conoce como teorema de la frecuencia de la órbita [18].

2.2.5. Producto Directo

Si los elementos de diferentes subgrupos H_i conmutan y todo elemento $g \in G$ se puede expresar en una única forma en términos de productos de H_i , se dice que G es producto directo de sus

subgrupos [3],

$$G = H_1 \otimes H_2 \otimes \dots \otimes H_k, \quad |G| = \prod_k |H_k|. \quad (2.33)$$

Si el conjunto de funciones $\{\psi_i^{(\mu)}(\mathbf{x}_1), i = 1, \dots, n_\mu\}$ es base de la μ -ésima representación de H_1 y $\{\phi_j^{(\nu)}(\mathbf{x}_1), j = 1, \dots, n_\nu\}$ es el conjunto de funciones que generan la ν -ésima representación de H_2 , entonces la matriz de representación de producto directo $\mu \otimes \nu$ tiene la forma

$$D_{\alpha\beta, ij}^{(\mu \otimes \nu)}(RS) = D_{\alpha i}^{(\mu)}(R) D_{\beta j}^{(\nu)}(S) \quad (2.34)$$

donde $R \in H_1$, $S \in H_2$ y $RS \in G$. La representación $\mathbf{D}^{(\mu \otimes \nu)}(G)$ se reduce a una suma directa de representaciones irreducibles y su base es el conjunto de funciones $\{\psi_i^{(\mu)}(\mathbf{x}_1) \otimes \phi_j^{(\nu)}(\mathbf{x}_2)\}$. Para obtener los caracteres de la representación $\mu \otimes \nu$ de G se toman simplemente los productos entre los caracteres de las representaciones de H_1 y H_2 , $\chi^{(\mu \otimes \nu)}(RS) = \chi^{(\mu)}(R) \chi^{(\nu)}(S)$ [3].

Es posible definir el producto directo entre dos grupos G y G' , $G \otimes G'$, donde la ley de composición de cada uno de los grupos no necesariamente es la misma [4].

$$G \otimes G' = \sum_i^{|G|} \sum_j^{|G'|} (g_i, g'_j). \quad (2.35)$$

Los elementos de dicho producto tienen la forma (a, a') donde $a \in G$ y $a' \in G'$. En este caso las representaciones obtenidas del producto directo son irreducibles.

Si G es un grupo con elemento identidad $\{e\}$ y K_1 es un subgrupo normal de G y K_2 es un subgrupo de G y se cumple que $K_1 \cap K_2 = \{e\}$ y todo elemento de G se puede escribir de manera única como el producto $k_1 k_2$, donde $k_1 \in K_1$ y $k_2 \in K_2$, entonces se

dice que G es producto semidirecto de K_1 y K_2 . El producto semidirecto se designa como $G = K_1 \ltimes K_2$ [19]. Es posible encontrar un isomorfismo entre K_2 y el grupo cociente G/K_1 , $K_2 \simeq G/K_1$ [19]. Dado que se construye un grupo a partir de dos subgrupos se puede decir que el producto semidirecto es una generalización del producto directo.

2.3. Degeneración accidental

En mecánica cuántica los estados estacionarios de una molécula están descritos por estados propios $|\psi_j^k\rangle$ del Hamiltoniano \hat{H} , correspondientes a una conjunto de valores propios E_k [2],

$$\mathcal{H} |\psi_j^k\rangle = E_k |\psi_j^k\rangle. \quad (2.36)$$

El conjunto de funciones propias, $|\psi_j^k\rangle$, forma un espacio vectorial, $\{|\psi_j^k\rangle\}_{j=1,\dots,n}$, donde n denota la dimensión del espacio, y el valor propio, E_k , se dice que está n -veces degenerado [7].

La degeneración en mecánica cuántica está relacionada con la simetría del sistema [5]. Esto puede notarse a partir de que el Hamiltoniano al ser invariante ante las operaciones del grupo simetría, \hat{R} del sistema, $[\hat{R}, \mathcal{H}] = 0$. Por lo tanto si $|\psi_j^k\rangle$ sufre una transformación, \hat{R} , entonces $\hat{R} |\psi_j^k\rangle$ también es una función propia con el mismo valor propio. Dado el resultado anterior hay dos posibilidades dependiendo de la degeneración [7]:

1) El estado propio no tiene degeneración ($n = 1$), entonces la función propia transformada debe ser proporcional a la original.

2) El estado propio está degenerado ($n > 1$). La función propia transformada se debe poder mapear a una combinación lineal de componentes del espacio propio. Por consiguiente el espacio

propio debe formar un espacio de estados que sea invariante ante el grupo de simetría G :

$$\hat{R} |\psi_j^k\rangle = \sum_{i=1}^n D_{ij}(R) |\psi_i^k\rangle. \quad (2.37)$$

Cuando la representación matricial corresponde con una representación irreducible el grado de degeneración corresponde a la dimensión de las representaciones irreducibles del grupo de simetría [3]. Así entonces hay una correspondencia entre las funciones propias del hamiltoniano y las representaciones irreducibles del grupo de simetría asociado al hamiltoniano y la degeneración se le puede atribuir a la simetría del sistema. Cuando esto sucede, la degeneración se identifica como normal [7]. Si la representación matricial es reducible el espacio propio puede ser separado en bloques irreducibles utilizando proyección de operadores y la representación recibe el nombre de accidental. Una degeneración accidental sistemática indica la presencia de una simetría oculta, que se asocia con la existencia de un grupo de mayor simetría con respecto al cual la degeneración es normal. Sistemas que presentan degeneración accidental son abundantes en mecánica cuántica, aunque en todos los casos, de acuerdo a la experiencia, se debe a que el grupo de simetría del sistema es de más alta simetría [5].

El ejemplo más conocido de degeneración accidental se presenta en el átomo de hidrógeno no relativista [20]. La simetría esférica del potencial lleva a la propuesta de que el grupo de rotaciones $SO(3)$ es el grupo de simetría, sin embargo esta propuesta lleva a la identificación de degeneración accidental. La degeneración se torna normal si se incorpora el vector de Laplace

Runge-Lenz [21],

$$\mathbf{A} = (\mathbf{l} \times \bar{\mathbf{r}}) - \mu k \hat{\mathbf{r}}; \quad V(r) = -\frac{k}{r} \quad (2.38)$$

el cual surge como una cantidad conservada en el problema de órbitas de Kepler, que junto con el momento angular genera rotaciones en cuatro dimensiones, lo que permite identificar el grupo de simetría $SO(4)$ como el grupo real de simetría [22]. La degeneración accidental de este sistema aparece en el conjunto de niveles asociados al mismo número cuántico principal, por consiguiente los estados con igual número cuántico principal y diferente momento angular se conectan mediante transformaciones en cuatro dimensiones pertenecientes al grupo de rotaciones $SO(4)$ [23].

Por otra parte, uno de los sistemas más estudiados en mecánica cuántica introductoria es la partícula libre en una caja cuadrada con paredes impenetrables [2]. Este sistema también exhibe degeneración accidental. En dos dimensiones el problema de una partícula confinada tiene un alto grado de degeneración, tanto sistemática como accidental [11]. La degeneración en la caja cuadrada es menos mencionada en la literatura, esto se puede deber a que a diferencia de otros sistemas cuánticos, el grupo de simetría de una caja involucra transformaciones discretas y continuas [12].

El grupo puntual que le corresponde a la simetría geométrica de la caja cuadrada impenetrable es el C_{4v} [24], cuyos elementos constan de las rotaciones y reflexiones mostradas en la Figura 2.2. El grupo puntual previamente mencionado no es el grupo de simetría ya que para los estados doblemente degenerados no siempre se transforman de igual manera que la representación irreducible bidimensional, E , del grupo C_{4v} . Recordemos que se

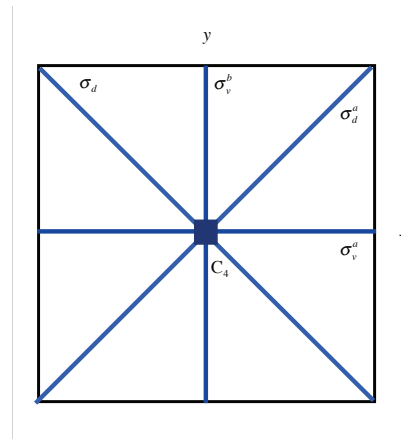


Figura 2.2: Rotaciones y reflexiones del grupo puntual C_{4v} .

espera que la degeneración de los niveles de energía del espectro resultante concuerde con la degeneración de la representación irreducible correspondiente. Por lo tanto es necesario establecer el grupo completo de simetría, donde la degeneración accidental sea normal. Este nuevo grupo tiene a C_{4v} como subgrupo, y está dado por $G = D(1) \wedge C_{4v}$ donde $D(1)$ es un grupo continuo que tiene asociadas las transformaciones que se obtienen a partir de la exponenciación del operador,

$$D = \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\partial^2}{\partial y^2}. \quad (2.39)$$

Ahora bien, al tomar G como grupo de simetría las representaciones irreducibles presentan una etiqueta doble, una etiqueta asociada con el grupo continuo y la otra con el grupo discreto [12].

De manera similar, la caja cúbica con paredes infinitas presenta degeneración accidental sistemática. La simetría obvia para la caja cúbica corresponde al grupo puntual O_h , sin embargo, como se observa en la Figura 2.3, la degeneración que presenta puede

ser de dimensión seis y las transformaciones del grupo asociado con la simetría geométrica no pueden explicarla [5]. Entonces se sabe que este sistema presenta degeneración accidental debida a la presencia de transformaciones adicionales.

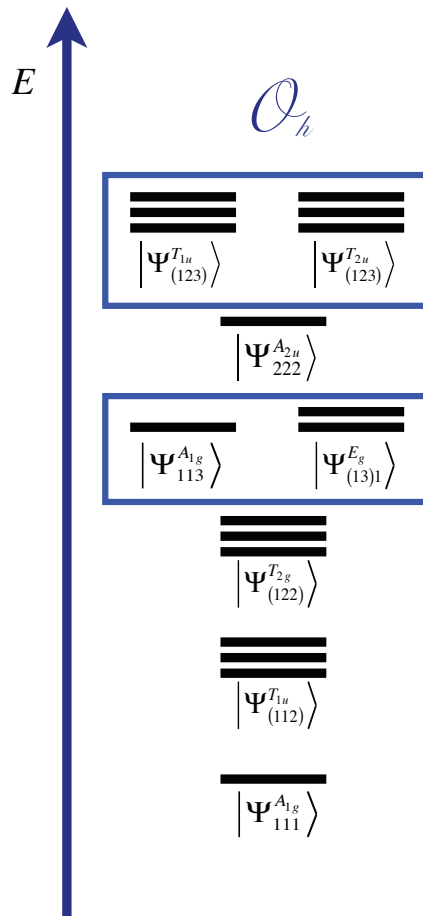


Figura 2.3: Degeneración accidental de la caja cúbica con paredes impenetrables, considerando la simetría geométrica asociada con el grupo de simetría O_h .

2.4. Reglas de Selección

La espectroscopía es el estudio de la absorción y emisión de la radiación electromagnética por la materia. A las condiciones que deben satisfacerse para que mediante su interacción con la radiación electromagnética un sistema pase de un estado a otro se les conoce como reglas de selección. Estas reglas se han desarrollado para niveles electrónicos, rotacionales, vibracionales y nucleares. En mecánica cuántica las reglas de selección están determinadas por una integral de la siguiente forma:

$$I = \int \psi_1^* \hat{\mathbf{J}} \psi_2 d\tau, \quad (2.40)$$

donde ψ_1 y ψ_2 son las funciones de onda de los estados involucrados en la transición y $\hat{\mathbf{J}}$ es un operador tensorial asociado a un momento (dipolar, eléctrico, cuadrupolar eléctrico, dipolar magnético, etc.). Si la integral (2.40) es cero, la transición esta prohibida.

Utilizando la simetría de las funciones de onda involucradas en transición no es necesario hacer el cálculo explícito para saber si la integral se anula.

$$I = \sum_{\rho\alpha} A_{\rho\alpha} \int \psi_i^{(\mu)*} \hat{J}_{\alpha}^{(\rho)} \psi_j^{(\nu)} d\tau, \quad (2.41)$$

siendo $A_{\rho\alpha}$ las componentes de la proyección de $\hat{\mathbf{J}}$, y ν , μ y ρ son representaciones irreducibles de las funciones y del operador respectivamente.

La integral (2.41) es diferente de cero si se satisface la siguiente condición

$$\mu \in \rho \otimes \nu = \sum_{\Gamma} \oplus a_{\Gamma} \Gamma \quad (2.42)$$

Tabla 2.1: Tabla de caracteres del grupo puntual C_{3v} .

| C_{3v} | E | $2C_3$ | $3\sigma_v$ | |
|----------|-----|--------|-------------|----------|
| A_1 | 1 | 1 | 1 | z |
| A_2 | 1 | 1 | -1 | |
| E | 2 | -1 | 0 | (x, y) |

para al menos una de las componentes involucradas en la integral [3].

Para poder utilizar las reglas de selección como herramientas, es necesario conocer el grupo completo de simetría ya que en caso de no ser así es posible llegar a conclusiones equivocadas, es decir, predecir que hay transiciones permitidas que en realidad no lo están. Por ejemplo, si consideramos una molécula cuyo grupo puntual es C_{3v} podemos observar en la tabla de caracteres, Tabla 2.1, que el dipolo proviene de las representaciones A_1 y E . Al hacer los productos directos se obtiene:

$$\begin{aligned}
 E \otimes A_1 &= E \\
 A_1 \otimes A_1 &= A_1
 \end{aligned}
 \tag{2.43}$$

Por lo tanto se puede concluir que la transición $A_1 \rightarrow A_2$ esta prohibida.

Si asumiéramos el grupo puntual C_s , que es un subgrupo de C_{3v} , como grupo puntual tenemos que el dipolo proviene de las representaciones A y B , esto se observa en la Tabla 2.2 y al hacer los productos directos se llega a la conclusión que la transición $A \rightarrow B$ está permitida.

Tabla 2.2: Tabla de caracteres del grupo puntual C_s .

| C_s | E | σ_v | |
|-------|----------|------------|--------|
| A | 1 | 1 | z |
| B | 1 | -1 | x, y |

Al hacer la subducción del grupo C_{3v} a C_s se tiene lo siguiente:

| C_{3v} | C_s |
|----------|---------|
| A_1 | A |
| A_2 | B |
| E | $A + B$ |

(2.44)

Como se observa la representación A_2 de C_{3v} esta asociada con la B de C_s y la representación A_1 con la A respectivamente, por lo tanto si se asumiera C_s como grupo de simetría se podría concluir que la transición entre niveles que portan la representación A_1 y aquellos que portan la representación A_2 está permitida, siendo esta una conclusión incorrecta.

Capítulo 3

Metodología

3.1. Método de Funciones Propias

Un método para llevar a cabo la proyección de funciones es el método de funciones propias. Es decir, es un método para proyectar a través de la diagonalización de la matriz de representación de ciertos operadores [3]. Se puede demostrar que este método se deriva en forma natural del concepto de número cuántico para el caso de grupos discretos [25].

Es posible generar una representación mediante la acción de la i -ésima clase K_i sobre el espacio de clases \mathcal{L}_c

$$K_i K_j = \sum_m \Delta_{mj}(K_i) K_m, \quad (3.1)$$

donde por comparación con (2.12), se hace la siguiente identificación [15]:

$$\Delta_{mj}(K_i) = C_{ij}^m. \quad (3.2)$$

Debido a que las clases conmutan entre sí, entonces es posible diagonalizar las matrices asociadas a las clases $\Delta(K_i)$ simultanea-

mente. Ya que el conjunto de clases resulta ser linealmente independiente, entonces el conjunto de clases forman un conjunto completo de operadores que conmutan (C_I) [3]. La diagonalización de este conjunto es equivalente a diagonalizar una combinación lineal

$$C_I = \sum_i^{|K|} a_i K_i \quad (3.3)$$

donde los coeficientes a_i son enteros y arbitrarios y deben conducir a funciones propias $|\psi^\nu\rangle$ no degenerados que conmutan con las clases K_i , es decir

$$K_i |\psi^\nu\rangle = \lambda_i^{(\nu)} |\psi^\nu\rangle. \quad (3.4)$$

Por lo tanto el valor propio $\lambda_i^{(\nu)}$ está dado por la siguiente expresión

$$\lambda_i^{(\nu)} = \frac{|K_i|}{n_\nu} \chi_i^{(\nu)*}, \quad (3.5)$$

donde $\chi_i^{(\nu)}$ son los caracteres de una representación irreducible es decir los caracteres primitivos.

Las funciones propias del operador asociado al conjunto completo de operadores que conmutan, \hat{C}_I , provee una etiqueta ν asociada a las representaciones irreducibles, sin embargo cuando más de una función porta la misma representación irreducible es necesario añadir nuevas etiquetas que distinga componentes. Para proponer dicho operador es necesario establecer una cadena canónica de grupos $G \supset G(s)$, de tal forma que cada grupo tiene asociado su propio operador \hat{C}_I . Estos operadores conmutan, $[\hat{C}_I, \hat{C}_I(s)] = 0$, y pueden ser diagonalizados simultáneamente. De esta forma se construye un nuevo operador \hat{C}_{II} definido por,

$$\hat{C}_{II} = \hat{C}_I + \beta \hat{C}_I(s), \quad (3.6)$$

donde β es un entero. El conjunto $\{\hat{C}_I, \hat{C}_I(s)\} = C_{II}$ recibe el nombre de conjunto completo de tipo II. Este nuevo conjunto le añade una nueva etiqueta a las funciones propias [26, 27].

En algunos casos en los que el conjunto $\{\hat{C}_I, \hat{C}_I(s)\} = C_{II}$ no pueda distinguir a las funciones propias es necesario involucrar grupos intrínsecos, cuyo distintivo recae en la forma en la que los operadores del grupo son aplicados [15]. Dada la cadena de grupos $G \supset G(s)$ la cadena de grupos intrínsecos sería: $\bar{G} \supset \bar{G}(s)$, $(\bar{C}; \bar{C}(s))$. Se sabe que $C = \bar{C}$, sin embargo $C(s) \neq \bar{C}(s)$. Se tiene un nuevo conjunto de operadores dado por $\{\hat{C}_I, \hat{C}_I(s), \bar{\hat{C}}_I(s)\} = C_{III}$ y este conjunto le añade una tercera etiqueta a las funciones propias [28].

3.2. Inducción

El proceso opuesto a la subducción es la inducción. Aquí se comienza con las representaciones irreducibles de un subgrupo H y mediante desarrollo en clases laterales se obtienen las representaciones de un grupo de mayor simetría. La inducción se obtiene a partir de una representación particular de H [7].

El resultado de la inducción está determinado por el teorema de reciprocidad de Frobenius que dice que el número de veces que una representación Γ del grupo G ocurre en la inducción, $H \uparrow G$, de la representación irreducible γ de un subgrupo H es igual al número de veces que γ está presente en la subducción, $G \downarrow H$, de la representación irreducible Γ [18].

Cuando se lleva a cabo la inducción de la μ -ésima representación de H en G , la representación que se obtiene es una representación reducible de G . Sin embargo, es posible generar todas las representaciones irreducibles de G , si se utiliza el teorema de

transitividad de la inducción es decir si ésta se lleva a cabo a través del grupo pequeño K que satisface $G \supset K \supset H$. Entonces se induce primero la representación ${}^{\mu}H$ al grupo K y las representaciones obtenidas se reducen para obtener las representaciones irreducibles de K . Se inducen las representaciones irreducibles de K y se obtienen las representaciones irreducibles de G . El grupo K es lo que se conoce como el grupo pequeño y permite generar las representaciones del grupo asegurando irreducibilidad y completitud [18].

Capítulo 4

Resultados y Discusión

4.1. Proyección

El primer paso para identificar el grupo de simetría consiste en considerar la simetría geométrica. Se espera que los estados propios porten representaciones irreducibles del grupo de simetría. Los estados propios están dados con respecto al origen O , mientras que las transformaciones de simetría están dadas con respecto al origen O' . Sin embargo ambos orígenes se pueden relacionar mediante la traslación \hat{O}_T , con \hat{T} definida por,

$$\hat{T}(x, y, z) = (x', y', z') = \left(x - \frac{a}{2}, y - \frac{b}{2}, z - \frac{c}{2} \right), \quad (4.1)$$

donde (x, y, z) y (x', y', z') son componentes de los vectores \mathbf{r}_O y $\mathbf{r}_{O'}$ respectivamente.

Entonces si \hat{O}_R con $R \in O_h$ son operadores dados con respecto al origen O , la acción de los elementos del grupo sobre los estados se puede determinar a partir de la acción de los generadores sobre los vectores ortonormales, $(\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3)$, a lo largo del

eje cartesiano, (x, y, z) [4], por ejemplo:

$$\hat{C}_4(x)(\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3) = (\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3) \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad (4.2)$$

$$\hat{C}_4(y)(\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3) = (\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3) \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (4.3)$$

$$I(\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3) = (\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3) \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (4.4)$$

Los operadores asociados al origen O' , \hat{O}'_R , se obtienen mediante la transformación:

$$\hat{O}_T \hat{O}_R \hat{O}_T^{-1} = \hat{O}'_R. \quad (4.5)$$

Los \hat{O}'_R para los generadores se obtuvieron de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} \hat{O}'_{C_4}(x)\Psi_{n_1 n_2 n_3}(x, y, z) &= \hat{O}_T \hat{O}_{C_4}(x) \hat{O}_T^{-1} \Psi_{n_1 n_2 n_3}(x, y, z) \\ &= \hat{O}_T \hat{O}_{C_4}(x) \Psi_{n_1 n_2 n_3} \left(x + \frac{a}{2}, y + \frac{b}{2}, z + \frac{c}{2} \right) \\ &= \hat{O}_T \Psi_{n_1 n_2 n_3} \left(x + \frac{a}{2}, -z + \frac{c}{2}, y + \frac{b}{2} \right) \\ &= \Psi_{n_1 n_2 n_3}(x, -z + c, y) \\ &= (-1)^{n_2+1} \Psi_{n_1, n_3, n_2}(x, y, z), \end{aligned} \quad (4.6)$$

$$\begin{aligned}
 \hat{O}'_{C_4}(y)\Psi_{n_1n_2n_3}(x, y, z) &= \hat{O}_T\hat{O}_{C_4}(y)\hat{O}_T^{-1}\Psi_{n_1n_2n_3}(x, y, z) \\
 &= (-1)^{n_3+1}\Psi_{n_3,n_2,n_1}(x, y, z),
 \end{aligned}
 \tag{4.7}$$

$$\begin{aligned}
 \hat{O}'_I\Psi_{n_1n_2n_3}(x, y, z) &= \hat{O}_T\hat{O}_I\hat{O}_T^{-1}\Psi_{n_1n_2n_3}(x, y, z) \\
 &= (-1)^{n_1+n_2+n_3+1}\Psi_{n_1,n_2,n_3}(x, y, z).
 \end{aligned}
 \tag{4.8}$$

Para etiquetar los estados apropiadamente se utilizó el método de funciones propias [15, 25--27]. Por lo que fue necesario establecer una cadena de grupos. Dado que se pretende analizar el rompimiento de simetría del sistema, resulta conveniente proponer una cadena que tome en cuenta los grupos asociados con la simetría geométrica de los paralelepípedos de base cuadrada y base rectangular. Se propone entonces

$$\mathcal{O}_h \supset \mathcal{D}_{4h} \supset \mathcal{D}_{2h}.
 \tag{4.9}$$

Los estados tendrán la etiqueta $|\Gamma, \gamma_1, \gamma_2\rangle$, donde Γ , γ_1 y γ_2 son representaciones irreducibles de los respectivos grupos. Siguiendo el método de funciones propias es necesario establecer combinaciones lineales de las clases que distingan las representaciones irreducibles de cada grupo [15].

Para el grupo \mathcal{O}_h el operador \hat{C}_I está dado por:

$$\hat{C}_I = \hat{K}_4 + 5\hat{K}_6
 \tag{4.10}$$

donde las clases, \hat{K}_i , están indicadas en Tabla 4.1 [29]. Para el

Tabla 4.1: Tabla de caracteres del grupo puntual O_h . Las clases están indicadas en el segundo renglón

| O_h | E | $8C_3$ | $3C_2$ | $6C_4$ | $6C_2'$ | I | $8S_6$ | $3\sigma_h$ | $6S_4$ | $6\sigma_d$ | |
|----------|-------|--------|--------|--------|---------|-------|--------|-------------|--------|-------------|---------------------------------|
| | K_1 | K_2 | K_3 | K_4 | K_5 | K_6 | K_7 | K_8 | K_9 | K_{10} | |
| A_{1g} | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | $x^2 + y^2 + z^2$ |
| A_{2g} | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | $(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$ |
| E_g | 2 | -1 | 2 | 0 | 0 | 2 | -1 | 2 | 0 | 0 | |
| T_{1g} | 3 | 0 | -1 | 1 | -1 | 3 | 0 | -1 | 1 | -1 | (xz, yz, xy) |
| T_{2g} | 3 | 0 | -1 | -1 | 1 | 3 | 0 | -1 | -1 | 1 | |
| A_{1u} | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | |
| A_{2u} | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | |
| E_u | 2 | -1 | 2 | 0 | 0 | -2 | 1 | -2 | 0 | 0 | |
| T_{1u} | 3 | 0 | -1 | 1 | -1 | -3 | 0 | 1 | -1 | 1 | |
| T_{2u} | 3 | 0 | -1 | -1 | 1 | -3 | 0 | 1 | 1 | -1 | |

grupo D_{4h} el operador $\hat{C}_I(s_1)$ es:

$$\hat{C}_I(s_1) = (\hat{k}_2 + 3\hat{k}_4) + \hat{k}_6 \quad (4.11)$$

donde las clases, \hat{k}_i están indicadas en Tabla 4.2 [29]. Para el grupo D_{2h} el operador $\hat{C}_I(s_2)$ es:

$$\hat{C}_I(s_2) = \hat{C}_2(z) + 3\hat{C}_2(x) + 5\hat{I} \quad (4.12)$$

Por lo tanto el conjunto completo de operadores de tipo II está dado por, $\{\hat{C}_I, \hat{C}_I(s_1), \hat{C}_I(s_2)\}$. La diagonalización simultanea de sus representaciones puede ser substituida por la diagonalización de un único operador,

$$\hat{C}_{II} = \hat{C} + 3\hat{C}_I(s_1) + 7\hat{C}_I(s_2). \quad (4.13)$$

Este operador distingue las representaciones irreducibles del

Tabla 4.2: Tabla de caracteres del grupo puntual \mathcal{D}_{4h} . Las clases estan indicadas en el segundo renglón.

| \mathcal{D}_{4h} | E | $2 C_4(z)$ | C_2 | $2C'_2$ | $2C''_2$ | I | $2 S_4$ | σ_h | $2 \sigma_v$ | $2 \sigma_d$ | |
|--------------------|-------|------------|-------|---------|----------|-------|---------|------------|--------------|--------------|-------------------|
| | k_1 | k_2 | k_3 | k_4 | k_5 | k_6 | k_7 | k_8 | k_9 | k_{10} | |
| A_{1g} | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | $x^2 + y^2 + z^2$ |
| A_{2g} | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | |
| B_{1g} | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | $x^2 - y^2$ |
| B_{2g} | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | xy |
| E_g | 2 | 0 | -2 | 0 | 0 | 2 | 0 | -2 | 0 | 0 | (xz, yz) |
| A_{1u} | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | |
| A_{2u} | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 | |
| B_{1u} | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 1 | |
| B_{2u} | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | |
| E_u | 2 | 0 | -2 | 0 | 0 | -2 | 0 | 2 | 0 | 0 | |

grupo \mathcal{O}_h , de acuerdo con el sistema de valores propios:

$$\begin{pmatrix} \hat{C} \\ \hat{C}_I(s_1) \\ \hat{C}_I(s_2) \end{pmatrix} |\nu, m_1, m_2\rangle = \begin{pmatrix} \nu \\ m_1 \\ m_2 \end{pmatrix} |\nu, m_1, m_2\rangle, \quad (4.14)$$

mientras que en términos de (4.13),

$$\hat{C}_{II} |\nu, m_1, m_2\rangle = \mu |\nu, m_1, m_2\rangle, \quad (4.15)$$

donde $\mu = \nu + 3m_1 + 7m_2$, cuyos valores específicos se muestran en la última columna de la Tabla 4.3.

Para el subespacio unidimensional $\mu = 55(-1)^{n+1} + 46$ es el valor propio . Para el subespacio tridimensional la diagonalización del operador \hat{C}_{II} da los valores y vectores propios que se muestran en la Tabla 4.4.

Para el subespacio hexadimensional se tienen los vectores y valores propios mostrados en la Tabla 4.5, donde las funciones

Tabla 4.3: Valores propios del sistema propio (4.14).

| \mathcal{O}_h | C_1 ν | \mathcal{D}_{4h} | $C_1(s_1)$ m_1 | \mathcal{D}_{2h} | $C_1(s_2)$ m_2 | C_{II} $\mu = \nu + 3m_1 + 7m_2$ |
|-----------------|----------------|--------------------|---------------------|--------------------|---------------------|---------------------------------------|
| A_{1g} | 11 | A_{1g} | 9 | A_g | 9 | 101 |
| A_{2g} | -1 | B_{1g} | 5 | A_g | 9 | 77 |
| E_g | 5 | A_{1g} | 9 | A_g | 9 | 95 |
| E_g | 5 | B_{1g} | 5 | A_g | 9 | 83 |
| T_{1g} | 7 | A_{2g} | -3 | B_{1g} | 3 | 19 |
| T_{1g} | 7 | E_g | 1 | B_{2g} | 1 | 17 |
| T_{1g} | 7 | E_g | 1 | B_{3g} | 7 | 59 |
| T_{2g} | 3 | B_{2g} | -7 | B_{1g} | 3 | 3 |
| T_{2g} | 3 | E_g | 1 | B_{2g} | 1 | 13 |
| T_{2g} | 3 | E_g | 1 | B_{3g} | 7 | 55 |
| A_{1u} | 1 | A_{1u} | 7 | A_u | -1 | 15 |
| A_{2u} | -11 | B_{1u} | 3 | A_u | -1 | -9 |
| E_u | -5 | A_{1u} | 7 | A_u | -1 | 9 |
| E_u | -5 | B_{1u} | 3 | A_u | -1 | -3 |
| T_{1u} | -3 | A_{2u} | -5 | B_{1u} | -7 | -67 |
| T_{1u} | -3 | E_u | -1 | B_{2u} | -9 | -69 |
| T_{1u} | -3 | E_u | -1 | B_{3u} | -3 | -27 |
| T_{2u} | -7 | B_{2u} | -9 | B_{1u} | -7 | -83 |
| T_{2u} | -7 | E_u | -1 | B_{2u} | -9 | -73 |
| T_{2u} | -7 | E_u | -1 | B_{3u} | -3 | -31 |

Tabla 4.4: Sistema propio (4.15) para el subespacio tridimensional.

| n | m | $ \Gamma, \gamma_1, \gamma_2\rangle$ | valor propio μ | vector propio |
|---|---|--------------------------------------|--------------------|--|
| e | e | $ A_{2u}, B_{1u}, A_u\rangle$ | -9 | $\frac{1}{\sqrt{3}}(\Psi_{nnm}\rangle + \Psi_{nmn}\rangle + \Psi_{mnn}\rangle)$ |
| e | e | $ E_u, A_{1u}, A_u\rangle$ | 9 | $\frac{1}{\sqrt{2}}(- \Psi_{nmn}\rangle + \Psi_{mnn}\rangle)$ |
| e | e | $ E_u, B_{1u}, A_u\rangle$ | -3 | $\frac{1}{\sqrt{6}}(-2 \Psi_{nnm}\rangle + \Psi_{nmn}\rangle + \Psi_{mnn}\rangle)$ |
| o | o | $ A_{1g}, A_{1g}, A_g\rangle$ | 101 | $\frac{1}{\sqrt{3}}(\Psi_{nnm}\rangle + \Psi_{nmn}\rangle + \Psi_{mnn}\rangle)$ |
| o | o | $ E_g, A_{1g}, A_g\rangle$ | 95 | $\frac{1}{\sqrt{6}}(-2 \Psi_{nnm}\rangle + \Psi_{nmn}\rangle + \Psi_{mnn}\rangle)$ |
| o | o | $ E_g, B_{1g}, A_g\rangle$ | 83 | $\frac{1}{\sqrt{2}}(- \Psi_{nmn}\rangle + \Psi_{mnn}\rangle)$ |
| e | o | $ T_{2g}, E_g, B_{3g}\rangle$ | 55 | $ \Psi_{mnn}\rangle$ |
| e | o | $ T_{2g}, E_g, B_{2g}\rangle$ | 13 | $ \Psi_{nmn}\rangle$ |
| e | o | $ T_{2g}, B_{2g}, B_{1g}\rangle$ | 3 | $ \Psi_{nnm}\rangle$ |
| o | e | $ T_{1u}, E_u, B_{2u}\rangle$ | -69 | $ \Psi_{nmn}\rangle$ |
| o | e | $ T_{1u}, E_u, B_{3u}\rangle$ | -27 | $ \Psi_{mnn}\rangle$ |
| o | e | $ T_{1u}, A_{2u}, B_{1u}\rangle$ | -67 | $ \Psi_{nnm}\rangle$ |

de este subespacio están dadas por,

$$\begin{aligned}
 |\phi_1\rangle &\equiv |\Psi_{n_1 n_2 n_3}\rangle; \\
 |\phi_2\rangle &\equiv |\Psi_{n_2 n_3 n_1}\rangle; \\
 |\phi_3\rangle &\equiv |\Psi_{n_3 n_1 n_2}\rangle; \\
 |\phi_4\rangle &\equiv |\Psi_{n_2 n_1 n_3}\rangle; \\
 |\phi_5\rangle &\equiv |\Psi_{n_3 n_2 n_1}\rangle; \\
 |\phi_6\rangle &\equiv |\Psi_{n_1 n_3 n_2}\rangle.
 \end{aligned} \tag{4.16}$$

Se observa que cuando todos los números cuánticos presentan la misma paridad, la representación bidimensional aparece dos veces. En el caso en el que todos los números son pares aparece dos veces la representación E_u y cuando todos los números son impares es la representación E_g la que aparece dos veces. La multiplicidad que se presenta indica que el operador \hat{C}_{II} no logra

distinguir adecuadamente todas las funciones propias por lo que es necesario generar un conjunto completo de operadores de tipo III y para ello es necesario agregar un nuevo operador [15].

Cuando aparece multiplicidad en las representaciones irreducibles es necesario tomar en cuenta la cadena de grupos intrínsecos [15,26], $\bar{\mathcal{O}}_h \supset \bar{\mathcal{D}}_{4h} \supset \bar{\mathcal{D}}_{2h}$. La diferencia entre estos grupos y los originales es la forma en la que se aplican los operadores. Es necesario expresar el subespacio hexadimensional en términos del estado intrínseco que tomaremos como $|\phi_1\rangle$. Primero hacemos notar que el estado intrínseco es invariante bajo la acción del subgrupo \mathcal{D}_{2h} cuyos elementos de simetría se muestran en la Figura 4.1,

$$\begin{aligned}
 \hat{E}|\phi_1\rangle &= |\phi_1\rangle, \\
 \hat{C}_2(x)|\phi_1\rangle &= (-1)^{n_2+n_3}|\phi_1\rangle, \\
 \hat{C}_2(y)|\phi_1\rangle &= (-1)^{n_1+n_3}|\phi_1\rangle, \\
 \hat{C}_2(z)|\phi_1\rangle &= (-1)^{n_1+n_2}|\phi_1\rangle, \\
 \hat{I}|\phi_1\rangle &= (-1)^{n_1+n_2+n_3+1}|\phi_1\rangle, \\
 \hat{\sigma}(xz)|\phi_1\rangle &= (-1)^{n_2+1}|\phi_1\rangle, \\
 \hat{\sigma}(yz)|\phi_1\rangle &= (-1)^{n_1+1}|\phi_1\rangle.
 \end{aligned} \tag{4.17}$$

Entonces los subespacios hexadimensionales pueden ser generados a partir $|\phi_1\rangle$. Para ello empezaremos por establecer el siguiente desarrollo en clases

$$\mathcal{O}_h = \sum_{\lambda}^{|\lambda|} S_{\lambda} \mathcal{D}_{2h}; \quad |\lambda| = \frac{|\mathcal{O}_h|}{|\mathcal{D}_{2h}|} = 6. \tag{4.18}$$

Un posible conjunto de elementos representativos está dado por $\{E, C_4(x), C_4(y), C_4(z), C_3^I, C_3^{I^2}\}$, por lo que el subespacio ge-

Tabla 4.5: Sistema propio (4.15) para el subespacio hexadimensional.

| n_1 | n_2 | n_3 | $ \Gamma, \gamma_1, \gamma_2\rangle$ | μ | vector propio |
|-------|-------|-------|--------------------------------------|-------|--|
| e | e | e | $ A_{2u}, B_{1u}, A_u\rangle$ | -9 | $\frac{1}{\sqrt{6}}(\phi_1\rangle + \phi_2\rangle + \phi_3\rangle + \phi_4\rangle + \phi_5\rangle + \phi_6\rangle)$ |
| e | e | e | $ A_{1u}, A_{1u}, A_u\rangle$ | 15 | $\frac{1}{\sqrt{6}}(- \phi_1\rangle - \phi_2\rangle - \phi_3\rangle + \phi_4\rangle + \phi_5\rangle + \phi_6\rangle)$ |
| e | e | e | $ E_u, A_{1u}, A_u\rangle$ | 9 | $\frac{1}{2}(\phi_1\rangle - \phi_3\rangle - \phi_4\rangle + \phi_6\rangle)$ |
| e | e | e | $ E_u, A_{1u}, A_u\rangle$ | 9 | $\frac{1}{2}(\phi_1\rangle - \phi_2\rangle - \phi_4\rangle + \phi_5\rangle)$ |
| e | e | e | $ E_u, B_{1u}, A_u\rangle$ | -3 | $\frac{1}{2}(- \phi_1\rangle + \phi_3\rangle - \phi_4\rangle + \phi_6\rangle)$ |
| e | e | e | $ E_u, B_{1u}, A_u\rangle$ | -3 | $\frac{1}{2}(- \phi_1\rangle + \phi_2\rangle - \phi_4\rangle + \phi_5\rangle)$ |
| o | o | o | $ A_{1g}, A_{1g}, A_g\rangle$ | 101 | $\frac{1}{\sqrt{6}}(\phi_1\rangle + \phi_2\rangle + \phi_3\rangle + \phi_4\rangle + \phi_5\rangle + \phi_6\rangle)$ |
| o | o | o | $ A_{2g}, B_{1g}, A_g\rangle$ | 77 | $\frac{1}{\sqrt{6}}(- \phi_1\rangle - \phi_2\rangle - \phi_3\rangle + \phi_4\rangle + \phi_5\rangle + \phi_6\rangle)$ |
| o | o | o | $ E_g, B_{1g}, A_g\rangle$ | 83 | $\frac{1}{2}(\phi_1\rangle - \phi_3\rangle - \phi_4\rangle + \phi_6\rangle)$ |
| o | o | o | $ E_g, B_{1g}, A_g\rangle$ | 83 | $\frac{1}{2}(\phi_1\rangle - \phi_2\rangle - \phi_4\rangle + \phi_5\rangle)$ |
| o | o | o | $ E_g, A_{1g}, A_g\rangle$ | 95 | $\frac{1}{2}(- \phi_1\rangle + \phi_3\rangle - \phi_4\rangle + \phi_6\rangle)$ |
| o | o | o | $ E_g, A_{1g}, A_g\rangle$ | 95 | $\frac{1}{2}(- \phi_1\rangle + \phi_2\rangle - \phi_4\rangle + \phi_5\rangle)$ |
| e | e | o | $ T_{1g}, A_{2g}, B_{1g}\rangle$ | 19 | $\frac{1}{\sqrt{2}}(- \phi_1\rangle + \phi_4\rangle)$ |
| e | e | o | $ T_{1g}, E_g, B_{2g}\rangle$ | 17 | $\frac{1}{\sqrt{2}}(- \phi_2\rangle + \phi_6\rangle)$ |
| e | e | o | $ T_{1g}, E_g, B_{3g}\rangle$ | 59 | $\frac{1}{\sqrt{2}}(- \phi_3\rangle + \phi_5\rangle)$ |
| e | e | o | $ T_{2g}, B_{2g}, B_{1g}\rangle$ | 3 | $\frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1\rangle + \phi_4\rangle)$ |
| e | e | o | $ T_{2g}, E_g, B_{2g}\rangle$ | 13 | $\frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_2\rangle + \phi_6\rangle)$ |
| e | e | o | $ T_{2g}, E_g, B_{3g}\rangle$ | 55 | $\frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_3\rangle + \phi_5\rangle)$ |
| o | o | e | $ T_{2u}, B_{2u}, B_{1u}\rangle$ | -83 | $\frac{1}{\sqrt{2}}(- \phi_1\rangle + \phi_4\rangle)$ |
| o | o | e | $ T_{2u}, E_u, B_{2u}\rangle$ | -73 | $\frac{1}{\sqrt{2}}(- \phi_2\rangle + \phi_6\rangle)$ |
| o | o | e | $ T_{2u}, E_u, B_{3u}\rangle$ | -31 | $\frac{1}{\sqrt{2}}(- \phi_3\rangle + \phi_5\rangle)$ |
| o | o | e | $ T_{1u}, A_{2u}, B_{1u}\rangle$ | -67 | $\frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1\rangle + \phi_4\rangle)$ |
| o | o | e | $ T_{1u}, E_u, B_{2u}\rangle$ | -69 | $\frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_2\rangle + \phi_6\rangle)$ |
| o | o | e | $ T_{1u}, E_u, B_{3u}\rangle$ | -27 | $\frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_3\rangle + \phi_5\rangle)$ |

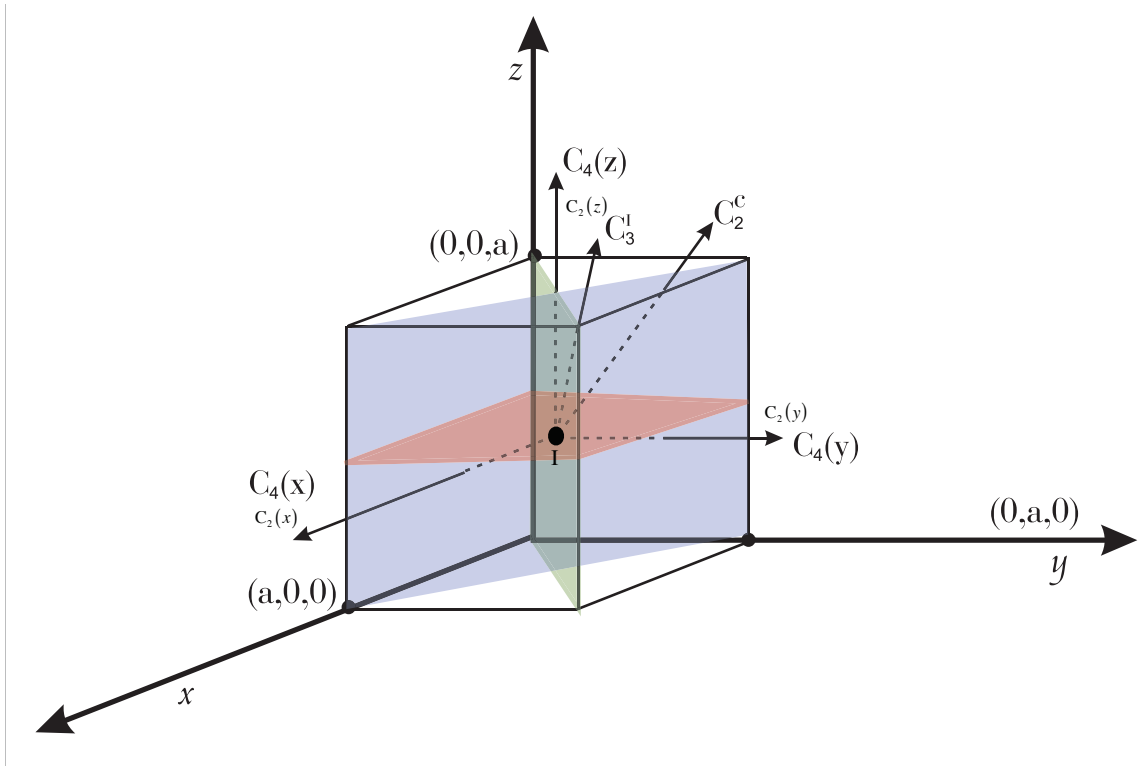


Figura 4.1: Elementos del subgrupo D_{2h} .

nerado es:

$$\begin{aligned}
 |\phi_1\rangle &= \hat{E}|\phi_1\rangle, \\
 |\phi_2\rangle &= \hat{C}_3^{I2}|\phi_1\rangle, \\
 |\phi_3\rangle &= \hat{C}_3^I|\phi_1\rangle, \\
 |\phi_4\rangle &= (-1)^{n_2+1}\hat{C}_4(z)|\phi_1\rangle, \\
 |\phi_5\rangle &= (-1)^{n_1+1}\hat{C}_4(y)|\phi_1\rangle, \\
 |\phi_6\rangle &= (-1)^{n_3+1}\hat{C}_4(x)|\phi_1\rangle.
 \end{aligned}$$

A continuación se obtiene que el grupo cuyas clases conmutan con los elementos R del grupo D_{2h} de la función intrínseca

$([K_i, R] = 0; \forall R \in \mathcal{D}_{2h})$ es \mathcal{D}_{4h} . Entonces el grupo intrínseco resulta ser $\overline{\mathcal{D}}_{4h}$ con el operador asociado [15]:

$$\overline{C}(s_1) = \overline{k}_2 + 3\overline{k}_4 + \overline{I}, \quad (4.19)$$

donde

$$\begin{aligned} \overline{k}_2 &= [\overline{C}_4(z) + \overline{C}_4^3(z)], \\ \overline{k}_4 &= [\overline{C}_2(x) + \overline{C}_2(y)], \\ \overline{k}_6 &= \overline{I}. \end{aligned} \quad (4.20)$$

Por lo tanto el CCOC para el subespacio hexadimensional, cuando todos los números cuánticos presentan la misma paridad, está dado por:

$$\hat{C}_{III} = \{\hat{C}, \hat{C}(s_1), \hat{C}(s_2), \overline{C}(s_1)\} \quad (4.21)$$

y la ecuación de funciones propias toma la forma

$$\begin{pmatrix} \hat{C} \\ \hat{C}(s_1) \\ \hat{C}(s_2) \\ \hat{C}(s_2) \end{pmatrix} |\nu, m_1, m_2; k\rangle = \begin{pmatrix} \nu \\ m_1 \\ m_2 \\ k \end{pmatrix} |\nu, m_1, m_2; k\rangle. \quad (4.22)$$

El operador asociado con el conjunto de operadores de tipo III resultó estar dado por,

$$\hat{C}_{III} = \hat{C}_{II} + 9 \hat{C}(s_1), \quad (4.23)$$

con la ecuación de valores propios,

$$\hat{C}_{III} |\Gamma, \gamma_1, \gamma_2; \bar{\gamma}\rangle = \mu |\Gamma, \gamma_1, \gamma_2; \bar{\gamma}\rangle, \quad (4.24)$$

Tabla 4.6: Valores y Vectores propios asociados al sistema (4.24).

| n_1 | n_2 | n_3 | $ \Gamma, \gamma_1, \gamma_2; \bar{\gamma}\rangle$ | μ | vector propio |
|-------|-------|-------|--|-------|---|
| e | e | e | $ A_{2u}, B_{1u}, A_u; B_{1u}\rangle$ | 18 | $\frac{1}{\sqrt{6}}(\phi_1\rangle + \phi_2\rangle + \phi_3\rangle + \phi_4\rangle + \phi_5\rangle + \phi_6\rangle)$ |
| e | e | e | $ A_{1u}, A_{1u}, A_u; A_{1u}\rangle$ | 78 | $\frac{1}{\sqrt{6}}(- \phi_1\rangle - \phi_2\rangle - \phi_3\rangle + \phi_4\rangle + \phi_5\rangle + \phi_6\rangle)$ |
| e | e | e | $ E_u, A_{1u}, A_u; A_{1u}\rangle$ | 76 | $\frac{1}{2\sqrt{3}}(2 \phi_1\rangle - \phi_2\rangle - \phi_3\rangle - 2 \phi_4\rangle + \phi_5\rangle + \phi_6\rangle)$ |
| e | e | e | $ E_u, B_{1u}, A_u; A_{1u}\rangle$ | 60 | $\frac{1}{2}(- \phi_2\rangle + \phi_3\rangle - \phi_5\rangle + \phi_6\rangle)$ |
| e | e | e | $ E_u, A_{1u}, A_u; B_{1u}\rangle$ | 18 | $\frac{1}{2}(\phi_2\rangle - \phi_3\rangle - \phi_5\rangle + \phi_6\rangle)$ |
| e | e | e | $ E_u, B_{1u}, A_u; B_{1u}\rangle$ | 24 | $\frac{1}{2\sqrt{3}}(-2 \phi_1\rangle + \phi_2\rangle + \phi_3\rangle - 2 \phi_4\rangle + \phi_5\rangle + \phi_6\rangle)$ |
| o | o | o | $ A_{1g}, A_{1g}, A_g; A_{1g}\rangle$ | 182 | $\frac{1}{\sqrt{6}}(\phi_1\rangle + \phi_2\rangle + \phi_3\rangle + \phi_4\rangle + \phi_5\rangle + \phi_6\rangle)$ |
| o | o | o | $ A_{2g}, B_{1g}, A_g; B_{1g}\rangle$ | 122 | $\frac{1}{\sqrt{6}}(- \phi_1\rangle - \phi_2\rangle - \phi_3\rangle + \phi_4\rangle + \phi_5\rangle + \phi_6\rangle)$ |
| o | o | o | $ E_g, A_{1g}, A_g; B_{1g}\rangle$ | 140 | $\frac{1}{2}(- \phi_2\rangle + \phi_3\rangle - \phi_5\rangle + \phi_6\rangle)$ |
| o | o | o | $ E_g, B_{1g}, A_g; B_{1g}\rangle$ | 128 | $\frac{1}{2\sqrt{3}}(2 \phi_1\rangle - \phi_2\rangle - \phi_3\rangle - 2 \phi_4\rangle + \phi_5\rangle + \phi_6\rangle)$ |
| o | o | o | $ E_g, A_{1g}, A_g; A_{1g}\rangle$ | 176 | $\frac{1}{2\sqrt{3}}(-2 \phi_1\rangle + \phi_2\rangle + \phi_3\rangle - 2 \phi_4\rangle + \phi_5\rangle + \phi_6\rangle)$ |
| o | o | o | $ E_g, B_{1g}, A_g; A_{1g}\rangle$ | 164 | $\frac{1}{2}(\phi_2\rangle - \phi_3\rangle - \phi_5\rangle + \phi_6\rangle)$ |

donde se utilizaron $\Gamma, \gamma_1, \gamma_2, \bar{\gamma}$ para indicar las representaciones irreducibles de los grupos, $\mathcal{O}_h, \mathcal{D}_{4h}, \mathcal{D}_{2h}$ y $\overline{\mathcal{D}}_{4h}$ respectivamente, con valores propios ν, m_1, m_2 y k , respectivamente. La relación entre los valores propios está dada por $\mu = \nu + 3m_1 + 7m_2 + 9k$, Tabla 4.6.

4.2. Obtención del grupo de simetría y sus representaciones irreducibles

Aprovechando la proyección previamente detallada se puede obtener la clasificación correspondiente a las representaciones irreducibles que se muestra en la Tabla 4.7. Por inspección es claro que el sistema presenta degeneración accidental. Cuando se trata el caso de dimensión seis, se presenta una multiplicidad

Tabla 4.7: Descomposición de los estados degenerados asociados con la partícula en una caja cúbica con paredes impenetrables. Las representaciones irreducibles de O_h contenidas en los subespacios degenerados se muestran explícitamente.

| Dimensión | Paridad | Condición | Representación | Producto Directo |
|------------------|--|--|--|--|
| 1 (<i>nnn</i>) | $n = 2p$ $n = 2p + 1$ | $n_x = n_y = n_z$ | A_{2u} A_{1g} | |
| 3 (<i>nnm</i>) | $n = 2p$ $m = 2p$ $n = 2p + 1$ $m = 2p + 1$ $n = 2p$ $m = 2p + 1$ $n = 2p + 1$ $m = 2p$ | $n_x = n_y \neq n_z$ $n_x = n_z \neq n_y$ $n_y = n_z \neq n_x$ | $A_{2u} \oplus E_u$ $A_{1g} \oplus E_g$ T_{2g} T_{1u} | $A_{2u} \otimes E_g = E_u$ $A_{1g} \otimes E_g = E_g$ |
| 6 (<i>nml</i>) | $n = m = l = 2p$ $n = m = l = 2p + 1$ $n = m = 2p$ $l = 2p + 1$ $n = m = 2p + 1$ $l = 2p$ | $n_x \neq n_y \neq n_z$ | $A_{1u} \oplus A_{2u} \oplus 2E_u$ $A_{1g} \oplus A_{2g} \oplus 2E_g$ $T_{1g} \oplus T_{2g}$ $T_{1u} \oplus T_{2u}$ | $E_g \otimes E_u = A_{1u} \oplus A_{2u} \oplus E_u$ $E_g \otimes E_g = A_{1g} \oplus A_{2g} \oplus E_g$ $E_g \otimes T_{1g} = T_{1g} \oplus T_{2g}$ $E_g \otimes T_{1u} = T_{1u} \oplus T_{2u}$ |

de 2 para las representaciones E_g y E_u .

4.2.1. Obtención de los operadores que conectan estados accidentalmente degenerados

Siguiendo la metodología usada para la caja cuadrada [12], hay que identificar los operadores, $\hat{F}_r^{(\rho)}$, que conectan los estados accidentalmente degenerados, $|\Phi_\gamma^\Gamma\rangle$ y $|\Phi_{\gamma'}^{\Gamma'}\rangle$ donde Γ y Γ' son representaciones irreducibles, y γ y γ' son las componentes. Los elementos de matriz del operador están dados por:

$$\langle \Psi_{\gamma'}^{\Gamma'} | \hat{F}_r^{(\rho)} | \Phi_\gamma^\Gamma \rangle. \quad (4.25)$$

Entonces se buscan operadores que porten la representación ρ y satisfagan la siguiente condición:

$$\Gamma' \in \rho \otimes \Gamma = \sum_{\mu} \oplus \mu. \quad (4.26)$$

En la reducción de los productos directos que se muestran en la Tabla 4.7 se observa que $\rho = E_g$ [29].

De la tabla de caracteres del grupo \mathcal{O}_h , Tabla 4.1, se observa que los armónicos cartesianos que portan la representación irreducible E_g son:

$$Y_{\cos 2\phi}^2(x', y', z') = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{\pi}} \frac{(x'^2 - y'^2)}{r^2}, \quad (4.27)$$

$$Y_0^2(x', y', z') = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}} \frac{(2z'^2 - x'^2 - y'^2)}{r^2}, \quad (4.28)$$

donde (4.27) es el armónico cartesiano asociado al orbital $d_{x^2-y^2}$ y (4.28) está asociado con el orbital d_{z^2} . Estas funciones están referidas al origen \mathcal{O}' [4, 13]. Sin embargo en el espacio de momentos los correspondientes operadores portan la representación E_g :

$$\begin{aligned} \hat{F}_{A_{1g}, A_g}^{(E_g)} &= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}} \left(2 \frac{\partial^2}{\partial z^2} - \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right), \\ \hat{F}_{B_{1g}, A_g}^{(E_g)} &= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{\pi}} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right), \end{aligned} \quad (4.29)$$

Estos operadores conmutan con el Hamiltoniano, $[\hat{H}, \hat{F}_{A_{1g}, A_g}^{(E_g)}] = [\hat{H}, \hat{F}_{B_{1g}, A_g}^{(E_g)}] = 0$, y conectan estados con diferente representación irreducible, por lo que explican la degeneración accidental. Estos operadores actúan de manera análoga al vector de Runge-Lenz en el átomo de hidrógeno, el cual conecta representaciones irreducibles del grupo $O(3)$ [22].

Si se trabaja en el subespacio $\mathcal{L}_3 = \{|\Psi^{A_{2u}}\rangle, |\Psi_{A_{1u}}^{E_u}\rangle, |\Psi_{B_{1u}}^{E_u}\rangle\}$, con n y m par, se tiene que los estados están accidentalmente degenerados, por lo que los elementos de matriz de los operadores (4.29) son,

$$\langle \Psi^{A_{2u}} | \hat{F}_\alpha^{(E_g)} | \Phi_\beta^{E_u} \rangle \neq 0. \quad \alpha = A_{1g}, B_{1g}; \quad \beta = A_{1u}, B_{1u}. \quad (4.30)$$

Para este caso se tiene el siguiente producto directo:

$$E_g \otimes E_u = A_{1u} \oplus A_{2u} \oplus E_u, \quad (4.31)$$

Es necesario obtener los elementos de matriz del operador \hat{C}_{II} en la base $\hat{F}_\alpha^{(E_g)} \otimes |\Phi_\beta^{E_u}\rangle$ con el objeto de obtener las combinaciones lineales que portan representaciones irreducibles. Entonces se tiene:

$$\begin{aligned} ||\langle \Phi_{\beta'}^{E_g} | \hat{F}_{\alpha'}^{(E_g)} \hat{C}_{II} \hat{F}_\alpha^{(E_g)} | \Phi_\beta^{E_u} \rangle || &= \sum_q C_q D_{\alpha'\alpha}^{(E_g)}(R_q) D_{\beta'\beta}^{(E_u)}(R_q) \\ &= \sum_q C_q \Delta_{\alpha'\beta';\alpha\beta}^{(E_g \otimes E_u)}(R_q), \end{aligned} \quad (4.32)$$

donde $R_q \in \text{CSCO-II}$ y $\Delta_{\alpha'\beta';\alpha\beta}^{(E_g \otimes E_u)}(R_q)$ es la matriz del producto directo y está dada por

$$\Delta_{\alpha'\beta';\alpha\beta}^{(E_g \otimes E_u)}(R_q) = D_{\alpha'\alpha}^{(E_g)}(R_q) D_{\beta'\beta}^{(E_u)}(R_q), \quad (4.33)$$

y el CCOC-II se ha supuesto de la forma,

$$\hat{C}_{II} = \sum_q C_q R_q. \quad (4.34)$$

Es necesario construir $\mathbf{D}^{(E_g)}(R_q)$ y $\mathbf{D}^{(E_u)}(R_q)$ con $R_q \in \text{CCOC-II}$ para obtener (4.32). La matriz $\mathbf{D}^{(E_g)}(R_q)$ se genera a partir de los

operadores $\hat{F}_\alpha^{(E_g)}$,

$$\mathcal{O}_R \hat{F}_\gamma^{(\Gamma)} \mathcal{O}_R^{-1} = \sum_{\gamma'} D_{\gamma',\gamma}^{(\Gamma)}(R) \hat{F}^{(\Gamma)}_{\gamma'}. \quad (4.35)$$

De esta forma se obtienen la matrices $D_{\gamma',\gamma}^{(\Gamma)}(R)$ asociadas con los generadores

$$\begin{aligned} \mathbf{D}^{(E_g)}(C_4(x)) &= \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}, \\ \mathbf{D}^{(E_g)}(C_4(y)) &= \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}, \\ \mathbf{D}^{(E_g)}(I) &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (4.36)$$

Aunque la representación $\mathbf{D}^{(E_u)}(R_q)$ se puede generar de manera similar, resulta más simple obtenerla a partir de un cambio de base. Para este caso se puede ver en la Tabla 4.7 que:

$$(|\Psi^{A_{2u}}\rangle, |\Psi_{A_{1u}}^{E_u}\rangle, |\Psi_{B_{1u}}^{E_u}\rangle) = (|\Psi_{nmn}\rangle, |\Psi_{nmn}\rangle, |\Psi_{mnn}\rangle) \mathbf{S}, \quad (4.37)$$

donde,

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} & 0 & -\frac{2}{\sqrt{6}} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{6}} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{6}} \end{pmatrix}. \quad (4.38)$$

La acción de los operadores sobre la base original esta dada por:

$$\hat{R}(|\Psi_{nmn}\rangle, |\Psi_{nmn}\rangle, |\Psi_{mnn}\rangle) = (|\Psi_{nmn}\rangle, |\Psi_{nmn}\rangle, |\Psi_{mnn}\rangle) \Delta(R), \quad (4.39)$$

entonces,

$$\hat{R}(|\Psi^{A_{2u}}\rangle, |\Psi_{A_{1u}}^{E_u}\rangle, |\Psi_{B_{1u}}^{E_u}\rangle) = (|\Psi^{A_{2u}}\rangle, |\Psi_{A_{1u}}^{E_u}\rangle, |\Psi_{B_{1u}}^{E_u}\rangle) \mathbf{S}^{-1} \Delta(R) \mathbf{S}, \quad (4.40)$$

donde se tiene que,

$$\mathbf{S}^{-1} \Delta(R) \mathbf{S} = \mathbf{D}^{(A_{2u})}(R) \oplus \mathbf{D}^{(E_u)}(R). \quad (4.41)$$

A partir de la ecuación anterior se puede obtener la representación $\mathbf{D}^{(E_u)}(R)$. Para los generadores asociados se tiene:

$$\begin{aligned} \mathbf{D}^{(E_g)}(C_4(x)) &= \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}, \\ \mathbf{D}^{(E_g)}(C_4(y)) &= \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}, \\ \mathbf{D}^{(E_g)}(I) &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (4.42)$$

Usando la representación (4.33) se obtiene la matriz de producto directo:

$$\Delta^{(E_g \otimes E_u)} = \begin{pmatrix} 194 & 0 & 0 & 9 \\ 0 & 240 & 9 & 0 \\ 0 & 9 & 240 & 0 \\ 9 & 0 & 0 & 194 \end{pmatrix}. \quad (4.43)$$

A partir de (4.43) se puede obtener la matriz de elementos (4.32), que al diagonalizarla dan lugar a las siguientes funciones adap-

tadas por simetría

$$\begin{aligned}
|\zeta^{A_{1u}}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}[\hat{F}_{A_{1g},A_g}^{(E_g)}|\Phi_{A_{1u}}^{E_u}\rangle + \hat{F}_{B_{1g},A_g}^{(E_g)}|\Phi_{B_{1u}}^{E_u}\rangle], \\
|\zeta^{A_{2u}}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}[-\hat{F}_{A_{1g},A_g}^{(E_g)}|\Phi_{B_{1u}}^{E_u}\rangle + \hat{F}_{B_{1g},A_g}^{(E_g)}|\Phi_{A_{1u}}^{E_u}\rangle], \\
|\zeta_{A_{1u}}^{E_u}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}[-\hat{F}_{A_{1g},A_g}^{(E_g)}|\Phi_{A_{1u}}^{E_u}\rangle + \hat{F}_{B_{1g},A_g}^{(E_g)}|\Phi_{B_{1u}}^{E_u}\rangle], \\
|\zeta_{B_{1u}}^{E_u}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}[\hat{F}_{A_{1g},A_g}^{(E_g)}|\Phi_{B_{1u}}^{E_u}\rangle + \hat{F}_{B_{1g},A_g}^{(E_g)}|\Phi_{A_{1u}}^{E_u}\rangle], \tag{4.44}
\end{aligned}$$

donde

$$|\zeta^{A_{2u}}\rangle \approx |\Phi^{A_{2u}}\rangle, \tag{4.45}$$

como se esperaba. Se pueden obtener resultados similares para otros estados que presentes degeneración accidental, es decir que para todo conjunto de funciones degeneradas la acción de los operadores (4.29) sobre un conjunto de estados que portan una determinada representación irreducible, genera estados proporcionales a sus estados degenerados.

Una vez comprobado que los operadores (4.29) efectivamente conectan estados accidentalmente degenerados, se puede hacer la propuesta de que estos operadores sean los generadores de un grupo bidimensional continuo \mathcal{T} . Puesto que dichos operadores conmutan, las transformaciones asociadas con los operadores también conmutan,

$$[\hat{F}_{A_{1g}}^{(E_g)}, \hat{F}_{B_{1g}}^{(E_g)}] = 0. \tag{4.46}$$

Los elementos del grupo \mathcal{T} se obtienen a partir de la exponenciación,

$$U_1(\alpha) = e^{i\alpha\hat{F}_{A_{1g}}^{(E_g)}}; \quad U_2(\beta) = e^{i\beta\hat{F}_{B_{1g}}^{(E_g)}}. \tag{4.47}$$

donde el operador de Casimir del grupo \mathcal{T} es el hamiltoniano debido a que conmuta con los generadores del grupo y por lo tanto

tiene asociada una etiqueta. Los elementos del grupo \mathcal{T} están generados en términos del producto directo

$$U(\alpha, \beta) = U_1(\alpha) \otimes U_2(\beta) = e^{i\alpha\hat{F}_{A_{1g}}^{(E_g)} + i\beta\hat{F}_{B_{1g}}^{(E_g)}}. \quad (4.48)$$

4.2.2. Nuevo grupo de simetría \mathcal{G}

El nuevo grupo de simetría está dado por el producto semidirecto entre el grupo continuo \mathcal{T} y el grupo discreto \mathcal{O}_h

$$\mathcal{G} = \mathcal{T} \wedge \mathcal{O}_h. \quad (4.49)$$

Lo anterior es válido pues el subgrupo \mathcal{T} es invariante bajo la acción de los elementos de \mathcal{O}_h ,

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{O}}_R U(\alpha, \beta) \hat{\mathcal{O}}_R^{-1} &= e^{i(\alpha D_{11}^{(E_g)}(R) + \beta D_{12}^{(E_g)})\hat{F}_{A_{1g}}^{(E_g)} + i(\alpha D_{21}^{(E_g)}(R) + \beta D_{22}^{(E_g)})\hat{F}_{B_{1g}}^{(E_g)}} \\ &\equiv U(\alpha', \beta'), \end{aligned} \quad (4.50)$$

donde

$$\begin{aligned} \alpha' &= \alpha D_{11}^{(E_g)}(R) + \beta D_{12}^{(E_g)}, \\ \beta' &= \alpha D_{21}^{(E_g)}(R) + \beta D_{22}^{(E_g)}. \end{aligned}$$

El grupo \mathcal{G} se puede expresar en términos de clases laterales del grupo \mathcal{T} de la siguiente forma:

$$\mathcal{G} = \sum_{\lambda=1}^{|\lambda|} S_\lambda \mathcal{T}; \quad (4.51)$$

donde

$$|\lambda| = \frac{|\mathcal{G}|}{|\mathcal{T}|} = |\mathcal{O}_h|; \quad (4.52)$$

entonces $S_\lambda \in \mathcal{O}_h$. Por lo tanto los elementos $g \in \mathcal{G}$ están dados por:

$$g = \hat{\mathcal{O}}_R U(\alpha, \beta); \quad R \in \mathcal{O}_h, \quad g \in \mathcal{G}, \quad (4.53)$$

con el producto entre elementos dado por, $gg' = g''$.

4.2.3. Representaciones Irreducibles

Las representaciones irreducibles se obtienen por inducción [17]. Para poder llevar acabo este procedimiento es necesario construir las representaciones irreducibles del subgrupo invariante \mathcal{T} . Considerando el subespacio hexadimensional, $\mathcal{L}_6 = \{|\Psi_{n_1 n_2 n_3}\rangle\}$,

$$\begin{aligned} |\Psi_1\rangle &\equiv |\Psi_{n_1 n_2 n_3}\rangle, \\ |\Psi_2\rangle &\equiv |\Psi_{n_2 n_3 n_1}\rangle, \\ |\Psi_3\rangle &\equiv |\Psi_{n_3 n_1 n_2}\rangle, \\ |\Psi_4\rangle &\equiv |\Psi_{n_2 n_1 n_3}\rangle, \\ |\Psi_5\rangle &\equiv |\Psi_{n_3 n_2 n_1}\rangle, \\ |\Psi_6\rangle &\equiv |\Psi_{n_1 n_3 n_2}\rangle, \end{aligned}$$

se evalúa la acción de los elementos de \mathcal{T} sobre los estados. Por ejemplo sobre el estado $|\Psi_{n_1 n_2 n_3}\rangle$,

$$\hat{U}(\alpha, \beta) |\Psi_{n_1 n_2 n_3}\rangle = e^{i\alpha \hat{F}_{A_{1g}}^{(E_g)} + i\beta \hat{F}_{B_{1g}}^{(E_g)}} |\Psi_{n_1 n_2 n_3}\rangle = e^{i\alpha k_{n_1 n_2 n_3}^{(1)} + i\beta k_{n_1 n_2 n_3}^{(2)}}, \quad (4.54)$$

entonces

$$\langle \Psi_{n_1 n_2 n_3} | \hat{F}_i^{(E_g)} | \Psi_{n_1 n_2 n_3} \rangle = k_{n_1 n_2 n_3}^{(i)}, \quad (4.55)$$

y por lo tanto

$$\begin{aligned} k_{n_1 n_2 n_3}^{(1)} &= \zeta_0(2n_3^2 - n_1^2 - n_2^2), \\ k_{n_1 n_2 n_3}^{(2)} &= \zeta_0\sqrt{3}(n_1^2 - n_2^2), \end{aligned}$$

donde

$$\zeta_0 = \frac{\pi^2}{a^2} \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}}. \quad (4.56)$$

La representación generada está asociada con el estado $|\Psi_{n_1 n_2 n_3}\rangle$, entonces se le agrega al estado en cuestión la etiqueta \mathbf{k}_n , y se obtiene $|\Psi_{n_1 n_2 n_3}^{\mathbf{k}_n}\rangle$:

$$\begin{aligned} |\phi_{\mathbf{k}_1}\rangle &\equiv |\Psi_{n_1 n_2 n_3}^{\mathbf{k}_1}\rangle, \\ |\phi_{\mathbf{k}_2}\rangle &\equiv |\Psi_{n_2 n_3 n_1}^{\mathbf{k}_2}\rangle, \\ |\phi_{\mathbf{k}_3}\rangle &\equiv |\Psi_{n_3 n_1 n_2}^{\mathbf{k}_3}\rangle, \\ |\phi_{\mathbf{k}_4}\rangle &\equiv |\Psi_{n_2 n_1 n_3}^{\mathbf{k}_4}\rangle, \\ |\phi_{\mathbf{k}_5}\rangle &\equiv |\Psi_{n_3 n_2 n_1}^{\mathbf{k}_5}\rangle, \\ |\phi_{\mathbf{k}_6}\rangle &\equiv |\Psi_{n_1 n_3 n_2}^{\mathbf{k}_6}\rangle, \end{aligned} \quad (4.57)$$

Al aplicar los elementos de \mathcal{T} a los otros estados del espacio \mathcal{L}_6 se obtienen las cinco representaciones adicionales del subespacio.

$$\begin{aligned} \mathbf{k}_1 &= \zeta_0(2n_3^2 - n_1^2 - n_2^2, \sqrt{3}(n_1^2 - n_2^2)), \\ \mathbf{k}_2 &= \zeta_0(2n_1^2 - n_2^2 - n_3^2, \sqrt{3}(n_2^2 - n_3^2)), \\ \mathbf{k}_3 &= \zeta_0(2n_2^2 - n_3^2 - n_1^2, \sqrt{3}(n_3^2 - n_1^2)), \\ \mathbf{k}_4 &= \zeta_0(2n_3^2 - n_1^2 - n_2^2, \sqrt{3}(n_2^2 - n_1^2)), \\ \mathbf{k}_5 &= \zeta_0(2n_1^2 - n_3^2 - n_2^2, \sqrt{3}(n_3^2 - n_2^2)), \\ \mathbf{k}_6 &= \zeta_0(2n_2^2 - n_1^2 - n_3^2, \sqrt{3}(n_1^2 - n_3^2)). \end{aligned}$$

Para establecer la analogía de las representaciones irreducibles con los grupos espaciales, se definen los siguientes vectores:

$$\begin{aligned}\mathbf{k}_n &\equiv (k_{n_1 n_2 n_3}^{(1)}, k_{n_1 n_2 n_3}^{(2)}), \\ \mathbf{t} &\equiv (\alpha, \beta),\end{aligned}\quad (4.58)$$

lo cual ayudará a establecer una representación gráfica. Los vectores (4.58) están escritos en una base ortonormal. En esta base la representación

$$D^{(\mathbf{k}_n)}(U(\alpha, \beta)) = e^{i\alpha k_{n_1 n_2 n_3}^{(1)} + i\beta k_{n_1 n_2 n_3}^{(2)}}, \quad (4.59)$$

se puede escribir de la siguiente forma:

$$D^{(\mathbf{k}_n)}(U(\mathbf{t})) = e^{i\mathbf{k}_n \cdot \mathbf{t}}. \quad (4.60)$$

Las representaciones irreducibles del subgrupo \mathcal{T} se pueden representar como puntos en un plano, Figura 4.2. Estos puntos son equidistantes desde el origen, y todos los vectores tienen la misma magnitud,

$$|\mathbf{k}_i| = 4(n_1^4 + n_2^4 + n_3^4 - n_1^2 n_2^2 - n_1^2 n_3^2 - n_2^2 n_3^2). \quad (4.61)$$

Los ángulos entre los vectores están dados por los siguientes productos directos,

$$\begin{aligned}\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{k}_2 = \mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{k}_3 &= \mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{k}_3 = \mathbf{k}_4 \cdot \mathbf{k}_5 = \mathbf{k}_5 \cdot \mathbf{k}_6 = \mathbf{k}_4 \cdot \mathbf{k}_6 \\ &= -2(n_1^4 + n_2^4 + n_3^4 - n_1^2 n_2^2 - n_1^2 n_3^2 - n_2^2 n_3^2),\end{aligned}\quad (4.62)$$

$$\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{k}_4 = \mathbf{k}_3 \cdot \mathbf{k}_5 = \mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{k}_6 = -4(n_1^2 + n_2^2)n_3^2 - 2(n_1^4 + n_2^4 - 4n_1^2 n_2^2), \quad (4.63)$$

La representación está formada por dos triángulos equiláteros rotados uno con respecto a otro, como se observa en la Figura 4.2.

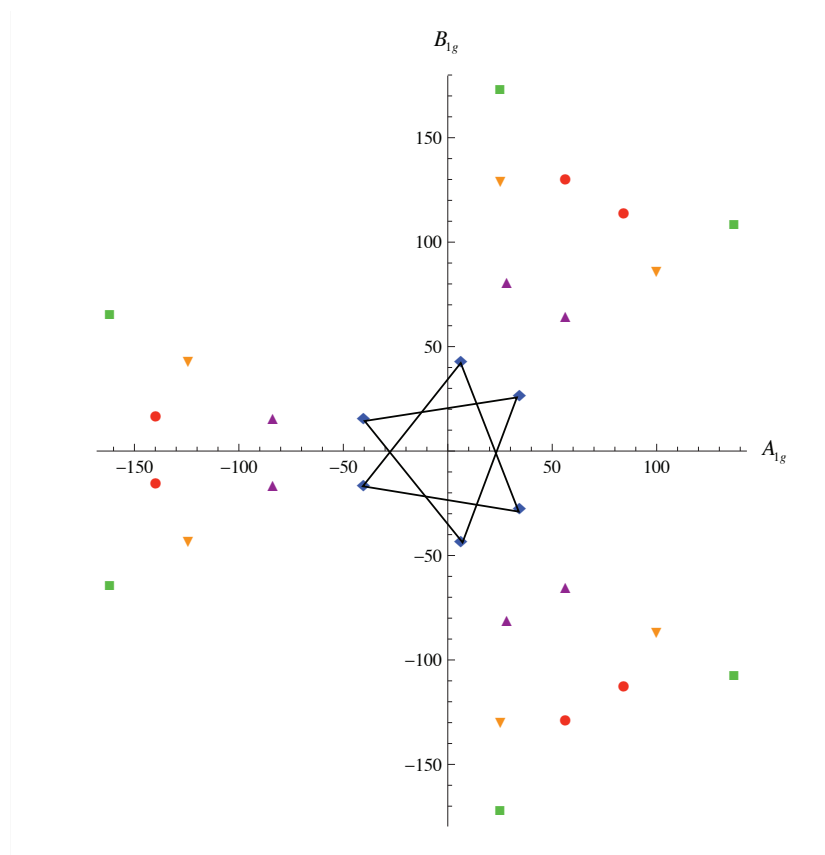


Figura 4.2: Espacio de representaciones para el subespacio hexadimensional, $n_1 \neq n_2 \neq n_3$ and $L = 1$. Para el diamante, $n_1 = 1, n_2 = 3, n_3 = 2$; para el triángulo, $n_1 = 2, n_2 = 4, n_3 = 1$; para el triángulo de cabeza, $n_1 = 5, n_2 = 1, n_3 = 3$; para el círculo, $n_1 = 1, n_2 = 5, n_3 = 2$; y para el cuadrado, $n_1 = 2, n_2 = 4, n_3 = 6$.

Se pueden conectar los vectores mediante transformaciones de simetría, Figura 4.3.

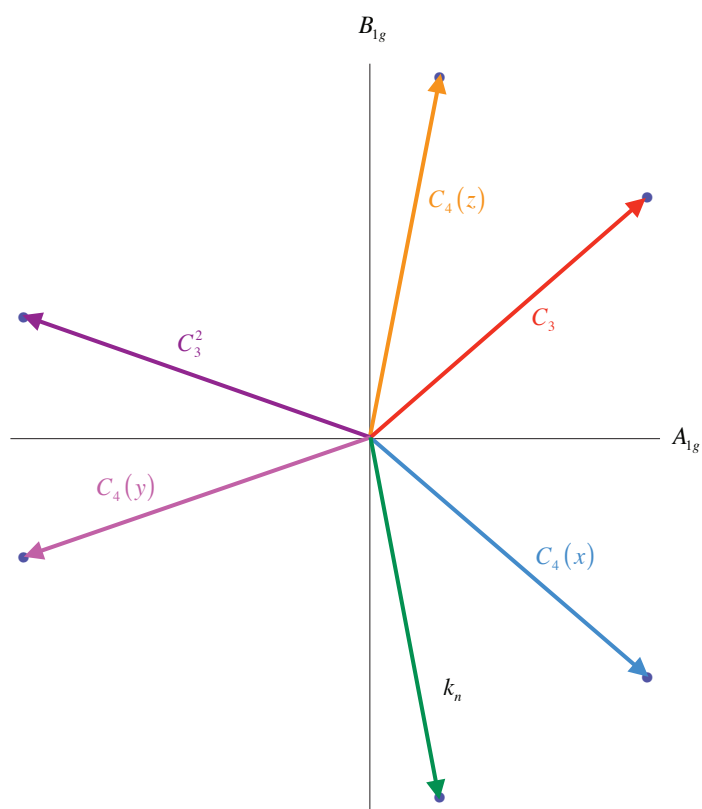


Figura 4.3: Acción de los elementos representativos de \mathcal{O}_h sobre $\mathbf{k1}$ en el subespacio hexadimensional.

Si se toma el subespacio tridimensional, $\mathcal{L}_3 = \{|\Psi_{nmn}\rangle\}$,

$$|\Psi_1\rangle \equiv |\Psi_{nmn}\rangle,$$

$$|\Psi_2\rangle \equiv |\Psi_{nmn}\rangle,$$

$$|\Psi_3\rangle \equiv |\Psi_{mnn}\rangle,$$

al evaluar la acción de los elementos de \mathcal{T} sobre los estados se

obtienen los estados,

$$\begin{aligned}
 |\phi_{\mathbf{k}_1}\rangle &\equiv |\Psi_{nmm}^{\mathbf{k}_1}\rangle, \\
 |\phi_{\mathbf{k}_2}\rangle &\equiv |\Psi_{nmn}^{\mathbf{k}_2}\rangle, \\
 |\phi_{\mathbf{k}_3}\rangle &\equiv |\Psi_{mnn}^{\mathbf{k}_3}\rangle,
 \end{aligned} \tag{4.64}$$

con las representaciones irreducibles,

$$\begin{aligned}
 \mathbf{k}_1 &= \zeta_0(2(m^2 - n^2), 0), \\
 \mathbf{k}_2 &= \zeta_0(n^2 - m^2, \sqrt{3}(n^2 - m^2)), \\
 \mathbf{k}_3 &= \zeta_0(n^2 - m^2, -\sqrt{3}(n^2 - m^2)).
 \end{aligned} \tag{4.65}$$

La magnitud de los vectores es, $|\mathbf{k}_1| = |\mathbf{k}_2| = |\mathbf{k}_3|$, y los ángulos entre ellos están dados por $|\mathbf{k}_1| \cdot |\mathbf{k}_2| = |\mathbf{k}_1| \cdot |\mathbf{k}_3| = |\mathbf{k}_2| \cdot |\mathbf{k}_3|$. Entonces las representaciones irreducibles también se pueden representar en un plano y forman un triángulo equilátero como se observa en la Figura 4.4.

Se pueden conectar los vectores mediante transformaciones de simetría. En este caso se conectan mediante rotaciones de 120 grados, es decir C_3 y C_3^2 , esto se muestra en la Figura 4.5.

Dado que \mathcal{T} es invariante y $D^{(\mathbf{k}_n)}(U(\mathbf{t})) = e^{i\mathbf{k}_n \cdot \mathbf{t}}$ es representación de \mathcal{T} entonces es posible encontrar las representaciones conjugadas que sirven para llevar a cabo la inducción.

Consideremos la representación $D^{(\mathbf{k}_1)}(U(\mathbf{t})) = e^{i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{t}}$ que está definida por,

$$\hat{U}(\mathbf{t})|\Psi_{n_1 n_2 n_3}^{\mathbf{k}_1}\rangle = D^{(\mathbf{k}_1)}(U(\mathbf{t})) |\Psi_{n_1 n_2 n_3}^{\mathbf{k}_1}\rangle, \tag{4.66}$$

donde

$$U(\mathbf{t}) = U(\alpha, \beta) = U_1(\alpha) \otimes U_2(\beta). \tag{4.67}$$

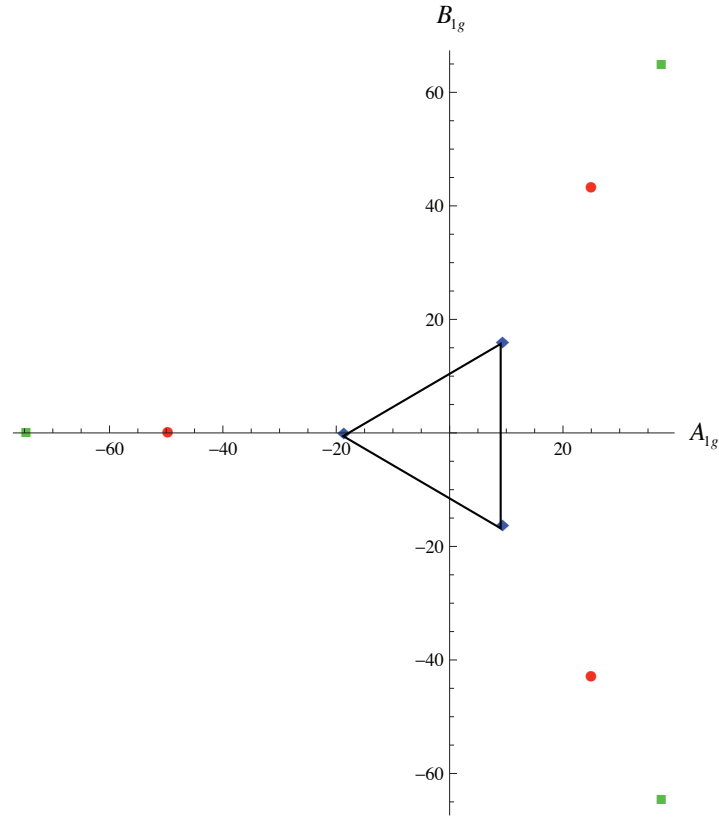


Figura 4.4: Espacio de representaciones para el subespacio tridimensional. Para el diamante, $n = 1, m = 3$; para el círculo, $n = 2, m = 4$; y para el cuadrado, $n = 1, m = 2$.

A partir de (4.50) se sabe que

$$\hat{R} U(\mathbf{t}) \hat{R}^{-1} = U(\mathbf{t}'); \quad \mathbf{t}' = \{\alpha', \beta'\}, \quad (4.68)$$

Entonces la representación conjugada se obtiene de la siguiente forma,

$$D^{(\mathbf{k}_1)}(\hat{R} U(\mathbf{t}) \hat{R}^{-1}) = D^{(\mathbf{k}_1)}(U(\mathbf{t}')) =_{\mathbf{k}_1} D^{(R)}(U(\mathbf{t})). \quad (4.69)$$

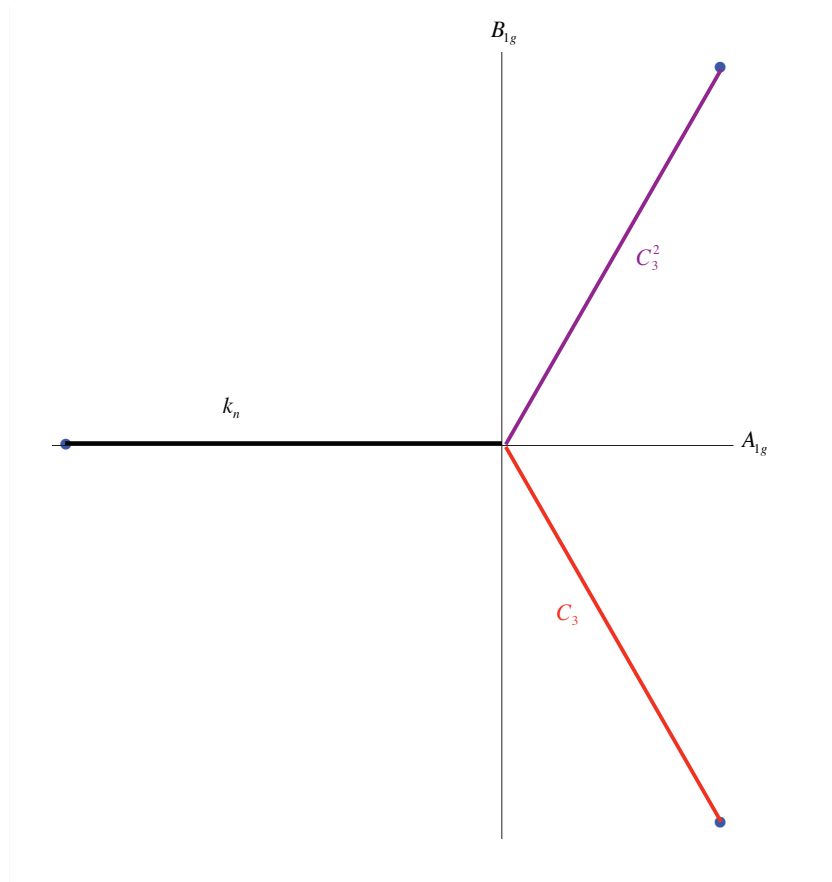


Figura 4.5: Acción de los elementos representativos de \mathcal{O}_h sobre \mathbf{k}_1 en el subespacio tridimensional.

Dado (4.59) entonces se tiene que

$$D^{(\mathbf{k}_1)}(U(\mathbf{t}')) = e^{i\alpha' k_{n_1 n_2 n_3}^{(1)} + i\beta' k_{n_1 n_2 n_3}^{(2)}}. \quad (4.70)$$

Tomando (4.50) la expresión puede reescribirse de la siguiente forma

$$D^{(\mathbf{k}_1)}(U(\mathbf{t}')) = e^{i\alpha \hat{R}_{A_{1g}}^{(E_g)} \hat{R}^{-1} + i\beta \hat{R}_{B_{1g}}^{(E_g)} \hat{R}^{-1}}. \quad (4.71)$$

Para obtener la representación conjugada asociada al estado $|\Psi_{n_1 n_2 n_3}\rangle$

es necesario obtener

$$\begin{aligned} D^{(\mathbf{k}_1)}(U(\mathbf{t}'))|\Psi_{n_1 n_2 n_3}\rangle &= \mathbf{k}_1 D^{(R)}(U(\mathbf{t}))|\Psi_{n_1 n_2 n_3}\rangle \\ &= e^{i\alpha k'_{n_1 n_2 n_3} + i\beta k'_{n_1 n_2 n_3}} |\Psi_{n_1 n_2 n_3}\rangle, \end{aligned} \quad (4.72)$$

expresión que se puede escribir de la siguiente forma usando una notación más compacta

$$\mathbf{k}_1 D^{(R)}(U(\mathbf{t})) = D^{\mathbf{k}'}(U(\mathbf{t})). \quad (4.73)$$

Para obtener la representación conjugada que porta \mathbf{k}' hay que considerar que para cualquier componente de \hat{F}_i :

$$\langle \Psi_{n_1 n_2 n_3} | \hat{R} \hat{F}_i \hat{R}^{-1} | \Psi_{n_1 n_2 n_3} \rangle = \langle \hat{R}^{-1} \Psi_{n_1 n_2 n_3} | \hat{F}_i | \hat{R}^{-1} \Psi_{n_1 n_2 n_3} \rangle, \quad (4.74)$$

entonces cualquier estado que porta una representación conjugada \mathbf{k}' se puede obtener de la siguiente manera:

$$\hat{R}^{-1} |\Psi_{n_1 n_2 n_3}^{\mathbf{k}_1}\rangle = |\Psi_{n'_1 n'_2 n'_3}^{\mathbf{k}'}\rangle. \quad (4.75)$$

Las representaciones conjugadas $\mathbf{k}_1 D^{(R)}(U(\mathbf{t}))$, generadas a partir de todos los $R \in \mathcal{O}_h$, forman el conjunto de representaciones $D^{(\mathbf{k}_j)}(U(\mathbf{t})) = e^{i\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{t}}$. Este conjunto en el subespacio hexadimensional forma la estrella de \mathbf{k}_1

$$\mathbf{k}_1 \mathcal{S} = \{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4, \mathbf{k}_5, \mathbf{k}_6\}, \quad (4.76)$$

donde cada elemento es una punta de la estrella. El orden de la estrella es $|\mathbf{k}_1 \mathcal{S}| = 6$ y dado que el número de conjugaciones corresponde con el orden del grupo \mathcal{G} entonces hay un grupo de elementos que transforman a \mathbf{k}_1 en una representación idéntica

o equivalente. Esta estrella es invariante ante la acción de los elementos de \mathcal{T} y los elementos del subgrupo \mathcal{D}_{2h} . El producto semidirecto entre estos dos grupos forma el grupo pequeño de \mathbf{k}_1 ,

$$\mathcal{K}(\mathbf{k}_1) = \mathcal{T} \wedge \mathcal{D}_{2h}. \quad (4.77)$$

Es necesario el grupo pequeño para poder llevar a cabo la inducción y asegurar completitud e irreducibilidad de la representaciones irreducibles [17]. El problema es que este grupo pequeño es infinito; para tener un grupo finito es necesario considerar el cogrupo pequeño de \mathbf{k}_1 ,

$$\frac{\mathcal{K}(\mathbf{k}_1)}{\mathcal{T}} \approx \mathcal{D}_{2h}. \quad (4.78)$$

Dado el desarrollo en clases laterales,

$$\mathcal{K}(\mathbf{k}_1) = \sum_{\lambda}^{|\lambda|} s_{\lambda} \mathcal{T}, \quad (4.79)$$

donde s_{λ} son elementos del subgrupo \mathcal{D}_{2h} , se sabe que para construir las representaciones irreducibles de \mathcal{O}_h es necesario el desarrollo en clases laterales siguiente,

$$\mathcal{O}_h = \sum_{\lambda}^{|\lambda|} p_{\lambda} \mathcal{D}_{2h}; \quad |\lambda| = \frac{|\mathcal{O}_h|}{|\mathcal{D}_{2h}|}, \quad (4.80)$$

y explícitamente

$$\mathcal{O}_h = \mathcal{D}_{2h} + C_4(x) \mathcal{D}_{2h} + C_4(y) \mathcal{D}_{2h} + C_4(z) \mathcal{D}_{2h} + C_3^I \mathcal{D}_{2h} + (C_3^I)^2 \mathcal{D}_{2h} \quad (4.81)$$

pues los elementos del grupo \mathcal{T} son diagonales en la base \mathcal{L}_6 y $\frac{\mathcal{G}}{\mathcal{T}} \approx \mathcal{O}_h$. Se observa que los elementos representativos del

desarrollo en clases laterales, $\{C_4(z), C_4(x), C_4(y), C_3, C_3^2\}$, son los mismos que los elementos que conectan los vectores en la Figura 4.3.

La acción de las clases laterales establecidas en (4.81) generan el siguiente espacio de representaciones,

$$\begin{aligned}
 \hat{O}_E|\phi_{\mathbf{k}_1}\rangle &= |\phi_{\mathbf{k}_1}\rangle, \\
 \hat{O}_{C_4(x)}|\phi_{\mathbf{k}_1}\rangle &= (-)^{n_3+1}|\phi_{\mathbf{k}_6}\rangle, \\
 \hat{O}_{C_4(y)}|\phi_{\mathbf{k}_1}\rangle &= (-)^{n_1+1}|\phi_{\mathbf{k}_5}\rangle, \\
 \hat{O}_{C_4(z)}|\phi_{\mathbf{k}_1}\rangle &= (-)^{n_2+1}|\phi_{\mathbf{k}_4}\rangle, \\
 \hat{O}_{C_3^I}|\phi_{\mathbf{k}_1}\rangle &= |\phi_{\mathbf{k}_3}\rangle, \\
 \hat{O}_{(C_3^I)^2}|\phi_{\mathbf{k}_1}\rangle &= |\phi_{\mathbf{k}_2}\rangle,
 \end{aligned} \tag{4.82}$$

Para la construcción de representaciones es conveniente considerar como base $\{\hat{O}_{p_\lambda}|\phi_{\mathbf{k}_1}\rangle; \lambda = 1, \dots, |\lambda|\}$, con $|\lambda|$ dada en (4.80).

Para llevar acabo la inducción es necesario utilizar el cogruppo pequeño asociado con las representaciones irreducibles del subgrupo \mathcal{T} , ya que este grupo no es infinito. Al hacer la proyección del estado $|\phi_{\mathbf{k}_1}\rangle$ sobre las representaciones irreducibles de \mathcal{D}_{2h} se obtienen estados $|\phi_{\mathbf{k}_1}; \Gamma, \gamma\rangle$. Las representaciones que se obtienen son irreducibles y completas, y tienen la forma

$$\Gamma_{\mathbf{k}_1} \mathcal{G} = \Gamma K(\mathbf{k}_1 \mathcal{T}) \uparrow \mathcal{G} \tag{4.83}$$

donde dos de las etiquetas están dadas por la representación irreducible \mathbf{k}_1 del subgrupo \mathcal{T} y la tercera etiqueta corresponde con la representación irreducible Γ asociada con ${}_k \mathcal{K} = \mathcal{D}_{2h}$. Únicamente es necesario generar las representaciones matriciales de los generadores, $U(\mathbf{t}), C_4(x), C_4(y), I$ ya que a partir de éstas es posible generar el resto.

La acción de un elemento de \mathcal{T} sobre la base está dado por,

$$\hat{U}(\mathbf{t})\hat{O}_R|\phi_{\mathbf{k}_1}\rangle = \hat{O}_R\hat{U}(\mathbf{t}')|\phi_{\mathbf{k}_1}\rangle, \quad (4.84)$$

donde se toma en cuenta la invarianza (4.50). De la (4.84) y la (4.69) se puede ver que el nuevo elemento $U(\mathbf{t}')$ está asociado con el inverso de R , por lo tanto,

$$U(\mathbf{t}')|\phi_{\mathbf{k}_1}\rangle =_{\mathbf{k}_1} D^{(R^{-1})}(U(\mathbf{t}))|\phi_{\mathbf{k}_1}\rangle = e^{i\mathbf{t}\cdot\mathbf{k}'}|\phi_{\mathbf{k}_1}\rangle, \quad (4.85)$$

donde \mathbf{k}' es una de las representaciones irreducibles del subgrupo \mathcal{T} . Entonces, siguiendo (4.85) para cada estado se obtiene, en la nueva base, la representación:

$$D(U(\mathbf{t})) = \begin{pmatrix} e^{i\mathbf{t}\cdot\mathbf{k}_1} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & e^{i\mathbf{t}\cdot\mathbf{k}_6} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e^{i\mathbf{t}\cdot\mathbf{k}_5} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e^{i\mathbf{t}\cdot\mathbf{k}_4} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & e^{i\mathbf{t}\cdot\mathbf{k}_3} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & e^{i\mathbf{t}\cdot\mathbf{k}_2} \end{pmatrix}. \quad (4.86)$$

Para la representación asociada al generador $C_4(x)$ es necesario obtener la representación basal y los subelementos para cada elemento representativo en el desarrollo (4.81), lo que se muestra en la Tabla 4.8. Es conveniente obtener el producto de $C_4(x)$

con los elementos representativos,

$$\begin{aligned}
 C_4(x)E &= C_4(x), \\
 C_4(x)C_4(x) &= C_2(x), \\
 C_4(x)C_4(y) &= C_3^I, \\
 C_4(x)C_4(z) &= C_3^{III}, \\
 C_4(x)C_3^I &= C_2^e, \\
 C_4(x)(C_3^I)^2 &= C_4^3(z).
 \end{aligned} \tag{4.87}$$

Entonces la representación para $C_4(x)$ está dada por:

$$D(C_4(x)) = \begin{pmatrix} 0 & (-1)^{n_2+n_3} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & (-1)^{n_1+n_2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & (-1)^{n_1+n_2} \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & (-1)^{n_2+n_3} & 0 & 0 \end{pmatrix}. \tag{4.88}$$

donde se puede hacer la siguiente identificación:

$$\begin{aligned}
 \chi^\mu(E) &= 1 \\
 \chi^\mu(C_2(x)) &= (-1)^{n_2+n_3} \\
 \chi^\mu(C_2(z)) &= (-1)^{n_1+n_2}
 \end{aligned}$$

siendo $\chi^\mu(h)$ la representación irreducible del elemento $h \in \mathcal{D}_{2h}$.

Tabla 4.8: Subelementos $h_\lambda(g)$ asociados de los elementos representativos en el desarrollo (4.80).

| g | p_λ | $p_\lambda h$ | $h_\lambda(g)$ |
|------------------|-------------|-----------------------------|------------------|
| E | E | EE | E |
| $C_4(x)$ | $C_4(x)$ | $C_4(x)E$ | E |
| $C_2(x)$ | E | $EC_2(x)$ | $C_2(x)$ |
| $C_4^3(x)$ | $C_4(x)$ | $C_4(x)C_2(x)$ | $C_2(x)$ |
| $C_4(y)$ | $C_4(y)$ | $C_4(y)E$ | E |
| $C_2(y)$ | E | $EC_2(y)$ | $C_2(y)$ |
| $C_4^3(y)$ | $C_4(y)$ | $C_4(y)C_2(y)$ | $C_2(y)$ |
| $C_4(z)$ | $C_4(z)$ | $C_4(z)E$ | E |
| $C_2(z)$ | E | $EC_2(z)$ | $C_2(z)$ |
| $C_4^3(z)$ | $C_4(z)$ | $C_4(z)C_2(z)$ | $C_2(z)$ |
| C_3^I | C_3^I | $C_3^I E$ | E |
| $(C_3^I)^2$ | $(C_3^I)^2$ | $(C_3^I)^2 E$ | E |
| C_3^{II} | C_3^I | $C_3^I C_2(x)$ | $C_2(x)$ |
| $(C_3^{II})^2$ | $(C_3^I)^2$ | $(C_3^I)^2 C_2(y)$ | $C_2(y)$ |
| C_3^{III} | $(C_3^I)^2$ | $(C_3^I)^2 C_2(x)$ | $C_2(x)$ |
| $(C_3^{III})^2$ | C_3^I | $C_3^I C_2(z)$ | $C_2(z)$ |
| C_3^{IV} | $(C_3^I)^2$ | $(C_3^I)^2 C_2(z)$ | $C_2(z)$ |
| $(C_3^{IV})^2$ | C_3^I | $C_3^I C_2(z)$ | $C_2(z)$ |
| C_2^a | $C_4(z)$ | $C_4(z)C_2(y)$ | $C_2(y)$ |
| C_2^b | $C_4(z)$ | $C_4(z)C_2(x)$ | $C_2(x)$ |
| C_2^c | $C_4(x)$ | $C_4(x)C_2(y)$ | $C_2(y)$ |
| C_2^d | $C_4(x)$ | $C_4(x)C_2(z)$ | $C_2(z)$ |
| C_2^e | $C_4(y)$ | $C_4(y)C_2(z)$ | $C_2(z)$ |
| C_2^f | $C_4(y)$ | $C_4(y)C_2(x)$ | $C_2(x)$ |
| I | E | EI | I |
| $S_4(x)$ | $C_4(x)$ | $C_4(x)\sigma_h^{III}$ | σ_h^{III} |
| $S_4^3(x)$ | $C_4(x)$ | $C_4(x)I$ | I |
| $S_4(y)$ | $C_4(y)$ | $C_4(y)\sigma_h^{II}$ | σ_h^{II} |
| $S_4^3(y)$ | $C_4(y)$ | $C_4(y)I$ | I |
| $S_4(z)$ | $C_4(z)$ | $C_4(z)\sigma_h^I$ | σ_h^I |
| $S_4^3(z)$ | $C_4(z)$ | $C_4(z)I$ | I |
| σ_h^I | E | $E\sigma_h^I$ | σ_h^I |
| σ_h^{II} | E | $E\sigma_h^{II}$ | σ_h^{II} |
| σ_h^{III} | E | $E\sigma_h^{III}$ | σ_h^{III} |
| S_6^I | $(C_3^I)^2$ | $(C_3^I)^2 I$ | I |
| $(S_6^I)^5$ | C_3^I | C_3^I | I |
| S_6^{II} | C_3^I | $C_3^I \sigma_h^{II}$ | σ_h^{II} |
| $(S_6^{II})^5$ | C_3^I | $C_3^I \sigma_h^{III}$ | σ_h^{III} |
| S_6^{III} | C_3^I | $C_3^I \sigma_h^I$ | σ_h^I |
| $(S_6^{III})^5$ | $(C_3^I)^2$ | $(C_3^I)^2 I \sigma_h^{II}$ | σ_h^{II} |
| S_6^{IV} | C_3^I | $C_3^I \sigma_h^{II}$ | σ_h^{II} |
| $(S_6^{IV})^5$ | $(C_3^I)^2$ | $(C_3^I)^2 \sigma_h^I$ | σ_h^I |
| σ_d^a | $C_4(z)$ | $C_4(z)\sigma_h^{II}$ | σ_h^{II} |
| σ_d^b | $C_4(z)$ | $C_4(z)\sigma_h^{III}$ | σ_h^{III} |
| σ_d^c | $C_4(x)$ | $C_4(x)\sigma_h^I$ | σ_h^I |
| σ_d^d | $C_4(x)$ | $C_4(x)\sigma_h^{II}$ | σ_h^{II} |
| σ_d^e | $C_4(y)$ | $C_4(y)\sigma_h^I$ | σ_h^I |
| σ_d^f | $C_4(y)$ | $C_4(y)\sigma_h^{III}$ | σ_h^{III} |

Entonces se obtiene:

$$D(C_4(x)) = \begin{pmatrix} 0 & \chi^\mu(C_2(x)) & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \chi^\mu(E) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \chi^\mu(C_2(z)) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \chi^\mu(C_2(z)) \\ 0 & 0 & \chi^\mu(E) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \chi^\mu(C_2(x)) & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (4.89)$$

De la misma manera para la representación asociada con el generador $C_4(y)$ se necesitan los siguientes resultados:

$$\begin{aligned} C_4(y)E &= C_4(y), \\ C_4(y)C_4(x) &= (C_3^I I)^2, \\ C_4(y)C_4(y) &= C_2(y), \\ C_4(y)C_4(z) &= C_3^I, \\ C_4(y)C_3^I &= C_2^b, \\ C_4(y)(C_3^I)^2 &= C_4^3(x), \end{aligned} \quad (4.90)$$

por lo tanto se obtiene la siguiente representación:

$$D(C_4(y)) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & (-1)^{n_1+n_3} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & (-1)^{n_1+n_2} \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & (-1)^{n_1+n_2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & (-1)^{n_1+n_3} & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (4.91)$$

donde

$$\chi^\mu(C_2(y)) = (-1)^{n_1+n_3}, \quad (4.92)$$

por lo que se obtiene:

$$D(C_4(y)) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \chi^\mu(C_2(y)) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \chi^\mu(C_2(x)) \\ \chi^\mu(E) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \chi^\mu(C_2(x)) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \chi^\mu(E) & 0 & 0 \\ 0 & \chi^\mu(C_2(y)) & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (4.93)$$

La representación $D(I)$ es diagonal

$$D(I) = \begin{pmatrix} \chi^\mu(I) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \chi^\mu(I) & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \chi^\mu(I) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \chi^\mu(I) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \chi^\mu(I) \end{pmatrix}, \quad (4.94)$$

con elementos $\chi^\mu(I) = (-1)^{n_1+n_2+n_3+1}$.

Para el subespacio \mathcal{L}_3 el cogruppo pequeño de \mathbf{k}_1 se identificó como \mathcal{D}_{4h} . Esto es porque además de que \mathbf{k}_1 es invariante ante los subgrupos \mathcal{T} y \mathcal{D}_{2h} , es invariante ante la transformación σ_d . Dado que $\mathcal{D}_{4h} = \mathcal{D}_{2h} + \sigma_d \mathcal{D}_{2h}$ entonces

$$\mathcal{K}(\mathbf{k}_1) = \mathcal{T} \wedge \mathcal{D}_{4h}. \quad (4.95)$$

por lo tanto,

$$\frac{\mathcal{K}(\mathbf{k}_1)}{\mathcal{T}} \approx \mathcal{D}_{4h}. \quad (4.96)$$

Para obtener las representaciones irreducibles del grupo \mathcal{G} es necesario

hacer el desarrollo en clases laterales,

$$\mathcal{O}_h = \sum_{\lambda=1}^{|\lambda|} p_\lambda \mathcal{D}_{4h}; \quad |\lambda| = \frac{|\mathcal{O}_h|}{|\mathcal{D}_{4h}|} = 3. \quad (4.97)$$

Explícitamente ésta toma la forma

$$\mathcal{O}_h = \mathcal{D}_{4h} + C_3 \mathcal{D}_{4h} + C_3^2 \mathcal{D}_{4h}. \quad (4.98)$$

Entonces los elementos representativos que conectan los vectores en la Figura 4.5 son: $\{C_3, C_3^2\}$.

Siguiendo el mismo procedimiento que para el subespacio hexadimensional es necesario obtener la representación basal y para ello son necesarios los siguientes resultados.

$$\begin{aligned} C_4(x)E &= C_4(x) = C_4(x)E, \\ C_4(x)C_4(x) &= C_2(x) = EC_2(x), \\ C_4(x)C_4(y) &= C_3^I = C_4(y)C_4(z), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} C_4(y)E &= C_4(y) = C_4(y)E, \\ C_4(y)C_4(x) &= (C_3^{II})^2 = C_4(x)C_4^3(z), \\ C_4(y)C_4(y) &= C_2(y) = EC_2(y). \end{aligned}$$

Juntando las representaciones basales y los subelementos representativos involucrados en el desarrollo (4.98) y que se muestran en la Tabla 4.9, se obtienen las siguientes representaciones irreducibles para el subespacio tridimensional.

$$D(C_4(x)) = \begin{pmatrix} 0 & \mathbf{D}^\mu(C_2(x)) & 0 \\ \mathbf{D}^\mu(E) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \mathbf{D}^\mu(C_4(z)) \end{pmatrix}, \quad (4.99)$$

$$D(C_4(y)) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \mathbf{D}^\mu(C_2(y)) \\ 0 & \mathbf{D}^\mu(C_4^3(z)) & 0 \\ \mathbf{D}^\mu(E) & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (4.100)$$

$$D(I) = \begin{pmatrix} \mathbf{D}^\mu(I) & 0 & 0 \\ 0 & \mathbf{D}^\mu(I) & 0 \\ 0 & 0 & \mathbf{D}^\mu(I) \end{pmatrix}, \quad (4.101)$$

donde

$$\begin{aligned} \mathbf{D}^\mu(E) &= (-1)^{n+1} \\ \mathbf{D}^\mu(C_4(z)) &= (-1)^{n+1} \\ \mathbf{D}^\mu(C_4^3(z)) &= (-1)^{n+1} \\ \mathbf{D}^\mu(C_2(x)) &= (-1)^{n+1} \\ \mathbf{D}^\mu(C_2(y)) &= (-1)^{m+1} \\ \chi^\mu(I) &= (-1)^{m+1}. \end{aligned} \quad (4.102)$$

Para los elementos de \mathcal{T} se tiene la representación siguiente,

$$D(\mathbf{t}) = \begin{pmatrix} e^{i\mathbf{t}\cdot\mathbf{k}_1} & 0 & 0 \\ 0 & e^{i\mathbf{t}\cdot\mathbf{k}_2} & 0 \\ 0 & 0 & e^{i\mathbf{t}\cdot\mathbf{k}_3} \end{pmatrix}. \quad (4.103)$$

Para el subespacio unidimensional, la representación asociada a $U(\mathbf{t})$ es la representación irreducible $\mathbf{k} = \mathbf{0}$. Por lo tanto $\hat{U}(\mathbf{t})|\Psi_{nnn}^{\mathbf{0}}\rangle = |\Psi_{nnn}^{\mathbf{0}}\rangle$, y entonces el grupo pequeño coincide con el grupo \mathcal{G} , por lo que el cogrupo pequeño es \mathcal{O}_h . Los estados $|\Psi_{nnn}^{\mathbf{0}}\rangle$ portan las representaciones irreducibles del grupo octaédrico. En la Figura 4.6 se observa cómo el

Tabla 4.9: Subelementos $h_{\lambda}(g)$ asociados de los elementos representativos en el desarrollo (4.97).

| g | p_{λ} | $p_{\lambda}h$ | $h_{\lambda}(g)$ |
|------------------|---------------|---------------------------|------------------|
| E | E | EE | E |
| $C_4(x)$ | $(C_3^I)^2$ | $(C_3^I)^2 C_4(z)$ | $C_4(z)$ |
| $C_2(x)$ | E | $EC_2(x)$ | $C_2(x)$ |
| $C_4^3(x)$ | $(C_3^I)^2$ | $(C_3^I)^2 C_2^a$ | C_2^a |
| $C_4(y)$ | C_3^I | $C_3^I C_4^3(z)$ | $C_4^3(z)$ |
| $C_2(y)$ | E | $EC_2(y)$ | $C_2(y)$ |
| $C_4^3(y)$ | C_3^I | $C_3^I C_2^b$ | C_2^b |
| $C_4(z)$ | E | $EC_4(z)$ | E |
| $C_2(z)$ | E | $EC_2(z)$ | $C_2(z)$ |
| $C_4^3(z)$ | E | $EC_4^3(z)$ | $C_4^3(z)$ |
| C_3^I | C_3^I | $C_3^I E$ | E |
| $(C_3^I)^2$ | $(C_3^I)^2$ | $(C_3^I)^2 E$ | E |
| C_3^{II} | C_3^I | $C_3^I C_2(x)$ | $C_2(x)$ |
| $(C_3^{II})^2$ | $(C_3^I)^2$ | $(C_3^I)^2 C_2(y)$ | $C_2(y)$ |
| C_3^{III} | $(C_3^I)^2$ | $(C_3^I)^2 C_2(x)$ | $C_2(x)$ |
| $(C_3^{III})^2$ | C_3^I | $C_3^I C_2(z)$ | $C_2(z)$ |
| C_3^{IV} | $(C_3^I)^2$ | $(C_3^I)^2 C_2(z)$ | $C_2(z)$ |
| $(C_3^{IV})^2$ | C_3^I | $C_3^I C_2(z)$ | $C_2(z)$ |
| C_2^a | $(C_3^I)^2$ | $(C_3^I)^2 C_2^a$ | C_2^a |
| C_2^b | E | EC_2^b | C_2^b |
| C_2^c | $(C_3^I)^2$ | $(C_3^I)^2 C_4^3(z)$ | $C_4^3(z)$ |
| C_2^d | C_3^I | $C_3^I C_2^a$ | C_2^a |
| C_2^e | C_3^I | $C_3^I C_4(z)$ | $C_4(z)$ |
| C_2^f | E | EC_2^a | C_2^a |
| I | E | EI | I |
| $S_4(x)$ | $(C_3^I)^2$ | $(C_3^I)^2 S_4^3(z)$ | $S_4^3(z)$ |
| $S_4^3(x)$ | $(C_3^I)^2$ | $(C_3^I)^2 \sigma_d^b$ | σ_d^b |
| $S_4(y)$ | C_3^I | $C_3^I \sigma_d^b$ | σ_d^b |
| $S_4^3(y)$ | C_3^I | $C_3^I S_4(z)$ | $S_4(z)$ |
| $S_4(z)$ | E | $ES_4(z)$ | $S_4(z)$ |
| $S_4^3(z)$ | E | $ES_4^3(z)$ | $S_4^3(z)$ |
| σ_h^I | E | $E\sigma_h^I$ | σ_h^I |
| σ_h^{II} | E | $E\sigma_h^{II}$ | σ_h^{II} |
| σ_h^{III} | E | $E\sigma_h^{III}$ | σ_h^{III} |
| S_6^I | $(C_3^I)^2$ | $(C_3^I)^2 I$ | I |
| $(S_6^I)^5$ | C_3^I | $C_3^I I$ | I |
| S_6^{II} | C_3^I | $C_3^I \sigma_h^{II}$ | σ_h^{II} |
| $(S_6^{II})^5$ | C_3^I | $C_3^I \sigma_h^{III}$ | σ_h^{III} |
| S_6^{III} | C_3^I | $C_3^I \sigma_h^I$ | σ_h^I |
| $(S_6^{III})^5$ | $(C_3^I)^2$ | $(C_3^I)^2 \sigma_h^{II}$ | σ_h^{II} |
| S_6^{IV} | C_3^I | $C_3^I \sigma_h^{II}$ | σ_h^{II} |
| $(S_6^{IV})^5$ | $(C_3^I)^2$ | $(C_3^I)^2 \sigma_h^I$ | σ_h^I |
| σ_d^a | E | $E\sigma_d^a$ | σ_d^a |
| σ_d^b | E | $E\sigma_d^b$ | σ_d^b |
| σ_d^c | $C_4(x)$ | $C_4(x)\sigma_h^I$ | σ_h^I |
| σ_d^d | $(C_3^I)^2$ | $(C_3^I)^2 S_4(z)$ | $S_4(z)$ |
| σ_d^e | C_3^I | $C_3^I S_4^3(z)$ | $S_4^3(z)$ |
| σ_d^f | E | $E\sigma_d^a$ | σ_d^a |

nuevo grupo no presenta degeneración accidental sistemática.

4.3. Rompimiento de simetría

En el análisis de rompimiento de simetría, primero hacemos la reducción de simetría de una caja cúbica a un paralelepípedo de base cuadrada, $a = b \neq c$, cuyo grupo puntual se reduce de \mathcal{O}_h a \mathcal{D}_{4h} . Considerando esta nueva simetría algunas de las transformaciones del grupo $\mathcal{T} \wedge \mathcal{O}_h$ ya no dejan invariante al hamiltoniano, por lo que hay que identificar el grupo de simetría y para hacerlo se hizo una subducción.

Podemos notar que para el paralelepípedo de base cuadrada el eje z ya no es equivalente a los demás por lo que el operador $\hat{F}_{A_{1g}, A_g}^{(Eg)}$ que está asociado con el orbital d_{z^2} ya no es relevante. El grupo \mathcal{T} se reduce a las transformaciones dadas por $U(0, \beta)$, por lo que se tiene un nuevo grupo continuo \mathcal{T}_1 generado unicamente por el operador,

$$\hat{F}^{(B_{1g})} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{\pi}} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right), \quad (4.104)$$

el cual porta la etiqueta del subgrupo \mathcal{D}_{4h} . Con estas consideraciones se tiene la siguiente reducción de simetría:

$$\mathcal{T} \wedge \mathcal{O}_h \supset \mathcal{T}_1 \wedge \mathcal{D}_{4h}. \quad (4.105)$$

La subducción está dada por:

$$\mu_{\mathbf{k}_1} \mathcal{G} \downarrow \mathcal{T}_1 \wedge \mathcal{D}_{4h}. \quad (4.106)$$

Las representaciones irreducibles del grupo $\mathcal{T}_1 \wedge \mathcal{D}_{4h}$ se obtienen a partir de las representaciones irreducibles del grupo \mathcal{G} . Para ello hay que analizar los subespacios.

Considerando el subespacio unidimensional se tiene la subducción

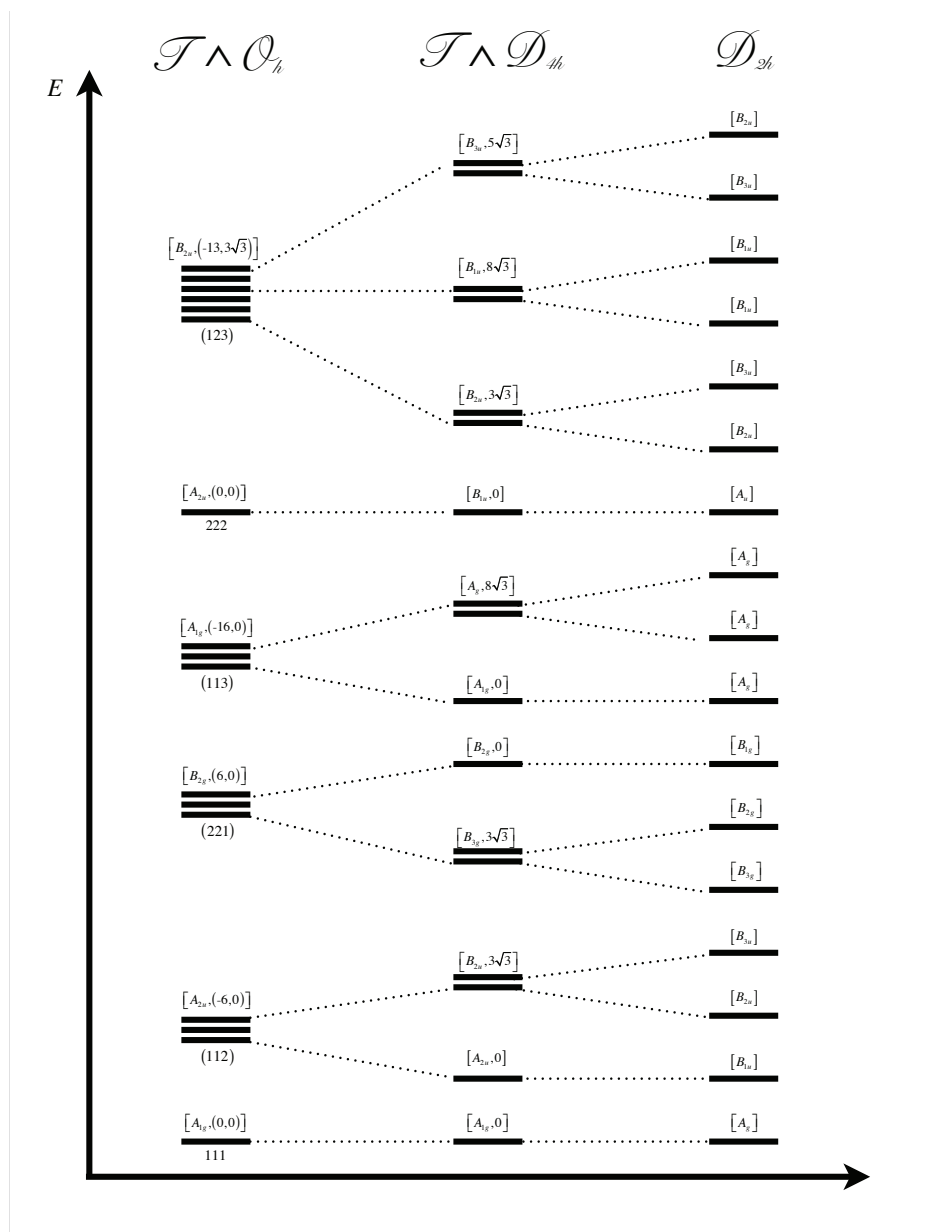


Figura 4.6: Diagrama de energía esquemático donde se observa el rompimiento de simetría desde una caja cúbica a un paralelepípedo de lados distintos. Los niveles degenerados se muestran juntos, y las representaciones irreducibles asociadas con el grupo de simetría se indican sobre cada conjunto de niveles. Aquí se considera $c > b > a$, donde c , b y a son los lados de las cajas.

obtenida directamente de los caracteres en la Tabla 4.1:

$$\begin{aligned} n \text{ impar} & \quad |\Psi_{nnn}^{0,A_{1g}}\rangle \downarrow |\Psi_{nnn}^{0,A_{1g}}\rangle \\ n \text{ par} & \quad |\Psi_{nnn}^{0,A_{2u}}\rangle \downarrow |\Psi_{nnn}^{0,B_{1u}}\rangle, \end{aligned} \quad (4.107)$$

En ambos casos la representación irreducibles asociada con el subgrupo \mathcal{T}_1 es $k = 0$.

En el subespacio tridimensional los estados portaran las etiquetas mostradas en la Tabla 4.2. Dado que fueron etiquetados de acuerdo a la cadena (4.9) se tiene que los estados ya portan la etiqueta asociada con el grupo puntal \mathcal{D}_{4h} . Sin embargo dado que hubo un rompimiento de simetría los estados propios se van a modificar como se observa en la Tabla 4.10. Es posible notar que hay estados propios degenerados que portan representaciones irreducibles distintas, por ejemplo cuando ambos números cuánticos son pares, (e, e) :

$$\begin{aligned} |B_{1u}, A_u\rangle &= |\Psi_{nmm}\rangle \\ |B_{1u}, A_u\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|\Psi_{nmm}\rangle + |\Psi_{mnn}\rangle), \\ |A_{1u}, A_u\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(-|\Psi_{nmm}\rangle + |\Psi_{mnn}\rangle). \end{aligned} \quad (4.108)$$

Los dos últimos estados están degenerados y como portan representaciones unidimensionales el sistema presenta degeneración accidental.

Los generadores del grupo $\mathcal{T}_1 \wedge \mathcal{D}_{4h}$ están dados por: $\{U(0, \beta), C_4(z), C_2(x), I\}$. La representación asociada con los elementos de \mathcal{T}_1 es:

$$D(U(0, \beta)) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & e^{i\beta k} & 0 \\ 0 & 0 & e^{-i\beta k} \end{pmatrix}, \quad (4.109)$$

donde,

$$k = \zeta_0 \sqrt{3}(n^2 - m^2). \quad (4.110)$$

La reducción de simetría esquematizada en el espacio de representaciones es equivalente a hacer la proyección sobre el eje k_2 .

Las representaciones para los otros generadores están dadas por:

$$D(C_4(z)) = \begin{pmatrix} (-1)^{n+1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & (-1)^{n+1} \\ 0 & (-1)^{m+1} & 0 \end{pmatrix}. \quad (4.111)$$

$$D(C_2(x)) = \begin{pmatrix} (-1)^{n+m} & 0 & 0 \\ 0 & (-1)^{n+m} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (4.112)$$

$$D(I) = \begin{pmatrix} (-1)^{m+1} & 0 & 0 \\ 0 & (-1)^{m+1} & 0 \\ 0 & 0 & (-1)^{m+1} \end{pmatrix}, \quad (4.113)$$

Es conveniente obtener las representaciones anteriores en la base original dada por (4.64), y cuya conexión está establecida por:

$$(|\phi_{\mathbf{k}_1}\rangle, |\phi_{\mathbf{k}_2}\rangle, |\phi_{\mathbf{k}_3}\rangle) = (\mathcal{O}_E|\phi_{\mathbf{k}_1}\rangle, \mathcal{O}_{C_4(x)}|\phi_{\mathbf{k}_1}\rangle, \mathcal{O}_{C_4(y)}|\phi_{\mathbf{k}_1}\rangle)\mathbf{M}, \quad (4.114)$$

donde,

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} (-1)^{n+1} & 0 & 0 \\ 0 & (-1)^{m+1} & 0 \\ 0 & 0 & (-1)^{n+1} \end{pmatrix}. \quad (4.115)$$

Tabla 4.10: Reducción de simetría de \mathcal{O}_h a \mathcal{D}_{4h} para el subespacio tridimensional.

| n | m | $ \gamma_1, \gamma_2\rangle$ | vector propio |
|---|---|------------------------------|--|
| e | e | $ B_{1u}, A_u\rangle$ | $= \Psi_{nmm}\rangle$ |
| e | e | $ B_{1u}, A_u\rangle$ | $= \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_{nmm}\rangle + \Psi_{mnn}\rangle)$ |
| e | e | $ A_{1u}, A_u\rangle$ | $= \frac{1}{\sqrt{2}}(- \Psi_{nmm}\rangle + \Psi_{mnn}\rangle)$ |
| o | o | $ A_{1g}, A_g\rangle$ | $= \Psi_{nmm}\rangle$ |
| o | o | $ A_{1g}, A_g\rangle$ | $= \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_{nmm}\rangle + \Psi_{mnn}\rangle)$ |
| o | o | $ B_{1g}, A_g\rangle$ | $= \frac{1}{\sqrt{2}}(- \Psi_{nmm}\rangle + \Psi_{mnn}\rangle)$ |
| e | o | $ E_g, B_{3g}\rangle$ | $= \Psi_{mnn}\rangle$ |
| e | o | $ E_g, B_{2g}\rangle$ | $= \Psi_{nmm}\rangle$ |
| e | o | $ B_{2g}, B_{1g}\rangle$ | $= \Psi_{nmm}\rangle$ |
| o | e | $ E_u, B_{2u}\rangle$ | $= \Psi_{nmm}\rangle$ |
| o | e | $ E_u, B_{3u}\rangle$ | $= \Psi_{mnn}\rangle$ |
| o | e | $ A_{2u}, B_{1u}\rangle$ | $= \Psi_{nmm}\rangle$ |

Entonces al hacer el cambio de base se obtiene:

$$\mathbf{M}^{-1}D(\mathbf{t})\mathbf{M} = D(\mathbf{t}), \quad (4.116)$$

$$\mathbf{M}^{-1}D(C_2(x))\mathbf{M} = D(C_2(x)), \quad (4.117)$$

$$\mathbf{M}^{-1}D(I)\mathbf{M} = D(I), \quad (4.118)$$

$$\mathbf{M}^{-1}D(C_4(z))\mathbf{M} = \begin{pmatrix} (-1)^{n+1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & (-1)^{m+1} \\ 0 & (-1)^{n+1} & 0 \end{pmatrix}. \quad (4.119)$$

Se observa que las representaciones están diagonalizadas por bloques, lo que significa que son reducibles. La reducción da una representación bidimensional y una unidimensional ambas irreducibles. La bidimensional esta dada por:

$$D(C_4(z)) = \begin{pmatrix} 0 & (-1)^{m+1} \\ (-1)^{n+1} & 0 \end{pmatrix}, \quad D^{(k)}(C_2(x)) = \begin{pmatrix} (-1)^{n+m} & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix},$$

$$D^{(k)}(I) = \begin{pmatrix} (-1)^{m+1} & 0 \\ 0 & (-1)^{m+1} \end{pmatrix}, \quad D^{(k)}(t) = \begin{pmatrix} e^{ik\beta} & 0 \\ 0 & e^{-ik\beta} \end{pmatrix}.$$

Estas representaciones coinciden con las representaciones construidas por inducción para el grupo $\mathcal{T} \wedge \mathcal{O}_h$. La representación unidimensional está dada por:

$$\begin{aligned} D^{(0)}(t) &= 1; \\ D^{(0)}(C_4(z)) &= (-1)^{n+1}; \\ D^{(0)}(C_2(x)) &= (-1)^{n+m}; \\ D^{(0)}(I) &= (-1)^{m+1}, \end{aligned} \tag{4.120}$$

donde de acuerdo a la paridad de (n, m) varía la representación irreducible del grupo puntual que portan,

$$\begin{aligned} (e, e) &\rightarrow B_{1u}, \\ (o, o) &\rightarrow A_{1g}, \\ (e, o) &\rightarrow B_{2g}, \\ (o, e) &\rightarrow A_{2u}. \end{aligned}$$

En el subespacio hexadimensional $\mathcal{L}_6 = \{|\Psi_{n_1 n_2 n_3}\rangle\}$ se pueden identificar pares de funciones asociadas con la misma energía,

$$\begin{aligned} \{|\phi_1\rangle, |\phi_4\rangle\}, \\ \{|\phi_2\rangle, |\phi_5\rangle\}, \\ \{|\phi_3\rangle, |\phi_6\rangle\}, \end{aligned} \tag{4.121}$$

como se puede apreciar de (4.57).

En la Tabla 4.11 se observa que cuando todos los números cuánticos presentan la misma paridad el sistema presenta degeneración accidental, pues estados que portan representaciones unidimensionales están degenerados. Sin embargo, para los casos (e, e, o) y (o, o, e) la degenera-

Tabla 4.11: Reducción de simetría de \mathcal{O}_h a \mathcal{D}_{4h} para el subespacio hexadimensional.

| n_1 | n_2 | n_3 | $ \gamma_1, \gamma_2\rangle$ | vector propio |
|-------|-------|-------|------------------------------|--|
| e | e | e | $ A_{1u}, A_u\rangle$ | $= \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1\rangle - \phi_4\rangle)$ |
| e | e | e | $ A_{1u}, A_u\rangle$ | $= \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_2\rangle - \phi_5\rangle)$ |
| e | e | e | $ A_{1u}, A_u\rangle$ | $= \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_3\rangle - \phi_6\rangle)$ |
| e | e | e | $ B_{1u}, A_u\rangle$ | $= \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1\rangle + \phi_4\rangle)$ |
| e | e | e | $ B_{1u}, A_u\rangle$ | $= \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_2\rangle + \phi_5\rangle)$ |
| e | e | e | $ B_{1u}, A_u\rangle$ | $= \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_3\rangle + \phi_6\rangle)$ |
| o | o | o | $ A_{1g}, A_g\rangle$ | $= \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1\rangle + \phi_4\rangle)$ |
| o | o | o | $ A_{1g}, A_g\rangle$ | $= \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_2\rangle + \phi_5\rangle)$ |
| o | o | o | $ A_{1g}, A_g\rangle$ | $= \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_3\rangle + \phi_6\rangle)$ |
| o | o | o | $ B_{1g}, A_g\rangle$ | $= \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1\rangle - \phi_4\rangle)$ |
| o | o | o | $ B_{1g}, A_g\rangle$ | $= \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_2\rangle - \phi_5\rangle)$ |
| o | o | o | $ B_{1g}, A_g\rangle$ | $= \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_3\rangle - \phi_6\rangle)$ |
| e | e | o | $ A_{2g}, B_{1g}\rangle$ | $= \frac{1}{\sqrt{2}}(- \phi_1\rangle + \phi_4\rangle)$ |
| e | e | o | $ B_{2g}, B_{1g}\rangle$ | $= \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1\rangle + \phi_4\rangle)$ |
| e | e | o | $ E_g, B_{2g}\rangle$ | $= \phi_2\rangle$ |
| e | e | o | $ E_g, B_{2g}\rangle$ | $= \phi_6\rangle$ |
| e | e | o | $ E_g, B_{3g}\rangle$ | $= \phi_3\rangle$ |
| e | e | o | $ E_g, B_{3g}\rangle$ | $= \phi_5\rangle$ |
| o | o | e | $ B_{2u}, B_{1u}\rangle$ | $= \frac{1}{\sqrt{2}}(- \phi_1\rangle + \phi_4\rangle)$ |
| o | o | e | $ A_{2u}, B_{1u}\rangle$ | $= \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1\rangle + \phi_4\rangle)$ |
| o | o | e | $ E_u, B_{2u}\rangle$ | $= \phi_2\rangle$ |
| o | o | e | $ E_u, B_{2u}\rangle$ | $= \phi_6\rangle$ |
| o | o | e | $ E_u, B_{3u}\rangle$ | $= \phi_3\rangle$ |
| o | o | e | $ E_u, B_{3u}\rangle$ | $= \phi_5\rangle$ |

ción es natural.

Si $a = (-1)^{n_1+n_2}$, $b = (-1)^{n_2+n_3}$ y $c = (-1)^{n_1+n_3}$; la subducción lleva a las siguientes representaciones para los generadores:

$$D(C_4(z)) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & a & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & a & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (4.122)$$

$$D(C_2(x)) = \begin{pmatrix} b & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & a & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c \end{pmatrix}. \quad (4.123)$$

$$D(I) = (-1)^{n_1+n_2+n_3+1} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (4.124)$$

$$D(U(\mathbf{t})) = \begin{pmatrix} e^{i\mathbf{t}\cdot\mathbf{k}_1} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & e^{-i\mathbf{t}\cdot\mathbf{k}_3} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e^{-i\mathbf{t}\cdot\mathbf{k}_2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e^{-i\mathbf{t}\cdot\mathbf{k}_1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & e^{i\mathbf{t}\cdot\mathbf{k}_3} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & e^{i\mathbf{t}\cdot\mathbf{k}_2} \end{pmatrix}. \quad (4.125)$$

donde

$$\begin{aligned} \mathbf{k}_1 &= \zeta_0 \sqrt{3}(n_1^2 - n_2^2), \\ \mathbf{k}_2 &= \zeta_0 \sqrt{3}(n_2^2 - n_3^2), \\ \mathbf{k}_3 &= \zeta_0 \sqrt{3}(n_3^2 - n_1^2), \end{aligned} \quad (4.126)$$

Es necesario hacer el cambio de base a la base original definida en (4.57), con los estados que porten \mathbf{k}_i y $-\mathbf{k}_i$ localizados en forma contigua. De esta forma tenemos:

$$\begin{aligned} &(|\phi_{\mathbf{k}_1}\rangle, |\phi_{\mathbf{k}_4}\rangle, |\phi_{\mathbf{k}_2}\rangle, |\phi_{\mathbf{k}_5}\rangle, |\phi_{\mathbf{k}_3}\rangle, |\phi_{\mathbf{k}_6}\rangle) = \\ &(\mathcal{O}_E|\phi_{\mathbf{k}_1}\rangle, \mathcal{O}_{C_4(x)}|\phi_{\mathbf{k}_1}\rangle, \mathcal{O}_{C_4(y)}|\phi_{\mathbf{k}_1}\rangle, \mathcal{O}_{C_4(z)}|\phi_{\mathbf{k}_1}\rangle, \mathcal{O}_{C_3^I}|\phi_{\mathbf{k}_1}\rangle, \mathcal{O}_{(C_3^I)^2}|\phi_{\mathbf{k}_1}\rangle)\mathbf{N}, \end{aligned} \quad (4.127)$$

donde la matriz de transformación está dada por:

$$\mathbf{N} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & (-1)^{n_3+1} \\ 0 & 0 & 0 & (-1)^{n_1+1} & 0 & 0 \\ 0 & (-1)^{n_2+1} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (4.128)$$

Las representaciones en la nueva base tienen la siguiente forma,

$$\mathbf{N}^{-1}D(U(\mathbf{t}))\mathbf{N} = \begin{pmatrix} e^{i\mathbf{t}\cdot\mathbf{k}_1} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & e^{-i\mathbf{t}\cdot\mathbf{k}_1} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e^{i\mathbf{t}\cdot\mathbf{k}_2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e^{-i\mathbf{t}\cdot\mathbf{k}_2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & e^{i\mathbf{t}\cdot\mathbf{k}_3} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & e^{-i\mathbf{t}\cdot\mathbf{k}_3} \end{pmatrix} \quad (4.129)$$

$$\mathbf{N}^{-1}D(C_4(z))\mathbf{N} = \begin{pmatrix} 0 & j & 0 & 0 & 0 & 0 \\ k & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & k & 0 & 0 \\ 0 & 0 & l & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & l \\ 0 & 0 & 0 & 0 & j & 0 \end{pmatrix} \quad (4.130)$$

$$\mathbf{N}^{-1}D(C_2(x))\mathbf{N} = \begin{pmatrix} b & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & c & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & c & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & a & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & b \end{pmatrix} \quad (4.131)$$

$$\mathbf{N}^{-1}D(I)\mathbf{N} = (-1)^{n_1+n_2+n_3+1} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (4.132)$$

donde a , b y c se definieron previamente; y $j = (-1)^{n_1+1}$, $k = (-1)^{n_2+1}$ y

$$l = (-1)^{n_3+1}.$$

Dado que las representaciones son diagonales en bloques éstas son reducibles. Es posible identificar dos subespacios. El subespacio unidimensional, $\mathcal{L}_1 = \{|\Psi_{nnn_3}\rangle\}$, donde $k = 0$, por lo que las representaciones irreducibles se clasifican de acuerdo a las representaciones irreducibles del grupo puntual \mathcal{D}_{4h} . También se tiene en subespacio bidimensional, $\mathcal{L}_2 = \{|\Psi_{nmn_3}\rangle, |\Psi_{mnn_3}\rangle\}$, que se puede desarrollar en clases laterales con \mathcal{D}_{2h} :

$$\mathcal{D}_{4h} = \mathcal{D}_{2h} + \sigma_d^a \mathcal{D}_{2h}. \quad (4.133)$$

También se puede tener alternativamente el siguiente desarrollo

$$\mathcal{D}_{4h} = \mathcal{D}_{2h} + \sigma_d^b \mathcal{D}_{2h}, \quad (4.134)$$

aunque las representaciones irreducibles son equivalentes para ambos desarrollos.

Tomando (4.133) se obtiene

$$D(C_4(z)) = \begin{pmatrix} 0 & \chi^\mu(\sigma_v^b) \\ \chi^\mu(\sigma_v^a) & 0 \end{pmatrix};$$

$$D^{(k)}(C_2(x)) = \begin{pmatrix} \chi^\mu(C_2(x)) & 0 \\ 0 & \chi^\mu(C_2(z)) \end{pmatrix},$$

$$D^{(k)}(I) = \begin{pmatrix} \chi^\mu(I) & 0 \\ 0 & \chi^\mu(I) \end{pmatrix};$$

$$D^{(k)}(t) = \begin{pmatrix} e^{ik\beta} & 0 \\ 0 & e^{-ik\beta} \end{pmatrix}, \quad (4.135)$$

donde

$$\begin{aligned}\chi^\mu(\sigma_v^b) &= (-1)^{n+1}; & \chi^\mu(\sigma_v^a) &= (-1)^{m+1}; & \chi^\mu(C_2(x)) &= (-1)^{m+m}; \\ \chi^\mu(C_2(z)) &= 1; & \chi^\mu(I) &= (-1)^{m+1}.\end{aligned}\tag{4.136}$$

Las representaciones (4.135) coinciden con las obtenidas en la inducción. Para el paralelepípedo de base rectangular los estados se etiquetan de acuerdo al grupo \mathcal{D}_{2h} . En la Figura 4.6 se muestra el rompimiento de simetría desde una caja cúbica hasta un paralelepípedo de base rectangular pasando por el paralelepípedo de base cuadrada. Se observa que con el previo análisis de reducción de simetría todos los niveles muestran degeneración normal. La notación utilizada para las representaciones irreducibles está dada por $[\mu, \mathbf{k}]$, donde μ es la representación irreducible del cogruppo pequeño y \mathbf{k} es la representación irreducible del grupo invariante \mathcal{T} .

Capítulo 5

Conclusión

Reducir las representaciones generadas por los estados propios permitió identificar la degeneración accidental sistemática, por lo que el grupo \mathcal{O}_h , que está asociado con la simetría geométrica, es un subgrupo del grupo de simetría. Se realizó la proyección por el método de funciones propias, donde el CCOC está dado por la cadena de subgrupos que etiquetan a los estados y el hamiltoniano. Una característica peculiar de la proyección es que para el subespacio hexadimensional hay algunos casos donde aparece multiplicidad para las representaciones irreducibles bidimensionales, E_g y E_u .

Para explicar la degeneración accidental que ocurre en la caja cúbica de paredes impenetrables se encontró un grupo de mayor simetría, el cual fue identificado como: $\mathcal{G} = \mathcal{T} \wedge \mathcal{O}_h$. El nuevo grupo de simetría contiene transformaciones continuas y discretas, lo que lo hace análogo a los grupos cristalográficos espaciales: las transformaciones discretas son análogas al grupo puntual mientras que las transformaciones continuas son análogas al grupo de traslaciones.

El grupo continuo \mathcal{T} se obtuvo al identificar los operadores que conectan los estados accidentalmente degenerados. Los operadores portan la representación irreducible bidimensional E_g y desempeñan una función análoga al vector de Runge-Lenz en el átomo de hidrógeno no

relativista. Los elementos de \mathcal{T} se obtuvieron de la exponenciación de los operadores.

Dado que el problema tiene una analogía con grupos espaciales en un sistema cúbico cristalográfico, es factible construir las representaciones irreducibles de \mathcal{G} por medio de inducción, lo que asegura irreducibilidad y completitud [17]. Para poder hacer el análisis de la reducción de simetría, los estados del sistema se etiquetaron de acuerdo a una cadena de subgrupos que permitieran obtener los paralelepípedos de base cuadrada y base rectangular. Asumiendo \mathcal{G} como el grupo de simetría, la degeneración examinada a lo largo de este trabajo, la cual predomina en la región de baja energía, es normal, Figura 4.6. A mayor energía, las combinaciones posibles de números cuánticos permiten la existencia de degeneración pitagórica, cuyo análisis escapa a los fines de este trabajo, y a la fecha no ha sido posible encontrar un grupo bajo el cual no se considere accidental en ningún sistema donde se presente.

La ventaja de tener las funciones apropiadamente etiquetadas de acuerdo al nuevo grupo de simetría \mathcal{G} es que es posible deducir las reglas de selección correctas, obtenerlas sin embargo no es trivial. Esto se debe a que las funciones adaptadas por simetría tienen asociadas dos etiquetas, una relacionada con la representación del grupo continuo y la otra con la del grupo pequeño, lo que dificulta el análisis de los productos directos de representaciones de manera considerable [17]. Entonces, se espera que considerando la simetría completa se identifiquen transiciones prohibidas que se hubieran tomado como permitidas de haber supuesto a \mathcal{O}_h como el grupo de simetría del sistema.

Bibliografía

- [1] R.L Carter. *Molecular Symmetry and Group Theory*. John Wiley and Sons, 1998.
- [2] C.Cohen-Tannoudji, B.Dui, and F.Lalöe. *Quantum Mechanics*. Wiley, 1977.
- [3] R. Lemus Casillas. *Introducción a la teoría de representaciones de grupos con aplicaciones a sistemas moleculares y cristalinos*. Real Academia Sevillana de Ciencias, 2006.
- [4] M. Hamermesh. *Group theory and its application to physical problems*. Dover Publications, Inc., 1962.
- [5] H.V. McIntosh. Symmetry and degeneracy. *E.M.Loebel. Academic Press*, I:75--144, 1971.
- [6] I.B Bersuker. *The Jahn Teller Effect and Vibronic Interactions in Modern Chemistry*. Plenum Press, 1984.
- [7] A.J Ceulemans. *Group Theory Applied to Chemistry*. Springer, 2013.
- [8] J.E. Huheey, E.A. Keiter, and R.L. Keiter. *Inorganic Chemistry*. Harper Collins, 1993.
- [9] J. Debnarayanan. Quantum degeneracy in two dimensional systems. *Physics Education*, 26:171--185, 2009.

- [10] J.D. Louck, M. Moshinsky, and K.B. Wolf. Canonical transformations and accidental degeneracy i. the anisotropic oscillator. *Journal of Mathematical Physics*, 14.6:692--695, 1972.
- [11] C.A. Hollingworth. Degeneracies in separable systems with o_h symmetry. *Journal of Chemical Education*, 68.1:23--24, 1991.
- [12] F. Leyvraz, A. Frank, R. Lemus, and M.V. Andrés. Accidental degeneracy in a simple quantum system: A new symmetry group for the particle in an impenetrable square-well potential. *Am. J. Phys.*, 65:1087--1094, 1997.
- [13] G.B. Shaw. Degeneracy in the particle-in-a-box problem. *J. Phys. A.*, 7:1537--1546, 1974.
- [14] F.A. Kettle. *Symmetry and Structure. Readable Group Theory for Chemists*. Wiley, 2007.
- [15] J.Q. Chen. *Group Representation Theory for Physicists*. World Scientific, 1989.
- [16] Zhong-Qi Ma. *Group theory for physicists*. World Scientific, 2007.
- [17] S. L. Altmann. *Induced Representations in Crystals and Molecules. Point, space and nonrigid groups*. Academic Press, 1977.
- [18] R. Lemus Casillas. *Notas, Teoría de Representaciones 4: Inducción*. 2012.
- [19] F. Zaldívar. *Introducción a la Teoría de Grupos*. Sociedad Matemática Mexicana, 2006.
- [20] B. G. Wybourne. *Classical groups for physicists*. Wiley, 1974.
- [21] V. Bargmann. Zur theorie des wassertoffatoms. *Z. Physik*, 99:576--582, 1936.
- [22] V. Fock. *Z. Physik*, 98:145--154, 1935.

- [23] H.V. McIntosh. On accidental degeneracy in classical and quantum mechanics. *Am. J. Phys.*, 27:620--625, 1959.
- [24] A. Cotton. *Chemical Applications of Group Theory*. John Wiley and Sons, 1990.
- [25] R. Lemus. *Symmetry*, 4:1--19, 2012.
- [26] R. Lemus. *Mol. Phys*, 101:2511--2528, 2003.
- [27] O. Álvarez-Bajo, R. Lemus, M. Carvajal, and F. Pérez-Bernal. *Mol. Phys*, 109:797--812, 2011.
- [28] Jin-Quan Chen, Fan Wang, and Mei-Juan Gao. Intrinsic lie group and nuclear collective rotation about intrinsic axes. *J. Phys. A: Math. Gen.*, 16:1347--1360, 1983.
- [29] S. L. Altmann and P. Herzog. *Point-Group Theory Tables*. Clarendon Press, 1994.