

(1-29)

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE CIENCIAS

NUEVAS TECNICAS DE TEORIA DE GRUPOS Y SU APLICACION
EN FISICA ATOMICA Y MOLECULARES

INSTITUTO DE FISICA



BIBLIOTECA
JUAN B. DE OYARZABAL

T E S I S
PARA OPTAR EL GRADO DE:
DOCTOR EN FISICA
P R E S E N T A
OCTAVIO A. NOVARO PEÑALOSA

México, D. F.

1969



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.

A Lucy

*A Octavio Novaro Fiora cuyo apoyo y estímulo
hicieron posible este trabajo. A Octavio Novaro
Holguín cuyo extraordinario apetito lo hizo necesario*

A Lucilita

Agradezco al Dr. Marcos Moshinsky su guía en la elaboración de este trabajo y a Elpidio Chacón y Carl Wulfman las sugerencias y discusiones sobre el mismo.

I N D I C E

Capítulo I.

Teoría de Grupos de Osciladores Armónicos y su Aplicación en Física Atómica y Molecular

1. Construcción de estados de 1, 2 y 3 partículas.
2. Construcción de estados de N partículas
3. Aplicaciones en física atómica.
4. Aplicaciones en moléculas diatómicas
5. Moléculas triatómicas.
6. Extensión a capas cerradas en el oscilador armónico.
7. Aproximación de Hartree-Fock en el problema de N electrones.

Capítulo II.

Clasificación de Estados en las Capas Atómicas usando Cadenas de Grupos.

1. Técnica de 2ª. cuantización para un sistema de N electrones.
2. El grupo $O^+(4)$ y la degeneración accidental en el átomo de hidrógeno.
3. Estimación del rompimiento de la simetría $O^+(4)$ en la capa $2s-2p$.
4. Clasificación de los estados de la capa $2s-2p$ usando la cadena $U(4) \supset U(3) \supset O^+(3) \supset O^+(2)$
5. Extensión del análisis a otras capas y a combinaciones de capas.

6. Construcción de las matrices de Hartree-Fock para mezclas de configuraciones en átomos del 2o. renglón en la tabla periódica.

Capítulo III.

Grupos de No-invariancia en Física Atómica.

1. Construcción explícita de los generadores de grupos de no-invariancia para algunos sistemas dinámicos.
2. Grupos de no-invariancia del átomo de hidrógeno.
3. Grupos de no-invariancia en 2a. cuantización y su uso en espectroscopía atómica.

INTRODUCCION

La utilidad de las técnicas de teoría de grupos en física atómica y molecular es bien conocida. Primero desde el punto de vista de los grupos de invariancias tales como los grupos simétricos cuyas representaciones de simetría permutacional definida son muy útiles en relación al principio de exclusión de Pauli, como los grupos puntuales - cristalográficos indispensables en el análisis de las moléculas y las estructuras cristalinas; además el descubrimiento de Fock de que la degeneración accidental del átomo de hidrógeno es debida a la simetría ante un grupo de rotaciones en 4 dimensiones permitió entender la estructura de los niveles en una forma muy natural (ver Cap. II. secc.2). En 2o. lugar las técnicas de Racah permitieron mostrar que un conjunto de N estados de un átomo se transforman entre si bajo un grupo $U(n)$ y además permitieron usar cadenas de grupos para clasificar los estados.

Pero a pesar de que el trabajo original de Fock tiene más de 30 años de haberse publicado y a pesar de que Racah mismo aplicó sus ideas a sistemas atómicos haciendo cálculos para las tierras raras y los actínidos, en realidad la teoría de grupos han sido consideradas por los químicos teóricos y fisicoquímicos como técnicas elegantes pero complicadas y ciertamente que su uso es "evitable". Esto contrasta un poco con la tendencia general en otras ramas de la física como en física nuclear y partículas elementales de ver en la Teoría de grupos no un mero auxiliar sino una estructura subyacente para los fenómenos físicos.

Ejemplos de esto son el éxito obtenido al extender las ideas de Racah en física nuclear como en las teorías de Moshinsky y de Elliott, y los espectaculares trabajos del "eight-fold way" y otros esquemas de clasificación de partículas.

El propósito de este trabajo es mostrar que algunos de los nuevos aspectos de la teoría de grupos que se desarrollan actualmente tienen un gran interés y muchas posibilidades en su aplicación práctica en problemas de física atómica y molecular.

En el capítulo I se analizan las posibilidades prácticas de la aplicación de los estados de N partículas en un potencial de oscilador armónico, obtenidos con técnicas de teoría de grupos por M. Moshinsky y colaboradores, para calcular valores de expectación de la energía en sistemas atómicos y moleculares, usando técnicas de aproximación como métodos variacionales y de Hartree-Fock. Se analizan varias docenas de átomos y moléculas. El material de este capítulo consiste básicamente en el artículo "Harmonic Oscillator in Atomic and Molecular Physics" de M. Moshinsky y O. Novaro del Jour. Chem. Phys. 48 4162 (1968). La última sección sin embargo corresponde a trabajos desarrollados por M. Moshinsky y A. Calles y M. Duvoboy pero se incluyó para tener un panorama más completo de las aplicaciones de los estados de oscilador armónico en problemas atómicos y moleculares.

El capítulo II corresponde a los primeros resultados de lo que posiblemente será una serie de artículos por E. Chacón, M. Moshinsky, O. Novaro y C. Wulfman. El 1er. artículo de dicha serie será presentado próximamente para su publicación e incluye básicamente la información contenida en las Tablas (II.6) de esta tesis. La idea fundamental es la utilización de diversas cadenas de grupos para clasificar los estados de las diferentes configuraciones de una capa atómica. Una de las clasificaciones más interesantes es usando como

un grupo de la cadena el grupo $O^+(4)$ que según demostró Fock tendría los estados de una capa atómica como base para una de sus representaciones. Esto nos permite analizar que tanto se rompe la simetría $O^+(4)$ debido a las interacciones entre los electrones evaluando que tan buena es la clasificación con esa cadena. El análisis detallado de dicho rompimiento se ha realizado en la capa $2s-2p$. También en esa capa se ha estudiado una clasificación alternativa con la cadena $U(4) \supset U(3)$ cuya relevancia para la obtención de las matrices de Hartree-Fock también se estudia en este capítulo.

El capítulo III comprende las ideas de los grupos de no-invariancia como un intento de reducir la dinámica (por ejemplo transiciones electromagnéticas entre los niveles atómicos) a expresiones de teoría de grupos, enfatizando el punto de vista que se usó en el artículo "Non-Invariance Groups of Dynamical Systems" de O. Novaro Rev. Mex. Fís. 18 65 (1969) que consiste en construir explícitamente los generadores del grupo mayor con las variables dinámicas del problema en cuestión mostrando que dicho grupo contiene al grupo de simetrías del Hamiltoniano como subgrupo y que sus operadores de Casimir son números lo que muestra que todos los estados del sistema (si el grupo mayor es no compacto) pertenezcan a una sola representación irreducible de dicho grupo, lo que permite generar todo el espectro con solo conocer un estado y aplicar sistemáticamente los generadores del grupo de no-invariancia. También se presenta la extensión de estas ideas en relación a las técnicas de 2a. cuantización. En este caso se procede a construir los generadores de un grupo mayor con los operadores de creación y aniquilación. Dicho grupo contiene a $U(n)$ como subgrupo y nos permite mayor flexibilidad en la elección de cadenas de grupos para la clasificación de estados en sistemas atómicos.

CAPITULO I

TEORIA DE GRUPOS DE OSCILADORES ARMONICOS Y SU APLICACION EN FISICA ATOMICA Y MOLECULAR

En los últimos tiempos se han desarrollado técnicas matemáticas muy poderosas para analizar los estados de n partículas en un potencial de oscilador armónico que permiten aprovechar las simetrías del problema para construir las funciones de onda en una forma muy elegante⁽¹⁾. Estos estados se construyeron fundamentalmente con vistas a su aplicación en física nuclear donde como es bien sabido los estados de oscilador armónica han jugado un papel muy importante para el mejor conocimiento de la estructura nuclear. El uso de estos estados de n partículas significa una técnica muy poderosa y dúctil.

El estudio del grupo de simetrías del potencial de oscilador armónico ($SU(3, n)$) ha permitido que en vez de usar los estados del oscilador como meros auxiliares en el análisis numérico en los problemas nucleares ahora se pueda inclusive entender los diversos modelos nucleares (modelo de capas, modelo colectivo, etc.) desde un punto de vista geométrico asociados a diversas cadenas de subgrupos del grupo $U(3, n)$ ⁽¹⁾. Quiere decir que a pesar de que los estados de oscilador armónico solo pueden representar al núcleo en forma limitada, la teoría de grupos de dichos estados nos da un conocimiento profundo de la estructura nuclear.

Esto nos lleva a la siguiente consideración: si la importancia de las simetrías del oscilador armónico en física nuclear trasciende la similitud de su potencial con el potencial nuclear real (cualquiera que este sea), ¿no será posible aprovechar también estas técnicas en problemas en que el potencial físico sea bastante distinto al de un oscilador? En particular la física atómica y molecular trata en general con sistemas cuyo Hamiltoniano es bien conocido, del tipo siguiente:

$$H' = \sum_{s=1}^n \frac{p_s'^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{s \neq \alpha} \frac{e^2}{|r_s' - r_\alpha'|} - \sum_{\alpha=1}^N \sum_{s=1}^n \frac{Z_\alpha e^2}{|r_s' - R_\alpha'|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta}^N \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|R_\alpha' - R_\beta'|} \quad (0.1)$$

donde H' será un Hamiltoniano de n electrones en el campo de N núcleos fijos en las posiciones R_α' y donde r_s y p_s serán las coordenadas y momentos del s -ésimo electrón.

Las interacciones son todas Coulombianas y por consiguiente los estados del sistema son sustancialmente distintos de los estados de n partículas en un potencial armónico común o interaccionando a través de fuerzas de oscilador entre pares de partículas. Sin embargo el hecho de que el Hamiltoniano atómico sea conocido no necesariamente implica que los problemas estén resueltos. Es bien sabido que para todos los sistemas moleculares y atómicos excepto los más simples se tiene que recurrir a métodos de aproximación (teoría de perturbaciones, método variacional, método de Hartree-Fock, etc.) para obtener los estados del sistema. Para aplicar estos métodos se proponen generalmente funciones de prueba que se escogen convenientemente usando el siguiente criterio: lo. que tengan características que por consideraciones físicas pensamos que deben tener las soluciones exactas del problema; 2o. que sean bastante simples matemáticamente para que su utilización en las técnicas de aproximación no complique las ecuaciones matemáticas tanto que no puedan resolverse. Para problemas en átomos y moléculas complejos no siempre

podemos obtener funciones que cumplan idealmente ambas características y a veces es necesario usar funciones de prueba que de antemano sabemos difieren bastante de las físicas, siempre y cuando su simplicidad nos permita resolver las ecuaciones. Este ha sido el criterio que se ha usado al usar funciones gaussianas o de oscilador en técnicas de aproximación en física atómica⁽²⁾. Sin embargo no se había hecho uso de todas las propiedades de simetría de los estados de oscilador armónico, propiedades que permiten tanto la construcción explícita de los estados de n partículas como la simplificación considerable de muchas integrales que aparecen en el cálculo variacional.

El propósito en esta sección⁽³⁾ es mostrar la construcción explícita de los estados de n partículas en un potencial de oscilador y la evaluación de los elementos de matriz de el Hamiltoniano H' con respecto a estos estados determinando la frecuencia ω del oscilador y la energía total del sistema usando una técnica variacional asociada con la minimización de la energía de expectación.

Para simplificar la notación escribiremos el Hamiltoniano en forma adimensional dividiéndolo entre la energía $\frac{me^4}{2\hbar^2}$ de la 1ª órbita de Bohr y sustituir las variables de la ec. (0.1) por las variables adimensionales:

$$\underline{r}_s = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \underline{r}'_s \quad \underline{p}_s = \frac{1}{\sqrt{m\omega\hbar}} \underline{p}'_s \quad \underline{R}_\alpha = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \underline{R}'_\alpha \quad (0.2)$$

En términos de estas definiciones el Hamiltoniano queda así:

$$\underline{H} \equiv \frac{2\hbar^2}{me^4} H' = \frac{1}{2} \epsilon^2 \sum_{s=1}^n \underline{p}'_s{}^2 + \sqrt{2} \epsilon \left[\sum_{s < t}^n |\underline{r}'_s - \underline{r}'_t|^{-1} - \sum_{\alpha=1}^N \sum_{s=1}^n \frac{z_\alpha}{|\underline{r}'_s - \underline{R}'_\alpha|} + \sum_{\alpha < \beta}^N \frac{z_\alpha z_\beta}{|\underline{R}'_\alpha - \underline{R}'_\beta|} \right] \quad (0.3)$$

donde $\epsilon \equiv (\hbar\omega)^{1/2} \left(\frac{me^4}{2\hbar^2}\right)^{-1/2}$ es un parámetro adimensional que se usará como parámetro variacional.

La razón de las definiciones anteriores es que simplifican considerable-

mente la discusión de los estados de oscilador . Primero (secc. 1) analizaremos los estados de 1, 2, 3 y 4 partículas, en la sección 2 discutiremos la construcción general de estados de N electrones en un oscilador y en la sección 3 la aplicación de dichos estados en metodo variacional en varios problemas de física atómica y molecular.

i. Construcción de estados de 1, 2, 3 y 4 partículas

a) Estados de una partícula . Para este caso el Hamiltoniano es simplemente:

$$H = \frac{1}{2} \epsilon^2 p^2 - \frac{\sqrt{2} \epsilon Z}{r} \quad (1.1)$$

para el caso atómico. Este Hamiltoniano tiene solución exacta por supuesto. Sin embargo vamos a analizarlo usando funciones de oscilador armónico $|n \ell m\rangle$ con;

$$|n \ell m\rangle = R_{n\ell}(r) Y_{\ell m}(\theta, \varphi) \quad (1.2)$$

donde $Y_{\ell m}(\theta, \varphi)$ es el armónico esférico y $R_{n\ell}(r)$ es la función radial siguiente:

$$R_{n\ell}(r) = \sqrt{2(n!) [\Gamma(n+\ell+3/2)]^{-3/2}} r^\ell e^{-\frac{r^2}{2}} L_n^{\ell+1/2}(r^2) \quad (1.3)$$

donde L es el polinomio de Laguerre asociado. El cálculo de los elementos de matriz de H respecto a estos estados es muy sencillo. Aprovechamos que $\frac{1}{r}$ es invariante ante rotaciones por lo que los únicos elementos de matriz que nos interesan son:

$$\begin{aligned} \langle n' \ell m | H | n \ell m \rangle &= \epsilon^2 (2n + \ell + 3/2) \delta_{n'n} - \frac{1}{2} \epsilon^2 \int_0^\infty R_{n'\ell}(r) r^2 R_{n\ell}(r) r^2 dr - \\ &- \sqrt{2} \epsilon Z \int_0^\infty R_{n'\ell}(r) \frac{1}{r} R_{n\ell}(r) r^2 dr \end{aligned} \quad (1.4)$$

porque $|n\ell m\rangle$ es eigenestado de $\frac{1}{2}(\rho^2 + r^2)$ con eigenvalor $2n + \ell + \frac{3}{2}$

La primera integral ha sido calculada⁽⁴⁾, para la 2a. usamos el desarrollo de un potencial central arbitrario en términos de integrales de Talmi⁽⁵⁾ que es:

$$\int_0^\infty R_{n'\ell'}(r) V(r) R_{n\ell}(r) r^2 dr = \sum_P B(n'\ell', n\ell, P) I_P \quad (1.5)$$

donde la integral de Talmi se define como

$$I_P \equiv \frac{2}{\Gamma(P + \frac{3}{2})} \int_0^\infty r^{2P} V(r) e^{-r^2} r^2 dr \quad (1.6)$$

y las $B(n'\ell', n\ell, P)$ son funciones que han sido calculadas y tabuladas^(5,6).

Para nuestro caso $V(r) = \frac{1}{r}$ y las integrales de Talmi resulta:

$$I_P = \frac{P!}{\Gamma(P + \frac{3}{2})} \quad (1.7)$$

$$\langle n'\ell'm | H | n\ell m \rangle = \frac{1}{2} \epsilon^2 \left[(n(n+\ell+\frac{1}{2}))^{1/2} \delta_{n'n-1} + (n+\ell+\frac{3}{2}) \delta_{n'n} + (n+1)(n+\frac{3}{2})^{1/2} \delta_{n'n+1} \right] - \sqrt{2} \epsilon Z \sum_{P=0}^{n+n'+\ell} \frac{P!}{\Gamma(P + \frac{3}{2})} B(n'\ell', n\ell, P) \quad (1.8)$$

En la sección 3 minimizaremos ϵ para optimizar la matriz de H

que al diagonalizarse nos dará la aproximación a la energía de la 1ª órbita de Bohr.

Para el caso molecular (iones con un solo electrón) los núcleos no coinciden con el origen de nuestras coordenadas sino se encuentran en un punto R de

componentes esféricas (R, Θ, Φ) . El potencial atractivo tiene la forma

$$-\sqrt{2} Z \epsilon \frac{1}{|r-R|} = -\sqrt{2} Z \epsilon \sum_{k=0}^{\infty} \left[\frac{r^k}{R^{k+1}} \right] \frac{4\pi}{2k+1} \sum_{l=-k}^k Y_{kl}(\theta, \rho) Y_{kl}^*(\Theta, \Phi) \quad (1.9)$$

donde tomamos el término de arriba en el parentesis para $r \leq R$ y el de abajo

si $R < r$.

Para obtener los elementos de matriz respecto a los estados de oscilador tenemos que:

$$\langle n'l'm' | \left[\frac{r^k}{R^k} \frac{R^{k+1}}{r^{k+1}} \right]_{kr} | \ell m \rangle = \sum_{p=\frac{1}{2}(\ell+l')}^{\frac{1}{2}(\ell+l')+n+n'} B(n'l', n'l, p) I_p^k(R) x_{(1.10)}$$

$$\times \langle \ell k m q | \ell' m' \rangle \langle \ell k 0 0 | \ell' 0 \rangle \left[\frac{(2\ell+1)(2k+1)}{49\ell(2\ell'+1)} \right]^{\frac{1}{2}}$$

los brackets $\langle | \rangle$ son coeficientes de Wigner⁽⁷⁾ y aparecen en conexión con los elementos de matriz de los armónicos esféricos, mientras que las $I_p^k(R)$ según la definición de las integrales de Talmi son:

$$I_p^k(R) \equiv \frac{2}{\Gamma(p+\frac{1}{2})} \left[\int_0^R \frac{r^{2p+2+k}}{R^{k+1}} e^{-r^2} dr + \int_R^\infty R^k r^{2p+2-k-1} e^{-r^2} dr \right] =$$

$$= \frac{1}{\Gamma(p+\frac{1}{2})} \left[\sum_{i=0}^{p-\frac{1}{2}k} \frac{R^{2q+k} (p-\frac{1}{2}k)!}{i!} - \sum_{q=0}^{p+\frac{1}{2}k} \frac{R^{2q-k} (2p+k+1)!!}{2^{\frac{1}{2}k+p-j} (2q+1)!!} e^{-R^2} + \frac{(2p+k+1)!! \sqrt{\pi}}{R^{k+1} 2^{p+\frac{1}{2}k+1}} \text{erf}(R) \right] \quad (1.11)$$

con la definición usual de la integral de error:

$$\text{erf}(R) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^R e^{-r^2} dr \quad (1.12)$$

Es importante hacer notar que según las Refs. (7,8) p sólo puede tomar los valores:

$$\frac{1}{2}(\ell+\ell') \leq p \leq \frac{1}{2}(\ell+l') + n + n' \quad (1.13)$$

y entonces será entero si $\ell + \ell'$ es par y semientero si es impar. Pero por otro lado por la regla del triangulo en el Clebsch-Gordan $\langle \ell k 0 0 | \ell' 0 \rangle$ ⁽⁷⁾ tenemos que $\ell + \ell'$ es par si y solo si k es par y viceversa y en consecuencia $p + \frac{1}{2}k$

siempre es entero. Γ es la función gama usual y las $B(n'l', nl, \rho)$ son conocidas⁽⁵⁾ aunque solo están tabuladas para ρ entero⁽⁶⁾ y $l' = l \pm 1, l$

Entonces todos los elementos de matriz de los Hamiltonianos atómicos y moleculares de un electrón respecto a nuestros estados (1.2) pueden evaluarse explícitamente.

b) Estados de dos partículas. Para analizar este problema vamos a recurrir a los parentesis de transformación que se usan en física nuclear y que han sido tabulados⁽⁶⁾.

Primero expresamos los estados de dos partículas en un potencial de oscilador armónico en la forma

$$|n_1 l_1, n_2 l_2, LM\rangle = \sum_{m_1, m_2} \langle l_1 l_1 m_1 m_2 | LM \rangle R_{n_1 l_1}(r_1) Y_{l_1 m_1}(\theta_1, \phi_1) R_{n_2 l_2}(r_2) Y_{l_2 m_2}(\theta_2, \phi_2) \quad (1.14)$$

donde los subíndices especifican las dos partículas.

Ahora expresamos estos estados en términos de estados de dos partículas asociados con coordenadas relativas y de centro de masa que denotaremos para distinguirlas con un punto arriba. Y para distinguir los estados cuando se usan valores específicos para los números cuánticos usaremos kets redondos $| \rangle$ y reservaremos los otros $| \rangle$

La relación entre los nuevos vectores de posición a los otros son, para dos partículas:

$$\dot{Y}_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_1 - Y_2) \quad ; \quad \dot{Y}_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_1 + Y_2) \quad (1.15)$$

y los estados quedan:

$$|n_1 l_1, n_2 l_2, LM\rangle = \sum_{\substack{\dot{n}_1, \dot{l}_1, \dot{n}_2, \dot{l}_2 \\ \dot{n}_1, \dot{l}_1, \dot{n}_2, \dot{l}_2}} | \dot{n}_1, \dot{l}_1, \dot{n}_2, \dot{l}_2, LM \rangle (\dot{n}_1, \dot{l}_1, \dot{n}_2, \dot{l}_2, L | n_1 l_1, n_2 l_2, L \rangle \quad (1.16)$$

Los brackets $| \rangle$ han sido evaluados⁽⁸⁾ y tabulados⁽⁶⁾.

Los elementos de matriz respecto a los estados (1.14) de operadores de una partícula como:

$$\frac{1}{2} \epsilon^2 p_s^2 - \epsilon \sqrt{2} \sum (\chi_s - R)^{-1} \quad (1.17)$$

en los Hamiltonianos atómicos y moleculares de 2 electrones pueden obtenerse con técnicas standard del algebra de Racah^(6,7). Para la interacción Coulombiana entre dos electrones obtenemos^(6,8):

$$\begin{aligned} & \langle n_1' l_1', n_2' l_2', L M' | \epsilon \sqrt{2} (\chi_1 - \chi_2)^{-1} | n_1 l_1, n_2 l_2, L M \rangle = \\ & = \epsilon \sum_{n_1' n_2' l_1' l_2'} \langle n_1' l_1', n_2' l_2', L M' | \hat{n}_1' \hat{l}_1', \hat{n}_2' \hat{l}_2', L \rangle \langle \hat{n}_1' \hat{l}_1' | \frac{1}{\chi_1} | \hat{n}_1 \hat{l}_1 \rangle \langle \hat{n}_2' \hat{l}_2' | \frac{1}{\chi_2} | \hat{n}_2 \hat{l}_2, L \rangle \langle n_1 l_1, n_2 l_2, L \rangle \quad (1.18) \end{aligned}$$

donde por lo visto en la subsección anterior:

$$\langle \hat{n}_1' \hat{l}_1' | \frac{1}{\chi_1} | \hat{n}_1 \hat{l}_1 \rangle = \sum_{\rho=\hat{l}_1}^{\hat{n}_1'+\hat{n}_1+\hat{l}_1} B(\hat{n}_1' \hat{l}_1', \hat{n}_1 \hat{l}_1, \rho) \frac{\rho!}{\Gamma(\rho+\frac{3}{2})} \quad (1.19)$$

O sea que para los sistemas de uno y dos electrones los elementos de matriz respecto a nuestros estados $| \rangle$ pueden obtenerse explícitamente en términos de coeficientes tabulados.

c) Estados de 3 partículas

En esta sección construiremos conjuntos completos de estados de tres partículas en un potencial de oscilador armónico y que sean bases para las representaciones irreducibles del grupo $S(3)$ de permutaciones de tres objetos.

Como un primer paso consideraremos el problema de estados traslacionalmente invariantes donde eliminaremos la coordenada del centro de masa obteniendo un sistema con una coordenada menos.

La parte del espacio de configuración de los estados traslacionalmente invariantes puede expandirse en términos de estados de 1 partícula:

$$\langle \dot{r}_1 | \dot{n}_1, \dot{l}_1, \dot{m}_1 \rangle \langle \dot{r}_2 | \dot{n}_2, \dot{l}_2, \dot{m}_2 \rangle \quad (1.20)$$

donde usamos puntos para indicar que los números cuánticos corresponden a las coordenadas de Jacobi definidas como:

$$\dot{r}_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (r_1 - r_2) ; \dot{r}_2 = \frac{1}{\sqrt{6}} (r_1 + r_2 - 2r_3) ; \dot{r}_3 = \frac{1}{\sqrt{3}} (r_1 + r_2 + r_3) \quad (1.21)$$

que es una transformación ortogonal de las coordenadas ordinarias de los electrones r_1 , r_2 y r_3 , y donde empleamos la notación de Dirac completa:

$$\langle \dot{r} | \dot{n} \dot{l} \dot{m} \rangle \equiv \Psi_{\dot{n} \dot{l} \dot{m}}(\dot{r}) \quad (1.20a)$$

Alternativamente podemos expandirlos en términos de estados acoplados a momento angular Λ y proyección M :

$$| \dot{n}_1, \dot{l}_1, \dot{n}_2, \dot{l}_2, \Lambda M \rangle = [\langle \dot{r}_1 | \dot{n}_1, \dot{l}_1 \rangle \langle \dot{r}_2 | \dot{n}_2, \dot{l}_2 \rangle]_{\Lambda M} \quad (1.22)$$

El Ket (1.22) también puede expresarse como un polinomio en los operadores de creación:

$$\dot{a}_s = \frac{1}{\sqrt{2}} (\dot{r}_s - i \dot{p}_s) \quad s=1,2 \quad (1.23)$$

actuando sobre el estado base $|0\rangle$, o sea :

$$| \dot{n}_1, \dot{l}_1, \dot{n}_2, \dot{l}_2, \Lambda M \rangle = \hat{P}(\dot{n}_1, \dot{l}_1, \dot{n}_2, \dot{l}_2, \Lambda M) |0\rangle \quad (1.24)$$

donde \hat{P} se define como:

$$\hat{P}(n_1, l_1, n_2, l_2, \Lambda M) = A_{n_1, l_1, n_2, l_2} (\hat{a}_1 \cdot \hat{a}_1)^{n_1} (\hat{a}_2 \cdot \hat{a}_2)^{n_2} [\gamma_{l_1}(\hat{a}_1) \gamma_{l_2}(\hat{a}_2)]_{\Lambda M} \quad (1.25)$$

$$|0\rangle = \eta^{-\frac{1}{2}} e^{-\frac{1}{2}(\hat{y}_1^2 + \hat{y}_2^2)} = \eta^{-\frac{1}{2}} e^{-\frac{1}{2}[\hat{y}_1^2 + \hat{y}_2^2 + \hat{y}_3^2 - \frac{1}{3}(\hat{y}_1 + \hat{y}_2 + \hat{y}_3)^2]} \quad (1.26)$$

El estado base $|0\rangle$ es claramente invariante bajo permutaciones de las coordenadas \hat{y}_1 , \hat{y}_2 y \hat{y}_3 y la discusión de las propiedades de simetría de las combinaciones lineales de los Kets (1.22) se reduce al análisis de las mismas combinaciones lineales de los polinomios \hat{P} .

Para obtener estados de 3 partículas translacionalmente invariantes de simetría arbitraria ante permutaciones introducimos los operadores auxiliares

$$\hat{a}_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(-i\hat{a}_1 + \hat{a}_2) \quad \hat{a}_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(i\hat{a}_1 + \hat{a}_2) \quad (1.27)$$

en esta sección los operadores \hat{a}_i están dados por (1.27) y no deben confundirse con los operadores de creación asociados a las coordenadas \hat{y}_1 .

Todos los elementos de $S(3)$ pueden construirse de la transposición (1,2) y la permutación cíclica (1,2,3) que según (1.21) y (1.22) tienen el efecto siguiente en los operadores \hat{a}_j y \hat{a}_i

$$(1,2) \begin{pmatrix} \hat{a}_1 \\ \hat{a}_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{a}_1 \\ \hat{a}_2 \end{pmatrix}; \quad (1,2,3) \begin{pmatrix} \hat{a}_1 \\ \hat{a}_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{a}_1 \\ \hat{a}_2 \end{pmatrix} \quad (1.27 a)$$

$$(1,2) \begin{pmatrix} \hat{a}_1 \\ \hat{a}_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{a}_1 \\ \hat{a}_2 \end{pmatrix}; \quad (1,2,3) \begin{pmatrix} \hat{a}_1 \\ \hat{a}_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{-\frac{2\pi i}{3}} & 0 \\ 0 & e^{\frac{2\pi i}{3}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{a}_1 \\ \hat{a}_2 \end{pmatrix} \quad (1.27 b)$$

Ahora consideramos polinomios $\hat{P}(n_1, l_1, n_2, l_2, \Lambda M)$ que están definidos como en (1.25) pero con \hat{a}_3, n_3, l_3 reemplazando a \hat{a}_2, n_2, l_2

La aplicación de $(1,2)$, $(1,2,3)$ a P corresponde a aplicar la operación inversa (ref.9) a \underline{a}_1 y \underline{a}_2 así que de (1.27) tenemos:

$$(1,2)P(n_1, l_1, n_2, l_2, \Lambda M) = (-)^{l_1 + l_2 - 1} P(n_2, l_2, n_1, l_1, \Lambda M) \quad (1.28a)$$

$$(1,2,3)P(n_1, l_1, n_2, l_2, \Lambda M) = e^{\frac{2\pi i}{3} 2g} P(n_1, l_1, n_2, l_2, \Lambda M) \quad (1.28b)$$

con $2g \equiv 2n_1 + l_1 - 2n_2 - l_2$ (1.29)

Para obtener polinomios de simetría permutacional definida necesitamos aplicar operadores de proyección apropiados (ver p. ejem. Hammemesh Ref. 10) donde los operadores de proyección P^f asociados con una R. I. (representación irreducible) de un grupo finito G está dado por:

$$P^f \equiv \frac{d_f}{|G|} \sum_p \chi^f(p)^* p \quad (1.30)$$

con p un elemento del grupo, $\chi^f(p)$ es el carácter asociado a éste elemento para la representación f , $|G|$ es el orden del grupo y d_f la dimensión de la R.I. f .

Para el grupo $S(3)$ hay 3 R.I.⁽¹⁰⁾ caracterizadas por las particiones

$$f = \{3\}, \{2,1\} \text{ y } \{1,1,1\} \quad \text{de dimensión } d_f \text{ igual a } 1, 2 \text{ y } 1$$

respectivamente. La 1ª y la 3ª son las representaciones totalmente simétricas y totalmente antisimétrica, Los operadores de proyección de $S(3)$ (ver Hammemesh Ref. 10) son

$$P^{\{3\}} = \frac{1}{6} [e + (1,2) + (1,3) + (2,3) + (1,2,3) + (1,3,2)] \quad (1.31a)$$

$$P^{\{2,1\}} = \frac{1}{3} [2e - (1,2,3) - (1,3,2)] \quad (1.31b)$$

$$P^{1111} = \frac{1}{6} [e - (1,2) - (1,3) - (2,3) + (1,2,3) + (1,3,2)] \quad (1.31c)$$

donde e es el elemento identidad.

Aplicando P^{121} al polinomio $P(n_1 l_1, n_2 l_2, \Lambda M)$ obtenemos

$$P^{121} P(n_1 l_1, n_2 l_2, \Lambda M) = \frac{1}{3} (2 - e^{\frac{2\pi i}{3} 2g} - e^{-\frac{2\pi i}{3} 2g}) P(n_1 l_1, n_2 l_2, \Lambda M) =$$

$$= \frac{4}{3} \cos^2\left(\frac{\pi}{3} 2g\right) P(n_1 l_1, n_2 l_2, \Lambda M) = (1 - \delta_{\nu 0}) P(n_1 l_1, n_2 l_2, \Lambda M) \quad (1.32)$$

donde ν está dado por la relación de congruencia:

$$2g \equiv \nu \pmod{3} \quad (1.33)$$

De (1.32) vemos que ν será 0 ó 2 ya que $\nu=0$ da el estado proyectado en $\{21\}$ igual a cero.

Como la dimensionalidad de la R.I. $P = \{21\}$ de $S(3)$ es $d_1 = 2$ tenemos dos estados en ella que están caracterizados por los diagramas de Young

$$\begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 2 \\ \hline 3 & \\ \hline \end{array} \rightarrow (211) \quad \text{y} \quad \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 3 \\ \hline 2 & \\ \hline \end{array} \rightarrow (121) \quad (1.34)$$

o bien por los símbolos de Yamanouchi $(\gamma_3, \gamma_2, \gamma_1)$ que especifican el renglón en que se encuentra cada número 3, 2, 1.

Del diagrama de Young se concluye que los estados caracterizados por los símbolos de Yamanouchi (211) y (121) son respectivamente simétricos y antisimétricos ante intercambio de las partículas 1 y 2. Para obtener los estados caracterizados por (211) y (121) necesitamos aplicar a los polinomios $P(n_1 l_1, n_2 l_2, \Lambda M)$ con $\nu = 1, 2$ los operadores de proyección que dan los estados simétrico y antisimétrico en las primeras dos partículas, esto es:

$$P^{123} = \frac{1}{2} [e + (1,2)] \quad , \quad P^{213} = \frac{1}{2} [e - (1,2)] \quad (1.35)$$

que de (1.28b) nos da para $\nu=0$

$$P^{123} P(n_1 l_1, n_2 l_2, \Lambda M) = \frac{1}{2} [P(n_1 l_1, n_2 l_2, \Lambda M) + (-)^{l_1+l_2-\Lambda} P(n_2 l_2, n_1 l_1, \Lambda M)]$$

$$\equiv \frac{1}{\sqrt{2}} \phi(n_1 l_1, n_2 l_2, \Lambda M); \{2, 1\} (211) \quad (1.36a)$$

$$P^{213} P(n_1 l_1, n_2 l_2, \Lambda M) = \frac{1}{2} [P(n_1 l_1, n_2 l_2, \Lambda M) - (-)^{l_1+l_2-\Lambda} P(n_2 l_2, n_1 l_1, \Lambda M)]$$

$$\equiv \frac{i}{\sqrt{2}} (-)^{\nu} \phi(n_1 l_1, n_2 l_2, \Lambda M); \{2, 1\} (121) \quad (1.36b)$$

donde los ϕ son los polinomios normalizados caracterizados por la partición $\{2, 1\}$ y el correspondiente símbolo de Yamanouchi así como por $n_1 l_1, n_2 l_2, \Lambda$. La fase $i(-)^{\nu}$ es prescrita por el "Ladder procedure" (ref.1)

Para obtener los estados simétrico y antisimétrico podemos aplicar P^{132} y P^{312} respectivamente. Pero un método más elegante es tomar en cuenta que del análisis desarrollado para $\{2, 1\}$ se concluye que solo las combinaciones lineales de polinomios $P(n_1 l_1, n_2 l_2, \Lambda M)$ para las que $2n_1 + l_1 - 2n_2 - l_2 \equiv 0 \pmod{3}$ pueden ser simétricas y antisimétricas. Las que son simétricas están caracterizadas por el diagrama de Young:

$$\boxed{1} \boxed{2} \boxed{3} \longrightarrow (111) \quad (1.37a)$$

y serán simétricas bajo permutaciones de las partículas 1 y 2 como es obvio. Los que son antisimétricos están caracterizados por el diagrama de Young.

$$\begin{array}{|c|} \hline 1 \\ \hline 2 \\ \hline 3 \\ \hline \end{array} \longrightarrow (321) \quad (1.37b)$$

y serían antisimétricos bajo permutaciones de 1 y 2. Entonces podemos obtener los estados normalizados $\{3\} (111)$ y $\{111\} (321)$ aplicando respectivamente los operadores $P^{\{23\}}$ y $P^{\{113\}}$ al polinomio $P(n_1, l_1, n_2, l_2, \Lambda M)$:

$$\begin{aligned} \begin{bmatrix} P^{\{23\}} \\ P^{\{113\}} \end{bmatrix} P(n_1, l_1, n_2, l_2, \Lambda M) &= \frac{1}{2} [P(n_1, l_1, n_2, l_2, \Lambda M) \pm (-)^{l_1+l_2-\Lambda} P(n_2, l_2, n_1, l_1, \Lambda M)] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} \phi(n_1, l_1, n_2, l_2, \Lambda M; \{3\} (111)) \\ \phi(n_1, l_1, n_2, l_2, \Lambda M; \{111\} (321)) \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (1.38)$$

expresión que es válida para $2n_1 + l_1 - 2n_2 - l_2 \equiv 0$ pero con el par (n_1, l_1) diferente a (n_2, l_2) . Cuando $n_1 = n_2 = n$ $l_1 = l_2 = l$ obtenemos:

$$P(nl, nl, \Lambda M) = \begin{cases} \phi(nl, nl, \Lambda M; \{3\} (111)) & \text{con } \Lambda \text{ par} \\ \phi(nl, nl, \Lambda M; \{21\} (321)) & \text{con } \Lambda \text{ impar} \end{cases} \quad (1.39)$$

Así hemos obtenido polinomios con simetría permutacional para los estados de 3 partículas en el problema translacionalmente invariante en términos de los operadores de creación \hat{a}_1 y \hat{a}_2 . Ahora los queremos en términos de los operadores \hat{c}_1 y \hat{c}_2 o sea de $\hat{P}(\hat{n}_1, \hat{l}_1, \hat{n}_2, \hat{l}_2, \Lambda M)$. Esto es fácil si consideramos que la matriz de la transformación (1.27) conectando \hat{c}_1, \hat{c}_2 con \hat{a}_1, \hat{a}_2 puede descomponerse:

$$\begin{pmatrix} -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -i & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \underline{A} \underline{B} \quad (1.40)$$

La aplicación de \underline{A} a P da una combinación lineal de P cuyos coeficientes son paréntesis de transformación ordinarios, mientras que el efecto de \underline{B} es multiplicar el polinomio por $(-i)^{2\hat{n}_1 + \hat{l}_1}$. Combinando estos resultados se

llega a:

$$P(n_1 l_1, n_2 l_2, \Lambda M) = \sum_{\dot{n}_1 \dot{l}_1, \dot{n}_2 \dot{l}_2} P(\dot{n}_1 \dot{l}_1, \dot{n}_2 \dot{l}_2, \Lambda M) (-i)^{2\dot{n}_1 + \dot{l}_1} \langle \dot{n}_1 \dot{l}_1, \dot{n}_2 \dot{l}_2, \Lambda | n_1 l_1, n_2 l_2, \Lambda \rangle \quad (1.41)$$

De lo anterior se sigue que :

$$\begin{aligned} |n_1 l_1, n_2 l_2, \Lambda M, \beta \gamma\rangle &\equiv \phi(n_1 l_1, n_2 l_2, \Lambda M; \beta \gamma) |0\rangle = \\ A(\nu, \beta, \gamma) [P(n_1 l_1, n_2 l_2, \Lambda M) \pm (-)^{\beta + l_2 - \Lambda} P(n_2 l_2, n_1 l_1, \Lambda M)] |0\rangle = \\ &= \sum_{\dot{n}_1 \dot{l}_1, \dot{n}_2 \dot{l}_2} |\dot{n}_1 \dot{l}_1, \dot{n}_2 \dot{l}_2, \Lambda M\rangle \{A(\nu, \beta, \gamma) (-i)^{2\dot{n}_1 + \dot{l}_1} [1 \pm (-)^{\dot{l}_1}] \langle \dot{n}_1 \dot{l}_1, \dot{n}_2 \dot{l}_2, \Lambda | n_1 l_1, n_2 l_2, \Lambda \rangle\} \\ &\equiv \sum_{\dot{n}_1 \dot{l}_1, \dot{n}_2 \dot{l}_2} |\dot{n}_1 \dot{l}_1, \dot{n}_2 \dot{l}_2, \Lambda M\rangle \langle \dot{n}_1 \dot{l}_1, \dot{n}_2 \dot{l}_2, \Lambda | n_1 l_1, n_2 l_2, \Lambda, \beta, \gamma \rangle \quad (1.42) \end{aligned}$$

con β y γ abreviaturas para la partición y el símbolo de Yamanouchi y en la derivación se usaron las propiedades de simetría de los paréntesis de transformación. Los coeficientes $A(\nu, \beta, \gamma)$ y el valor $+$ ó $-$ están especificados por las ecs. (1.36 y 1.38). Es claro que el último paréntesis es o real o imaginario puro porque el factor $[1 \pm (-)^{\dot{l}_1}]$ restringe \dot{l}_1 a valores pares o impares. Una redefinición trivial nos permitiría tener el último paréntesis siempre real.

Entonces hemos construido explícitamente estados translacionalmente invariantes de 3 partículas. Pero en el problema atómico o molecular tenemos un sistema de referencia fijado por el sistema de coordenadas en que los núcleos de los átomos o moléculas estén fijos. Si usamos las coordenadas de Jacobi para describir dos estados de 3 electrones debemos incluir también las coordenadas del centro de masa \dot{Y}_3 . Esta coordenada es invariante ante permutaciones en las coordenadas originales \dot{Y}_3 . Entonces la forma más simple de construir estados de simetría definida y momento angular total definido en el espacio de configuración es tener un estado de este tipo en las coor-

denadas translacionalmente invariantes \hat{Y}_1 y \hat{Y}_2 y acoplar su momento angular con el de la coordenada \hat{Y}_3 . O sea construir el estado :

$$|n_1, l_1, n_2, l_2(\Lambda); n_3, l_3; \lambda, \mu; \{r\}\rangle = \left[\langle \hat{Y}_1, \hat{Y}_2 | n_1, l_1, n_2, l_2, \Lambda; \{r\} \rangle \langle \hat{Y}_3 | n_3, l_3 \rangle \right]_{\lambda, \mu} \quad (1.43)$$

donde el paréntesis cuadrado corresponde a acoplamiento vectorial de Λ y l_3 a momento angular total λ proyección μ .

Los estados $|\phi | 0 \rangle$ pueden descomponerse en términos de los estados $|n_1, l_1, n_2, l_2, \Lambda, M\rangle$ con ayuda de los brackets

$$\langle n_1, l_1, n_2, l_2, \Lambda | n_1, l_1, n_2, l_2, \Lambda; \{r\} \rangle \quad (1.44)$$

definido en (1.42)

De la definición (1.43) de los estados generales de 3 partículas vemos que podemos usar el mismo bracket (1.44) para descomponer el Ket (1.43) en términos del estado

$$\begin{aligned} |n_1, l_1, n_2, l_2(\Lambda); n_3, l_3; \lambda, \mu\rangle &= \left[\langle \hat{Y}_1 | n_1, l_1 \rangle \langle \hat{Y}_2 | n_2, l_2 \rangle \langle \hat{Y}_3 | n_3, l_3 \rangle \right]_{\lambda, \mu} = \\ &= \sum_{\bar{\Lambda}} \left[\langle \hat{Y}_1 | n_1, l_1 \rangle \langle \hat{Y}_2 | n_2, l_2 \rangle \langle \hat{Y}_3 | n_3, l_3 \rangle \right]_{\lambda, \mu} \langle l_1, l_2, l_3(\bar{\Lambda}), \lambda | l_1, l_2(\Lambda), l_3, \lambda \rangle = \\ &= \sum_{\bar{\Lambda}} |n_1, l_1, n_2, l_2, n_3, l_3(\bar{\Lambda}); \lambda, \mu\rangle \sqrt{(2\Lambda+1)(2\bar{\Lambda}+1)} W(l_1, l_2, \lambda, l_3; \Lambda, \bar{\Lambda}) \quad (1.45) \end{aligned}$$

donde en las últimas ecuaciones se reacomplaron los estados de una sola coordenada⁽¹¹⁾ (con ayuda de los coeficientes de Racah W) para usarlos en la interacción

Podemos ahora considerar los elementos de matriz de un Hamiltoniano de 3 electrones en un átomo o molécula respecto a estos estados. En otra sección haremos - dicho análisis.

Para el problema de 4 partículas se han desarrollado también métodos

para construir estados con simetría definida ante $S(4)$. Sin embargo en las aplicaciones de este trabajo⁽³⁾ usaremos la técnica desarrollada en la siguiente sección tomando el caso particular $n=4$. También en algunos problemas de 3 electrones en sistemas atómicos y moleculares hemos seguido la técnica general para n partículas y no el método de proyección presentado aquí.

2. Construcción de estados de n partículas.

Para obtener los elementos de matriz del Hamiltoniano atómico respecto a estados de n partículas en un potencial armónico, se aprovecharán técnicas desarrolladas para la obtención de dichos estados en que permitan obtenerlos en forma sistemática. Los Hamiltonianos de las partículas en un potencial de oscilador armónico en términos de nuestras coordenadas adimensionales tienen la forma :

$$H_0 = \frac{1}{2} \left[\sum_{s=1}^n (\underline{p}_s)^2 + \sum_{s=1}^n (\underline{r}_s)^2 \right] = \sum_{s=1}^n \underline{a}_s^\dagger \cdot \underline{a}_s + \frac{3}{2} n \quad (2.1)$$

$$\text{con } \underline{a}_s^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} (\underline{r}_s - i \underline{p}_s) \quad ; \quad \underline{a}_s = \frac{1}{\sqrt{2}} (\underline{r}_s + i \underline{p}_s) \quad (2.2)$$

Como la componente \underline{a}_{i_s} (operador) $i=1,2,3$ y $s=1,2,\dots,n$ es el transpuesto conjugado de $\underline{a}_{i_s}^\dagger$, vemos que H_0 es invariante ante transformaciones unitarias de $3n$ dimensiones que afectan los índices i, s . Entonces $U(3n)$ es el grupo de simetrías de H_0 . Si consideramos separadamente las transformaciones en los índices i y s tenemos que podemos usar los subgrupos $U(3)$ y $U(n)$ para caracterizar los estados de n partículas del oscilador por medio de la cadena:

$$U(3n) \supset U(3) \otimes U(n) \quad (2.3a)$$

Por último si caracterizamos los estados por el momento angular total L

que nos caracteriza una representación irreducible de $O^+(3) \subset U(3)$ y también por la partición $f = \{h_1, h_2, \dots, h_n\}$ de n que a su vez especifica una rep. irr. particular del grupo simétrico $S(n) \subset U(n)$, lo cual nos da estados con momento angular total definido y simetría ante intercambio de partículas definidas, tendremos la cadena

$$U(3) \supset O^+(3) \supset \begin{pmatrix} O^+(2) & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}; U(n) \supset \dots \supset S(n) \quad (2.3b)$$

donde $O^+(2)$ es el subgrupo de $O^+(3)$ de rotaciones alrededor de un eje. Los puntos suspensivos indican la existencia de subgrupos de $U(n)$ que contienen $S(n)$. Dichos grupos pueden usarse para clasificar nuestros estados con nuevos números cuánticos⁽¹⁾. La cadena tiene la ventaja, para nuestros propósitos de que en los números cuánticos f y L el Hamiltoniano atómico es diagonal y aún en el caso molecular f es un buen número cuántico porque los estados físicos tienen simetría definida en el espacio, de configuración.

En esta cadena de grupos, el Ket para N cuantos puede expresarse como un polinomio homogéneo de grado N en los operadores de creación $a_{i_s}^\dagger$ que actúa sobre el estado base :

$$|0\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} e^{-\frac{1}{2} \sum_{i_s} r_{i_s}^2} \quad (2.4)$$

Dicho polinomio $P_N(a_{i_s}^\dagger)$, siendo una función de un solo vector de $3n$ dimensiones, pertenece a la representación irreducible $[N]$ del grupo $U(3n)$. Las representaciones irreducibles de $U(3)$ y $U(n)$ están dadas respectivamente por las particiones $[h_1, h_2, h_3]$ y $[h_{1n}, h_{2n}, \dots, h_{nn}]$ y como $U(3) \otimes U(n)$ es un subgrupo de $U(3n)$ y la rep. irr. de $U(3n)$

es la totalmente simétrica $[N]$, las rep. irr. de $U(3)$ y $U(n)$ están relacionadas por⁽¹⁾

$$h_{1n} = h_1, h_{2n} = h_2, h_{3n} = h_3, h_{pn} = 0 \quad p > 3 \quad (2.5)$$

Entonces el Ket toma la forma:

$$| \begin{matrix} [h_1 h_2 h_3] \\ \Omega L M \end{matrix} \begin{matrix} [h_{1n} h_{2n} \dots h_{nn}] \\ \chi \beta \gamma \end{matrix} \rangle = | \begin{matrix} [h_1 h_2 h_3] \\ \Omega L M \end{matrix} \begin{matrix} [h_1 h_2 h_3 0 \dots 0] \\ \chi \beta \gamma \end{matrix} \rangle \quad (2.6)$$

donde $\gamma = (\gamma_n, \gamma_{n-1}, \dots, 1)$ es el símbolo de Yamanouchi, χ representa todos los posibles números cuánticos extra en la cadena $U(n) \supset \dots \supset S(n)$ y Ω es el único número cuántico adicional⁽¹²⁾ en la cadena $U(3) \supset O^+(3)$.

El efecto de una permutación p en los n índices de partícula es el siguiente

$$p | \begin{matrix} [h_1 h_2 h_3] \\ \Omega L M \end{matrix} \begin{matrix} [h_{1n} \dots h_{nn}] \\ \chi \beta \gamma \end{matrix} \rangle = \sum_{\gamma'} | \begin{matrix} [h_1 h_2 h_3] \\ \Omega L M \end{matrix} \begin{matrix} [h_{1n} \dots h_{nn}] \\ \chi \beta \gamma' \end{matrix} \rangle D_{\gamma \gamma'}^p(p) \quad (2.7)$$

donde la matriz $D_{\gamma \gamma'}^p(p)$ es una representación irreducible de $S(n)$ caracterizado por p .

Aprovechando las simetría ante intercambio de partículas de los diferen-

tes términos del Hamiltoniano molecular podemos escribirlo como:

$$H = \frac{\epsilon^2}{2} \frac{1}{(n-1)!} \sum_p p^{-1} (p_n)^2 p + \sqrt{2} \epsilon \frac{1}{2(n-2)!} \sum_p p^{-1} \frac{1}{|s_{n-1} - s_n|} p - \sqrt{2} \epsilon \frac{1}{(n-1)!} \sum_{\alpha} \sum_p z_{\alpha} p^{-1} \frac{1}{|s_n - R_{\alpha}|} p + \sum_{\alpha < \beta} \frac{z_{\alpha} z_{\beta} \sqrt{2} \epsilon}{|R_{\alpha} - R_{\beta}|} \quad (2.8)$$

En consecuencia de lo anterior los elementos de matriz de H respecto

a los estados resultan :

$$\begin{aligned} & \left\langle \begin{matrix} [h'_1 h'_2 h'_3] \\ \Omega' L' M' \end{matrix} \begin{matrix} [h'_{1n} \dots h'_{nn}] \\ \chi' \beta r \end{matrix} \middle| H \middle| \begin{matrix} [h_1 h_2 h_3] \\ \Omega L M \end{matrix} \begin{matrix} [h_{1n} \dots h_{nn}] \\ \chi \beta r \end{matrix} \right\rangle = \\ & = \frac{1}{|P|} \sum_{\gamma} \left\langle \begin{matrix} [h'_1 h'_2 h'_3] \\ \Omega' L' M' \end{matrix} \begin{matrix} [h'_{1n} \dots h'_{nn}] \\ \chi' \beta r \end{matrix} \middle| \frac{\eta \epsilon^2 (P_n)^2 - \sqrt{2} n \epsilon}{2} \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|x_n - R_{\alpha}|} + \frac{\sqrt{2} \epsilon n(n-1)}{|x_n - r_{n-1}|} \begin{matrix} [h_1 h_2 h_3] \\ \Omega L M \end{matrix} \begin{matrix} [h_{1n} \dots h_{nn}] \\ \chi \beta r \end{matrix} \right\rangle \\ & + \begin{cases} \sum_{\alpha < \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} \sqrt{2} \epsilon}{|R_{\alpha} - R_{\beta}|} & \text{para elementos diagonales} \\ 0 & \text{para fuera de la diagonal} \end{cases} \quad (2.9) \end{aligned}$$

Para especificar totalmente los estados tenemos que intercalar un grupo entre $U(n) \supset \dots \supset S(n)$. Un grupo que nos permite caracterizar los estados de n partículas en el oscilador por el número que hay en cada capa es el grupo $K(n)$ definido como el producto semidirecto entre el grupo de matrices diagonales unitarias en n dimensiones $A(n)$ y el grupo simétrico $S(n)^{(1)}$, o sea :

$$K(n) = A(n) \wedge S(n) \quad (2.10)$$

Ahora trataremos de construir estados caracterizados por rep. irr. en la cadena poniendo entre $U(n)$ y $S(n)$:

$$U(n) \supset K(n) \supset S(n) \quad (2.11)$$

Para el cálculo explícito de los estados es preferible trabajar en la cadena canónica

$$U(n) \supset \begin{pmatrix} U(n-1) & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \supset \dots \supset \begin{pmatrix} U(1) & & & \\ & 1 & & \\ & & \ddots & \\ & & & 1 \end{pmatrix} \quad (2.12)$$

que nos permite clasificar los estados⁽¹³⁾ con las particiones $[h_{1q} \dots h_{2q}]$ que caracterizan las rep. irr. de $U(q=1, 2, \dots, n)$. Esto nos da los estados de Gelfand

$$\left| \begin{matrix} [h_{1q} h_{2q} h_{3q}] \\ \Omega L M \end{matrix} \right\rangle [h_{pq}] \quad 1 \leq p \leq q \leq n \quad (2.13)$$

que tienen la ventaja de que nos permiten expresar el estado de n partículas en términos de un producto de un estado de las $n-1$ partículas por un estado de la partícula n de la siguiente manera :

$$\left| \begin{matrix} [h_{1n} h_{2n} h_{3n}] \\ \Omega L M \end{matrix} \right\rangle \begin{matrix} h_{1n} h_{2n} h_{3n} 0 \dots 0 \\ h_{1n-1} h_{2n-1} h_{3n-1} 0 \dots 0 \\ \dots \\ h_{11} \end{matrix} \rangle = \sum \left\{ \left[\begin{matrix} [h_{1n-1} h_{2n-1} h_{3n-1}] & h_{1n-1} h_{2n-1} h_{3n-1} 0 \dots 0 \\ \bar{\Omega} \bar{L} & \dots \\ & h_{11} \end{matrix} \right] \cdot \left| \begin{matrix} [h_{1n} h_{2n} h_{3n}] \\ \Omega L \end{matrix} \right\rangle \right\} \quad (2.14)$$

donde $[h_{1n-1} h_{2n-1} h_{3n-1}] + (2n+1) = (h_{1n} + h_{2n} + h_{3n})$ el bracket $[]_{LM}$ implica acoplamiento del estado de las $n-1$ partículas con el estado $|n \ell m\rangle$ de la última partícula y el bracket $\langle 1 \rangle$ es un coeficiente de Wigner reducido de $U(3)$ en la cadena $U(3) \supset O^T(3)$ que a su vez puede descomponerse en un coeficiente de Wigner en la cadena :

$$U(3) \supset \begin{pmatrix} U(2) & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \supset \begin{pmatrix} U(1) & & \\ & 1 & \\ & & 1 \end{pmatrix} \quad (2.15)$$

para un solo renglón, que han sido derivados explícitamente⁽¹⁴⁾, y un paréntesis de transformación entre estados de esta última cadena y estados de la cadena $U(3) \supset O^T(3)$ que también están calculados y tabulados^{(14) (15)};

(2.16)

Entonces los elementos de matriz del Hamiltoniano H molecular entre estados de la cadena canónica, usando la descomposición quedan para los términos de una sola partícula como $(P_n)^2$ y $(\sum_n - R_n)^{-1}$ reducidos a un producto de coeficientes de Wigner de $U(3)$ en la cadena $U(3) \supset O^+(3)$, coeficientes de Racah y Wigner ordinarios y elementos de matriz de una sola partícula como los de la secc. I. Faltarían los elementos del potencial repulsivo interelectrónico para lo cual se usan las coordenadas de Jacobi como veremos más adelante.

Pero antes necesitamos poder pasar de la cadena canónica donde como se ha visto es fácil construir explícitamente los estados de n partículas y donde los elementos de matriz de H aparecen en términos de coeficientes conocidos y tabulados y elementos de una sola partícula a la cadena $U(n) \supset K(n) \supset S(n)$ que nos provee con los números cuánticos apropiados (l, χ, r) al problema físico puesto que del Hamiltoniano tiene simetría definida ante permutaciones en los índices de partícula.

Para esto han sido determinados en forma general los paréntesis de transformación^(16,17):

$$\left\langle [n_{gg}] \middle| \begin{matrix} [h_{1n} \dots h_{nn}] \\ \chi \downarrow r \end{matrix} \right\rangle \quad (2.17)$$

que nos permiten pasar de una cadena a otra.

Fundamentalmente lo que se hace⁽¹⁾ es tomar combinaciones lineales de los estados de Gelfand que corresponden a rep. irr. definidas de la cadena $U(n) \supset K(n)$

Para encontrar esas combinaciones lineales caracterizamos los estados de la cadena canónica por los pesos (w_1, w_2, \dots, w_n) definidos como los eigenvalores de los operadores de peso.

$$C_m^m = \sum_{i=1}^3 a_{im}^+ a_{im} \quad m=1, 2, \dots, n \quad (2.18)$$

y relacionados con $[h_{pq}]$ como sigue:

$$w_m = \sum_{p=1}^m h_{pq} - \sum_{p=1}^{m-1} h_{pq-1} \quad (2.19)$$

La acción de los elementos de $K(n)$ sobre el conjunto de operadores de peso $(C_1^1, C_2^2, \dots, C_n^n)$ solo lo transforma en sí mismo, ya que se reduce a permutar los índices entre sí. Esto se ve fácilmente si recordamos que todo elemento de $K(n)$ es el producto de una permutación en los índices de partícula por una matriz unitaria diagonal y la aplicación de una matriz diagonal unitaria sobre C_m^m no afecta el conjunto $(C_1^1, C_2^2, \dots, C_n^n)$ ya que dicha matriz y C_m^m son conjugados entre sí.

Entonces clasificamos todos los estados de Gelfand que corresponden a una rep. irr. de $U(n)$ en subconjuntos que estén caracterizados por sus pesos tal que en cada subconjunto estén solo estados cuyos pesos sólo difieren en su ordenamiento.

Respecto a la aplicación de los elementos de $K(n)$ todos los estados de un subconjunto así definidos corresponden a una rep. irr. de los grupos $K(n) = S(n)$

Así se pueden construir los paréntesis de transformación.

$$\sum_{h_{pq}} \langle [h_{pq}] | \chi_{p,r}^{[h_{11} \dots h_{mm}]} \rangle | [h_{pq}] \rangle = | \chi_{p,r}^{[h_{11} \dots h_{mm}]} \rangle \quad (2.20)$$

donde χ representa los números cuánticos extra⁽¹⁾ que sirven para distinguir entre las rep. irr. repetidas de $K(n)$ que están contenidas en $U(n)$ y las rep. irr.

repetidas de $S(n)$ contenidas en $K(n)$. Los brackets han sido determinados⁽¹⁾ y la suma es sobre los estados de Gelfand cuyos pesos difieren solo por una permutación.

Entonces podemos evaluar los elementos de matriz de H (2.9), por lo menos para los términos en H que dependen de una sola partícula como $\frac{p_s^2}{|x_s - x_{n-1}|}$. Falta mostrar como se obtienen los elementos de matriz de $\frac{1}{|x_n - x_{n-1}|}$.

Para esto introducimos las coordenadas de Jacobi \dot{y}_n definidas como :

$$\begin{aligned} \dot{y}_n &= \frac{1}{\sqrt{2}} (x_n - x_{n-1}) \\ \dot{y}_{n-1} &= \frac{1}{\sqrt{6}} (x_n + x_{n-1} - 2x_{n-2}) \\ &\dots \\ \dot{y}_2 &= \frac{1}{\sqrt{n(n-1)}} (x_n + \dots + x_2 - (n-1)x_1) \\ \dot{y}_1 &= \frac{1}{\sqrt{n}} (x_n + x_{n-1} + \dots + x_1) \end{aligned} \quad (2.21)$$

Podemos definir estados¹⁾ respecto a estas nuevas coordenadas, usando la notación de poner un punto sobre las particiones $[h_{pq}]$ que dan las rep. irr. de los grupos en la cadena canónica. Los elementos de matriz de $2[x_n - x_{n-1}]^{-1} = [\dot{y}_n]^{-1}$ en estos estados 1) :

$$\left(\begin{array}{c|c} h'_1 h'_2 h'_3 & [h'_{pq}] \\ \hline q' l' m' & \end{array} \middle| \frac{1}{|\dot{y}_n|} \middle| \begin{array}{c} h_1 h_2 h_3 \\ q l m \\ [h_{pq}] \end{array} \right) \quad (2.22)$$

se pueden ahora calcular en idéntica forma que los otros términos del Hamiltoniano H .

Solo falta desarrollar los estados $|[h_{pq}] \rangle$ en términos de los estados $|[h'_{pq}] \rangle$, o sea desarrollar $|[h_{pq}] \rangle$ cuando aplicamos la transformación ortogonal de las coordenadas x_s a \dot{y}_s . Podemos descomponer esa transformación en productos de matrices ortogonales de dos por dos O_{st} donde los sub-índices s y t implican que solo las columnas y renglones s y t son afecta-

das por la transformación ortogonal⁽¹⁸⁾. A su vez O_{st} puede expresarse como :

$$O_{st} = (1, s)(2, t) O_{12} (2, t)(1, s) \quad (2.23)$$

donde los paréntesis son transposiciones de dos índices de renglón o columna. Estas transformaciones pueden expresarse siempre como productos de transiciones contiguas $(m-1, m)$

La matriz $\langle [h'_{pq}] | (m-1, m) | [h_{pq}] \rangle$ ha sido evaluada⁽¹⁶⁾ explícitamente para el caso general y en consecuencia podemos obtener $\langle [h'_{pq}] | (1, s) | [h_{pq}] \rangle$

etc. Además como O_{12} actúa sólo en los últimos dos renglones del Ket $| [h_{pq}] \rangle$

su efecto está dado⁽¹⁾ por la rep. irr.:

$$D \begin{pmatrix} \frac{1}{2}(h_{11} - h_{22}) \\ h_{11} - \frac{1}{2}(h'_{11} + h'_{22}), h_{11} - \frac{1}{2}(h_{11} + h_{22}) \end{pmatrix} (0, \beta, 0) \quad (2.24)$$

del grupo $SU(2)$, con β ángulo de rotación. Entonces podemos obtener los paréntesis de transformación entre los estados $| \downarrow \rangle$ y $| \uparrow \rangle$ esto nos permite calcular todos los términos de la matriz de H calculados entre estados de oscilador armónico para N partículas. Todos los pasos necesarios han sido determinados algebraicamente⁽¹⁾, aunque el parentesis de transformación que nos lleva de la cadena $U(n) \supset K(n) \supset S(n)$

a la canónica sólo se tiene explícitamente⁽¹⁾ para $n = 2, 3$ y 4 partículas.

En la próxima sección procederemos a aplicar estos resultados sistemáticamente a problemas atómicos y moleculares.

3. Aplicaciones en Física Atómica.

En este tipo de problemas el Hamiltoniano (0.1) es más simple en el sentido de que hay un sólo núcleo que hacemos coincidir con el origen de coordenadas y con el centro del potencial de oscilador. El término constante internucleónico desaparece y podemos tomar el momento angular total L y su proyección M como buenos números

cuánticos. Aprovechando que los paréntesis de transformación entre la cadena canónica han sido explícitamente determinados hasta estados de 4 partículas, presentaremos cálculos para las energías de los estados más bajos para átomos ligeros del hidrógeno hasta el berilio usando técnicas variacionales simples usando la constante del oscilador ϵ como parámetro variacional.

a). - Sistemas atómicos de 1 electrón. En los átomos hidrogenoides naturalmente permiten una solución exacta de la ecuación de Schrödinger. Pero usaremos las funciones de la sección 1.a para ilustrar el análisis general y para probar la convergencia en un problema en que podemos comparar con la solución exacta.

En particular tomemos el estado base ($l = m = 0$). Por ser buenos números cuánticos l y m tenemos que tomar funciones de una partícula de oscilador también con $l = m = 0$ en nuestro análisis. Los elementos de matriz del Hamiltoniano quedan como :

$$\langle n'00 | H | n00 \rangle = \frac{\epsilon^2}{2} \langle n'00 | p^2 | n00 \rangle - \sqrt{2} \epsilon Z \langle n'00 | \frac{1}{r} | n00 \rangle \quad (3.1)$$

Aprovechando la fórmula de las integrales de Talmi la matriz para n hasta 5 o sea

$N = 2n = 10$ quanta está dada :

$$\| \langle n'00 | H | n00 \rangle \| = \frac{\epsilon^2}{2} \begin{pmatrix} 1.5 (1.5)^2 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ (1.5)^2 & 3.5 \sqrt{5} & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \sqrt{5} & 5.5 & \sqrt{10.5} & \cdot \\ \cdot & \cdot & \sqrt{10.5} & 7.5 & \sqrt{18} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \sqrt{18} & 9.5 & \sqrt{27.5} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \sqrt{27.5} & 11.5 \end{pmatrix} - \frac{\epsilon}{\sqrt{11}} \begin{pmatrix} 2.8282 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 1.1547 & 2.3570 & \cdot & \cdot & \cdot \\ .7746 & 1.1545 & 2.0977 & \cdot & \cdot \\ .5976 & .8295 & 1.1238 & 1.9254 & \cdot \\ .4930 & .6616 & .8385 & 1.0956 & 1.7964 \\ .4231 & .5743 & .6813 & .8376 & 1.0422 & 1.6678 \end{pmatrix} \quad (3.2)$$

Tomando $Z = 1$ el elemento de matriz $n' = n = 0$ toma su mínimo valor

para :

$$\epsilon = 1.066 \quad (3.3)$$

con este valor de ϵ , el porcentaje que se obtiene de la energía exacta para calculos hasta un número par de quanta N (o sea el eigenvalor más bajo de las submatrices con $0 \leq n, n' \leq \frac{N}{2}$) está dado en la siguiente tabla :

No. de quanta :	Porcentaje de la energía electrónica total :
hasta : 0	84.9 %
2	84.9 %
4	93.33 %
6	93.73 %
8	95.77 %
10	96.19 %

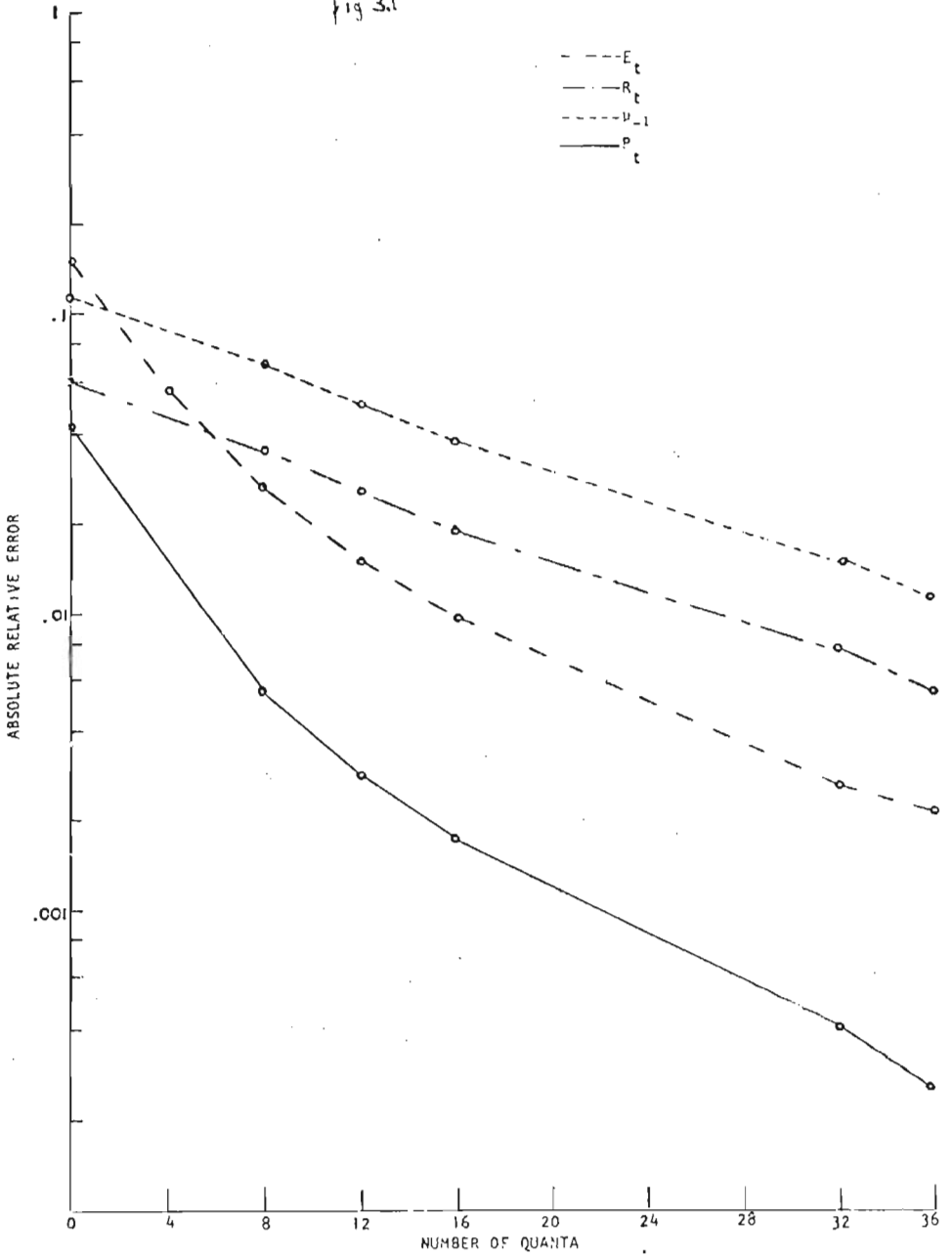
(3.4)

Es interesante hacer notar que para $\epsilon = 1.06$ la matriz hasta 2 quanta es automáticamente diagonal y no mejoramos al pasar de 0 a 2 quanta. De hecho, tenemos que los aumentos significativos en la precisión de nuestros resultados solo se obtienen por brincos de 4 quantas y no por 2.

Si en vez de diagonalizar la matriz para el valor $\epsilon = 1.06$ ajustamos ϵ para minimizar el eigenvalor más bajo de la matriz, obtenemos $\epsilon = 1.40$ y 97.35 % para el porcentaje de la energía electrónica total hasta 10 quanta.

Ultimamente D.F. Kirwan⁽¹⁹⁾ de la Universidad de Rhode Island extendió el análisis hasta 36 quanta, completando el análisis de la convergencia de la energía con la de otros observables, como la raíz media cuadrática del radio, el momento (-1)-ésimo estadístico para foto absorción dipolar y el cuadrado del traslape de las funciones de osci-

fig 3.1



lador calculadas con el criterio de mínima energía y las funciones exactas. Llamando con Kirwan a las funciones de oscilador con ϵ ajustado para mínima energía Ψ_{\pm} ya las funciones exactas Ψ_e las definiciones de estos observables son:

$$\text{Energía } E_{\pm} = \int \Psi_{\pm}^* H \Psi_{\pm} dV \quad (3.5)$$

$$\text{Raíz cuadrática media del radio } R_{\pm} = \left[\int \Psi_{\pm}^* r^2 \Psi_{\pm} dV \right]^{1/2} \quad (3.6)$$

$$\text{Traslape cuadrático } P_{\pm} = \left[\int \Psi_{\pm}^* \Psi_e dV \right]^2 \quad (3.7)$$

$$\text{Momento } (-1)\text{-ésimo de fotoabsorción } \mu_{-1} = \int_0^{\infty} \frac{dE}{E} \sigma(E) \quad (3.8)$$

donde $\sigma(E)$ es el sección total de fotoabsorción dipolar⁽²⁰⁾ para fotones de energía E .

El cálculo de Kirwan confirma que el valor óptimo de ϵ es fuertemente dependiente del número de quanta y para $N = 36$ llega a $1.85 = \epsilon$

La figura en escala semilogarítmica (fig.3.1) representa los errores relativos absolutos como función del número de quanta y muestra que para reducir el error a 1% se requiere, para P_{\pm} llegar a 6 quanta para E a 16 quanta, para R a 28 y para μ_{-1} hasta 36.

b). - Átomos de 2 electrones.

Para este tipo de átomos $(H^{-}, He, Li^{+}, Be^{++}, B^{3+}, C^{4+})$ usamos las técnicas de la sección C.2, para cálculos del estado base. Usando los estados de oscilador como en dicha sección tenemos que para el caso de 0 quanta hay un solo estado posible

$$|00,00,00\rangle = |00,00,00\rangle \quad (3.9)$$

y entonces el valor de expectación del Hamiltoniano respecto a dicho estado es

$$\langle H \rangle = \frac{3}{2} \epsilon^2 - 4Z\epsilon \sqrt{\frac{2}{\pi}} + \frac{2\epsilon}{\sqrt{\pi}} \quad (3.10)$$

Minimizando respecto a ϵ se obtienen los siguientes valores para las energías de los sistemas atómicos de 2 electrones, en unidades atómicas de energía

	Z	ϵ	Energía calculada	Energía experim.	porcentaje
H ⁻	1	0.684	-0.702	-1.053	67 %
He	2	1.748	-4.582	-5.8075	79 %
Li ⁺	3	2.812	-11.86	-14.560	81.5 %
B ³⁺	4	3.874	-22.512	-27.311	82 %
B ²⁺	5	4.937	-36.561	-44.602	83 %
C ⁴⁺	6	6.000	-54	-64.812	83.3 %

(3.11)

Vemos que la aproximación de 0 quanta mejora al crecer Z'. De hecho para $Z \rightarrow \infty$ podríamos despreciar la energía de interacción, lo que según la sección anterior nos daría el 84.9 % de la energía total electrónica. Los valores experimentales pueden obtenerse con buena precisión usando un análisis variacional del tipo Hylleras, que hace uso de más parámetros que el sólo parámetro ϵ usando aquí. El caso más desfavorable de H⁻ (donde incidentalmente usamos el valor variacional en la tabla y no el experimental⁽²¹⁾) se debe básicamente a la mayor importancia relativa de la energía de interacción.

Para pasar a mayor número de quanta debemos fijarnos que los estados que pueden mezclarse con el estado 100,00,00 > deben ser simétricos y con $L=M=0$ pues $\{l\}, L$ y M son buenos números cuánticos. Para estados hasta 2 quanta denotaremos los estados por brevedad, como :

$$|1\rangle = |00,00,00\rangle; |2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|10,00,00\rangle + |00,10,00\rangle); |3\rangle = |01,01,00\rangle$$

Para este caso usando los paréntesis de transformación discutidos en 1.b la matriz de π tiene la forma :

$$\begin{aligned} \|\langle q' | H | q \rangle\| &= \epsilon^2 \begin{pmatrix} \frac{3}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{5}{2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{5}{2} \end{pmatrix} - 2\sqrt{\frac{2}{\pi}} Z \epsilon \begin{pmatrix} 2 & \frac{1}{\sqrt{3}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{11}{6} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{4}{3} \end{pmatrix} + \\ &+ \frac{\epsilon}{\sqrt{\pi}} \begin{pmatrix} 2 & \frac{1}{\sqrt{3}} & -\frac{1}{\sqrt{3}} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{11}{6} & \frac{1}{6} \\ -\frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{6} & \frac{11}{6} \end{pmatrix} \quad (q, q' = 1, 2, 3) \quad (3.12) \end{aligned}$$

Para el caso del átomo de H_e y el valor óptimo de ϵ el porcentaje de la energía total crece solo hasta 80.72%. Este pequeño mejoramiento es consistente con los resultados en el átomo de H donde, de hecho no había mejoramiento desde 0 a 0+2 quanta. El análisis hasta 4 quanta desarrollado por M. Duvoboy permite obtener 92% de la energía electrónica total.

c). - Átomos de 3 electrones.

Como en la sección 1.c queremos funciones de tres partículas con simetría definida. A los estados:

$$|n_1, l_1, n_2, l_2 (\Lambda); n_3, l_3, \lambda \mu\rangle = \left[\left[\langle r_1 | n_1, l_1 \rangle \langle r_2 | n_2, l_2 \rangle \right]_{\Lambda} \langle r_3 | n_3, l_3 \rangle \right]_{\lambda \mu} \quad (3.13)$$

les aplicamos los proyectores que nos llevan a funciones que corresponden a representaciones irreducibles del grupo simétrico. ⁽¹⁰⁾

$$\begin{aligned} p_1^{(3)}(111) &= \frac{1}{\sqrt{6}} [e + (1,2) + (1,3) + (2,3) + (1,2,3) + (1,3,2)] \\ p_1^{(111)}(321) &= \frac{1}{\sqrt{6}} [e - (1,2) - (2,3) + (1,2,3) - (1,3) + (1,3,2)] \\ p_1^{(21)}(211) &= \frac{1}{\sqrt{3}} [e + (1,2) - \frac{1}{2}(1,3) - \frac{1}{2}(2,3) - \frac{1}{2}(1,2,3) - \frac{1}{2}(1,3,2)] \\ p_2^{(21)}(121) &= -\frac{1}{\sqrt{3}} [e - (1,2) + \frac{1}{2}(1,3) + \frac{1}{2}(2,3) - \frac{1}{2}(1,2,3) - \frac{1}{2}(1,3,2)] \end{aligned} \quad (3.14)$$

Los dos primeros son los proyectores simétricos y antisimétrico respectivamente y los otros dos ambos corresponden a $f = \{2, 2, 1\}$ pero a los diagramas de Young $\begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 2 \\ \hline 2 & \\ \hline \end{array}$ y $\begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 3 \\ \hline 2 & \\ \hline \end{array}$ respectivamente, pero estos últimos no son "partners" en el sentido (p.ejem. Hammermesh). Los partners pueden construirse con "ladder procedure" (p. ejem. Ref. 10). Se obtiene;

$$P_1^{+213}(121) = \frac{1}{2} [(2,3) + (1,2,3) - (1,3) - (1,2,3)] \quad (3.15)$$

$$P_2^{+213}(211) = \frac{-1}{2} [(2,3) - (1,2,3) - (1,3) + (3,2,1)]$$

Veamos que estados y que rep. irr. del grupo simétrico necesitamos para calcular la energía del estado base del Litio. El estado base tiene paridad par ($\pi = +$) o sea $2n_1 + l_1 + 2n_2 + l_2 + 2n_3 + l_3$ par. El momento angular es 0 y el spin es $s = \frac{1}{2}$. Entonces l_1 y l_2 deben acoplarse a el momento angular intermedio ($= l_3$) para que el acoplar con l_3 de 0. Entonces el orden del acoplamiento es irrelevante y escribimos $|n_1 l_1, n_2 l_2, n_3 l_3\rangle$ independientemente del orden que sigamos para acoplar y la transposición de dos partículas contiguas en el Ket lo deja igual. En otras palabras:

$$(1,2) |n_1 l_1, n_2 l_2 (l_3); n_3 l_3\rangle = (-)^{l_1 + l_2 - l_3} |n_2 l_2, n_1 l_1 (l_3); n_3 l_3\rangle$$

$$(2,3) |n_1 l_1; n_2 l_2, n_3 l_3 (l_1)\rangle = (-)^{l_2 + l_3 - l_1} |n_1 l_1; n_3 l_3, n_2 l_2 (l_1)\rangle \quad (3.16)$$

pero $l_1 + l_2 + l_3$ es par, entonces $(-)^{l_2 + l_3 - l_1} = (-)^{l_1 + l_2 - l_3} = 1$

Como dijimos en el estado base del litio $\lambda = 0$; $s = \frac{1}{2}$ y $l = 0$

$\therefore j = \frac{1}{2}$, lo que implica que los estados corresponden a la partición $\begin{array}{|c|} \hline 3 \\ \hline 1 \\ \hline \end{array}$.

Entonces debemos usar los 4 proyectores P^{+213} . Además como vimos ya

también nos interesan estados con $l_1 + l_2 + l_3$ par y con número de quanta par

$$N = 2n_1 + 2n_2 + 2n_3 + l_1 + l_2 + l_3 \quad \text{o sea } N = 0, 2, 4, 6, \dots$$

Los estados obtenidos al aplicar los proyectores $P_{\alpha}^{f, r}$ con

$f = \{21\}$, símbolo de Yamanouchi y $\alpha = 162$ los denotaremos :

$$P_{\alpha}^{f, r} |n_1 l_1, n_2 l_2, n_3 l_3\rangle = |n_1 l_1, n_2 l_2, n_3 l_3, f, r, \alpha\rangle \quad (3.17)$$

los cuales usaremos para calcular la matriz del Hamiltoniano H

$$\frac{1}{d_f} \sum_{\alpha} \langle n'_1 l'_1, n'_2 l'_2, n'_3 l'_3, f, r, \alpha | H | n_1 l_1, n_2 l_2, n_3 l_3, f, r, \alpha \rangle \quad (3.18)$$

que es diagonal en f, r, α porque H es simétrico e independiente del spin.

Por la forma de H para el Li :

$$H = 3 \left[\frac{p_3^2}{2m} - \frac{3e^2}{r_3} \right] + 3 \frac{e^2}{r_{12}} \quad (3.19)$$

habrá que calcular estados de operadores de una sola partícula $\left(\frac{p^2}{2m} \text{ y } \frac{3e^2}{r_3} \right)$ usando los coeficientes B y de 2 partículas $\left(\frac{3e^2}{r_{12}} \right)$ usando los paréntesis de transformación definidos en las secciones 1a. y 1b.

Vamos a proceder a construir la matriz para el Litio para estados de hasta 6 quanta. Primero vemos que para 0 quanta no hay ninguna función que se pueda proyectar con $f = \{21\}$ porque solo hay el estado

$$|00, 00, 00\rangle \quad (3.20)$$

que pertenece a la representación simétrica $f = 3$

Pasamos a 2 quanta y tenemos 2 estados :

$$|10, 00, 00\rangle \quad \text{y} \quad |01, 01, 00\rangle \quad (3.21)$$

En este caso tenemos la ventaja de que :

$$(1, 2) |n_l, n_l, n'_l\rangle = |n_l, n_l, n'_l\rangle \quad (3.22)$$

Si además recordamos que toda permutación puede ponerse como producto de transposiciones

$$(1, 23) = (2, 3)(1, 2) \quad ; \quad (3, 2, 1) = (1, 3)(1, 2) \quad (3.22)$$

si usamos esto $((1, 2) = e)$ en nuestros operadores de proyección:

$$\begin{aligned} p_1^{(21)}(211) &= \sqrt{\frac{2}{3}} \left[e - \frac{1}{2}(2, 3) - \frac{1}{2}(1, 3) \right] \\ p_1^{(21)}(121) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [(2, 3) - (1, 3)] \\ p_2^{(21)}(211) &= p_2^{(21)}(121) = 0 \end{aligned} \quad (3.23)$$

Aplicando esto tenemos :

$$\begin{aligned} |00, 00, 10, 121\rangle (211) \uparrow &= \sqrt{\frac{2}{3}} \left[|00, 00, 10\rangle - \frac{1}{2} |00, 10, 00\rangle - \frac{1}{2} |10, 00, 00\rangle \right] \\ |00, 00, 10, 121\rangle (121) \uparrow &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[|00, 10, 00\rangle - |10, 00, 00\rangle \right] \\ |01, 01, 00, 121\rangle (121) \uparrow &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[|01, 00, 01\rangle - |00, 01, 01\rangle \right] \\ |01, 01, 00, 121\rangle (211) \uparrow &= \sqrt{\frac{2}{3}} \left[|01, 01, 00\rangle - \frac{1}{2} |01, 00, 01\rangle - \frac{1}{2} |00, 01, 01\rangle \right] \end{aligned} \quad (3.24)$$

Y estos estados tienen ya la simetría apropiada correspondiente a $S=1/2$.

Procediendo en igual forma para 4 quanta donde tenemos los estados :

$$|00, 00, 20\rangle; |10, 10, 00\rangle; |01, 01, 02\rangle; |01, 01, 10\rangle; |01, 01, 00\rangle; |11, 01, 00\rangle \quad (3.25)$$

y para 6 quanta con los estados :

$$\begin{aligned} &|03,03,00\rangle; |02,02,02\rangle; |02,02,10\rangle; |12,02,00\rangle; |01,01,20\rangle; \\ &|21,01,00\rangle; |11,11,00\rangle; |11,01,10\rangle; |00,00,30\rangle; |20,00,10\rangle; \\ &|10,10,10\rangle; |03,02,01\rangle; |01,01,12\rangle; |11,01,02\rangle \end{aligned} \quad (3.26)$$

y proyectandolos para tener simetría definida podemos construir la matriz de H que hasta 6 quanta es de dimensión 27×27 ya que ciertos estados no permiten tomar $(1,2)=e$ como por ejemplo $|11,01,00\rangle$ y como $P_2^{fr} \neq 0$ contribuyen con dos estados proyectados.

El cálculo hasta 2 quanta ha sido hecho dando la matriz :

$$E^2 \begin{pmatrix} \frac{13}{4} & 0 \\ 0 & \frac{13}{4} \end{pmatrix} - \sqrt{\frac{2}{\pi}} 3 E \begin{pmatrix} \frac{17}{3} & 0 \\ 0 & \frac{17}{3} \end{pmatrix} + \frac{E}{\sqrt{\pi}} \begin{pmatrix} \frac{59}{12} & -\frac{1}{6\sqrt{2}} \\ -\frac{1}{6\sqrt{2}} & \frac{26}{6} \end{pmatrix} \quad (3.27)$$

cuyos eigenvalores al ser minimizados respecto a E nos da :

$$E = 1.66 \quad (3.28)$$

$$\lambda_1 = -8.9567, \quad \lambda_2 = -5.5793 \quad (3.29)$$

Vemos que λ_1 es $\sim 60\%$ del valor experimental $E_{exp} = -14.967$

(Pauling-Wilson pag. 247)

Para el caso de 4 cuantos el valor de ϵ que minimiza el eigenvalor más bajo de la matriz de 9×9 es :

$$\epsilon = 1.71 \quad (3.30)$$

dando una energía :

$$E = -9.2309 \quad (3.31)$$

que es 62 % de la energía experimental. Actualmente B. Silva desarrolla el cálculo a 6 cuantos.

Como hemos visto el estado de 0 quanta esta prohibido por el principio de Pauli : así que el estado permitido más bajo es el de un cuanto. Para el cálculo del estado base del Litio empezamos con 2 quanta porque el estado de un cuanto corresponde a $L=1$

Pero ahora analizaremos ese estado para poder calcular problemas de física molecular con $L=1$.

El estado con $N=1$ se puede obtener como en 2.

$$a_{M_s}^+ |0\rangle \quad \text{o} \quad \dot{a}_{M_s}^+ |0\rangle \quad s=1,2,3 \quad M=1,0,-1 \quad (3.32)$$

donde $\dot{a}_{M_s}^+$ esta relacionado con \dot{y}_s y \dot{p}_s igual que $a_{M_s}^+$ con y_s y p_s . A dicho estado lo proyectamos con $P^{(11)}$ obteniendo :

$$\left| \begin{matrix} [1] & [1] \\ L=1, M=1 & P=111 \\ r=(211) \end{matrix} \right\rangle = \left(-\frac{\sqrt{3}}{2} \dot{a}_{M_3}^+ - \frac{1}{2} \dot{a}_{M_2}^+ \right) |0\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}} (a_{M_1}^+ + a_{M_2}^+ - 2a_{M_3}^+) |0\rangle \quad (3.33)$$

$$\left| \begin{matrix} [1] & [1] \\ L=1, M=0 & P=111 \\ r=(121) \end{matrix} \right\rangle = \left(\frac{1}{2} \dot{a}_{M_3}^+ - \frac{\sqrt{3}}{2} \dot{a}_{M_2}^+ \right) |0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (a_{M_1}^+ - a_{M_2}^+) |0\rangle$$

Las expresiones en términos de a_{ms}^+ nos permiten evaluar los términos de una sola partícula de H . Los que están en términos de \tilde{a}_{ms} nos dan los Kets $|l\rangle$ que permiten evaluar la repulsión interelectrónica como se muestra en l.c. Para estos estados el valor de expectación de H , que es independiente de r y M es:

$$\langle H \rangle = \frac{11}{4} \epsilon^2 - \frac{16}{3} \sqrt{\frac{2}{\pi}} Z \epsilon + \frac{5\epsilon}{\sqrt{\pi}} \quad (3.34)$$

El estado más bajo del Litio con $L=1$ es un doblete⁽²⁾ cuya energía experimental es -199.58 eV. Usando $\langle H \rangle$ y minimizando tenemos que para $\epsilon = 1.807$ el valor es -121.49 eV o sea un poco más del 60% del valor experimental.

d). - Átomos de 4 electrones.

Para el problema de 4 electrones el principio de Pauli nos impide poner más de 2 en la capa 1S del oscilador o sea el estado más bajo es de 2 quanta $N=2$. Este estado⁽¹⁾ incluye bases para las reps. irr. de $S(4)$ siguientes:

$$f = \{4\}, \{31\}, \{2,2\}, \{211\} \quad (3.35)$$

pero el efecto del principio de Pauli excluye los 2 primeros. Usamos los proyectores que nos lleven a las reps. $\{22\}$ y $\{31\}$ y obtenemos los estados:

$$\left| \begin{matrix} [2] & [2] \\ LM & f = \{22\} \quad r = (2211) \end{matrix} \right\rangle = \left(\frac{1}{2\sqrt{3}} [a_4^+ a_4^+]_{LM} - \frac{1}{2\sqrt{3}} [a_3^+ a_3^+]_{LM} - \sqrt{\frac{2}{3}} [a_3^+ a_3^+]_{LM} \right) |0\rangle =$$

$$= \frac{1}{2\sqrt{3}} \left[-2 a_1^+ a_2^+ + a_1^+ a_4^+ + a_2^+ a_4^+ + a_1^+ a_3^+ + a_2^+ a_3^+ - 2 a_3^+ a_4^+ \right]_{LM} |0\rangle \quad (3.36)$$

(a,b,)

$$\begin{aligned} & \left| \begin{matrix} [2] \\ LM \end{matrix} ; \begin{matrix} [2] \\ f = \{222\}, r = (2121) \end{matrix} \right\rangle = \left(-\sqrt{\frac{2}{3}} [\hat{a}_4^\dagger \hat{a}_1^\dagger]_{LM} + \frac{1}{\sqrt{3}} [\hat{a}_3^\dagger \hat{a}_4^\dagger]_{LM} \right) |0\rangle = \\ & = \frac{1}{2} \left[-\hat{a}_1^\dagger \hat{a}_3^\dagger + \hat{a}_3^\dagger \hat{a}_1^\dagger + \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_4^\dagger - \hat{a}_4^\dagger \hat{a}_1^\dagger \right]_{LM} |0\rangle \quad (3.37) \\ & \quad \quad \quad (a,b,) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \left| \begin{matrix} [11] \\ 1M \end{matrix} ; \begin{matrix} [11] \\ f = \{211\}, r = (3211) \end{matrix} \right\rangle = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left[\hat{a}_1^\dagger \hat{a}_3^\dagger - \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_4^\dagger + \hat{a}_3^\dagger \hat{a}_1^\dagger - \hat{a}_3^\dagger \hat{a}_4^\dagger + 2\hat{a}_3^\dagger \hat{a}_4^\dagger \right]_{1M} |0\rangle \\ & = \left[-\frac{\sqrt{2}}{3} \hat{a}_4^\dagger \hat{a}_4^\dagger + \frac{2\sqrt{2}}{9} \hat{a}_3^\dagger \hat{a}_3^\dagger + \frac{\sqrt{2}}{9} \hat{a}_3^\dagger \hat{a}_1^\dagger + \frac{1}{3\sqrt{2}} \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_4^\dagger + \frac{4}{9} \hat{a}_3^\dagger \hat{a}_3^\dagger + \frac{1}{3} \frac{\sqrt{2}}{3} \hat{a}_3^\dagger \hat{a}_4^\dagger \right]_{1M} |0\rangle \quad (3.38) \\ & \quad \quad \quad (a,b,) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \left| \begin{matrix} [11] \\ 1M \end{matrix} ; \begin{matrix} [11] \\ f = \{211\}, r = (3121) \end{matrix} \right\rangle = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left[\hat{a}_1^\dagger \hat{a}_3^\dagger - 3\hat{a}_1^\dagger \hat{a}_4^\dagger - \hat{a}_3^\dagger \hat{a}_4^\dagger + 3\hat{a}_3^\dagger \hat{a}_4^\dagger + 2\hat{a}_1^\dagger \hat{a}_1^\dagger \right]_{1M} |0\rangle \\ & = \left[\frac{\sqrt{2}}{3} \hat{a}_4^\dagger \hat{a}_3^\dagger + \frac{2\sqrt{2}}{6\sqrt{3}} \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_3^\dagger + \frac{\sqrt{2}}{3\sqrt{3}} \hat{a}_3^\dagger \hat{a}_1^\dagger + \frac{1}{3\sqrt{3}} \hat{a}_3^\dagger \hat{a}_3^\dagger + \frac{2}{3} \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_4^\dagger \right]_{1M} |0\rangle \quad (3.39) \\ & \quad \quad \quad (a,b,) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \left| \begin{matrix} [11] \\ 1M \end{matrix} ; \begin{matrix} [11] \\ f = \{211\}, r = (1321) \end{matrix} \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{12}} \left[-2\hat{a}_1^\dagger \hat{a}_3^\dagger + 2\hat{a}_1^\dagger \hat{a}_3^\dagger + 2\hat{a}_1^\dagger \hat{a}_1^\dagger \right]_{1M} |0\rangle = \\ & = \left[\frac{2}{3\sqrt{3}} \hat{a}_3^\dagger \hat{a}_3^\dagger + \frac{2}{3\sqrt{3}} \hat{a}_3^\dagger \hat{a}_1^\dagger + \frac{1}{3} \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_3^\dagger - \frac{\sqrt{2}}{3} \hat{a}_3^\dagger \hat{a}_4^\dagger + \frac{1}{3} \hat{a}_3^\dagger \hat{a}_4^\dagger \right]_{1M} |0\rangle \quad (3.40) \\ & \quad \quad \quad (a,b,) \end{aligned}$$

donde el paréntesis $[]_{LM}$ quiere significar acoplamiento de los vectores a momento angular $L=0, 2$ para la partición $\{22\}$ y $L=1$ para $\{211\}$

Con estos estados obtenemos la matriz de H diagonal en L, M, l y γ e independiente de M y γ obteniendo 3 casos.

$$\begin{aligned} \langle H \rangle_{L=0, l=\{22\}} &= 4\epsilon^2 - Z\epsilon \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{20}{3} + \left[\frac{59\epsilon}{6\sqrt{\pi}} \right] \\ \langle H \rangle_{L=2, l=\{22\}} &= 4\epsilon^2 - Z\epsilon \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{20}{3} + \left[\frac{143\epsilon}{15\sqrt{\pi}} \right] \quad (3.41) \\ \langle H \rangle_{L=1, l=\{211\}} &= 4\epsilon^2 - Z\epsilon \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{20}{3} + \left[\frac{28\epsilon}{3\sqrt{\pi}} \right] \quad (a,b,c) \end{aligned}$$

El estado base para átomos de 4 electrones tiene $L=0$ y corresponde a la configuración $1s^2 2s^2$ del potencial Coulombiano. Tomando la 1ª expresión de $\langle H \rangle$ tenemos para Be , con $Z=4$ el mínimo en $\epsilon = 1.97$ y obtenemos 53% de la energía electrónica total, que es experimentalmente ⁽²¹⁾ -389 eV.

4. Aplicaciones en Moléculas Diatómicas.

Con las técnicas desarrolladas en las secciones 1 y 2 vamos a llevar a cabo algunas aplicaciones a sistemas diatómicos. Escogeremos el eje Z en el dirección del eje de la molécula, y entonces M así como l y γ son buenos números cuánticos (simetría ante O^+ (2)). Además como el problema es invariante ante permutaciones de los electrones los elementos de matriz son independientes de γ . Nos vamos a restringir a moléculas diatómicas hasta 4 electrones, para los que los estados tengan el mínimo número de quanta compatible con el principio de Pauli. En consecuencia todos los estados que necesitaremos han sido dados en la sección anterior.

a) Caso de un electrón :

72
Ejemplos de moléculas diatómicas con un solo electrón son H_2^+ , He_2^{3+} , HLi^{3+} , etc. Escogiendo el origen de nuestro potencial de oscilador armónico en el centro de carga y llamando $2R$ a la distancia entre los núcleos de la molécula (ver fig. (II.1)) vemos de la discusión en la secc. (2.a) y en particular de las ecs. (I.10) y (I.11) que para un estado de un electrón de 0 cuantos el valor de expectación del Hamiltoniano,

$$H = \frac{1}{2} \epsilon^2 p^2 - Z_1 \sqrt{2} \epsilon \left[r^2 + \frac{4Z_2^2}{(Z_1+Z_2)^2} + \frac{4rZ_2 R \cos \theta}{Z_1+Z_2} \right]^{-1/2} - Z_2 \sqrt{2} \epsilon \left[r^2 + \frac{4Z_1^2 R}{(Z_1+Z_2)^2} - \frac{4rZ_1 R \cos \theta}{Z_1+Z_2} \right]^{-1/2} + \frac{Z_1 Z_2 \epsilon}{\sqrt{2} R} \quad (4.1)$$

se convierte en

$$\langle H \rangle = \frac{3}{4} \epsilon^2 + \epsilon f(R) \quad (4.2)$$

con

$$f(R) = \frac{Z_1 Z_2}{\sqrt{2}} \left\{ \frac{1}{R} - \frac{(Z_1+Z_2) \operatorname{erf} \frac{2Z_2 R}{Z_1+Z_2}}{Z_1^2 R} - \frac{(Z_1+Z_2) \operatorname{erf} \frac{2Z_1 R}{Z_1+Z_2}}{Z_2^2 R} \right\} \quad (4.2b)$$

Es claro que el valor mínimo de H se alcanza cuando:

$$\frac{\partial \langle H \rangle}{\partial \epsilon} = \frac{3}{2} \epsilon + f(R) = 0 \quad \frac{\partial \langle H \rangle}{\partial R} = \epsilon \left(\frac{\partial f}{\partial R} \right) = 0 \quad (4.3a)$$

Llamando R_0 el valor de R para el cual $f(R)$ es un mínimo vemos que el mínimo de la energía se alcanza cuando:

$$\epsilon = -\frac{2}{3} f(R_0) \quad (4.4)$$

El mínimo del valor de expectación de H , que nos da el potencial de interacción entre 2 núcleos como función de R está dado por:

$$\langle H \rangle_{\min} \equiv E(R) = \frac{1}{3} f(R_0) [f(R_0) - 2f(R)] \quad (4.5)$$

Para encontrar las curvas para los potenciales $E(R)$ primero graficaremos $f(R)$ como función de R , encontrando el valor de R_0 en el cual tiene un mínimo así como el valor de $f(R_0)$ de éste último. Sustituyendo este valor en (4.5), graficamos $E(R)$, usando las fórmulas dadas en la introducción a este capítulo, para expresar $E(R)$ en electrón volts y R en angströms.

En la figura (11.2) damos $E(R)$ para H_2^+ y la comparamos con el cálculo exacto, que es posible hacer usando coordenadas elípticas⁽²²⁾. Se ve que los mínimos de ambas curvas son muy cercanos; de hecho obtenemos un 84 % de la energía electrónica total⁽²²⁾, y es razonable esperar que cálculos que vayan a más cuantos nos permitirán aproximarnos aún más a la curva exacta. Nuestra predicción para la distancia internucleares 1.022\AA mientras que el valor experimental es 1.06\AA . Dentro de nuestra teoría H_2^+ sería estable respecto a la descomposición $H_2^+ \rightarrow H + H^+$, ya que de la fig. 11.2. $E(R_0) \doteq -13.65 \text{ eV}$ mientras que en la sección anterior habíamos calculado la energía -11.77 eV (que era 84.9 % de 13.53 eV) para $N=0$ cuantos.

Para H_2^+ Bender⁽²³⁾ realizó cálculos con funciones de oscilador armónico hasta 4 cuantos. En su análisis él trata energías electrónicas, o sea no incluye el término de repulsión nuclear, Usando los resultados de Bender para la distancia experimental $R = .53 \text{\AA}$ con el valor para la frecuencia del oscilador que minimiza la energía para una R dada y agregando $\frac{e^2}{2R}$ se obtiene :

a) La energía para el estado $|000\rangle$ es 84 % del valor experimental, coincidiendo con nuestro análisis.

b) Para una combinación lineal de estados $|000\rangle$ y $|100\rangle$ la energía calculada es 88.66 % del valor exacto.

c) Para una combinación lineal de los estados $|000\rangle$ y $|020\rangle$

Handwritten notes:
Falta la
solución
de la
parte
de
la
figura
11.2
Nuestro
valor de
1.022

la energía calculada es 88.88 % de la exacta.

d) Para la combinación siguiente:

$$a_1 |1000\rangle + a_2 |1100\rangle + a_3 |0200\rangle + a_4 |2000\rangle + a_5 |1200\rangle + a_6 |0400\rangle$$

que corresponde a la aproximación de hasta 4 cuantos se obtiene del análisis de Bender el 93.46 % de la energía exacta y los siguientes valores para los coeficientes.

$$a_1 = 0.96396, \quad a_2 = 0.18707, \quad a_3 = 0.15880$$

$$a_4 = 0.07847, \quad a_5 = 0.06226, \quad a_6 = 0.02334$$

Se ve que la convergencia es tan buena como en el caso atómico.

b) Caso de dos Electrones ;

El principio de Pauli aún permite el caso de cero cuantos para este caso.

El cálculo de el valor de expectación de la energía para moléculas diatómicas cuando se tienen 2 electrones es directo, dandonos la expresión :

$$\langle H \rangle = \frac{3}{2} \epsilon^2 + \epsilon f(R) \quad (4.6 a)$$

$$\langle H \rangle_{\min} \equiv E(R) = \frac{1}{6} f(R_0) [f(R_0) - 2 f(R)] \quad (4.6 b)$$

$$f(R) = \frac{Z_1 Z_2}{\sqrt{2} R} + \frac{2}{\sqrt{\pi}} - \frac{Z_1 (Z_1 + Z_2)}{2 Z_2 R} 2\sqrt{2} \operatorname{erf}\left(\frac{2 Z_2}{Z_1 + Z_2} R\right) - \frac{Z_2 (Z_1 + Z_2)}{2 Z_1 R} 2\sqrt{2} \operatorname{erf}\left(\frac{2 Z_1}{Z_1 + Z_2} R\right) \quad (4.6 c)$$

La gráfica de la energía como función de R para H_2 está dada en la figura 11.3, donde se compara con una curva de L.C.A.O. por Heitler-London que usaron 3 parámetros en lugar del único parámetro de nuestro análisis. Para H_2 , $E(R_0) = -25.15$ eV (79% del valor experimental⁽²²⁾) lo que en nuestra aproximación muestra que

→ Nos conviene ver los valores de los parámetros, pero
 E no tiene E = E(R_0) y R_0 es la
 distancia entre los núcleos

es estable ante la desintegración $H + H$ ya que en la sección anterior obtuvimos

$E = -11.77$ eV (84.9 % del valor experimental) para la energía de H así que

$\Delta E > E(R_0)$. La distancia de equilibrio predicha es $\Delta R_0 = .82 \text{ \AA}$ contra el valor experimental de $.74 \text{ \AA}$.

La aproximación de hasta 2 cuantos para el H_2 usando los estados :

$$|00,00,00\rangle; \frac{1}{\sqrt{2}}[|10,00,00\rangle + |00,10,00\rangle]; |01,01,00\rangle; \frac{1}{\sqrt{2}}[|02,00,20\rangle + |00,02,20\rangle]; |01,01,20\rangle$$

y usando el valor de R que minimiza la energía en el problema de 0 cuantos, y además minimizando numéricamente el menor de los eigenvalores de la matriz de 5×5 respecto a E , nos da una energía de -26.66 eV que es 83.77 % del valor experimental.

c) Caso de 3 electrones.

El principio de Pauli en este caso nos fuerza a poner sólo 2 electrones en la capa $1s$, así que el mínimo número de cuantos se obtiene cuando el tercero está en la capa $1p$. Los estados correspondientes fueron dados en la sección (3.c) y nuevamente notamos que estos estados tienen paridad impar. Si queremos estados de paridad par hay que ir a 2 cuantos. En esta sección usaremos estados con $N=1$ y los aplicaremos a H_2^+, H_2^- . Para moléculas diatómicas homo nucleares, la paridad es un buen número cuántico y los estados (3.33) nos podrían dar una buena aproximación para estados de paridad impar. Para estados de paridad par debemos ir a $N=2$. Moléculas diatómicas heteronucleares como HLi no tiene la paridad como buen número cuántico y pueden mezclar estados con $N=1$ y $N=2$. Como además hemos visto que para el Li la energía electrónica total para $N=1$, $L=1$ y $N=2$ son casi iguales, no podríamos despreciar $N=2$ cuando pueden mezclarse con $N=1$. Por esta razón no discutiremos aquí el HLi para estados con $N=1$.

Los elementos de matriz para un Hamiltoniano molecular con 3 electrones son independientes de r y diagonales en l y M , pero no independientes de estos últimos. Usando la abreviatura $|M\rangle$ para los estados con $M = l, 0, -l$ muestra matriz queda así :

$$\langle M | H | M \rangle = \frac{11}{4} \epsilon^2 + \epsilon f_M(R) \quad (4.7 a)$$

$$E_M(R) \equiv \langle M | H | M \rangle_{\min} = \frac{1}{11} f_M(R_0) [f_M(R_0) - 2 f_M(R)] \quad (4.7 b)$$

Ahora comparando las curvas para $f_{\pm 1}(R)$ y $f_0(R)$

(*)

vemos que la última es la más baja y por tanto será la que nos interese para cálculos del estado base. Por eso solo daremos la forma explícita para $f_0(R)$

$$f_0(R) = \frac{Z_1 Z_2}{\sqrt{2} R} + \frac{5}{\sqrt{\pi}} - Z_1 \left(\left\{ 3\sqrt{2} + \frac{\sqrt{2}}{\left[2 \frac{Z_1 R}{Z_1 + Z_2} \right]^2} \right\} \frac{\exp\left[2 \frac{Z_1 R}{Z_1 + Z_2} \right]}{\frac{2 Z_1 R}{Z_1 + Z_2}} - \left\{ \sqrt{2} + \frac{\sqrt{2}}{\left[2 \frac{Z_1 R}{Z_1 + Z_2} \right]^2} \right\} \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-\left[\frac{2 Z_1 R}{Z_1 + Z_2} \right]^2} \right) - Z_2 \left(\left\{ 3\sqrt{2} + \frac{\sqrt{2}}{\left[2 \frac{Z_2 R}{Z_1 + Z_2} \right]^2} \right\} \frac{\exp\left[2 \frac{Z_2 R}{Z_1 + Z_2} \right]}{\frac{2 Z_2 R}{Z_1 + Z_2}} - \left\{ \sqrt{2} + \frac{\sqrt{2}}{\left[2 \frac{Z_2 R}{Z_1 + Z_2} \right]^2} \right\} \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-\left[\frac{2 Z_2 R}{Z_1 + Z_2} \right]^2} \right) \quad (4.8)$$

La gráfica de $E_0(R)$, como función de R para H_2^+ es la fig. 4, donde vemos que $E_0(R_0) \approx -20 \text{ eV}$ lo que la hace inestable, en nuestra aproximación, respecto a desintegración en $H_2^+ + e^-$ ya que la $E(R_0)$ de H_2 es -25.15 eV . *¡y eso es la realidad!*

Para He_2^+ la gráfica aparece en la fig. 5 con $E(R_0) = -94 \text{ eV}$ que lo hace inestable en nuestra aproximación en $He^+ + He$, cuya energía es -106 eV . Es importante notar que aunque los estados de He_2^+ que hemos calculado tienen paridad impar y al desintegrarse en $He^+ + He$ pasarían por ejemplo, por un estado excitado He^* de paridad par y energía más alta y tal vez la comparación

(*) esto dice que el nivel más alto de la serie en la dirección del eje de los ejes es autoionizante

24 75
 24 76
 E(R_0) = -15

correcta sería con la desintegración $He^{\dagger} + He^{*}$.

d) Caso de 4 electrones.

Como se indica en la sección anterior los estados de mínimo número de cuantos compatibles con el principio de Pauli para 4 electrones tienen $N=2$ y están dados por (3.36) y (3.34). Usando estos estados, el cálculo de los elementos de matriz para una molécula diatómica de 4 electrones es directo. Como en el caso de 3 electrones los elementos son independientes de Υ , y diagonales pero no independientes en λ y M . Además no son diagonales en L , en el caso $\lambda = \{22\}$, $M=0$ en que hay más de un valor del L . Las matrices a evaluar son entonces:

$$\left[\begin{array}{cc} \langle \begin{array}{c} \{22\} \\ 00 \end{array} | H | \begin{array}{c} \{22\} \\ 00 \end{array} \rangle & \langle \begin{array}{c} \{22\} \\ 00 \end{array} | H | \begin{array}{c} \{22\} \\ 20 \end{array} \rangle \\ \langle \begin{array}{c} \{22\} \\ 20 \end{array} | H | \begin{array}{c} \{22\} \\ 00 \end{array} \rangle & \langle \begin{array}{c} \{22\} \\ 20 \end{array} | H | \begin{array}{c} \{22\} \\ 20 \end{array} \rangle \end{array} \right] \quad (4.9 a)$$

$$\left\langle \begin{array}{c} \{22\} \\ 1M \end{array} \middle| H \middle| \begin{array}{c} \{22\} \\ 1M \end{array} \right\rangle \quad M = \pm 1, \pm 2 \quad (4.9 b)$$

$$\left\langle \begin{array}{c} \{211\} \\ 1M \end{array} \middle| H \middle| \begin{array}{c} \{211\} \\ 1M \end{array} \right\rangle \quad M = 0, \pm 1 \quad (4.9 c)$$

Nos interesan en particular los estados de $\lambda = \{22\}$ con $M=0$ para los que la matriz, según (4.9a) puede escribirse:

$$E^2 \begin{pmatrix} 4 & 0 \\ 0 & 4 \end{pmatrix} + E \begin{pmatrix} p_{11}(R) & p_{12}(R) \\ p_{21}(R) & p_{22}(R) \end{pmatrix} \quad (4.10)$$

como la energía cinética es $\frac{1}{2}(N + \frac{3}{2}n)$ para todos los estados de igual número de

cuantos y diagonal en L . Podemos llevar a cabo una transformación ortogonal $O(R)$ que diagonalice la matriz $F = \|f_{ij}(R)\|$ $i, j = 1, 2$ sin afectar la energía cinética, que es una matriz escalar, y obtener

$$\begin{pmatrix} E_-(\epsilon, R) & 0 \\ 0 & E_+(\epsilon, R) \end{pmatrix} = \epsilon^2 \begin{pmatrix} 4 & 0 \\ 0 & 4 \end{pmatrix} + \epsilon \begin{pmatrix} f_-(R) & 0 \\ 0 & f_+(R) \end{pmatrix} \quad (5.11)$$

donde hemos llamado $f_-, f_+, (E_-, E_+)$ las funciones (energías) que son más bajas (-) o más altas (+). Llamando R_0 el mínimo de $f_-(R)$, la energía eléctrica total es

$$E_-(R) = \frac{1}{16} f_-(R_0) [f_-(R_0) - 2 f_-(R)] \quad (5.12)$$

La gráfica de ésta energía como función de R para He_2 , aparece en la fig. (11.6), donde vemos que $E_-(R_0) \doteq -107 \text{ eV}$ así que en nuestra aproximación es inestable ante desintegración en $He + He$ que según la sección anterior tendrían una de -124 eV

Para HLi la gráfica está en la fig. (11.7) con $E_-(R_0) = -133.5 \text{ eV}$ que es estable respecto a $H + Li$ cuya energía en nuestra aproximación es -131 eV .

Por último incluimos Li_2^{++} fig. 11.8 con $E_-(R_0) = -236 \text{ eV}$. La desintegración en $Li^+ + Li^+$ es posible en nuestra aproximación pues su energía sería $E \doteq -320 \text{ eV}$.

5. Moléculas Triatómicas.

En las secciones 3 y 4 se muestra como aplicar las técnicas de 1 y 2 en problemas atómicos y en moléculas diatómicas. La generalización a moléculas poliatómicas es, por supuesto, directa, considerando que ahora en vez de un solo parámetro R ,

1179 9878 1177

tendríamos un conjunto de parámetros para especificar las posiciones de los núcleos en la molécula. En ésta sección discutiremos moléculas triatómicas y en particular, H_3^+ que presenta interés actual para los físicos experimentales⁽²⁴⁾. Primero notamos que podemos escoger el plano $x-y$ en el plano definido por 3 núcleos de cargas Z_1, Z_2 y Z_3 con la partícula l en el eje x (ver fig. 9). En el centro de carga debemos poner el origen, obteniendo las relaciones:

$$\begin{aligned} Z_1 X_1 + Z_2 X_2 + Z_3 X_3 &= 0 \\ Z_2 Y_2 + Z_3 Y_3 &= 0 \end{aligned} \quad (5.1)$$

que implica que solo 3 de los cinco parámetros de las posiciones de los núcleos en el plano son independientes. Escojemos los 3 parámetros independientes como las funciones R_1, R_2 y R_3 de las X_α y Y_α según la fig. 9. De las relaciones entre las distancias entre las cargas $|R_1 - R_2|, |R_2 - R_3|, |R_2 - R_1|$ y X_α, Y_α y las relaciones entre estas últimas y las R_α obtenemos, usando (5.1)

$$|R_1 - R_2| = \frac{1}{\sqrt{Z_1 Z_2}} \left[Z_1 (Z_1 + Z_2) R_1^2 + Z_2 (Z_1 + Z_2) R_2^2 - Z_1^2 R_3^2 \right]^{1/2} \quad (5.2)$$

y cíclicamente las demás.

Las coordenadas esféricas (R, Θ, Φ) para los 3 núcleos están dadas por $(R_1, \frac{\pi}{2}, \Phi_1), (R_2, \frac{\pi}{2}, \Phi_2)$ y $(R_3, \frac{\pi}{2}, \Phi_3)$ donde de la fig. (11.9) tenemos

$$\Phi_2 = \arccos \left[\frac{R_1^2 + R_2^2 - |R_1 - R_2|^2}{2 R_1 R_2} \right] \quad (5.3)$$

y similamente para Φ_3 . En consecuencia toda la información necesaria para las configuraciones de núcleos en una molécula triatómica puede ponerse en términos de los pa-

rámetros R_1 , R_2 y R_3 .

Veamos ahora el caso de H_3^+ , que tiene $Z_1=Z_2=Z_3=1$ y 2 electrones, el Hamiltoniano está dado por:

$$H = \frac{1}{2} \epsilon^2 [p_1^2 + p_2^2] + \sqrt{2} \epsilon \left[\frac{1}{|r_1 - r_2|} - \sum_{s=1}^2 \sum_{\alpha=1}^3 \frac{1}{|r_s - R_\alpha|} + \sum_{\alpha < \beta = 2}^3 \frac{1}{|R_\alpha - R_\beta|} \right] \quad (5.4)$$

Como en el caso de H_2 podemos empezar el análisis tomando ambos electrones en el estado $1s$ del oscilador armónico en cuyo caso el valor de expectación de H resulta:

$$\langle H \rangle = \frac{3}{2} \epsilon^2 + \epsilon f(R_1, R_2, R_3) \quad (5.5 a)$$

$$f(R_1, R_2, R_3) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} - \sum_{\alpha=1}^3 \frac{2\sqrt{2}}{R_\alpha} \operatorname{erf}(R_\alpha) + \sum_{\alpha < \beta = 2}^3 \frac{\sqrt{2}}{|R_\alpha - R_\beta|} \quad (5.5 b)$$

El valor mínimo de $\langle H \rangle$ para una ϵ dada se obtendrá para R_α tal que:

$$\frac{\partial f(R_1, R_2, R_3)}{\partial R_\alpha} = 0 \quad \alpha = 1, 2, 3 \quad (5.6)$$

Claramente estos 3 ecuaciones están relacionadas por permutaciones de los índices 1,2,3, así que se reducen a una sola ecuación si:

$$R_1 = R_2 = R_3 = R \quad (5.7)$$

o sea un triángulo equilátero, También si:

$$R_2 = 0, \quad R_1 = R_3 = R \quad (5.8)$$

La ecuación, (5.6) con $\alpha = 2$ se satisface automáticamente, y las otras dos son idénticas y tenemos también una sola ecuación para la molécula diatómica con los núcleos 1 y 3 equidistantes de 2.

Llamando $f_\Delta(R_1, R_2, R_3)$ para el Triángulo $f_\Delta(R)$ y para la lineal

$f_-(R)$ obtenemos de (5.5b) y (5.2) que :

$$f_{\Delta}(R) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} - 6\sqrt{2} \frac{\text{erf}(R)}{R} + \frac{\sqrt{6}}{R} \quad (5.9a)$$

$$f_-(R) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} - \frac{4\sqrt{2} \text{erf}(R)}{R} + 4\sqrt{\frac{2}{\pi}} + \frac{5}{\sqrt{2}R} \quad (5.9b)$$

Como en la sección anterior primero obtenemos la $R=R_0$ que minimiza las f . La energía electrónica total minimizada respecto a ϵ queda así:

$$E(R) = \frac{1}{6} f(R_0) [f(R_0) - 2f(R)] \quad (5.10)$$

Las gráficas de $E_{\Delta}(R)$ y $E_-(R)$ aparecen en la fig. (11.10). En esta 1ª aproximación la forma triangular es sustancialmente más estable dando un mínimo de

$$E_{\Delta}(R_0) = -30.5 \text{ eV} \text{ y una distancia internuclear (ver fig. 10) de } \sqrt{3} R_0 = .845 \text{ \AA.}$$

Dentro de nuestra aproximación H_3^+ es estable ante desintegración en $H_2 + H^+$

Para poder pasar a estados de un mayor número de cuantos es necesario analizar que clase de reglas de selección nos proporciona la simetría que presenta el triángulo equilátero. El grupo de simetría es D_{3h} producto directo del grupo dihedral D_3 y C_s , que es el grupo cíclico generado por la reflexión en el plano molecular. Las representaciones irreducibles (R.I.) de D_{3h} están caracterizadas por las de C_s y D_3 . Las R.I. de C_s se pueden caracterizar por $+$ ó $-$ según si los estados son invariantes o cambian de signo ante reflexiones en el plano xy . Las R.I. de D_3 , siendo este isomorfo a $S(3)$, tienen R.I. que pueden caracterizarse por las particiones $\{3\}$, $\{2,1\}$ y $\{1,1,1\}$. A su vez D_3 tiene como subgrupo al grupo cíclico C_3 ⁽¹⁰⁾ cuyas R.I. son A, E_+ y E_- relacionadas con las de D_3 como sigue :

$$D_3 \supset C_3, [3] \supset A, [21] \supset E_+, E_-, [111] \supset A \quad (5.11)$$

De la sección (1.b) los estados de 2 electrones con simetría definida podrán denotarse como :

$$|n_1 l_1, n_2 l_2, LM\rangle_{\pm} \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} [|n_1 l_1, n_2 l_2, LM\rangle \pm (-)^{l_1 + l_2 - L} |n_2 l_2, n_1 l_1, LM\rangle] \quad (5.12a)$$

si $n_1 \neq n_2$ ó $l_1 \neq l_2$ ó ambos. Para $n_1 = n_2 = n$ y $l_1 = l_2 = l$ el estado :

$$|nl, nl, LM\rangle \quad (5.12b)$$

será simétrico o antisimétrico dependiendo de si L es par o impar .

Los estados (5.12) están caracterizados por las R.I.

$$(-)^K, L \quad K = 2n_1 + l_1 + 2n_2 + l_2 \quad (5.13)$$

del grupo ortogonal en 3 dimensiones $O(3)$ que es producto del grupo ordinario de rotaciones $O^+(3)$ y la inversión I . Este grupo contiene a D_{3h} como subgrupo así que ahora requerimos la reducción de los estados correspondientes a las R.I. (5.13) con respecto a este subgrupo. Como $D_{3h} = D_3 \otimes C_s$ llevamos esta reducción independientemente para C_s y D_3 . Para C_s es simple, ya que bajo reflexiones en el plano xy

$$\theta \rightarrow \pi - \theta, \varphi \rightarrow \varphi \quad Y_{lm}(\theta, \varphi) \rightarrow (-)^{l-m} Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (5.14)$$

así que para estados de 2 partículas las R.I. de C_s está caracterizada por $(-)^{K-M}$

$$(-)^{K-M} \quad (5.15)$$

Para D_3 empezamos por su subgrupo C_3 de rotaciones de $\pi/3$

alrededor del eje Z . Como C_3 es subgrupo del grupo $O^+(2)$ vemos inmediatamente que los estados están caracterizados por las siguientes R.I. de C_3

$$\left. \begin{array}{l} M \equiv 0 \text{ modulo } 3, A \\ M \equiv 1 \text{ " } 3, E_+ \\ M \equiv 2 \text{ " } 3, E_- \end{array} \right\} \text{ R.I. de } C_3 \quad (5.16)$$

Además, bajo reflexiones en el plano XZ , la única operación adicional independiente de D_3 , tenemos

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) \rightarrow Y_{lm}^*(\theta, \varphi)$$

pues $\varphi \rightarrow -\varphi$. Por consiguiente, bajo esta operación los estados de dos partículas sufren el cambio:

$$|n_1, l_1, n_2, l_2, LM\rangle \rightarrow (-1)^{k+l-M} |n_1, l_1, n_2, l_2, L-M\rangle \quad (5.17)$$

Se concluye que los dos estados M y $-M$ para $M \equiv 1 \text{ ó } 2$ modulo 3 corresponden a R.I. $[21]$ de D_3 . Para $M=0$ el estado correspondiente a la R.I. $[3]$ ó $[111]$ de D_3 según si $k+l$ es par o impar. Finalmente $M \equiv 0$ mod. 3 pero $M \neq 0$, podríamos de (5.17) construir combinaciones lineales con $\pm M$ que corresponden a las R.I. $[3]$ y $[111]$ de D_3 .

Podemos caracterizar todos los estados (5.12) por la R. I., de los grupos C_5 y $D_3 \supset C_3$. Como H es invariante ante D_{3h} , no mezclará estados de diferentes representaciones de los grupos C_5 y $D_3 \supset C_3$, lo cual nos dá las reglas de selección requeridas.

Nuestro estado inicial de 0 cuantos $|0,0,0,0\rangle$ pertenece res

pectivamente a las R.I. + , [3] y A de C_3 , D_3 y C_3 además es simétrico ante intercambio de electrones. Entonces solo nos interesarán estados de mayor número de cuantos que pertenezcan a las mismos R.I. de los grupos en cuestión. Para H_3^+ y hasta 4 cuantos los únicos estados (5.12) que servirán son :

$$|00,00,00\rangle ; |01,01,00\rangle ; |01,01,20\rangle ; |02,00,20\rangle ; \\ |10,00,00\rangle$$

La matriz de H respecto a estos estados se obtuvo como función de ϵ y R . Tomando para R el valor que minimizaba la energía a cero cuantos, minimizamos el eigenvalor más bajo de la matriz de 5×5 respecto a ϵ y obtuvimos la energía -31.86 eV.

No se dispuso de resultados experimentales para comparación pero en un trabajo, Conroy⁽²⁵⁾ usando 26 términos obtuvo una energía de -36.73 eV y una distancia internuclear de $.89 \text{ \AA}$.

6. Extensión a Capas Cerradas en el Oscilador Armónico.

En la sección II se discutió el problema de átomos y moléculas con n electrones y aunque se desarrolló el método general para analizar esos problemas vimos que todavía faltaban muchas tablas para cálculos explícitos. Por otra parte en los elementos de matriz de la sección I casi todas las tablas necesarias existen : Esto sugiere la utilidad de discutir problemas de n partículas donde los elementos de matriz puedan reducirse a elementos de matriz de 1 ó dos partículas.

Un problema así es el de capas cerradas en el oscilador armónico. Para $n = 2, 8, 20, 40$, etc. podemos tener configuraciones electrónicas que llenan completamente estos estados hasta $1s, 1p, 2s-1d, 2p-1d$, etc. En este caso para operadores de

una sola partícula W_1 y de dos partículas V_{12} , los elementos de matriz respecto a estas configuraciones de capa cerrada están dados por⁽²⁾

$$\sum_{S_1} \langle S_1 | W_1 | S_1 \rangle \quad (6.1)$$

$$\frac{1}{2} \sum_{S_1, S_2} \langle S_1, S_2 | V_{12} | S_1, S_2 \rangle - \langle S_1, S_1 | V_{12} | S_2, S_1 \rangle \quad (6.2)$$

donde la suma es sobre todos los estados de una sola partícula en la capa cerrada incluyen, por supuesto, el índice del spin de la partícula. El índice S se puede descomponer,

$$S_i = M_i \sigma_i, \quad M_i = n_i l_i m_i, \quad \sigma_i = \pm 1/2 \quad (6.3)$$

donde la M_i caracteriza parte orbital y σ_i el spin. Como nuestros operadores W_1 y V_{12} no dependen del spin obtenemos de (6.1) y (6.2)

$$2 \sum_{M_1} \langle M_1 | W_1 | M_1 \rangle \quad (6.4)$$

$$2 \sum_{M_1, M_2} \langle M_1, M_2 | V_{12} | M_1, M_2 \rangle - \langle M_1, M_2 | V_{12} | M_2, M_1 \rangle \quad (6.5)$$

En nuestro problema el operador W_1 está dado por

$$W_1 = \frac{1}{2} \epsilon^2 p_1^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha} \sqrt{2} \epsilon}{15 \pi R_{\alpha}^4} \quad (6.6)$$

como p_1^2 es un escalar, su elemento de matriz no depende de m_1 , y usando (1.4) obtenemos:

$$2 \sum_{n_1, l_1, m_1} \langle n_1, l_1, m_1 | p_1^2 | n_1, l_1, m_1 \rangle = 2 \sum_{n_1, l_1} 2l_1 + 1 (2n_1 + l_1 + \frac{3}{2}) \quad (6.7)$$

Para la 2a. parte en (6.6) hacemos la descomposición (1.9) o sea

tenemos que evaluar términos de la forma⁽⁷⁾

$$\sum_{n_i, l_i, m_i} \langle n_i, l_i, m_i | \left[\frac{r_i^k}{R_\alpha^k} \frac{R_\alpha^{k+1}}{r_i^{k+1}} \right] V_{kg}(\theta, \varphi_i) | n_i, l_i, m_i \rangle =$$

$$\sum_{n_i, l_i} \langle n_i, l_i | \left[\frac{r_i^k}{R_\alpha^k} \frac{R_\alpha^{k+1}}{r_i^{k+1}} \right] V_{kg} | n_i, l_i \rangle \sum_{m_i} \langle l_i, k, m_i, g | l_i, m_i \rangle \quad (6.8)$$

De la ortogonalidad de los coeficientes de Wigner $\langle 1 \rangle$ vemos que la última suma sobre m_i da $(2l_i+1) \delta_{k0} \delta_{g0}$ y por lo tanto

$$2 \sum_{n_i, l_i, m_i} \langle n_i, l_i, m_i | - \sum_{\alpha} \frac{Z_\alpha \sqrt{2} \epsilon}{|r_i - R_\alpha|} | n_i, l_i, m_i \rangle =$$

$$= \sum_{\alpha} -2\sqrt{2} \epsilon Z_\alpha \sum_{n_i, l_i} (2l_i+1) \langle n_i, l_i | \left[\frac{1}{r_i} \frac{R_\alpha}{r_i} \right] | n_i, l_i \rangle \quad (6.9)$$

donde el elemento de matriz reducido es de un potencial central que es una constante R_α^{-1} si $r_i \leq R_\alpha$ y r_i^{-1} si $r_i > R_\alpha$

El operador de dos cuerpos V_{12} de nuestro problema es :

$$V_{12} = \sqrt{2} \epsilon \frac{1}{|r_1 - r_2|} \quad (6.10)$$

que es un escalar. Para calcular (6.5) para este potencial es conveniente usar las propiedades de ortogonalidad de los coeficientes de Wigner y escribir :

$$|j_1, \mu_1, j_2, \mu_2\rangle = \sum_{LM} |n_1, l_1, n_2, l_2, LM\rangle \langle l_1, l_2, m_1, m_2 | LM\rangle \quad (6.11)$$

Sustituyendo (6.11) en (6.5) y usando otra vez las propiedades de ortogonalidad de los coeficientes de Wigner vemos que (8.5) toma la forma

$$2 \sum_{\substack{n_1, l_1 \\ n_2, l_2}} \sum_L \left[(2L+1) \langle n_1, l_1, n_2, l_2, L | \frac{\sqrt{2} \epsilon}{|r_1 - r_2|} | n_1, l_1, n_2, l_2, L \rangle - \right.$$

$$\left. - (2L+1) \epsilon^{l_1 + l_2 - L} \langle n_1, l_1, n_2, l_2, L | \frac{\sqrt{2} \epsilon}{|r_1 - r_2|} | n_2, l_2, n_1, l_1, L \rangle \right] \quad (6.12)$$

donde n_1, l_1, n_2, l_2 van a todos los estados en la capa cerrada.

El valor de expectación de H para una configuración de capa cerrada está dada por la suma de (6.7) (6.9) y (6.12) y el término de repulsión internuclear

ar

$$\sqrt{2} \in \sum_{\alpha < \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|R_{\alpha} - R_{\beta}|} \quad (6.13)$$

En esta sección discutiremos problemas con configuraciones de capas cerradas hasta la $1p$ del oscilador armónico, es decir $(n, l, m,)$ están restringidos a los valores :

$$(000), (011), (010), (01-1) \quad (6.14)$$

y el número de partículas, que es el doble del número de estados es $n=8$.

El valor de expectación de H para nuestros ejemplos será función de \in y de los parámetros que den las posiciones de los núcleos. Minimizaremos este valor de expectación respecto a éstos parámetros y a \in para obtener una estimación de la energía electrónica total para los átomos y radicales siguientes: O, NH, CH_2 y BH_3 .

a) Energía total electrónica del O

1) el análisis anterior el valor de expectación del Hamiltoniano del átomo de oxígeno es :

$$\langle H \rangle = 9 \in^2 + \in f \quad (6.15)$$

$$f = \left[-96 \sqrt{\frac{2}{\pi}} + \frac{83}{2\sqrt{\pi}} \right] = -53.18 \quad (6.16)$$

así que minimizando respecto a ϵ obtenemos (en unidades $\frac{me^4}{2\hbar^2}$) una energía -78.55 , correspondiente al 51.76 % del valor experimental⁽²⁶⁾ (-151.02). Es interesante notar que el porcentaje de la energía para O con $n=8$ electrones es solo ligeramente peor que para Be con $n=4$. Esto muestra que la aproximación tomando estados con un número mínimo de cuantos compatibles con el principio de Pauli puede ser un punto de partida para átomos con muchas partículas.

b) Energía Electrónica total de NH

Esta es una molécula diatómica así que llamando $2R$ a la distancia (en nuestras unidades) entre los núcleos, el valor de expectación de H tiene la forma (6.15) pero con $f(R)$ dado por

$$f(R) = -56 \frac{4\sqrt{2}}{R} \exp(-R/4) - 8 \frac{4\sqrt{2}}{7R} \exp(-7R/4) + 28\sqrt{\frac{3}{\pi}} e^{-\frac{R^2}{16}} + 4\sqrt{\frac{3}{\pi}} e^{-\frac{(7R)^2}{4}} + \frac{7}{\sqrt{2}R} + 83 \frac{1}{4\pi} \quad (6.17)$$

Minimizando $f(R)$ respecto a R obtenemos para dicho parámetro $R_0 = .2$ en nuestras unidades y $f(R_0) = 44.81$. Minimizando respecto a ϵ en (6.15) obtenemos $18\epsilon = -f(R_0)$, así que la energía resulta $E = -55.78$ y $2R_0$ en Å esta dado por:

$$2R_0(\text{Å}) = \frac{\hbar^2}{me^2} \frac{2\sqrt{2}R_0}{\epsilon} = .747 \frac{2R_0}{\epsilon} = .482 \text{Å} \quad (6.18)$$

Un cálculo independiente por Reeves⁽²⁷⁾ usando muchas Gaussianas da una energía de -105.31 y $2R_0$ dado entre $.954 \text{Å}$ y 1.08Å

c) Energía Electrónica total de CH_2

Esta es una molécula triatómica del tipo discutido en la secc. 5 aunque

no es homonuclear como H_3^+ y en consecuencia su forma es la de un triángulo isocelas con $R_2 = R_3$ (fig. 11.9). El valor de expectación de H esta dado por (6.15) pero ahora ψ es función de R_1 y R_2 , o de (5.1) y (5.2) y fig. 9 de $R_1 \equiv R$ y $\Phi_2 \equiv \Phi$. En términos de estos últimos parámetros, la ψ de CH_3 tiene la forma:

$$\psi(R, \Phi) = -\frac{48\sqrt{2}}{R} \operatorname{erf}(R) + \frac{16\sqrt{2}}{3R \operatorname{rec} \Phi} \operatorname{erf}(-3R \operatorname{rec} \Phi) + 24\sqrt{\frac{2}{\pi}} e^{-R^2} + 8\sqrt{\frac{2}{\pi}} e^{-(3R \operatorname{rec} \Phi)^2} - \frac{2\sqrt{2}}{R \tan \Phi} + \frac{\sqrt{2}}{R} \frac{1}{\sqrt{7+9 \operatorname{rec}^2 \Phi}} + \frac{83}{\sqrt{4\pi}} \quad (6.19)$$

Minimizando $\psi(R, \Phi)$ respecto a R y Φ obtenemos mínimos para $\Phi = 104^\circ$ y $R = .1$ (en nuestras unidades) y para $\Phi = 114^\circ$ y $R = .2$ con las energías:

$$E(.1, 104^\circ) = -47.1, \quad E(.2, 114^\circ) = -45.9 \quad (6.20)$$

El segundo mínimo da un ángulo entre las uniones de los hidrógenos (ver fig. 9) de 119° comparable con el valor reportado⁽²⁸⁾ para CH_2 en ciclopropano que es 116° .

d) Energía total Electrónica de BH_3

En este caso tenemos una molécula tetra-atómica y podríamos proponer una estructura piramidal similar a NH_3 como en la fig. 11, donde damos las coordenadas (X_a, Y_a, Z_a) de B y los 3 hidrógenos en tal forma que el centro de carga está en el origen, Tenemos entonces 2 parámetros libres a y c para la configuración, o equivalentemente y más útil para nosotros, los radio vectores a los átomos B y H , o sea R_1 y R_2 de la fig. 11.10

La función $f(R_1, R_2)$ en este caso está dado por :

$$f(R_1, R_2) = -40\sqrt{2} \frac{e^{-R_1}}{R_1} - 24\sqrt{2} \frac{e^{-R_2}}{R_2} + 20\sqrt{\frac{2}{\pi}} e^{-R_1^2} + 12\sqrt{\frac{2}{\pi}} e^{-R_2^2} + 15\sqrt{2} \frac{1}{\sqrt{R_1^2 + \frac{13}{3}R_1^2}} + 3\sqrt{2} \frac{1}{\sqrt{3R_2^2 - \frac{25}{3}R_2^2}} + 83 \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \quad (6.21)$$

Hay por lo menos 2 conjuntos de valores (R_1, R_2) que minimizan (6.21), (.5.1.3) y (0.1.6) con energías correspondientes -25.82 y -24.43 en nuestras unidades.

El segundo de los mínimos corresponde a configuración plana, que es la que se observa para moléculas similares como BF_3 , BCl_3 . Para el caso planar la distancia B-H es .725 Å comparado con el valor medido⁽²⁸⁾ de 1.29 Å para el caso plano de BF_3 y de 1.75 Å para BCl_3 .

Los cálculos para los ejemplos en las configuraciones de capa cerrada fueron realizados por A. Noguera

7. Aproximación de Hartree-Fock en el Problema de N Electrones.

Las técnicas desarrolladas en las secciones anteriores (1 y 2) que han sido aplicadas a problemas atómicos y moleculares con hasta 4 electrones (3, 4, y 5) pueden ser extendidas a más partículas, pero las complicaciones analíticas impiden de hecho la construcción de los elementos de matriz. Aquí recurriremos a métodos de aproximación para cálculos de muchos cuerpos, en particular usando la técnica de Hartree-Fock con los estados de oscilador armónico. Antes de hacer el cálculo vamos a hacer varias consideraciones, primero que tan buena es la aproximación de Hartree-Fock (H-F), después recordaremos la aplicación de H-F en problema de capas cerradas y por último veremos un ejemplo de su aplicación al átomo de berilio.

a. ¿Que tan buena es la aproximación de Hartree-Fock⁽²⁹⁾?

Consideremos un modelo muy simple, dos partículas de igual masa moviéndose en un potencial común de oscilador armónico e interaccionando entre sí a través de una fuerza armónica con constante K . El Hamiltoniano, en unidades $\hbar = m = \omega = 1$ con ω frecuencia del potencial común, es:

$$H = \frac{1}{2} [p_1^2 + y_1^2 + p_2^2 + y_2^2] + K \left[\frac{1}{\sqrt{2}} (y_1 - y_2) \right]^2 \quad (7.1)$$

en términos de coordenadas relativa y de centro de masa:

$$\underline{r} = \frac{1}{\sqrt{2}} (y_1 - y_2), \quad \underline{R} = \frac{1}{\sqrt{2}} (y_1 + y_2) \quad (7.2)$$

e igualmente para los impulsos (7.1) queda:

$$H = \frac{1}{2} (P^2 + R^2) + \frac{1}{2} [P^2 + (2K+1) r^2] \quad (7.3)$$

cuya solución es:

$$\Psi = \pi^{-\frac{3}{2}} (2K+1)^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{1}{2} R^2} e^{-\frac{1}{2} \sqrt{2K+1} r^2} \quad (7.4)$$

La energía del estado base (cero cuantos) es:

$$E = \frac{3}{2} (1 + \sqrt{2K+1}) \quad (7.5)$$

Estos (7.4 y 7.5) son resultados exactos, lo que haremos es aplicar ahora el análisis de Hartree-Fock y comparar los resultados obtenidos lo que nos dirá que tan buena es la aproximación H-F. Suponiendo que las partículas son electrones (spin = $\frac{1}{2}$) y su dependencia orbital es la misma ($\phi(\underline{r})$) y está normalizada la función de prueba es:

$$\Psi_{\text{HF}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi(r_1) \chi_{\frac{1}{2}}(1) & \phi(r_2) \chi_{\frac{1}{2}}(2) \\ \phi(r_1) \chi_{-\frac{1}{2}}(1) & \phi(r_2) \chi_{-\frac{1}{2}}(2) \end{vmatrix} =$$

$$= \phi(r_1) \phi(r_2) \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_{\frac{1}{2}}(1) \chi_{-\frac{1}{2}}(2) - \chi_{-\frac{1}{2}}(1) \chi_{\frac{1}{2}}(2)] \quad (7.6)$$

con χ_{m_s} es la eigenfunción de spin con $m_s = \pm \frac{1}{2}$. La ecuación de Hartree-Fock para (7.1) es :

$$\frac{1}{2} [p_1^2 + r_1^{-2}] \phi(r_1) + \left[\int \phi^*(r_2) \frac{k}{2} (r_1 - r_2)^2 \phi(r_2) dr_2 \right] \phi(r_1) = \epsilon \phi(r_1) \quad (7.7)$$

Ahora desarrollamos $|r_1 - r_2|^2$ en el integrando resulta por consideraciones de paridad que :

$$\int \phi^*(r_2) r_1 \cdot r_2 \phi(r_2) dr_2 = 0 \quad (7.8)$$

además :

$$\frac{k}{2} \int \phi^*(r) r^2 \phi(r) dr \equiv A \quad (7.9)$$

resulta una constante que podemos incluir en ϵ . La (ec.7.7) queda así :

$$\frac{1}{2} [p_1^2 + (k+1)r_1^{-2}] \phi(r_1) = \epsilon \phi(r_1) = (\epsilon - A) \phi(r_1) \quad (7.10)$$

cuya solución es :

$$\phi(r_1) = \pi^{-\frac{3}{4}} (k+1)^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{1}{2}(k+1)^{\frac{1}{2}} r_1^2} \quad (7.11)$$

Sustituyendo (7.11) en (7.9) y usando (7.10) tenemos :

$$\epsilon = \frac{3}{2} \frac{3k+2}{2k+2} \sqrt{k+1} \quad (7.12)$$

y además

$$\Psi_{HF} = \phi(y_1) \phi(y_2) = \pi^{-\frac{3}{2}} (k+1)^{\frac{3}{4}} e^{-\frac{1}{2}\sqrt{k+1}(y_1^2+y_2^2)} = \pi^{-\frac{3}{2}} (k+1)^{\frac{3}{4}} e^{-\frac{1}{2}\sqrt{k+1}(y^2+R^2)} \quad (7.13)$$

que son los resultados que compararemos con (7.4).

La energía de H-F es el valor de expectación de H respecto a Ψ_{HF}

Como H puede escribirse :

$$H = \frac{1}{2} [p_1^2 + (k+1)r_1^2] + \frac{1}{2} [p_2^2 + (k+1)r_2^2] - k y_1 y_2 \quad (7.14)$$

obtenemos :

$$E_{HF} = \frac{3}{2} \sqrt{k+1} \quad (7.15)$$

Comparando (7.15) con la energía exacta vemos que para $k=0$ ambos coinciden, como era de esperarse. En aplicaciones físicas el potencial de interacción es en ocasiones del mismo orden de magnitud que el potencial común, así que es interesante comparar con $k=1$. Para dicho caso E_{HF} es 96.5 % de la energía exacta.

Podemos también analizar el traslape entre Ψ (ec. 7.4) y Ψ_{HF} (7.13), el que está dado por la expresión :

$$(\Psi, \Psi_{HF})^2 = \frac{(k+1)^{\frac{3}{2}} (2k+1)^{\frac{3}{2}}}{[\frac{1}{2}(1+\sqrt{1+k})]^3 [\frac{1}{2}(\sqrt{k+1} + \sqrt{2k+1})]^3} \quad (7.16)$$

para $k=1$ dicho traslape es del 95 % lo que nos da una idea de que tan buena es la aproximación H-F. Para este modelo simple es de hecho muy satisfactoria.

b. Método de Hartree-Fock usando estados de oscilador armónico para el caso de capas cerradas.

Tomemos el Hamiltoniano atómico usual en la forma

$$H = \sum_{s=1}^n H_0(s) + \sum_{s < t=2}^n V(s,t) \quad (7.17)$$

con $H_0 = \frac{1}{2} \epsilon^2 p^2 - \frac{Z \epsilon \sqrt{2}}{r}$ o sea la parte que depende de una sola partícula y $V(s,t)$ la parte dependiente de pares de partículas (repulsión interelectrónica)

Para la aproximación H-F usual tomaremos los estados de un solo electrón

$|\alpha\rangle$ la forma :

$$|\alpha\rangle = |n_\alpha l_\alpha m_\alpha\rangle |\sigma_\alpha\rangle \quad (7.18)$$

donde $|n_\alpha l_\alpha m_\alpha\rangle$ son los estados de oscilador que hemos estado manejando en las secciones anteriores y $|\sigma_\alpha\rangle$ es la función de spin. Como tanto H_0 como V no dependen del spin bastara usar $|\sigma_\alpha\rangle$ ortonormalizadas y sumar sobre el número cuántico de spin y trabajar en el espacio de configuración.

Las ecuaciones de H-F usuales (11.6.11) toman la forma :

$$\sum_Y (H_0)_{iY} C_{iY} + \sum_Y \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} [C_{i\beta}^* V_{\alpha\beta\gamma\delta} C_{i\delta}] C_{iY} = \epsilon_i C_{i\alpha} \quad (7.19)$$

donde usando las propiedades de ortonormalidad de los coeficientes de Clebsh-Gordon y también el desarrollo de los elementos de matriz de dos partículas en terminos de elementos de matriz de una partícula y los paréntesis de transformación junto con las propiedades de transformación de estos últimos se obtiene ⁽³⁰⁾:

$$(H_0)_{iY} \equiv \langle n_\alpha l_\alpha m_\alpha \sigma_\alpha | H_0 | n_\beta l_\beta m_\beta \sigma_\beta \rangle = \langle n_\alpha l_\alpha || H_0 || n_\beta l_\beta \rangle \delta_{\alpha\beta} \delta_{l_\alpha l_\beta} \delta_{m_\alpha m_\beta} \delta_{\sigma_\alpha \sigma_\beta} \quad (7.20)$$

$$V_{\alpha\beta\gamma\delta} = \sum_{\lambda\mu} \sum_{N_S M_S n_S l_S} \left\{ (l_{\alpha} l_{\beta} m_{\alpha} m_{\beta} | \lambda \mu) (l_{\gamma} l_{\delta} m_{\gamma} m_{\delta} | \lambda \mu) \left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \sigma_{\alpha} \sigma_{\beta} | S M_S \right) \left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \sigma_{\gamma} \sigma_{\delta} | S M_S \right) \right\} \times \\ \langle n' l' N L, \lambda | n_{\alpha} l_{\alpha} n_{\beta} l_{\beta} \rangle [1 + (-)^{l'+s}] \langle n l \| V(l_1, l_2) \| n l \rangle \langle n l, N L, \lambda | n_{\gamma} l_{\gamma} n_{\delta} l_{\delta}, \lambda \rangle \quad (7.21)$$

Ya hemos visto en las secciones anteriores de este capítulo como obtener los elementos de matriz reducidos de H_0 y de V .

Ahora escribimos los coeficientes $C_{i\alpha}$ como :

$$C_{i\alpha} \equiv C_{i n_{\alpha} l_{\alpha} m_{\alpha} \sigma_{\alpha}} \quad (7.22)$$

y vemos que (7.19) queda completamente definido. Pero nos interesa su solución para el caso de que los N electrones ocupen órbitas en un cierto potencial central cuyas características serán determinadas por el análisis de H-F. Esto implica que el índice i de los estados en que se encuentran las partículas puede descomponerse

$$i = \nu_i l_i m_i \sigma_i \quad (7.23)$$

con las interpretaciones usuales de $l_i m_i \sigma_i$ y con ν_i el número que caracteriza el estado radial en el potencial central que debemos determinar. Claramente el coeficiente $C_{i\alpha}$ puede ahora escribirse como :

$$C_{i\alpha} = C_{\nu_i n_{\alpha} (l_{\alpha} m_{\alpha} \sigma_{\alpha})} \delta_{l_i l_{\alpha}} \delta_{m_i m_{\alpha}} \delta_{\sigma_i \sigma_{\alpha}} \quad (7.24)$$

Ahora supondremos que las partículas llenan todas las órbitas hasta un nivel dado, o sea para cada $\nu_i l_i$ tenemos partículas con todos los valores $m_i = l_i, \dots, -l_i$, $\sigma_i = \pm \frac{1}{2}$. Probaremos que en este caso $C_{\nu_i n_{\alpha}}$ depende sólo de l_{α} que nos permitirá escribir :

$$C_{i\alpha} = C_{v_i n_\alpha}(l_\alpha) \delta_{l_i}^{l_\alpha} \delta_{m_i}^{m_\alpha} \delta_{\sigma_i}^{\sigma_\alpha} \quad (7.25)$$

Bastará sustituir (7.25) en (7.19) y mostrar que las ecuaciones resultantes son independientes de los índices m y σ .

La 1ª consecuencia de (7.24) es que :

$$\sum_i C_{iP}^* C_{iS} = \sum_{v_i} C_{v_i n_P}(l_P) C_{v_i n_S}(l_S) \delta_{l_P l_S} \delta_{m_P m_S} \delta_{\sigma_P \sigma_S} \quad (7.26)$$

Introduciendo esto en (7.19) y sumando sobre todos los valores de m_P y σ_P obtenemos

$$\sum_{i P S} [C_{iP}^* v_{i P S} C_{iS}] = \sum_{v_i} \sum_{n_P} \sum_{l_P} [C_{v_i n_P}(l_P) \sum_{\lambda S} \sum_{m \mu} \frac{(2\lambda+1)(2S+1)}{2(2l_\alpha+1)} \langle n', N, L, \lambda | n, l, n_P, l_P, \lambda \rangle \times \\ [1+(-1)^{L+S}] \langle n', l' || V(l, 2) || n, l \rangle \langle n, l, N, L, \lambda | n, l, n_S, l_P, \lambda \rangle C_{v_i n_S}(l_S) \delta_{l_\alpha l_S} \delta_{m_\alpha m_S} \delta_{\sigma_\alpha \sigma_S}] \quad (7.27)$$

donde hemos usado relaciones de coeficientes de Clebsh-Gordan :

$$\sum_{m_P m_S \mu} (l_\alpha l_P m_\alpha m_P | \lambda \mu) (l_S l_S m_S m_S | \lambda \mu) \delta_{m_P m_S} = \\ = \frac{2\lambda+1}{\sqrt{(2l_\alpha+1)(2l_S+1)}} \sum_{m_P \mu} (l_P \lambda m_P \mu | l_\alpha m_\alpha) (l_S \lambda m_P \mu | l_S m_S) = \frac{2\lambda+1}{2l_\alpha+1} \delta_{l_\alpha l_S} \delta_{m_\alpha m_S} \quad (7.28)$$

e igualmente en la parte de spin.

Sustituyendo (7.27) en (7.29), recordando que $V(l, 2)$ no depende del spin y eliminando el factor común $\sum_{i l_\alpha} \delta_{m_\alpha m_\alpha} \delta_{\sigma_i \sigma_\alpha}$ obtenemos : el siguiente conjunto de ecuaciones para las $C_{v_i n_\alpha}(l_\alpha)$:

$$\sum_{n_s} \langle n_{\alpha} l_{\alpha} || H_0 || n_{\beta} l_{\beta} \rangle C_{\nu_i n_{\beta}}(l_{\alpha}) + \sum_{n_p n_s l_p} \sum_{\nu_i} [C_{\nu_i n_p}^* (l_p) \sum_{\lambda N L} \sum_{n' l} \frac{2\lambda+1}{2l_{\alpha}+1} (2-l)^l \langle n' l, N L, \lambda || n_{\alpha} l_{\alpha}, n_p l_p \rangle \langle n_{\beta} l_{\beta} || n_s l_s, n_p l_p \rangle \langle n' l || V(l, \lambda) || n l \rangle] C_{\nu_i n_s}(l_{\alpha}) = (7.29)$$

$$= \epsilon_i C_{\nu_i n_{\alpha}}(l_{\alpha})$$

Con lo que se demuestra que para capas cerradas podemos tomar la forma

(7.25) para los coeficientes $C_{i\alpha}$ con la forma (7.29) para las ecuaciones (7.19)

lo que implica una considerable reducción y simplificación de las ecuaciones al desaparecer la dependencia en los índices m , σ y σ' en (7.29).

Si hubiéramos deseado usar como estados de una sola partícula $|\alpha\rangle$ estados con el momento angular orbital y el de spin acoplados, a momento angular total definido:

$$|\alpha\rangle = |n_{\alpha} l_{\alpha} j_{\alpha} m_{\alpha}\rangle \quad (7.30)$$

el análisis hubiera sido muy similar con la diferencia que en la reducción de elementos de matriz de 2 electrones a un electrón se usaría acoplamiento $i-j$, pero nuevamente en caso de capas cerradas las ecuaciones de H-F no dependen de m .

c) Aplicación al átomo de berilio.⁽²⁵⁾

El átomo Be es un sistema cerrado de 4 electrones que en la notación espectroscópica usual se caracteriza por la configuración $(1s)^2 (2s)^2 \ ^1S_0$. Esto implica que los estados de un solo electrón en H-F son todos de l, m cero. Esto deja aún la posibilidad de $\sigma = \pm \frac{1}{2}$ para la proyección del spin, pero siendo 4 electrones, debemos poner dos en un estado radial que llamaríamos $\nu=1$ y otros dos en uno que llamaríamos $\nu=2$. De estas consideraciones vemos que las ecuaciones de H-F (7.29) particularizadas al Be con $l_{\alpha} = l_{\beta} = 0$ toman la forma:

$$\sum_{n_1} \langle n_1' 0 || \frac{1}{2} \epsilon^i p_i^2 - \frac{\sqrt{2} \epsilon}{15 r^{11}} || n_1 0 \rangle C_{\nu n_1} + \sum_{n_i \nu' n_2} \sum_{n' N} [C_{\nu' n_2}^* \sum_{n' N} \{ (2\lambda+1) [2-l]^l \} \times \langle n_1' 0, n_2' 0 || n' l, N l, 0 \rangle \langle n_1 l, N l, 0 || n_0, n_2, 0 \rangle] C_{\nu n_1} = \epsilon_{\nu} C_{\nu n_1} \quad (7.31)$$

$$\text{Con } n_4 = n_1', n_p = n_2', n_r = n_1, n_s = n_2, \nu_1 = \nu', \nu_2 = \nu \quad (7.32)$$

y donde ν y ν' sólo toman los valores 1 y 2 y además definimos $C_{\nu n} \equiv C_{\nu n}(\nu)$

El conjunto de ecuaciones (7.31) es igual en número al de los estados de oscilador considerados en el desarrollo :

$$\Psi_{\nu} = \sum_{n=0}^N C_{\nu n} |n00\rangle \quad (7.33)$$

o sea, $\frac{N}{2} + 1$ donde N es el máximo número de cuantos en la expansión recordando que por paridad de los estados $l=0$, N está restringido a valores pares.

Las ecuaciones (7.31) pueden resolverse por el método de recurrencia usual, obteniéndose los coeficientes $C_{\nu n}$ de (7.33) y permitiéndonos calcular el valor de expectación de la energía para el estado antisimétrico de 4 electrones.

Este programa fué implementado por Calles y Dubovoy para el Be partiendo de los estados de una partícula :

$$\Psi_1 = |1000\rangle \quad \text{y} \quad \Psi_2 = |1100\rangle \quad (7.34)$$

para los que el valor de expectación es :

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle = 5E^2 - 18.2149E^2 \quad (7.35)$$

y minimizando respecto a E obtenemos

$$E = 1.82 \quad \langle H \rangle = -16.59 \quad (7.36) \quad (a,b)$$

Para el siguiente paso tomaron el desarrollo

$$\Psi_{\nu} = C_{\nu 0} |000\rangle + C_{\nu 1} |100\rangle + C_{\nu 2} |200\rangle + C_{\nu 3} |300\rangle \quad (7.37)$$

y mostraron que la solución autoconsistente de (7.31) en que toman para ϵ el valor (7.36 a) se alcanza en cuatro pasos. Los valores de ϵ_{ν} y las $C_{\nu n}$ obtenidas son :

$$\begin{aligned} \epsilon_1 = -6.42, \epsilon_2 = 0.10, C_{10} = 0.486, C_{11} = 0.359, C_{12} = 0.219, C_{13} = 0.194 \\ C_{20} = -0.316, C_{21} = 0.433, C_{22} = -0.345, C_{23} = 0.295 \end{aligned} \quad (7.38)$$

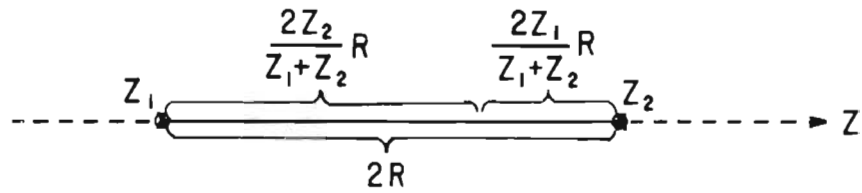
Con estas $C_{\nu n}$ obtenemos a su vez para el valor de expectación de la energía :

$$\langle H \rangle = -21.37 \quad (7.39)$$

La energía experimental para el estado base del Be es en unidades atómicas -28.74. Entonces obtenemos un 74 % de la energía de amarre en la aproximación (7.38).

¿Cadenas?

Fig 1



72

73

H_2^+

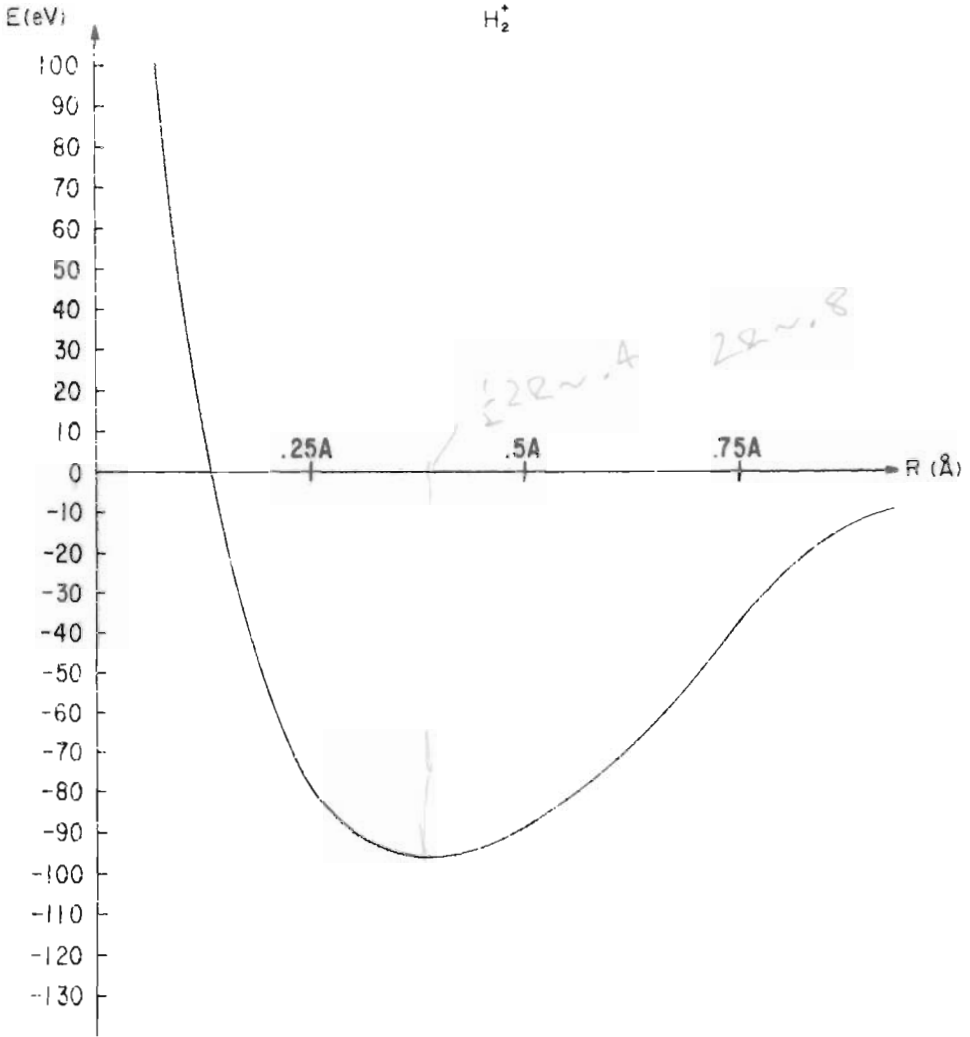
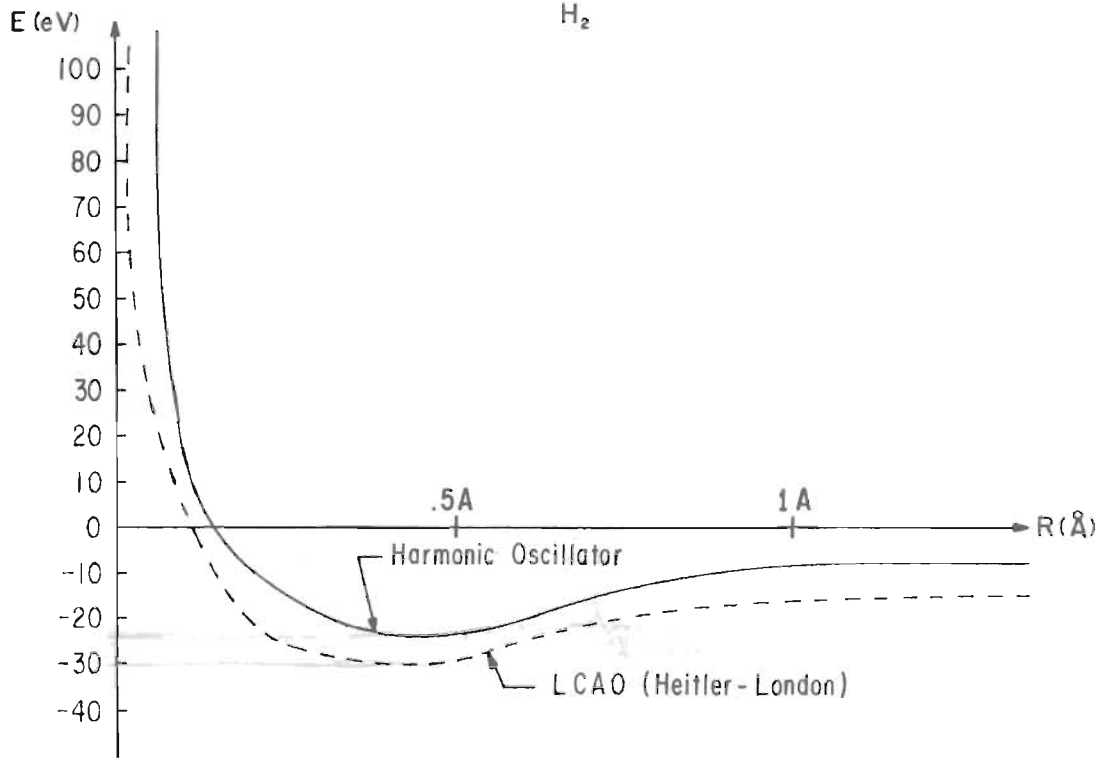
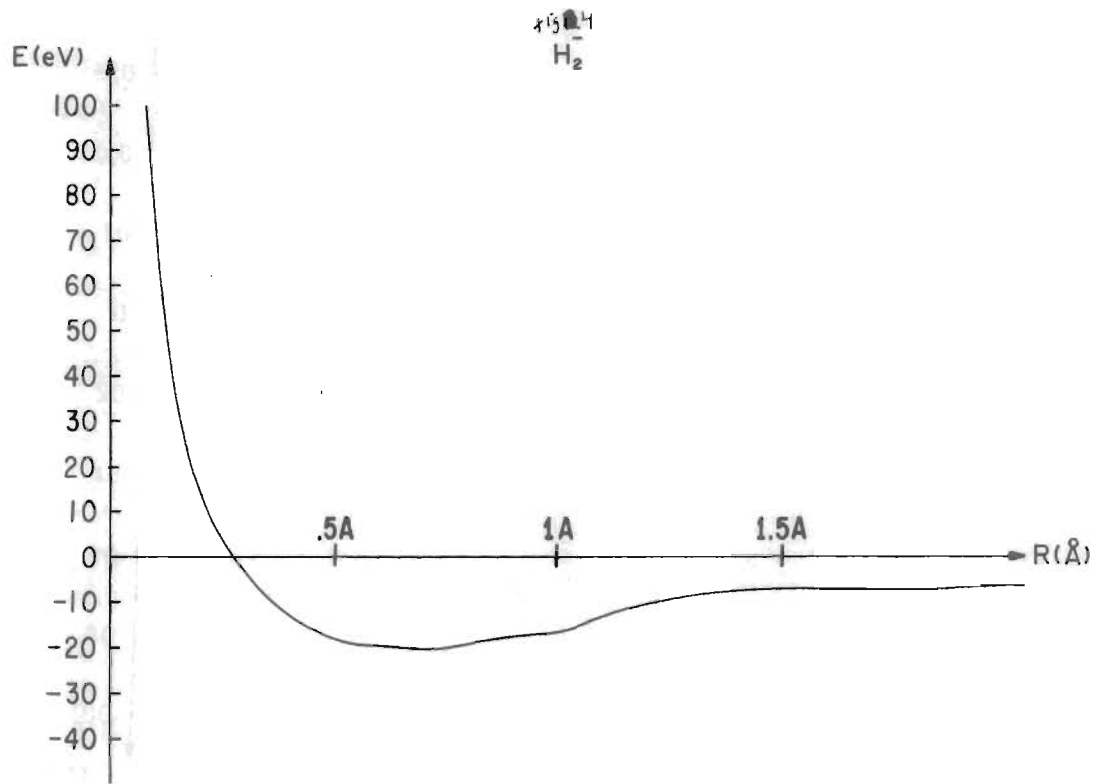
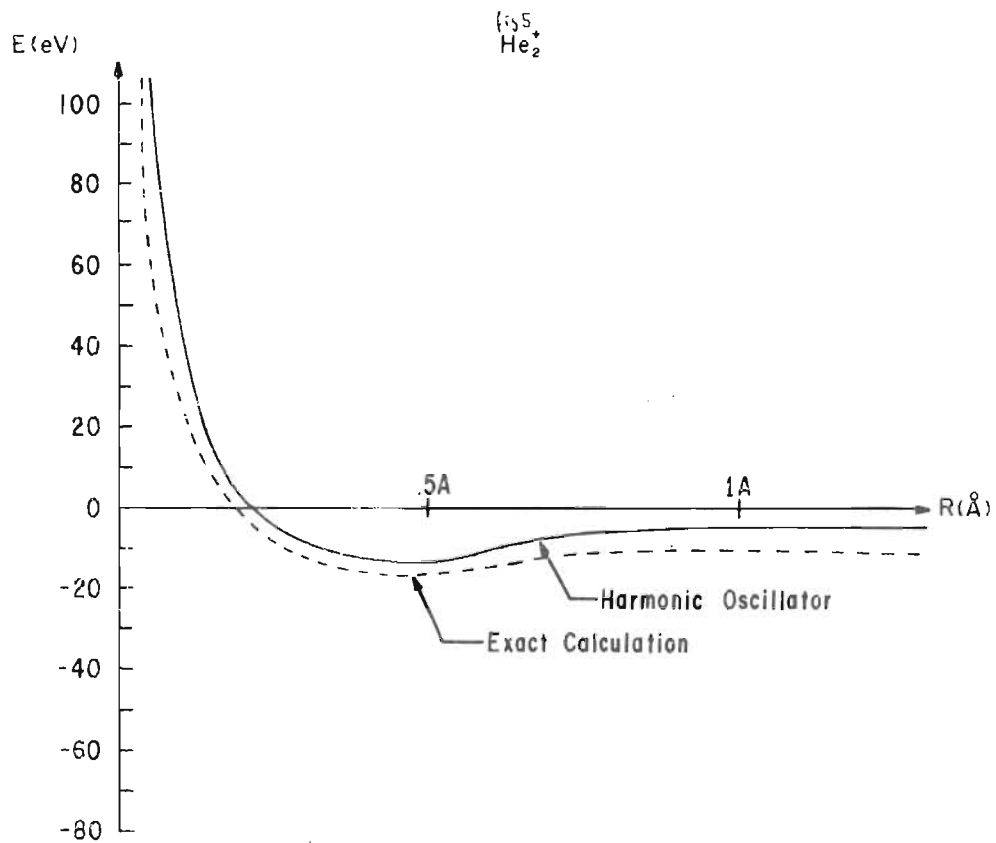


Fig 3
 H_2



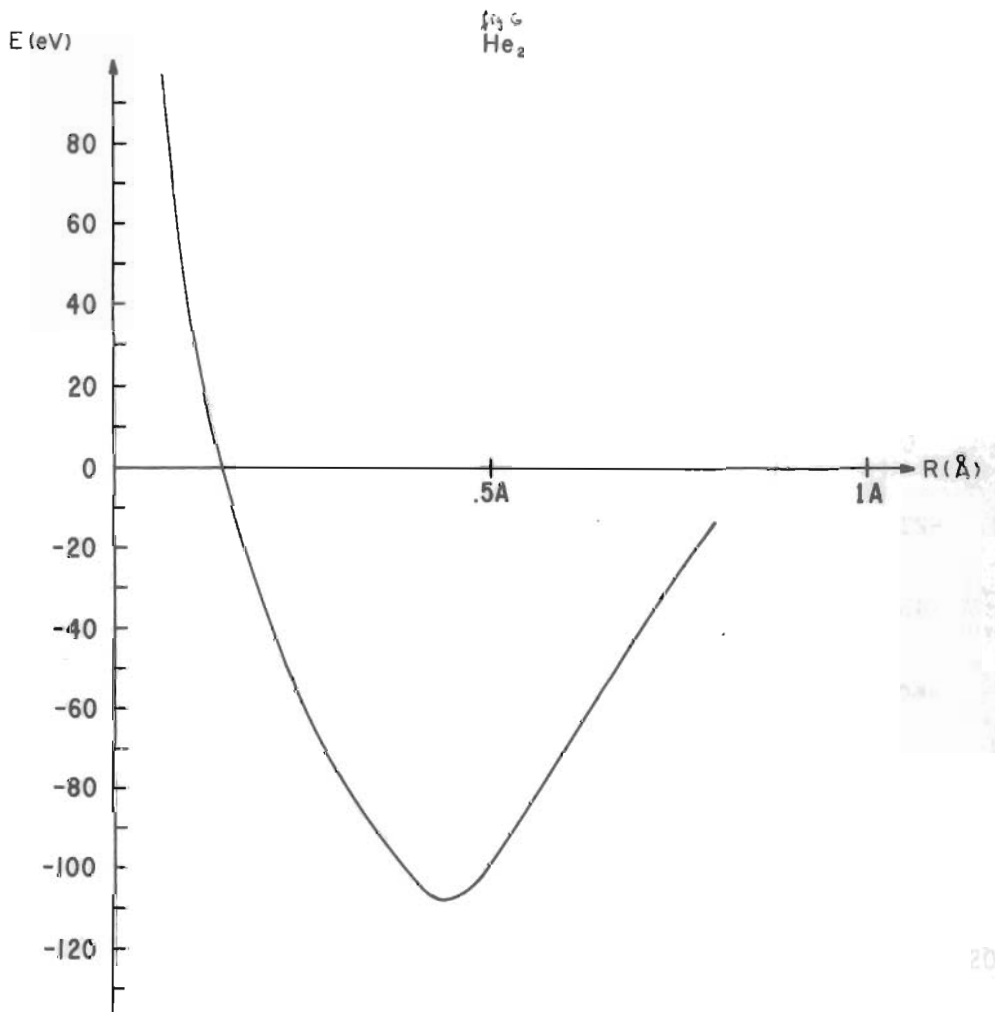


25



76

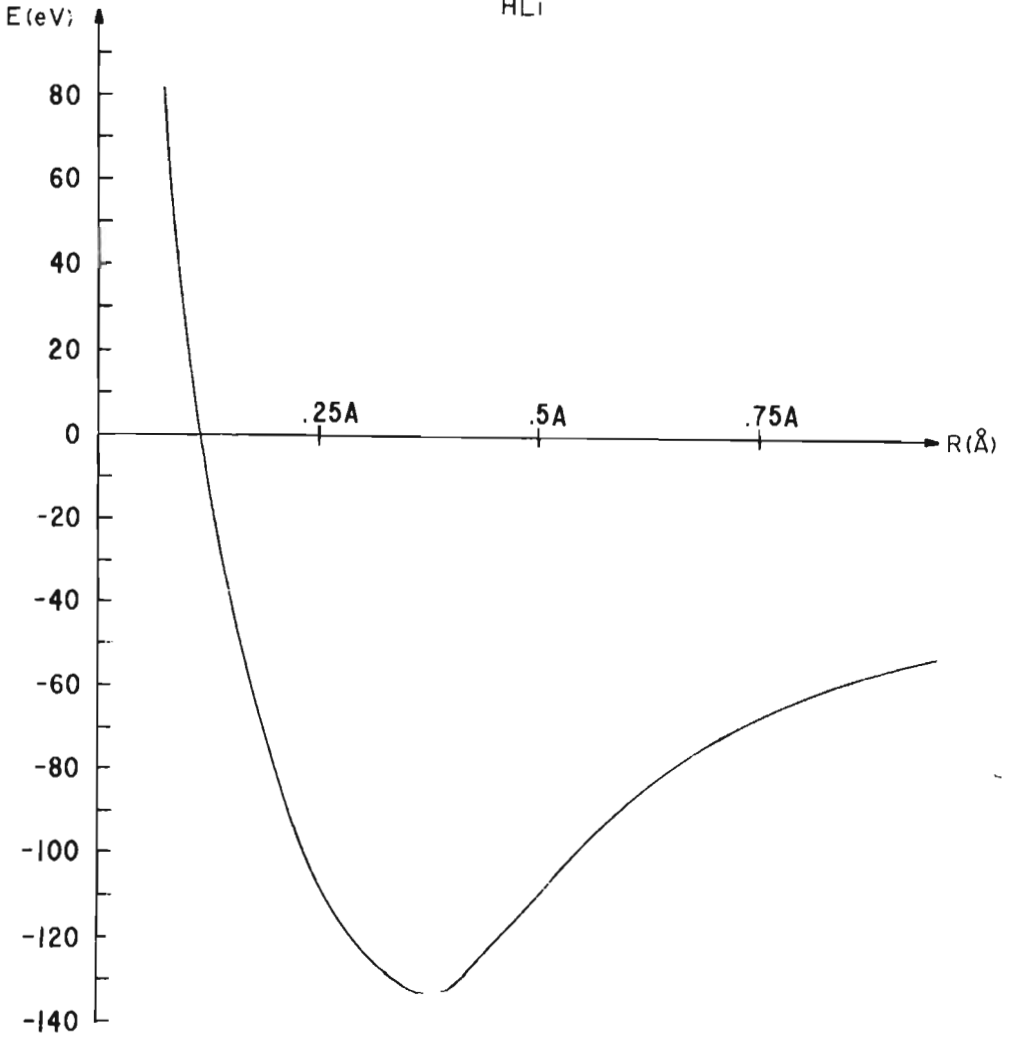
77



20/11

78

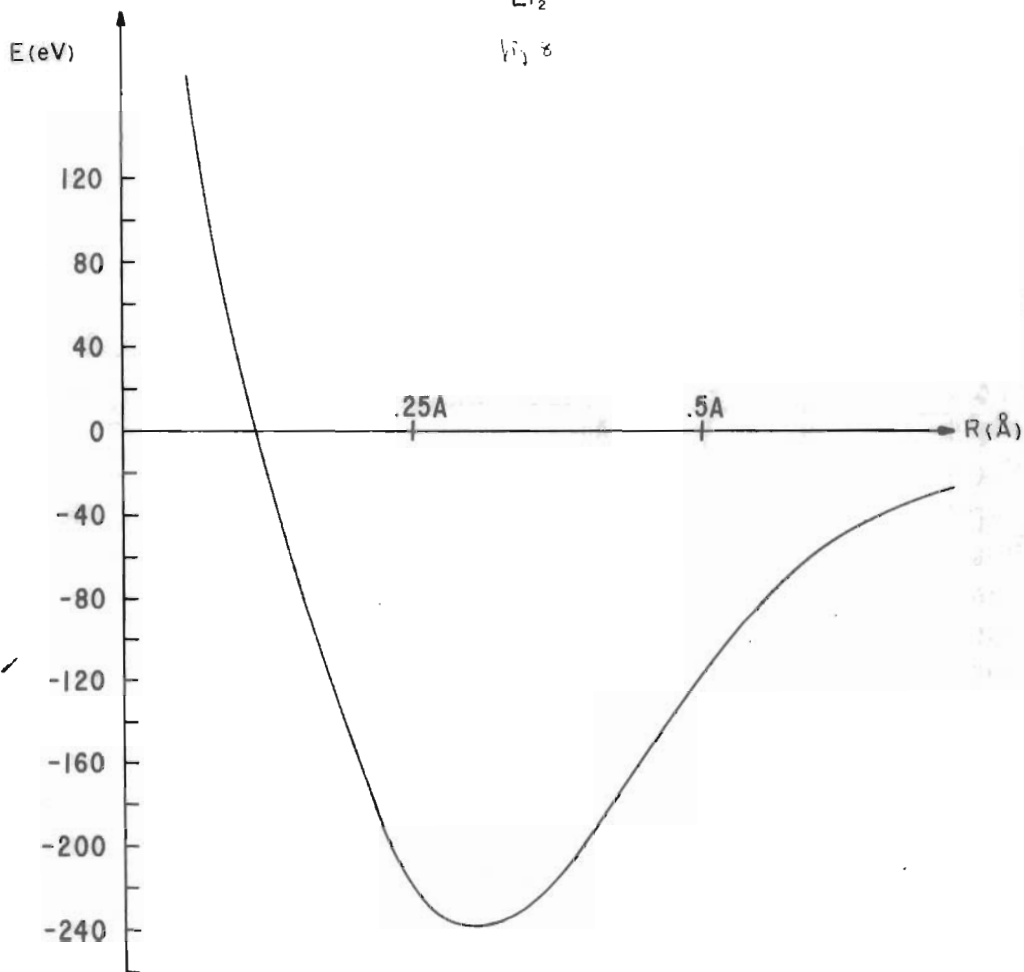
${}^2_{1/2}$
H Li



79



$v_3 \approx$



80

Paper can stable system 8.3

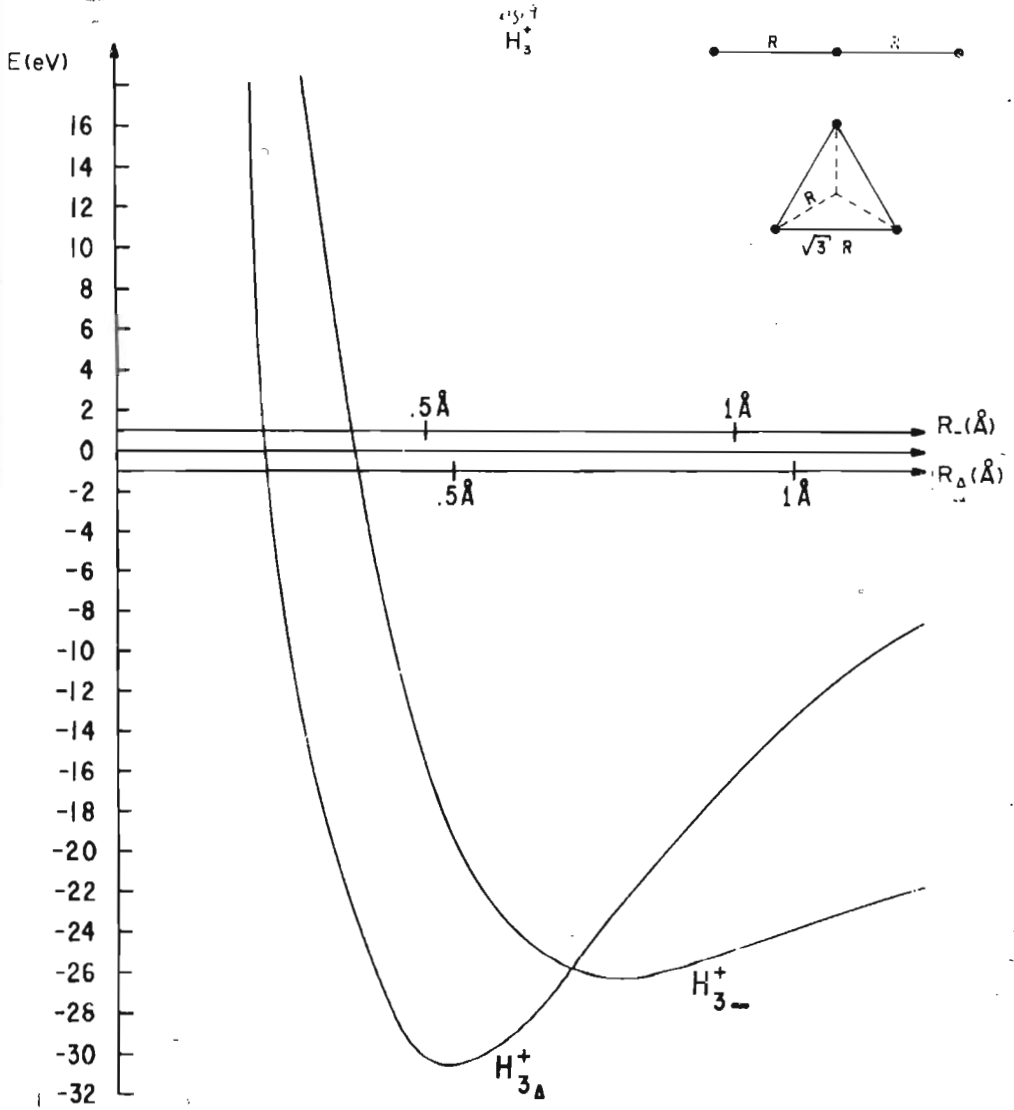
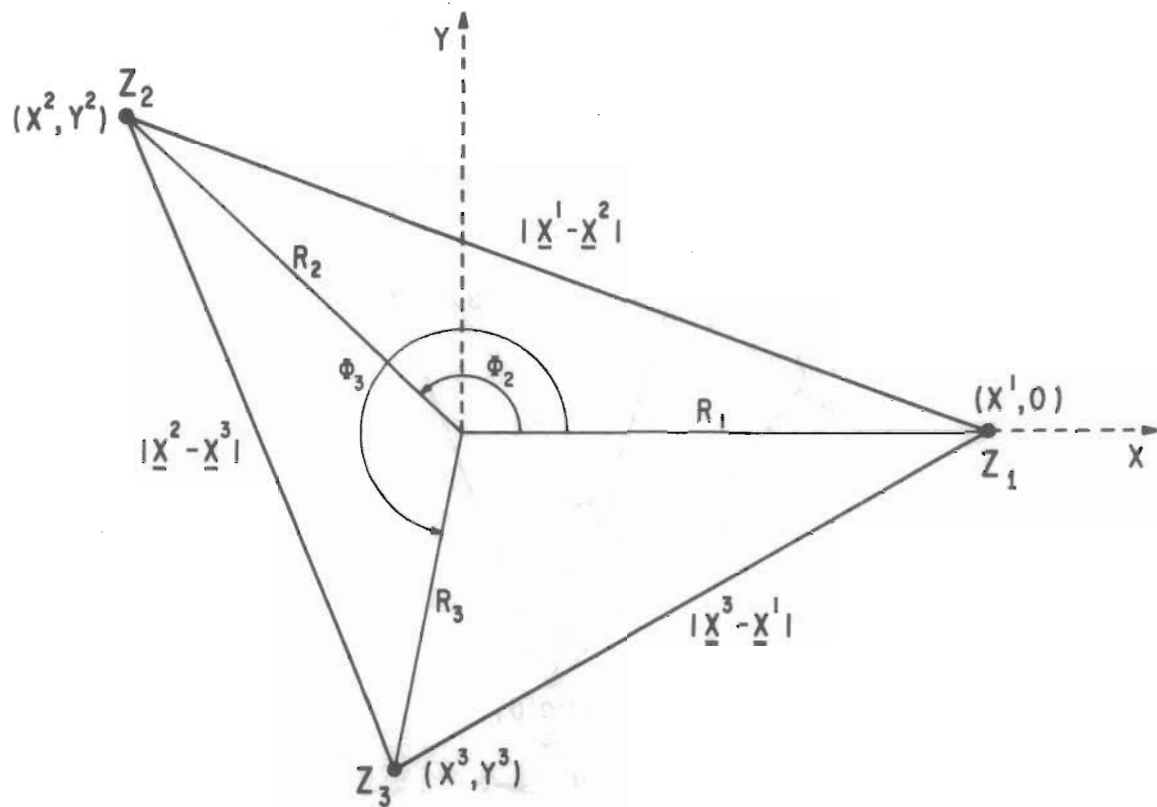
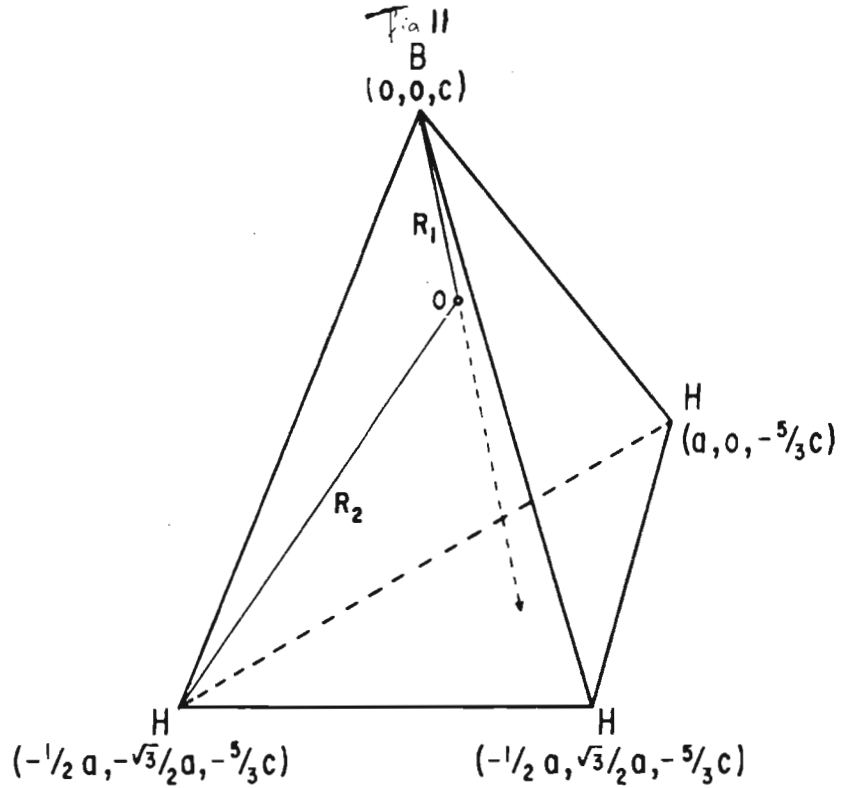


Fig 10



8



82

REFERENCIAS CAPITULO I

1. P. Kramer y M. Moshinsky, Nucl. Phys. 82 241 (1966), Phys. Lett. 23 574 (1966);
Group Theory and Applications E.M. Loebl. Ed. (Academic Press. Inc. 1968)339-468 p
2. C. E. Wulfman J. Chem Phys. 33 1567 (1959), I. Karp Ph. D. Thesis University of
Washington, 1966. F.E. Harris, Rev. Mod. Phys. 35 558 (1963)
3. M. Moshinsky Y O. Novaro, Jour. Chem. Phys. 48 4162 (1968)
4. T.A. Brody y M. Moshinsky Rev. Mex. Fis. 9 181 (1960)
5. T.A. Brody y G. Jacob y M. Moshinsky Nucl. Phys. 17 16 (1960)
6. T.A. Brody y M. Moshinsky Tables of Transformation Brackets (Monografías del Insti-
tuto de Física, Universidad de México 1960)
7. M.E. Rose Elementary Theory of Angular Momentum (John Wiley & Sons Inc. New
York 1967) p. 88
8. M. Moshinsky, Nucl. Phys. 13 104 (1959)
9. E.P. Wigner Group Theory, (Academic Press, New York 1959) p. 358
10. M. Hamermesh (Group Theory Addison-Wesley Reading Mass 1962)
11. G. Racah Phys. Rev. 63 367 (1943)
12. V. Bargmann y M. Moshinsky, Nucl. Phys. 23 177 (1961)
13. I.M. Gel'fand y M.I. Zetlin Dokl. Akad. Nauk SSSR 71, 825 (1950); M. Moshinsky
J. Math, Phys. 4 1128 (1963); G.E. Baird y L.C. Biedemham, J. Math. Phys. 4 1449 (1963)
14. M. Moshinsky, Rev. Mod. Phys. 34 812 (1962)
15. M. Moshinsky Monny Body Problems and Other Selected Topics in Theoretical Physics

- M. Moshinsky, T.A. Brody y G. Jacob, Editores (Gordon & Breach Science Pub. Inc. 1967) pp.291-439.
16. E. Chacón y M. Moshinsky, *Phys. Lett.* 23, 567 (1966); Racah Coefficients and States with Permutational Symmetry, Racah Memorial Volume (North Holland Publ. Co, Amsterdam, 1968)
 17. P. Kramer, *Z. Physik* 205 181 (1967)
 18. F.D. Mumaghan. The Unitary and Rotation Groups (Spartan Books Washington 1965) p.10
 19. D.F. Kirwan Ph.D. Tesis (no publicado) Universidad de Missouri (1969)
 20. J.S. Levinger, Nuclear Photodesintegration (Oxford Univ.Press) London 1960
 21. E.U. Condon y G.H. Shortley the Theory of Atomic Spectra (Cambridge Univ.Press. 1963) p. 348
 22. L. Pauling y E. B. Wilson Introduction to Quantum Mechanics (Mc. Graw Hill Book Co. 1935) p.335
 23. C.F. Bender Floating Potential Curves M. Sc. Thesis, Univ. of the Pacific 1964
 24. G. Herzberg (comunicación privada).
 25. H. Conroy *J. Chem. Phys.* 41 1341 (1964)
 26. C. Allen Astrophysical Quantities (The Athlone Press. Univ. of London 1963) p.37
 27. C.M. Reeves *J. Chem. Phys.* 39 1 (1963)
 28. A.F. Wells Structure Inorganic Chemistry (Larendon Press Oxford 1962) p.45
 29. M. Moshinsky *Am. Jour. Phys.* 36 52 (1968)
 30. A. Calles y M. Duvoboy en preparación.

CAPITULO II

CLASIFICACION DE ESTADOS EN LAS CAPAS ATOMICAS USANDO CADENAS DE GRUPOS.

El uso de cadenas de grupos para caracterizar un conjunto de funciones de onda de sistemas físicos no es una idea nueva. Racah⁽¹⁾ hizo notar que para estados con momento angular definido (simetría $O^+(3)$) y que satisfacen el principio de exclusión de Pauli, podemos, introducir grupos que contengan $O^+(3)$ y a su vez estén contenidos en el grupo $U(2)$ de la cadena $U(2) \supset SU(2) \otimes U(1)$ que separa las transformaciones del espacio orbital y del spin. La R.I. de $U(2)$ es la completamente antisimétrica y las R.I. de los otros dos grupos corresponden a diagramas de Young conjugados y quedan determinados por el número de partículas n y el spin s , la R.I. del grupo unitario fija la simetría permutacional de los estados.

En el caso particular de la capa $2s - 2p$ que nos interesa particularmente^(2,3), hay 4 funciones en el espacio de configuración que se transforman entre sí bajo el grupo $U(4)$. Los grupos $U(3)$ o alternativamente $O^+(4)$ cumplen la característica de ser subgrupos de $U(4)$ y contener a $O^+(3)$ (lo que es obvio del hecho de que el conjunto de las matrices ortogonales es un subconjunto del de las matrices unitarias).

El 2o. caso nos permite analizar el rompimiento de la simetría en la capa $n = 2$, la cual en ausencia de interacciones interelectrónicas nos da

una base para la R.I. $(1,0)$ de $O^+(4)$ (ver secc. 2). Clasificando los estados con la cadena $U(4) \supset O^+(4) \supset O^+(3)$ y construyendo la matriz del Hamiltoniano respecto a estos estados podremos analizar el rompimiento de la simetría $O^+(4)$ viendo la diferencia de esa matriz respecto a su forma diagonal (ver secc. 3).

La cadena $U(4) \supset U(3) \supset O^+(3)$ nos permite clasificar los estados usando el número de estados de la capa $2s$ y de la $2p$ independientemente ya que el operador de Casimir lineal de $U(3)$ es precisamente el operador de número de partículas en $2p$. Esto nos permite usar la clasificación con $U(3)$ para obtener las matrices de Hartree-Fock que precisamente usan el número de estados en $2s$ y $2p$ (ver seccs. 3 y 4). Pero antes haremos una breve síntesis de la técnica que se usarán en este capítulo.

1. Técnica de 2a. Cuantización para un Sistema de n Electrones⁽⁴⁾

El Hamiltoniano atómico para n electrones tiene la forma

$$H = \sum_{i=1}^n \left[\frac{p_i^2}{2m} + u_i \right] + \sum_{i < j=2}^n V_{ij} \quad (1.1)$$

con

$$u_i = -\frac{Ze^2}{|r_i|} \quad \text{y} \quad V_{ij} = \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (1.2)$$

en esta expresión H aparece convenientemente separado en 2 términos uno que depende solamente de las coordenadas y los momentos de 1 partícula y otro asociado a interacciones entre pares de partículas.

Si ahora definimos los operadores de creación y aniquilación b_p^\dagger, b_p a través de sus propiedades de anticonmutación

$$\{b_p^\dagger, b_{p'}\} = b_p^\dagger b_{p'} + b_{p'}^\dagger b_p = \delta_{pp'}; \quad \{b_p^\dagger, b_p^\dagger\} = \{b_p, b_p\} = 0 \quad (1.3)$$

donde el índice p indica los estados posibles para los electrones. Para caracterizar estos estados usaríamos un potencial central arbitrario lo que nos proporcionaría 3 números cuánticos $\nu \ell m$, los dos últimos correspondientes al momento angular total y su proyección (que son buenos nos. cuánticos por ser un campo central), la ν sería el no. cuántico total correspondiente a dicho potencial. También podríamos incluir el spin y usar la letra p para un conjunto de nos. cuánticos dados:

$$p \rightarrow \nu \ell m, \sigma \quad (1.4)$$

Se puede mostrar que los estados de N electrones pueden representarse usando nuestros operadores de creación y aniquilación como sigue:

$$|p_1, p_2, \dots, p_n\rangle \equiv b_{p_1}^\dagger b_{p_2}^\dagger \dots b_{p_n}^\dagger |0\rangle \quad (1.5)$$

con $|0\rangle$ estado de vacío definido como $b_p |0\rangle = 0$ para toda p .

Ahora construiremos operadores formados con b_p^\dagger y b_p tales que sus elementos de matriz respecto a los estados $|p_1, \dots, p_n\rangle$ sean iguales a los de los operadores de 1 y 2 partículas respecto a los estados ordinarios. Para esto recordamos que los estados de N electrones pueden construirse en términos de combinaciones lineales de productos de estados de 1 partícula en un potencial Coulombiano y que una forma de obtener estados compatibles con el principio de Pauli basta construir el determinante de Slater correspondiente

$$\frac{1}{\sqrt{n!}} \sum_p (-)^p P[\psi_{p_1}(1) \psi_{p_2}(2) \dots \psi_{p_n}(n)] \quad (1.6)$$

con el símbolo P indicando todas las posibles permutaciones de las partículas 1, 2...

Entonces queremos construir operadores a partir de los potenciales de 1 y 2 partículas

$$\sum_i W_{i2} \quad \text{y} \quad \sum_{i < j} V_{ij} \quad \text{Los definimos así:}$$

$$W = \sum_{p_i, p_i'} \langle p_i | W_{i1} | p_i' \rangle b_{p_i}^+ b_{p_i'} \quad (1.7)$$

$$V = \frac{1}{2} \sum_{p_1, p_1'} \sum_{p_2, p_2'} \langle p_1, p_2 | V_{12} | p_1', p_2' \rangle b_{p_1}^+ b_{p_2}^+ b_{p_1'} b_{p_2'} \quad (1.8)$$

Los elementos de matriz de estos operadores respecto a los estados $|p_1, p_2, \dots, p_n\rangle$ son idénticos a los elementos de los operadores de 1 y 2 partículas respecto a determinados de Slater.

Para los problemas atómicos que vamos a tratar no vamos a considerar interacciones dependientes del spin. Entonces podemos definir operadores como combinaciones de $b_{\nu \ell m, \sigma}^+$ y $b_{\nu \ell m, \sigma}$ contraídas en el índice σ , o sea definimos:

$$c_{\mu}^{\mu'} \equiv \sum_{\sigma} b_{\mu \sigma}^+ b_{\mu' \sigma} \quad \text{con} \quad \mu = \nu \ell m \quad (1.9)$$

Nuestro Hamiltoniano atómico es independiente del spin y en consecuencia podemos escribirlo así

$$H = W + V \quad (1.10)$$

con

$$W = \sum_{\mu_1, \mu_1'} \langle \mu_1 | \frac{p_1^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_1} | \mu_1' \rangle c_{\mu_1}^{\mu_1'} \quad (1.11)$$

y

$$V = \frac{1}{2} \sum_{\mu_1, \mu_2} \sum_{\mu_1', \mu_2'} \langle \mu_1, \mu_2 | V_{12} | \mu_1', \mu_2' \rangle (c_{\mu_1}^{\mu_1'} c_{\mu_2}^{\mu_2'} - \delta_{\mu_1}^{\mu_2'} c_{\mu_1}^{\mu_2'}) \quad (1.12)$$

Si en vez de usar un potencial central arbitraria usamos el potencial del átomo de hidrógeno para caracterizar los estados tendremos simplemente que :

$$W = \sum_{\mu} (E_{\mu} G_{\mu}^{\mu}) \quad \mu = n l m \quad E_{n l m} = \frac{-Z^2 m e^4}{2 n^2 \hbar^2} \quad (1.13)$$

porque los estados $|l, \dots, \mu\rangle$ serían automáticamente eigenestados de W . Como vimos antes esto implica que los estados del sistema para un valor dado de E_{μ} corresponden a un R.I. del grupo $O^+(4)$. Pero el término V no es invariante ante $O^+(4)$ una pregunta interesante es cuan buena es la clasificación usando $O^+(4), O^+(3), O^+(2)$ cuando incluimos ambos términos de H .

Antes de proceder a dicho análisis es interesante estudiar las reglas de conmutación de los operadores $G_{\mu}^{\mu'}$ arriba definidos. Usando las reglas de anticonmutación de las b_{μ}^{\pm}, b^{μ} se puede mostrar que :

$$[G_{\mu_1}^{\mu_1'}, G_{\mu_2}^{\mu_2'}] = G_{\mu_1}^{\mu_1'} \delta_{\mu_2}^{\mu_2'} - G_{\mu_2}^{\mu_2'} \delta_{\mu_1}^{\mu_1'} \quad (1.14)$$

o sea los operadores $G_{\mu}^{\mu'}$ se cierran en un algebra de Lie que se puede identificar como el algebra del grupo $U(\gamma)$ con $\gamma =$ dimensión del grupo dada como el número posible de valores de $\mu = n l m$.

2. El grupo $O^+(4)$ y la Degeneración Accidental en el Atomo de Hidrógeno.

Desde los primeros estudios de Niels Bohr sobre el átomo de hidrógeno se conoce el hecho de que sus niveles de energía corresponden cada uno a varios estados de movimiento del sistema. De hecho cada nivel de Bohr, cuya energía es :

$$E_n = - \frac{E_0}{n^2} = \frac{-Z^2 m e^4}{2 n^2 \hbar^2} \quad (E_0 = \text{energía de Bohr} = 13.53 \text{ eV}) \quad (2.1)$$

tiene una degeneración n^2 que en el lenguaje de la teoría de Schrödinger nos dice que hay n^2 eigenfunciones de la ecuación de Schrödinger asociados a un eigenvalor E_n .

Es sabido que en general una degeneración corresponde a una simetría y a su vez una simetría tiene asociado un teorema de conservación. El potencial de Coulomb, que depende de la magnitud del vector de posición del electrón respecto al núcleo pero no de su orientación :

$$V_{\text{Coul}} = \frac{-Ze^2}{r} \quad (2.2)$$

es obviamente invariante ante rotaciones respecto al origen (tomando en el núcleo mismo). Esta simetría ante el grupo $O^+(3)$ de rotaciones implica como es bien sabido la conservación del momento angular orbital \underline{L} del electrón. En mecánica cuántica al observable momento angular le asociamos el número cuántico l y a su proyección sobre el eje Z el número cuántico $m = -l, -l+1, \dots, l$. Este último está asociado al grupo $O^+(2)$ de rotaciones alrededor de un eje, y el hecho de que la energía no depende de m se calificó como una degeneración "natural" debido a que el sistema presentaba simetría ante un grupo mayor que $O^+(2)$ precisamente $O^+(3)$. Sin embargo la energía de los niveles de Bohr depende solo del número cuántico principal n y no de $l = 0, 1, \dots, n-1$ y a esto se le dio el nombre de degeneración "accidental".

Entre 1926 y 1936 los esfuerzos de Pauli, Fock y Bargmann⁽⁵⁾ llevaron el esclarecimiento de la simetría responsable de la degeneración accidental. Primero Pauli⁽⁵⁾ demostró que aparte del momento angular había otro vector que era una constante de movimiento en el problema coulombiano, hecho que ya Hamilton había notado

$$= \iint V(\underline{r}) e^{i(\underline{p}-\underline{p}') \cdot \underline{r}} d^3r \int d^3p' = \int V(\underline{p}-\underline{p}') \delta(\underline{p}-\underline{p}') d^3p'$$

- 91 -

para el potencial gravitacional que geométricamente es idéntico a aquél. Llamo a dicho vector el vector de Runge-Lenz definido (para el problema cuántico) como :

$$\underline{A}' = \frac{\underline{r}}{|\underline{r}|} + \frac{\hbar}{2mze^2} (\underline{L} \times \underline{p} - \underline{p} \times \underline{L}) \quad (2.3)$$

Casi diez años después Fock⁽⁵⁾ hacia el análisis de la transformada de Fourier de la ecuación de Schrödinger del átomo de hidrógeno que la lleva al espacio momental :

$$(\underline{p}^2 + p_0^2) \Psi(\underline{p}) = \frac{mze^2}{\pi^2 \hbar} \int \frac{1}{|\underline{p}-\underline{p}'|^2} \Psi(\underline{p}') d^3p' \quad (2.4)$$

con \underline{p} momento lineal y $p_0 = \sqrt{-2mE}$. Podemos tomar la \underline{p} en coordenadas esféricas (p, θ, φ) y pasar de estas coordenadas a tres ángulos $(\alpha, \theta, \varphi)$ con la definición :

$$\tan^{-1} \frac{p}{p_0} \equiv \alpha \quad 0 \leq \alpha < \pi \quad (2.5)$$

Lo que corresponde a un mapeo estereográfico del vector tridimensional \underline{p} sobre una esfera unitaria en un espacio tetradimensional $(|\underline{x}|=1, \alpha, \theta, \varphi)$. Esta misma esfera tiene como coordenadas cartesianas tetra dimensionales:

$$\begin{aligned} x_1 &= \sin \alpha \sin \theta \cos \varphi = \frac{2p_0 p_x}{p_0^2 + p^2} ; x_2 = \sin \alpha \cos \theta = \frac{2p_0 p_z}{p_0^2 + p^2} \\ x_3 &= \sin \alpha \sin \theta \sin \varphi = \frac{2p_0 p_y}{p_0^2 + p^2} ; x_4 = \cos \alpha = \frac{p_0^2 - p^2}{p_0^2 + p^2} \end{aligned} \quad (2.6)$$

El elemento de volumen en espacio momental es :

$$d^3p = p^2 dp \sin \theta d\theta d\varphi = \frac{1}{8p_0^3} (p_0^2 + p^2)^3 d\Omega \quad (2.7)$$

(*) La precesión de los ejes de los ejes m.m. tiene relación directa con la teoría de la relatividad general (grupos de simetría O(4) (grupo de rotación de 4 dimensiones))

con

$$d\Omega = r \sin^2 \alpha \, d\alpha \, r \sin \theta \, d\theta \, d\varphi \quad (2.8)$$

En términos de (2.7) y (2.8) la ecuación (2.4) queda :

$$(p^2 + p_0^2) \Psi(\underline{r}) = \frac{Z m e^2}{4\pi^2 \hbar} \int \frac{(p'^2 + p_0^2) \Psi(\underline{r}')}{|\underline{r} - \underline{r}'|^2} d\Omega' \quad (2.9)$$

y definiendo :

$$\Phi(\underline{1}|\underline{1}) = (p^2 + p_0^2) \Psi(\underline{r}) \quad (2.10)$$

obtenemos

$$p_0 \Phi(\underline{1}|\underline{1}) = \frac{Z m e^2}{2\pi^2 \hbar} \int \frac{\Phi(\underline{1}|\underline{1}')}{|\underline{x} - \underline{x}'|^2} d\Omega' \quad (2.11)$$

que Fock reconoció como la ecuación integral de los armónicos esféricos en cuatro dimensiones. El Kernel $\frac{1}{|\underline{x} - \underline{x}'|^2}$ es invariante ante rotaciones en el espacio tetra-dimensional.

En otras palabras hay una correspondencia 1 a 1 entre los armónicos esféricos en cuatro dimensiones, que son precisamente las bases de las representaciones irreducibles (R.I.) del grupo $O^+(4)$ y los estados del átomo de hidrógeno (en espacio momental).

Sin embargo es importante notar que en la ecuación (2.11) aparece el factor p_0 que según (2.1) es $\sim \frac{Z}{n}$ y este cambia para cada capa del átomo de hidrógeno haciendo que la normalización dependa de n .

La identificación de las funciones del átomo de hidrógeno con los armónicos esféricos en 4 dimensiones permitió a Fock demostrar que el grupo de simetrías del átomo era $O^+(4)$ y dió la explicación de la degeneración "accidental" en ℓ , ya

que en este contexto ni el número cuántico asociado al grupo $O^+(3)$ (l) ni el asociado a $O^+(2)$ (m) van a aparecer en la expresión de la energía, que solo dependerá del número cuántico del grupo mayor $O^+(4)$ que es precisamente n como veremos más adelante.

Fock extendió su análisis a las regiones del continuo o sea $E > 0$ mostrando que en éste caso el grupo de simetría es el grupo $O^+(3,1)$ que es un grupo no-compacto que corresponde a rotaciones en un espacio con métrica de Minkowsky. Esta situación de tener diferentes grupos de invariancia para diferentes regiones en el espectro de energía será de suma importancia en el análisis de los llamados grupos dinámicos del potencial de Coulomb (ver Capítulo III).

Fue Bargmann⁽⁵⁾ el que hizo una síntesis de los trabajos de Fock y Pauli. Procedió de la siguiente forma :

Si definimos un nuevo operador en función del vector de Runge-Lenz como :

$$\underline{A} \equiv \sqrt{\frac{-2^2 m e^4}{H k^2}} \underline{A}' \quad (2.12)$$

con H el hamiltoniano del átomo de hidrógeno y tomamos los conmutadores de \underline{A} y \underline{L} (momento angular) obtenemos :

$$\underline{L} \times \underline{L} = i \underline{L} \quad \underline{A} \times \underline{A} = i \underline{L} \quad \underline{L} \times \underline{A} = i \underline{A} \quad (2.13)$$

(2.13) es idéntica al álgebra de Lie del grupo $O^+(4)$ o sea \underline{L} y \underline{A} nos dan los 6 generadores del grupo de rotaciones en cuatro dimensiones.

Además de la definición de \underline{A}' tenemos que :

$$\underline{A}'^2 = 1 + \frac{2^2 \hbar H}{2^2 m e^4} (L^2 + 1) \quad (2.14a)$$

$$\therefore \underline{A}^2 = -\frac{Z^2 m e^4}{2 \hbar^2 H} - (L^2 + 1) \quad (2.14b)$$

de donde despejando H obtenemos:

$$H = -\frac{Z^2 m e^4}{2 \hbar^2} (A^2 + L^2 + 1)^{-1} \quad (2.15)$$

que muestra claramente que los generadores de $O^+(4)$ (\underline{A} y \underline{L}) conmutan con H ya que $A^2 + L^2$ es precisamente uno de los operadores de Casimir de $O^+(4)$.

Es importante hacer notar que según (2.1) y tomando $H = E_n$ o sea un nivel de Bohr y entonces \underline{A} y \underline{L} satisfacen el algebra de Lie para una n dada que es análogo a lo que sucedía en el análisis de Fock.

Por otra parte, de (2.15) resulta que el operador de Casimir de $O^+(4)$ $L^2 + A^2 + 1$ le corresponde el número cuántico n^2 .

Sin embargo el grupo $O^+(4)$ tiene dos operadores de Casimir y en general nos proporcionará 2 números cuánticos para caracterizar los estados correspondientes a sus R.I. Lo que pasa en el caso del hidrógeno es que el 2º. operador de Casimir de $O^+(4)$ que es básicamente $\underline{A} \cdot \underline{L}$ es siempre cero, o sea:

$$\underline{A} \cdot \underline{L} = \underline{L} \cdot \underline{A} = 0 \quad (2.16)$$

para el problema de una sola partícula. Esto se puede visualizar geométricamente si recordamos que el momento angular es perpendicular al plano de la órbita y el vector de Runge-Lenz está dirigido a lo largo del semi eje mayor de la elipse teniendo como magnitud la excentricidad de la misma.;

El grupo $O^+(4)$ nos daría dos números cuánticos (p, q)

* Nota con el más centro lo avales
 en la deducción del 2º. operador de Casimir
 es nulo: no debería estar fijado a lo
 largo de otro eje (el otro A no está con)

asociados a los dos operadores de Casimir. Pero por (2.16) $q=0$ para todas las R.I. de $O^+(4)$ que aparecen en el caso del átomo de hidrógeno lo que nos permite caracterizar los estados de dicho átomo con solo el número cuántico o como es usual con

$$n \equiv p+1 \quad (2.17)$$

La degeneración de los niveles es n^2 ya que $l=0, \dots, n-1$ y $m=-l, \dots, l$

Para nuestros propósitos será conveniente definir dos nuevos operadores⁽⁵⁾

\underline{M} y \underline{N} en función de \underline{A} y \underline{L} :

$$\underline{M} = \frac{1}{2}(\underline{L} + \underline{A}) \quad \underline{N} = \frac{1}{2}(\underline{L} - \underline{A}) \quad (2.18)$$

cuyas reglas de conmutación son : *nota que \underline{N} y \underline{M} imagen espejo de \underline{M} y \underline{N} respectivamente (lo atiendo en nota al pie en pg 95)*

$$\underline{M} \times \underline{M} = i \underline{M} \quad \text{y} \quad \underline{N} \times \underline{N} = i \underline{N} \quad (2.19)$$

o sea \underline{M} y \underline{N} conmutan y las componentes de \underline{M} entre sí y las de \underline{N} entre sí obedecen reglas de conmutación de momento angular. Esto es consecuencia⁽⁶⁾ de que

$O^+(4)$ es isomorfo al grupo construido como el producto directo:

$$O^+(4) \sim SU(2) \otimes SU(2) \quad (2.20)$$

entonces en vez de los números cuánticos p y q asociados a los operadores de Casimir de $O^+(4)$ podemos caracterizar las representaciones de $O^+(4)$ con las parejas (λ_1, λ_2) donde λ_1 y λ_2 son los números cuánticos asociados a \underline{M} y \underline{N} respectivamente. Para las R.I. generales de $O^+(4)$ λ_1 y λ_2 pueden tomar cualquier valor entero o semientero, pero para el caso de las R.I. que aparecen

como en nota física (grupos simétricos en física, nota)

en el átomo de hidrógeno todas las parejas son del tipo (λ_1, λ_2) o sea $\lambda_1 = \lambda_2$. Esto es así porque en términos de \underline{M} y \underline{N} los operadores de Casimir $O^+(4)$ se expresan como :

$$\underline{A}^2 + \underline{L}^2 = 2(\underline{M}^2 + \underline{N}^2) \quad \text{y} \quad \underline{A} \cdot \underline{L} = \underline{M}^2 - \underline{N}^2 \quad (2.21)$$

y si $\underline{A} \cdot \underline{L} = 0$, $\underline{M}^2 - \underline{N}^2 = 0$ y $\lambda_1 = \lambda_2$. Además por (2.18) tenemos:

$$p = \lambda_1 + \lambda_2 \quad , \quad q = \lambda_1 - \lambda_2 \quad (2.22)$$

Si pasamos ahora a el caso de dos partículas en el potencial de Coulomb pero sin interacciones entre las partículas, la restricción $\underline{L} \cdot \underline{A} = 0$ desaparece y de hecho tenemos:

$$(\underline{A}_1 + \underline{A}_2) \cdot (\underline{L}_1 + \underline{L}_2) = \underline{A}_1 \cdot \underline{L}_1 + \underline{A}_2 \cdot \underline{L}_2 + \underline{A}_1 \cdot \underline{L}_2 + \underline{A}_2 \cdot \underline{L}_1 \neq 0 \quad (2.23)$$

En el lenguaje de teoría de grupos, el problema general de estados de dos electrones implicaría usar representaciones de tipo general (λ_1, λ_2) (ó (p, q)) para el sistema de 2 electrones. \otimes

3. Estimación del Rompimiento de la Simetría $O^+(4)$ en la capa $2s - 2p$ (2).

En los niveles del potencial coulombiano nos fijamos en aquellos con

$n = 2$



$$(3.1)$$

1s —

Si no existiera repulsión entre los electrones en la capa $2s - 2p$ $O^+(4)$

sería el grupo de simetrías de los estados de dicha capa ⁽⁵⁾. El Hamiltoniano tiene la for

\otimes En el caso de dos electrones puede haber un efecto de repulsión por posteriori similitud (caso en el cual es simétrico) y entonces el vector $\underline{A} = \underline{A}_1 + \underline{A}_2$ no es

ma:

$$H = \sum_{s=1}^n \left(\frac{p_s^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_s} \right) + \sum_{s < r=2}^n \frac{e^2}{|r_s - r_r|} = \sum_{s=1}^n W_s + \sum_{s < r=1}^n V_{sr} \quad (3.2)$$

con n número de partículas hay 4 estados porque $\mu = 2\ell m$ y $\ell = 0, 1$
 Para $\ell = 0$, $m = 0$ para $\ell = 1$, $m = 1, 0, -1$. Si además tomamos en cuenta el spin hay 8 valores de $p = 2\ell m, \sigma$ con $\sigma = \pm \frac{1}{2}$. Entonces con los operadores de creación b_p^+ y de aniquilación b^p podemos construir los generadores de un grupo $U(8)^{(4)}$

$$b_p^+ b^{p'} = \epsilon_p^{p'} = \epsilon_{\mu, \sigma}^{\mu', \sigma'} \quad (3.3)$$

Como H no depende del spin es conveniente contraer en σ obteniendo los 16 generadores de $U(4)$:

$$\sum_{\sigma} b_{\mu, \sigma}^+ b^{\mu', \sigma} = \epsilon_{\mu}^{\mu'} \quad (3.4)$$

en otras palabras caracterizaremos los estados de la capa $2s - 2p$ por la cadena:

$$U(8) \supset U(4) \otimes SU^{\sigma}(2) \quad (3.5)$$

$SU^{\sigma}(2)$ de spin s que es un buen número cuántico como lo es también su proyección M_s , o sea clasificamos con:

$$SU^{\sigma}(2) \supset O^{\sigma}(2) \quad (3.6)$$

Para acabar de caracterizar los estados podríamos completar los números cuánticos agrupando a la cadena subgrupos de $U(4)$. Nuestro interés fundamental en esta sección es ver a que tan buena es la clasificación usando el grupo $O^{\sigma}(4)$ y entonces proponemos la cadena:

$$U(4) \supset O^+(4) \supset O^+(3) \supset O^+(2) \quad (3.7)$$

que nos proporcionaría, aparte de los nos. cuánticos correspondientes a $O^+(4)$ que analizaremos más adelante el momento angular orbital total L y su proyección M_L

En principio podríamos esperar que no bastarán estos nos. cuánticos o en otras palabras que entre $U(4)$ y $O^+(4)$ necesitaremos intercalar un no. cuántico α extra. Como veremos más adelante en esta capa particular $(2s-2p)$ no aparecen repetidas las reps. de $O^+(4)$ contenidos en $U(4)$ en los estados y no es necesario un no. cuántico (α) adicional.

Los estados quedarán caracterizados por los números cuánticos siguientes: 1º por Pauli tenemos para $U(8)$ la R.I. totalmente antisimétrica y es sabido que la R.I. $[1^4]$ de $U(8)$ contiene a las R.I. de $U(4) \otimes SU(2)$ cuyos diagramas de Young son del tipo

$$U(4) \begin{array}{|c|} \hline \uparrow \\ \hline \downarrow \\ \hline \end{array} \begin{array}{|c|} \hline \uparrow \\ \hline \downarrow \\ \hline \end{array} \quad \begin{array}{c} \leftarrow v_1 \rightarrow \\ \hline \hline \\ \hline \rightarrow v_2 \leftarrow \end{array} SU^\sigma(2) \quad (3.8)$$

pero $SU(2)$ es el spin. De las longitudes v_1 y v_2 podemos obtener $n = v_1 + v_2$ número de partículas y $v_1 - v_2 = 2s$ con s el spin total⁽⁷⁾ y estos dos números n y s bastan para caracterizar las representaciones de $U(4) \otimes SU(2)$, si además agregamos la proyección del spin M_s tenemos la cadena

$$SU^\sigma(2) \supset O^+(2) \quad (3.9)$$

$$\text{Para la cadena } U(4) \supset O^+(4) \supset O^+(3) \supset O^+(2) \quad (3.10)$$

conocemos los nos. cuánticos de $O^+(3)$ y $O^+(2)$ (L y M)

Solo falta ver que nos. cuánticos caracterizan las reps. irr de $O^+(4)$. Podemos usar los nos. cuánticos asociados a las constantes de movimiento \underline{L} y \underline{A} (momento angular y vector de Runge-Lenz) Pero es mas conveniente definir los operadores $\underline{M} = \frac{1}{2}(\underline{A} + \underline{L})$ y $\underline{N} = \frac{1}{2}(\underline{L} - \underline{A})$ que tienen las siguientes reglas de conmutación⁽⁶⁾:

$$\underline{M} \times \underline{M} = \underline{M} \quad ; \quad \underline{N} \times \underline{N} = \underline{N} \quad ; \quad [\underline{M}, \underline{N}] = 0 \quad (3.11)$$

o sea se comportan cada uno como generadores de un grupo $O^+(3)$ y de hecho su utilización en el problema es consecuencia del isomorfismo entre los grupos

$$O^+(4) \sim SU(2) \times SU(2) \quad (3.12)$$

Si usamos los eigenvalores de \underline{M} (λ_1) y de \underline{N} (λ_2) para caracterizar los estados de la capa $2s - 2p^*$ tendremos que dichos estados tendrán la forma:

$$|n S M_S (\lambda_1, \lambda_2) L M_L\rangle \quad (3.13)$$

además dichos estados nos permiten escribir las interacciones entre pares de partículas como interacciones entre solo dos de ellas:

$$\langle n S M_S (\lambda'_1, \lambda'_2) L M | \frac{n(n-1)}{2} \frac{Ze^2}{r_{12}} | n S M_S (\lambda_1, \lambda_2) L M \rangle \quad (3.14)$$

Y además estos brackets son independientes de M_S y M y diagonales en n , S y L .

Vamos a trabajar en el esquema de 2^a cuantización que discutimos en

*Pero notar que estos estados caracterizados con $O^+(4)$ no tienen paridad definida ya que ante inversiones \underline{N} cambia a \underline{M} y viceversa. Necesitaríamos formar combinaciones de estos estados con paridad def.

la sección anterior⁽⁴⁾. En dicho esquema la matriz del Hamiltoniano de la capa 2s-2p es

$$H = \sum_{\mu_1, \mu_1'} \langle \mu_1 | W_1 | \mu_1' \rangle e_{\mu_1}^{\mu_1'} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mu_1, \mu_1', \\ \mu_2, \mu_2'}} \langle \mu_1, \mu_2 | V_{12} | \mu_1', \mu_2' \rangle (e_{\mu_1, \mu_2}^{\mu_1', \mu_2'} - \delta_{\mu_2}^{\mu_2'} e_{\mu_1}^{\mu_1'}) \quad (3.15)$$

pero $|\mu\rangle = |2l m\rangle$ son las funciones del potencial Coulombiano y entonces el término de operador de una sola partícula es simplemente la energía de la capa 2s-2p

$$W = \sum_{\mu_1, \mu_1'} \langle \mu_1 | W_1 | \mu_1' \rangle e_{\mu_1}^{\mu_1'} = -\frac{Z^2 m e^4}{2 \hbar^2} = -\frac{Z^2 m e^4}{4 \hbar^2} = \frac{E_B}{2} \quad (3.16)$$

con E_B energía de Bohr.

El operador de dos partículas en cambio no es diagonal. Vamos a construir una matriz y comparar la magnitud de los términos no diagonales respecto a los diagonales, lo que nos permitirá conocer cuán buena es la cadena $U(4) \supset O^+(4)$ para la capa 2s-2p en 2ª cuantización:

$$\begin{aligned} \mathcal{V} &= \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mu_1, \mu_1', \\ \mu_2, \mu_2'}} \langle \mu_1, \mu_2 | V_{12} | \mu_1', \mu_2' \rangle \sum_{\sigma_1, \sigma_2} b_{\mu_2, \sigma_2}^+ b_{\mu_1, \sigma_1}^+ b^{\mu_2', \sigma_2} b^{\mu_1', \sigma_1} = \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mu_1, \mu_1', \\ \mu_2, \mu_2'}} \langle \mu_1, \mu_2 | V_{12} | \mu_1', \mu_2' \rangle (e_{\mu_1, \mu_2}^{\mu_1', \mu_2'} - \delta_{\mu_2}^{\mu_2'} e_{\mu_1}^{\mu_1'}) \quad (3.17) \end{aligned}$$

donde hemos aprovechado que V_{12} no depende del spin para contraer en σ_1 y σ_2

Las $e_{\mu}^{\mu'}$ son generadores de $U(4)$ pero no son tensores irreducibles en $O^+(4)$

Procederemos a construir tensores de Racah con las $e_{\mu}^{\mu'}$ para poder construir los elementos de matriz usando el teorema de Wigner-Eckart en $O^+(4)$.

Pero antes procederemos a construir con las $e_{\mu}^{\mu'}$ nuevos operadores $U_3^k(l, l')$ que correspondan a momento angular total definido k , esto es que

sean tensores irreducibles en $O^+(3)$. Para esto usamos coeficientes de Wigner ordinarios que acoplen los momentos angulares l y l' a momento angular k ($l, l' = 0, 1$).

$$U_q^k(l, l') \equiv \sum_{m, m'} \langle l' k m' q | l m \rangle C_{l m}^{l' m'} \quad (3.18)$$

También, aprovechando las propiedades de ortogonalidad de los coeficientes de Wigner podemos expresar las $C_{l m}^{l' m'}$ en función de las U_q^k y expresar \mathcal{V} en función de estas últimas.

En la expresión de \mathcal{V} hay un término cuadrático en las $C_{l m}^{l' m'}$ que sea también cuadrático en las U_q^k para que siga siendo invariante ante rotaciones. Hay U_q^k que son automáticamente escalares como $U_0^0(0, 0)$ y $U_0^0(1, 1)$ que son las que pueden aparecer en el término lineal $(-\delta_{M_1}^{M_1'} C_{M_1}^{M_1'})$ cuando lo expresamos en las U_q^k . También hay U_q^k que son vectores ($U_q^1(1, 0)$, $U_q^1(0, 1)$, $U_q^1(1, 1)$) y tensores ($U_q^2(1, 1)$) y estos aparecerán en \mathcal{V} como productos escalares o sea como expresiones cuadráticas invariantes ante rotaciones. Tendremos las siguientes expresiones cuadráticas:

$$\begin{aligned} & [U_0^0(0, 0)]^2 ; [U_0^0(1, 1)]^2 ; U_0^0(0, 0) U_0^0(1, 1) \\ & \sum_q (-)^q U_q^1(0, 1) U_{-q}^1(0, 1) ; \sum_q (-)^q U_q^1(1, 0) U_{-q}^1(1, 0) \quad (3.19) \\ & \sum_q (-)^q U_q^1(1, 0) U_{-q}^1(0, 1) ; \sum_q (-)^q U_q^1(1, 1) U_{-q}^1(1, 1) ; \sum_q (-)^q U_q^2(1, 1) U_{-q}^2(1, 1) \\ & \text{(no podemos mezclar } U^1(1, 1) \text{ con } U^1(1, 0) \text{ o } U^1(0, 1) \text{ por consideraciones de paridad).} \end{aligned}$$

Pero no todas las expresiones cuadráticas son independientes. Por ejemplo, de la definición de operador de número en $U(4)$, tenemos que:

$$\sum_{\ell m} \rho_{\ell m}^{i m} = U_0^0(0,0) + U_0^0(4,4) \quad (3.20)$$

con n número de partículas en la capa $2s-2p$. Esto implica que no todos los escalares son independientes, solo uno de ellos lo es ya que los 3 pueden considerarse potencias de $U_0^0(0,0)$.

El operador de número es el operador de Casimir de 1er. orden de $U(4)$ ya que conmuta con todos los generadores de ese grupo. El operador de Casimir de 2o. orden es :

$$\sum_{\substack{\ell m \\ \ell' m'}} \rho_{\ell m}^{\ell' m'} \rho_{\ell' m'}^{\ell m} = \sum_{\ell, \ell'} \sum_{\underline{g}} (-)^{\underline{g}} U_{\underline{g}}^{\ell, \ell'} U_{-\underline{g}}^{\ell, \ell'} \quad (3.21)$$

o sea podemos eliminar uno de los otros 5 términos cuadráticos. En total tenemos 5 términos independientes.

Primero trataremos de identificar cuáles de estas expresiones cuadráticas están asociadas al operador de Casimir de $O^+(4)$, lo que nos indicaría automáticamente que esos términos son diagonales en nuestra cadena. El operador de Casimir de $O^+(4)$ es :

$$L^2 + A^2 = 2M^2 + 2N^2 \quad (3.22)$$

Una forma de llevar a cabo dicha identificación es expresando los generadores de $O^+(4)$ (A, \underline{L}) en función de las $U_{\underline{g}}^{\ell, \ell'}$ o simplemente de las $\rho_{\ell m}^{\ell' m'}$ ya que sabemos como pasar de unas a otras. Tanto \underline{A} como \underline{L} son operadores de una sola partícula y cumplen la relación general :

$$W_{\underline{g}} = \sum_{\mu, \mu'} \langle \mu | W_{\underline{g}} | \mu' \rangle \rho_{\mu}^{\mu'} = \sum_{\ell m} \langle 2\ell m | W_{\underline{g}} | 2\ell' m' \rangle \rho_{\ell m}^{\ell' m'} \quad (3.23)$$

sean tensores irreducibles en $O^+(3)$. Para esto usamos coeficientes de Wigner ordinarios que acoplen los momentos angulares l y l' a momento angular k ($l, l' = 0, 1$).

$$U_q^k(l, l') \equiv \sum_{m, m'} \langle l' k m' q | l m \rangle C_{lm}^{l'm'} \quad (3.18)$$

También, aprovechando las propiedades de ortogonalidad de los coeficientes de Wigner podemos expresar las $C_{lm}^{l'm'}$ en función de las U_q^k y expresar \mathcal{V} en función de estas últimas.

En la expresión de \mathcal{V} hay un término cuadrático en las $C_{lm}^{l'm'}$ que sea también cuadrático en las U_q^k para que siga siendo invariante ante rotaciones. Hay U_q^k que son automáticamente escalares como $U_0^0(0,0)$ y $U_0^0(1,1)$ que son las que pueden aparecer en el término lineal $(-\delta_{\mu_1}^{\mu_2} C_{\mu_1}^{\mu_2})$ cuando lo expresamos en las U_q^k . También hay U_q^k que son vectores ($U_{\frac{1}{2}}^1(1,0)$, $U_{\frac{1}{2}}^1(0,1)$, $U_{\frac{1}{2}}^1(1,1)$) y tensores ($U_{\frac{1}{2}}^2(1,1)$) y estos aparecerán en \mathcal{V} como productos escalares o sea como expresiones cuadráticas invariantes ante rotaciones. Tendremos las siguientes expresiones cuadráticas:

$$\begin{aligned} & [U_0^0(0,0)]^2 ; [U_0^0(1,1)]^2 ; U_0^0(0,0)U_0^0(1,1) \\ & \sum_q (-)^q U_{\frac{1}{2}}^1(0,1)U_{-\frac{1}{2}}^1(0,1) ; \sum_q (-)^q U_{\frac{1}{2}}^1(1,0)U_{-\frac{1}{2}}^1(1,0) \quad (3.19) \\ & \sum_q (-)^q U_{\frac{1}{2}}^1(1,0)U_{-\frac{1}{2}}^1(0,1) ; \sum_q (-)^q U_{\frac{1}{2}}^1(1,1)U_{-\frac{1}{2}}^1(1,1) ; \sum_q (-)^q U_{\frac{1}{2}}^2(1,1)U_{-\frac{1}{2}}^2(1,1) \\ & \text{(no podemos mezclar } U^1(1,1) \text{ con } U^1(1,0) \text{ o } U^1(0,1) \text{ por consideraciones de paridad).} \end{aligned}$$

Pero no todas las expresiones cuadráticas son independientes. Por ejemplo, de la definición de operador de número en $U(4)$, tenemos que:

$$\sum_{\ell m} \rho_{\ell m}^{\ell m} = U_0^0(0,0) + U_0^0(u, \ell) \quad (3.20)$$

con n número de partículas en la capa $2s-2p$. Esto implica que no todos los escalares son independientes, solo uno de ellos lo es ya que los 3 pueden considerarse potencias de $U_0^0(0,0)$.

El operador de número es el operador de Casimir de 1er. orden de $U(4)$ ya que conmuta con todos los generadores de ese grupo. El operador de Casimir de 2o. orden es :

$$\sum_{\substack{\ell m \\ \ell' m'}} \rho_{\ell m}^{\ell' m'} \rho_{\ell' m'}^{\ell m} = \sum_{\ell, \ell', q} \sum_{\underline{q}} (-)^q U_{\underline{q}}^{\ell, \ell'} U_{-\underline{q}}^{\ell, \ell'} \quad (3.21)$$

o sea podemos eliminar uno de los otros 5 términos cuadráticos. En total tenemos 5 términos independientes.

Primero trataremos de identificar cuáles de estas expresiones cuadráticas están asociadas al operador de Casimir de $O^+(4)$, lo que nos indicaría automáticamente que esos términos son diagonales en nuestra cadena. El operador de Casimir de $O^+(4)$ es :

$$L^2 + A^2 = 2M^2 + 2N^2 \quad (3.22)$$

Una forma de llevar a cabo dicha identificación es expresando los generadores de $O^+(4)$ (A, \underline{L}) en función de las $U_{\underline{q}}^{\ell, \ell'}$ o simplemente de las $\rho_{\ell m}^{\ell' m'}$ ya que sabemos como pasar de unas a otras. Tanto \underline{A} como \underline{L} son operadores de una sola partícula y cumplen la relación general :

$$W_{\underline{q}}^{\mu, \mu'} = \sum_{\mu, \mu'} \langle \mu | W_{\underline{q}} | \mu' \rangle \rho_{\mu}^{\mu'} = \sum_{\ell m} \langle 2\ell m | W_{\underline{q}} | 2\ell' m' \rangle \rho_{\ell m}^{\ell' m'} \quad (3.23)$$

donde el bracket corresponde a estados de la capa $2s-2p$ ($n=2$). A ese bracket podemos aplicarle el teorema de Wigner-Eckart⁽⁸⁾, que para el grupo $O^+(3)$ nos da la expresión

$$W_q = \sum_{\ell \ell'} \langle \ell \| W \| \ell' \rangle \sum_{mm'} \langle \ell' 1 m' q | \ell m \rangle C_{\ell m}^{\ell' m'} = \sum_{\ell \ell'} \langle \ell \| W \| \ell' \rangle U_q^1(\ell, \ell') \quad (3.24)$$

Para el caso $W_q' = L_q$ como los estados de la capa $2s-2p$ son eigenestados del momento angular, tenemos:

$$\langle \ell \| L \| \ell' \rangle = \sqrt{\ell(\ell+1)} \delta_{\ell \ell'} = \begin{cases} 0 & \text{si } \ell' = \ell = 0 \\ \sqrt{2} & \text{si } \ell' = \ell = 1 \end{cases} \quad (3.25)$$

$$\therefore L_q = \sqrt{2} U_q^1(1, 1) \quad (3.26)$$

y en consecuencia el término cuadrático:

$$\sum_q (-)^q U_q^1(1, 1) U_{-q}^1(1, 1) \sim I^2 \quad (3.27)$$

también la expresión en términos de las $C_{\mu}^{m'}$ es simple:

$$I_1 = -C_0^1 - C_1^0; \quad I_0 = C_1^1 - C_{-1}^{-1}; \quad I_{-1} = C_0^1 + C_{-1}^0 \quad (3.28)$$

Para el vector de Runge-Lenz la situación es, análogamente:

$$A_q = \sum_{\mu \mu'} \langle \mu \| A_q \| \mu' \rangle C_{\mu}^{\mu'} = \sum_{\ell \ell'} \langle \ell \| A \| \ell' \rangle \sum_{mm'} \langle \ell' 1 m' q | \ell m \rangle C_{\ell m}^{\ell' m'} \quad (3.29)$$

Pero ahora $\langle \ell \| A \| \ell' \rangle$ no es diagonal ya que \underline{A} no es generador de $O^+(3)$

De hecho como \underline{A} es un vector polar no puede conectar estados de igual paridad o sea en otra matriz reducida de \underline{A} necesariamente $\ell' = \ell \pm 1$. Antes de considerar esa matriz en detalle recordamos que estamos trabajando con \underline{A} generador de $O^+(4)$

que difiere del vector de Renge-Lenz \underline{A} por el factor

$$\underline{A} = \left[\frac{Z^2 m e^4}{-2n^2 H_{Zem}} \right]^{1/2} \underline{A}' = \left[\frac{-Z^2 m e^4}{2 \hbar^2} \frac{2n^2 \hbar^2}{-2^2 m e^4} \right]^{1/2} \underline{A}' = 2 \underline{A}' \quad (3.30)$$

Los elementos de matriz de \underline{A} en la base $|n \ell m\rangle$ han sido obtenidos⁽⁹⁾ y tienen la forma

$$\begin{aligned} \langle \ell || A || \ell - 1 \rangle &= n \langle \ell || A' || \ell - 1 \rangle = \sqrt{\frac{\ell(n^2 - \ell^2)}{2\ell + 1}} \\ \langle \ell || A || \ell + 1 \rangle &= -\sqrt{\frac{(\ell+1)(n^2 - (\ell+1)^2)}{2\ell + 1}} \end{aligned} \quad (3.31)$$

$$\therefore \mathcal{H}_q = -\sqrt{3} U_q^1(0, \pm) + U_q^1(\pm, 0) = e_{q+}^{\prime} e_{-}^{\prime} e_{-}^{-q} \quad (3.32)$$

Este no se puede identificar en los términos cuadráticos, hay 3 de ellos que en principio dependen de \mathcal{H}_q ó \mathcal{H}_q^2 .

Antes de proceder sería conveniente tener definidas las demás expresiones de las U_q^k , por ejemplo definimos:

$$B_q = \sqrt{3} U_q^1(0, \pm) + U_q^1(\pm, 0) = -(e_{q+}^{\prime} + (-)^q e_{-}^{\prime}) \quad (3.33)$$

que es independiente de \mathcal{H}_q y que de momento no es un tensor de Racah respecto a $O^+(4)$.

tenemos las siguientes expresiones en términos de las U_q^k y e_{μ}^{\prime}

$$N = e_1^{\prime} + e_0^{\prime} + e_{-1}^{\prime} + e_{-}^{\prime} \quad (\text{operador de número, diagonal en la cadena}) \quad \mathcal{H}_q \quad \text{y} \\ I_q \quad \text{dadas arriba generadores} \quad O^+(4) \quad \text{y} \quad \therefore \quad \text{diagonales y los siguientes} \\ \text{operadores no-diagonales:}$$

$$D = U_0^0(0, 0) = e_{-}^{\prime} \quad (3.34)$$

el vector \mathcal{B}_q dado arriba y un tensor de orden dos definida así:

$$T_2 = U_2^2(1,1) = \sum \langle 112m' | 211m \rangle e_{1m}^{1m'} \quad (3.35)$$

Con los operadores no diagonales procederemos a construir expresiones que se comporten como tensores irreducibles ante $O^+(4)$.

Pero antes vamos a aprovechar que conocemos otro operador diagonal en la cadena $U(4) \supset O^+(4) \supset O^+(3) \supset O^+(2)$ que es el operador de Casimir de 2o. orden de $U(4)$:

$$g = \sum_{\substack{l, m \\ l', m'}} e_{lm}^{l'm'} e_{l'm'}^{lm} = \sum_{mm'} e_m^{m'} e_{m'}^m + \sum_m e_m^{o'} e_{o'}^m + \sum_m e_{o'}^m e_{m'}^{o'} + e_{o'}^{o'} e_{o'}^{o'} = \sum_{l, l'} (-)^l U_2^k(l, l') U_{-2}^k(l, l') \quad (3.36)$$

donde en la última ecuación aprovechamos la ortogonalidad de los coeficientes de Wigner de $O^+(3)$. Como g es función de expresiones cuadráticas en las U_2^k , quedará expresado en función de expresiones cuadráticas en los operadores \mathcal{D} , \mathcal{W} , \mathcal{A} , \mathcal{I} , \mathcal{B} y \mathcal{T} y en consecuencia podemos despejar de dicha ecuación $\mathcal{T} \cdot \mathcal{T}$ en función de g y los demás operadores. Procedamos a hacerlo. De la expresión de la g vemos que hay un término trivial porque $e_{o'}^{o'} e_{o'}^{o'} = \mathcal{D}^2$. Usando las expresiones de \mathcal{A} y \mathcal{B} construimos \mathcal{R}^2 y \mathcal{B}^2 obteniendo:

$$\mathcal{R}^2 = \sum_m (e_m^{o'} e_{o'}^m + (-)^m e_{o'}^{-m} e_{o'}^m + (-)^m e_m^{o'} e_{-m}^{o'} + e_{o'}^m e_m^{o'}) \quad (3.37)$$

$$\mathcal{B}^2 = \sum_m (-e_m^{o'} e_{o'}^m + (-)^m e_m^{o'} e_{-m}^{o'} + (-)^m e_{o'}^{-m} e_{o'}^m - e_{o'}^m e_m^{o'}) \quad (3.38)$$

$$\therefore \sum_m (e_m^{o'} e_{o'}^m + e_{o'}^m e_m^{o'}) = \frac{1}{2}(\mathcal{R}^2 - \mathcal{B}^2) \quad (3.39)$$

$\sum_{m, m'} e_m^{m'} e_m^m$ es básicamente el operador de Casimir de $U(3)$

(el grupo de la subcapa $2p$), que como ha sido demostrado es :

$$\sum_m e_m^{m'} e_m^m = \frac{1}{3} (\sum_m e_m^m)^2 + \frac{1}{2} I^2 + T \cdot T \quad (3.40)$$

donde $\sum_m e_m^m$ es el operador de número en $U(3)$ y corresponde a $N-D$

en nuestra cadena. El resultado final es :

$$g = D^2 + \frac{1}{2}(A^2 - B^2) + \frac{1}{3}(N-D)^2 + \frac{1}{2} I^2 + T \cdot T \quad (3.41)$$

ecuación que nos permite reemplazar $T \cdot T$ por :

$$-T \cdot T = D^2 + \frac{1}{2}(A^2 - B^2) + \frac{1}{3}(N-D)^2 + \frac{1}{2} I^2 - g \quad (3.42)$$

Antes de proceder a expresar \mathcal{V} en términos de nuestros operadores (g, D, W, I, A, B) necesitamos identificar los operadores b_μ^+ y b^μ mismos como asociados a reps. irr. de $O^+(4)$ y $O^+(3)$. Para esto es más cómodo trabajar con los operadores :

$$M_q = \frac{1}{2}(A_q + I_q) \quad \text{y} \quad N_q = \frac{1}{2}(I_q - A_q) \quad (3.43)$$

que generan, como ya vimos el algebra de $O^+(3) \otimes O^+(3)$.

Construyendo los conmutadores de estos operadores y las b_μ^+, b^μ

$$[m_0, b_1^+] = \frac{1}{2} b_1^+, [m_+, b_1^+] = 0, [n_0, b_1^+] = \frac{1}{2} b_1^+; [n_+, b_1^+] = 0 \quad (3.44)$$

o sea en $O^+(3) \otimes O^+(3)$ b_1^+ es de máximo peso y su peso es $(1/2, 1/2)$

b_0^+ y b_{-1}^+ se generan aplicando el operador de descenso en el peso -1 a b_1^+ .

sobre $b_{\frac{1}{2}}^+$ para generar b_o^+ en cambio como implica cambiar la l de $l=1$ a $l=0$ no podemos usar L_{-1} sino \mathcal{A}_{-1} , como se ve:

$$[\mathcal{A}_{-1}, b_1^+] = [E_{-1}^{o'} - E_{o'}^1, b_1^+] = -b_o^+ \quad (3.45)$$

Pero esto indica que todos los operadores b_{μ}^+ pertenecen a la misma rep. irr. de $O^+(4) = SU(2) \otimes SU(2)$ ya que L_{-1} y \mathcal{A}_{-1} son generadores de $O^+(4)$. En cambio en $O^+(3)$ los operadores b_1^+, b_o^+, b_{-1}^+ pertenecen a la rep. irr. $L=1$ y b_o^+ a la rep. irr. $L=0$. Podemos entonces cambiar la notación a:

$$b_{2\sigma m, \sigma}^+ = b_{(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}) l m, \sigma}^+ \quad (3.46)$$

y entonces:

$$e_{(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}) l m}^{(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}) l' m'} \equiv e_{l m}^{l' m'} = \sum_{\sigma} b_{(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}) l m, \sigma}^+ b_{(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}) l' m', \sigma} \quad (3.47)$$

Para las $e_{l m}^{l' m'}$ son tensores mixtos en $O^+(4) \supset O^+(3) \supset O^+(2)$ y tendremos que usarlos para construir otros que corresponden a reps. irr. en dicha cadena, primero pasando a los operadores $U_{\hat{q}}^k$ con momento angular total definido (o sea pertenecientes a reps. irr. bien definidas en $O^+(3)$ y $O^+(2)$) y luego a nuestros operadores $\mathcal{N}, \mathcal{D}, \mathcal{I}, \mathcal{A}, \mathcal{B}$ y \mathcal{G} , de los cuales 4 son ya diagonales en la cadena: \mathcal{N} que es el operador de número en $U(4)$, \mathcal{G} que es otro operador de Casimir (el cuadrático) en $U(4)$ y \mathcal{A} y \mathcal{L} que son los generadores de $O^+(4)$.

Los tres operadores restantes \mathcal{D}, \mathcal{B} y \mathcal{T} (aunque esto último lo habíamos eliminado de la interacción despejando $\mathcal{T} \cdot \mathcal{T}$ en función de \mathcal{G}

y los demás operadores) pueden integrarse en un tensor irreducible ante $O^+(4)$

Podríamos proceder para esto de diversas maneras, una forma es extender la definición de tensor irreducible en $O(3)^{(*)}$.

$$[L_q, T_{\mu}^k] = -\sqrt{k(k+1)} \sum_{\nu} \langle 1kq\mu | k\nu \rangle T_{\nu}^k \quad (3.48)$$

donde L_q es el generador de $O^+(3)$ (momento angular) y T_{μ}^k un tensor irreducible en $O^+(3)$. Análogamente un tensor irreducible en $O^+(4)$ debe cumplir ⁽¹⁰⁾:

$$[M_{\mu}, T_{kq}^{(\lambda, \lambda)}] = f_k^{(\lambda, \lambda)} \sum_{im} \sqrt{(2\lambda+1)(2\lambda_0+1)(2k+1)3} \langle 1kmq | im \rangle \begin{Bmatrix} 1 & 0 & 1 \\ \lambda & \lambda & k \\ \lambda & \lambda & i \end{Bmatrix} T_{kq}^{(\lambda, \lambda)}$$

$$[N_{\mu}, T_{kq}^{(\lambda, \lambda)}] = f_k^{(\lambda, \lambda)} \sum_{im} \sqrt{(2\lambda+1)(2\lambda_0+1)(2k+1)3} \langle 1kmq | im \rangle \begin{Bmatrix} 0 & 1 & 1 \\ \lambda & \lambda & k \\ \lambda & \lambda & i \end{Bmatrix} T_{kq}^{(\lambda, \lambda)} \quad (3.49)$$

Donde M_{μ} y N_{μ} son los generadores de $O^+(3) \otimes O^+(3)$,

$f_k^{(\lambda, \lambda)}$ es un factor que es $f_0 = f_2 = -\sqrt{2}$ y $f_1 = 1$. El símbolo $\left\{ \begin{matrix} a & b & c \\ \lambda & \lambda & k \\ \lambda & \lambda & i \end{matrix} \right\}$ es un coeficiente de $9-j$ que multiplicado por el radical y el coeficiente de Wigner usual corresponde al coeficiente de Wigner de $O^+(4)^{(10)}$.

Si comparamos estas reglas abstractas con los conmutadores de M_{μ} y N_{μ} con $B_{\mu}, T_z, \mathcal{D}$ ($\mu = 0, \pm 1, 2$) podamos identificar:

$$T_z^{(1,1)} = T_z; \quad T_{\pm 2}^{(1,1)} = -\sqrt{2} B_{\pm 2}; \quad T_{00}^{(1,1)} = \frac{1}{2\sqrt{3}} (4\mathcal{D} - N) \quad (3.50)$$

Otra forma de construir los tensores irreducibles en $O^+(4)$ es

la siguiente, tenemos las definiciones:

$$\mathcal{D} = U_0^0(0,0), \quad N = U_0^0(0,0) + U_1^1(0,0); \quad I_q = U_q^1(1,1) \quad (3.51)$$

$$A_q = U_q^k(1,0) - \sqrt{3} U_q^k(0,1); \quad B_q = U_q^1(1,0) + \sqrt{3} U_q^1(0,1); \quad T_z = \sqrt{\frac{2}{3}} U_m^2(1,1)$$

Si definimos :

$$T(\frac{1}{2}, \frac{1}{2} l, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} l'; kq) \equiv U_q^k(l, l') \sqrt{\frac{2k+1}{2l+1}} \quad (3.52)$$

y pasamos a acoplar así : $T(\frac{1}{2}, \frac{1}{2} l; \frac{1}{2}, \frac{1}{2} l'; kq)$ definiendo (ver De Shalit-Talmi pag. 124) :

$$Z(\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \lambda_1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \lambda_2; kq) = \sum_{kq'} \sqrt{(2\lambda_1+1)(2\lambda_2+1)(2k+1)(2l_1+1)} \begin{Bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & l \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & l' \\ \lambda_1 & \lambda_2 & k \end{Bmatrix} T(\frac{1}{2}, \frac{1}{2} l, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} l'; kq) \quad (3.53)$$

Tenemos que $Z(\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \lambda_1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \lambda_2; kq) \equiv Z_{kq}^{(\lambda_1, \lambda_2)}$ son tensores irreducibles en nuestra cadena, ahora podemos expresarlos en función de D, N, A, B, I y T como por ejemplo :

$$\begin{aligned} Z(\frac{1}{2}, \frac{1}{2} 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} 1; 1q) &= \frac{1}{2} [\sqrt{3} U_q^1(0, 1) - U_q^1(1, 0)] + \frac{1}{\sqrt{2}} U_q^1(1, 1) = \frac{1}{2} [I_q - A_q] = n = Z_{1q}^{(0, 1)} \\ Z(\frac{1}{2}, \frac{1}{2} 1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} 0; 1q) &= \frac{1}{2} [\sqrt{3} U_q^1(1, 0) + U_q^1(0, 1)] + \frac{1}{\sqrt{2}} U_q^1(1, 1) = \frac{1}{2} [I_q + A_q] = m = Z_{1q}^{(1, 0)} \\ Z(\frac{1}{2}, \frac{1}{2} 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} 0; 00) &= \frac{1}{2} [U_0^0(0, 0) + U_0^0(1, 1)] = \frac{1}{2} N = Z_{00}^{(0, 0)} \end{aligned} \quad (3.54)$$

Y procediendo en igual forma tenemos en resumen

$$\begin{aligned} I_q &= Z_{1q}^{(0, 0)} + Z_{1q}^{(0, 1)} ; A_q = Z_{1q}^{(1, 0)} - Z_{1q}^{(0, 1)} ; B_q = -\sqrt{2} Z_{1q}^{(1, 1)} \\ N &= 2 Z_{00}^{(0, 0)} ; \frac{1}{2\sqrt{3}} (4D - N) = Z_{00}^{(1, 1)} ; T_z = Z_{2z}^{(1, 1)} \end{aligned} \quad (3.55)$$

Ahora procederemos a expresar la interacción en términos de los operadores D, N, A, B, I y g . Teníamos la expresión

$$\begin{aligned}
 \mathcal{V} &= \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mu_1, \mu_2 \\ \mu'_1, \mu'_2}} \langle \mu_1, \mu_2 | V_{12} | \mu'_1, \mu'_2 \rangle \left[e_{\mu_1}^{\mu'_1} e_{\mu_2}^{\mu'_2} - \delta_{\mu_2}^{\mu'_2} e_{\mu_1}^{\mu'_1} \right] = \\
 &= \frac{1}{2} \sum_{\substack{l_1, l_2 \\ l'_1, l'_2}} \sum_{\substack{m_1, m_2 \\ m'_1, m'_2}} \langle n l_1 m_1, n l_2 m_2 | V_{12} | n l'_1 m'_1, n l'_2 m'_2 \rangle \left[e_{l_1 m_1}^{l'_1 m'_1} e_{l_2 m_2}^{l'_2 m'_2} - \delta_{l_2 m_2}^{l'_2 m'_2} e_{l_1 m_1}^{l'_1 m'_1} \right] \quad (3.56)
 \end{aligned}$$

llamemos $\mathcal{V}^{[1]}$ el término lineal en las $e_{\mu}^{\mu'}$ y $\mathcal{V}^{[2]}$ al cuadrático. Empecemos por analizar $\mathcal{V}^{[1]}$. 1º acoplamos en el bra a momento angular total L y en el ket a L' . Entonces debemos acoplar también $e_{\mu}^{\mu'}$.

$$\begin{aligned}
 \mathcal{V}^{[1]} &= \sum_{\substack{l_1, l_2 \\ l'_1, l'_2}} \sum_{LM} \langle l_1, l_2, LM | V_{12} | l'_1, l'_2, L'M' \rangle \sum_{\substack{m_1, m_2 \\ m'_1, m'_2}} \langle l_1, l_2, m_1, m_2 | LM \rangle \langle l'_1, l'_2, m'_1, m'_2 | L'M' \rangle e_{l_1 m_1}^{l'_1 m'_1} e_{l_2 m_2}^{l'_2 m'_2} \\
 &= \sum_{l_1, l_2, l'_1, l'_2} \sum_{L, M} \langle l_1, l_2, L | V_{12} | l'_1, l'_2, L \rangle \sum_{m_1, m_2, m'_1, m'_2} \langle l_1, l_2, m_1, m_2 | LM \rangle \langle l'_1, l'_2, m'_1, m'_2 | LM \rangle e_{l_1 m_1}^{l'_1 m'_1} \quad (3.57)
 \end{aligned}$$

donde aprovechamos que V_{12} es central, es decir diagonal en L y M e independiente de M . Aprovechamos ahora la ortogonalidad en los coeficientes de Wigner (Rose pag. 34)

$$\sum_{m_2, m'_2} \langle l_2, L, m_2, -M | l_2, -m_2 \rangle \langle l_2, L, m_2, -M | l'_2, -m'_2 \rangle = \delta_{m_2, m'_2} \delta_{l_2, l'_2} \quad (3.58)$$

$$\begin{aligned}
 \therefore \mathcal{V}^{[1]} &= \sum_{l_1, l_2} \langle l_1, l_2 | V_{12} | l_2, l_2 \rangle \frac{2L+1}{2l_2+1} (-)^{l_1+l_2-L} \sum_{m_1} e_{l_1 m_1}^{l_1 m_1} = \\
 &= \langle 000 | V_{12} | 000 \rangle \mathcal{D} + \langle 011 | V_{12} | 101 \rangle 3\mathcal{D} + \langle 101 | V_{12} | 101 \rangle (N-\mathcal{D}) + \\
 &+ \sum_L \langle 11L | V_{12} | 11L \rangle \frac{2L+1}{3} (-)^L (N-\mathcal{D}) \quad (3.59)
 \end{aligned}$$

Ahora pasemos a $\mathcal{V}^{[2]}$, procederemos a expresarlo en las U_g^k primeramente. La expresión de las U_g^k en función de las $e_{\mu}^{\mu'}$ nos permite obtener, usando la ortogonalidad de los coeficientes de Wigner de $O^+(3)$:

$$e_{l m}^{l' m'} = \frac{(-)^{l'+m}}{\sqrt{2l+1}} \sum_{k, q} (-)^k (2k+1) \begin{pmatrix} l & l' & k \\ -m & m' & q \end{pmatrix} U_g^k(l, l') \quad (3.60)$$

donde $\begin{pmatrix} l & l' & k \\ -m & m' & q \end{pmatrix}$ es el coeficiente de $3-j$. Por otra parte al acoplar los elementos de matriz, tenemos en el Ket por ejemplo:

$$|l, m_1, l_2, m_2\rangle = \sum_{j m} (-)^{l-l_2+m} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & L \\ m_1 & m_2 & M \end{pmatrix} \sqrt{2L+1} |l, l_2, LM\rangle \quad (3.61)$$

$$V^{[2]} = \sum_{l, l', l_2, l_2', L} \langle l, l_2, L | V_{12} | l', l_2', L \rangle \sum_{M k q k' q'} (-)^{k+k'+m_1+m_2+l-l_2} \frac{(2L+1)(2k+1)(2k'+1)}{\sqrt{2l_2+1} \sqrt{2l_2'+1}} X$$

$$U_g^{k'}(l_2, l_2') U_g^k(l_1, l_1') \sum_{m_1, m_2, m_1', m_2'} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & L \\ m_1 & m_2 & M \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_1' & l_2' & L \\ m_1' & m_2' & M \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_1 & l_1' & k \\ -m_1 & m_1' & q \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_2 & l_2' & k' \\ -m_2 & m_2' & q \end{pmatrix} \quad (3.62)$$

Podemos aprovechar el producto de los 2 últimos coeficientes de

para obtener (ver p.ejemplo De Shalit-Talmi pag 27)

$$V^{[2]} = \sum_{l, l', l_2, l_2', L} \langle l, l_2, L | V_{12} | l', l_2', L \rangle \sum_{M k q k' q'} (-)^{m_1+m_2+L} \frac{(2L+1)(2k+1)(2k'+1)}{\sqrt{2l_2+1} \sqrt{2l_2'+1}} X$$

$$U_g^k(l_1, l_1') U_g^{k'}(l_2, l_2') \sum_{JM} (2J+1) \begin{pmatrix} L & L & J \\ -M & M & m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} k & k' & J \\ q & q' & m \end{pmatrix} \left\{ \begin{matrix} l_1 & l_2 & L \\ l_1' & l_2' & L \\ k & k' & J \end{matrix} \right\} \quad (3.63)$$

Si reescribimos $(-)^{m_1+m_2} = (-)^M$ como $(-)^L \sqrt{2L+1} \langle LL-MM | 00 \rangle$ y pasamos de los $3-j$ a la notación de coeficientes de Wigner tenemos

$$V^{[2]} = \sum_{l, l', l_2, l_2', L} \langle l, l_2, L | V_{12} | l', l_2', L \rangle (2L+1)^{\frac{3}{2}} \sum_{k q k' q'} \frac{(2k+1)(2k'+1)}{\sqrt{(2k+1)(2k'+1)}} \sum_{j m} (-)^{k+k'-j} \frac{1}{2j+1} X$$

$$\langle k k' -q -q' | j -m \rangle U_g^k(l_1, l_1') U_g^{k'}(l_2, l_2') \left\{ \begin{matrix} l_1 & l_2 & L \\ l_1' & l_2' & L \\ k & k' & j \end{matrix} \right\} \sum_{M m} \langle LL-MM | 00 \rangle \langle LL-MM | j m \rangle \quad (3.64)$$

La última suma da $\delta_{j0} \delta_{m0}$ y el otro coeficiente de

Wigner vale $\delta_{k k'} \delta_{q' -q} \frac{(-)^{k+q}}{\sqrt{2k+1}}$. Finalmente :

$$V^{[2]} = \sum_{l, l', l_2, l_2'} \langle l, l_2, L | V_{12} | l', l_2', L \rangle \sum_{k=0}^2 (-)^k \frac{[(2L+1)(2k+1)]^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{(2k+1)(2l_2+1)}} \sum_q (-)^q U_g^k(l_1, l_1') U_g^k(l_2, l_2') \left\{ \begin{matrix} l_1 & l_2 & L \\ l_1' & l_2' & L \\ k & k & 0 \end{matrix} \right\} \quad (3.65)$$

usando $\left\{ \begin{matrix} l_1, l_2, L \\ l_1', l_2', L \\ k, k, 0 \end{matrix} \right\} = \frac{(-)^{L+k-l_1-l_2'}}{\sqrt{(2L+1)(2k+1)}} W(l_1, l_2, l_1', l_2'; L, k)$ (3.65)

$$\mathcal{V}^{[2]} = \sum_{l_1, l_2, l_1', l_2'} \langle l_1, l_2, L | V_{12} | l_1', l_2', L \rangle \sum_{k=0}^2 \frac{(-)^{L-l_1-l_2'}}{\sqrt{(2L+1)(2k+1)}} \times$$

$$W(l_1, l_2, l_1', l_2'; L, k) \sum_q (-)^q U_q^k(l_1, l_1') U_{-q}^k(l_2, l_2') \quad (3.67)$$

que se puede expresar en términos de nuestros operadores

$$\begin{aligned} \mathcal{V}^{[2]} &= \langle 000 | V_{12} | 000 \rangle [U_0^0(0,0)]^2 + 2 \langle 011 | V_{12} | 011 \rangle U_0^0(0,0) U_0^0(1,1) \\ &- \frac{1}{\sqrt{3}} \langle 110 | V_{12} | 000 \rangle \sum_q (-)^q [U_q^1(1,0) U_{-q}^1(1,0) + 3 U_q^1(0,1) U_{-q}^1(0,1)] \\ &- \sqrt{3} \langle 011 | V_{12} | 101 \rangle \sum_q (-)^q [U_q^1(1,0) U_{-q}^1(0,1) + U_q^1(0,1) U_{-q}^1(1,0)] \\ &+ \sum_L \langle 11L | V_{12} | 11L \rangle (-)^L \frac{2L+1}{3} \sum_{k=0}^2 (2k+1) W(1111; L, k) \sum_q (-)^q U_q^k(1,1) U_{-q}^k(1,1) \quad (3.68) \end{aligned}$$

Ahora usamos las definiciones

$$T_2 = \sqrt{\frac{3}{5}} U_q^2(1,1); A_q = U_q^1(1,0) - \sqrt{3} U_q^1(0,1); B_q = -U_q^1(1,0) - \frac{1}{\sqrt{3}} U_q^1(0,1) \quad (3.69)$$

y además notamos que

$$B \cdot A = A \cdot B - \sum_q (-)^q [A_q B_{-q}] = A \cdot B - 2(N-4D) \quad (3.70)$$

y tenemos que :

$$\sum_q (-)^q U_q^1(0,1) U_{-q}^1(1,0) = \frac{1}{4\sqrt{3}} [-A^2 + B^2 + 2N - 8D] \quad (3.71)$$

$$\sum_f (-)^f U_{\frac{1}{2}}^1(1,0) U_{-\frac{1}{2}}^1(1,0) = \frac{1}{4} [A^2 + B^2 - 2A \cdot B + 2N - 8D] \quad (3.72)$$

$$3 \sum_{\frac{1}{2}} (-)^f U_{\frac{1}{2}}^1(0,1) U_{-\frac{1}{2}}^1(0,1) = \frac{1}{4} [A^2 + B^2 + 2A \cdot B - 2N + 8D] \quad (3.73)$$

$$\sum_{\frac{1}{2}} (-)^f U_{\frac{1}{2}}^2(1,1) U_{-\frac{1}{2}}^2(1,1) = \frac{3}{5} T \cdot T \quad (3.74)$$

$$\sum_{\frac{1}{2}} (-)^f U_{\frac{1}{2}}^1(1,1) U_{-\frac{1}{2}}^1(1,1) = \frac{1}{2} I^2 \quad (3.75)$$

Entonces tenemos :

$$\begin{aligned} \mathcal{V}^{[2]} = & \langle 000 | V_{1,2} | 000 \rangle D^2 - \frac{1}{\sqrt{3}} \langle 110 | V_{1,2} | 000 \rangle \frac{1}{2} (A^2 + B^2) \\ & + 2\sqrt{3} \langle 011 | V_{1,2} | 101 \rangle \frac{1}{4\sqrt{3}} (A^2 - B^2) + 2 \langle 011 | V_{1,2} | 011 \rangle D (N - D) \\ & - \frac{1}{3} \langle 110 | V_{1,2} | 110 \rangle [-I^2 + 9 - D^2 + \frac{1}{2} (B^2 - A^2)] \\ & - \langle 111 | V_{1,2} | 111 \rangle [-\frac{1}{2} N^2 + N D - D^2 + \frac{1}{2} 9 - \frac{1}{4} A^2 + \frac{1}{4} B^2] \\ & + \frac{5}{3} \langle 112 | V_{1,2} | 112 \rangle \left[\frac{3}{10} N^2 - \frac{3}{5} N D + \frac{1}{5} D^2 + \frac{1}{5} I^2 - \frac{1}{20} A^2 + \frac{1}{20} B^2 + \frac{1}{10} 9 \right] \quad (3.76) \end{aligned}$$

Y la expresión total es simplemente

$$\mathcal{V} = \frac{1}{2} \mathcal{V}^{[1]} - \frac{1}{2} \mathcal{V}^{[2]} \quad (3.77)$$

Entonces tenemos la matriz \mathcal{V} en función de los elementos de matriz de la repulsión coulombiana respecto a estados de potencial de Coulomb multiplicados por las matrices de los operadores diagonales $N, N^2, 9, A^2$ y I^2 y nos diagonales B^2, D^2, ND y D .

Primero veamos los elementos de matriz, estos siempre pueden expresarse como combinaciones lineales de integrales radiales directas $F_K^{(\theta_1, \theta_2)}$ o de inter-

cambio $G_k^{(\lambda, \mu)}$ (ver ejemplo Condon y Shortley p.176)

que pueden expresarse como productos de polinomios y exponenciales en γ . La

evaluación de estas integrales nos da:

$$\langle 000 | \frac{e^2}{r_{12}} | 000 \rangle = F_0^{00} = \frac{Ze^2}{a_0} \left(\frac{77}{512} \right)$$

$$\langle 011 | \frac{e^2}{r_{12}} | 101 \rangle = G_1^{01} = \frac{Ze^2}{a_0} \left(\frac{15}{512} \right)$$

$$\langle 011 | \frac{e^2}{r_{12}} | 011 \rangle = F_0^{01} = \frac{Ze^2}{a_0} \left(\frac{83}{512} \right)$$

$$\langle 110 | \frac{e^2}{r_{12}} | 110 \rangle = F_0^{11} + 10F_2^{11} = \frac{Ze^2}{a_0} \left(\frac{111}{512} \right)$$

$$\langle 110 | \frac{e^2}{r_{12}} | 000 \rangle = -\sqrt{3} G_1^{01} = \frac{Ze^2}{a_0} \left(\frac{-15\sqrt{3}}{512} \right)$$

$$\langle 111 | \frac{e^2}{r_{12}} | 111 \rangle = F_0^{11} - 5F_2^{11} = \frac{Ze^2}{a_0} \left(\frac{84}{512} \right)$$

$$\langle 112 | \frac{e^2}{r_{12}} | 112 \rangle = F_0^{11} + F_2^{11} = \frac{Ze^2}{a_0} \left(\frac{948}{5120} \right)$$

(3.78)

Para evaluar D^2, D^2, \dots etc. podemos aprovechar que los tenemos expresados como tensores irreducibles en $U(4) \supset O^+(4) \supset O^+(3) \supset O^+(2)$

a través de las recombinaciones $T_{kq}^{(\lambda, \lambda)}$. Entonces para las matrices de estas

mismas $T_{kq}^{(\lambda, \lambda)}$ podemos aplicar el Teorema de Wigner-Eckart para $O^+(4)^{(10)}$

$$\langle (n_s) (\lambda, \lambda) LM | T_{kq}^{(\lambda, \lambda)} | (n_s) (\lambda', \lambda') L'M' \rangle =$$

$$= \sqrt{(2\lambda+1)(2\lambda'+1)(2k+1)(2L'+1)} \langle L'kM'q | LM \rangle \begin{Bmatrix} \lambda' & \lambda' & L' \\ 1 & 1 & k \\ 0 & 0 & L \end{Bmatrix} \langle (n_s, \lambda) || T_{kq}^{(\lambda, \lambda)} || (n_s, \lambda') \rangle \quad (3.79)$$

donde como antes vimos todo el factor del elemento de matriz reducido $\langle || || \rangle$

es el coeficiente de Wigner de $O^+(4)^{(10)}$. Como la ecuación es válida para toda

L, L', M, M' y el elemento de matriz reducido es independiente

de L, L', M y M' , para determinar estos elementos de matriz reducidos

podemos calcular el miembro izquierdo de (3.75) para un caso particular por ejemplo máxima proyección o sea $L = l_1 + l_2 = M$, $L' = l'_1 + l'_2 = M'$

$$\langle (n_s)(l_1, l_2) l_1 + l_2, l_1 + l_2 | T_{ke}^{(\lambda_1, \lambda_2)} | (n_s)(l'_1, l'_2) l'_1 + l'_2, l'_1 + l'_2 \rangle \quad (3.80)$$

Antes de evaluarlos hagamos una tabla de los estados que tendremos en la capa $2s-2p$ de la 8 partículas. En la 1a. columna se expresa la R.I. de $U(4)$ caracterizada por $n y s$, en la 2a. las R.I. de $O^+(4)$ contenidas a cada R.I. de $U(4)$ en la 3a. las de $O^+(3)$ contenidas en $O^+(4)$. Del hecho de que ninguna R.I. de $O^+(4)$ aparece repetida en una R.I. de $U(4)$ se confirma que no es necesario agregar un número cuántico extra entre $U(4)$ y $O^+(4)$ por lo menos para la capa $2s-2p$. Como estamos caracterizando los estados con los eigenvalores de M y N (λ_1, λ_2) es importante recordar que estos estados no tienen paridad definida, hay que formar combinaciones apropiadas.

Tabla de Estados hasta 8 partículas Capa $2s-2p$ [11.1]

(n_s)	(λ_1, λ_2)	L
$(1 \frac{1}{2})$	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$0, 1$
(20)	$(0,0); (1,1)$	$0; 0, 1, 2$
(21)	$(0,1); (1,0)$	$1; 1$
$(3 \frac{1}{2})$	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}); (\frac{3}{2}, \frac{1}{2}); (\frac{1}{2}, \frac{3}{2})$	$0, 1; 1, 2; 1, 2$
$(3 \frac{3}{2})$	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$(0, 1)$
(40)	$(0,0); (0,2); (1,1); (2,0)$	$0; 2; 0, 1, 2; 2$
(41)	$(0,1); (1,0); (1,1)$	$1; 1; 0, 1, 2$
(42)	$(0,0)$	0
$(5 \frac{1}{2})$	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}); (\frac{1}{2}, \frac{3}{2}); (\frac{3}{2}, \frac{1}{2})$	$0, 1; 1, 2; 1, 2$

$(5 \frac{1}{2})$	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$0, 1$
(60)	$(0,0); (1,1)$	$0; 0, 1, 1$
(61)	$(0,1); (1,0)$	$1; 1$
$(7 \frac{1}{2})$	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$0, 1$
(80)	$(0,0)$	0

Podemos limitarnos a los estados hasta 4 partículas ($n=4$) y tratar los estados de 5 a 8 partículas con técnica partícula-agujero. Para esto se procede así, habíamos definido los estados

$$b_{l_1 m_1 \sigma}^\dagger \dots b_{l_n m_n \sigma}^\dagger |0\rangle$$

corresponde a la rep. irr. $[1^n]$ de $U(8)$ pero no de $O^+(4)$.

Para clasificar en $O^+(4)$ y $O^+(3)$ necesitamos una combinación:

$$|nS, \lambda_1, \lambda_2, LM\rangle = \sum_{l_1 m_1 \sigma_1 \dots l_n m_n \sigma_n} A^{nS, \lambda_1, \lambda_2, LM} b_{l_1 m_1 \sigma_1}^\dagger \dots b_{l_n m_n \sigma_n}^\dagger |0\rangle \quad (3.81)$$

con $n=1, \dots, 8$.

Definimos el estado de lleno $|X\rangle$ (con 8 partículas) Cuando $n > 4$, por ejemplo $n=7$, en vez de poner 7 operadores $b_{l m \sigma}^\dagger$ en $|0\rangle$ usamos

$$\sum_{l_1 m_1 \sigma_1 \dots l_n m_n \sigma_n} A^{nS, \lambda_1, \lambda_2, LM} b_{l_1 m_1 \sigma_1}^\dagger \dots b_{l_n m_n \sigma_n}^\dagger |X\rangle \quad (3.82)$$

que en nuestro ejemplo específico implicaría una sola $b_{l m \sigma}^\dagger$.

Pero hay que demostrar que el cambio $|0\rangle \leftrightarrow |X\rangle$ y $b_{l m \sigma}^\dagger \leftrightarrow b_{l m \sigma}$

no cambia los elementos de matriz de los operadores. Definimos

$$\hat{e}_{l m}^{l' m'} = \sum_{\sigma} b_{l m \sigma} b_{l' m' \sigma}^\dagger \quad (3.83)$$

que recordando las reglas de anticonmutación de las b^\dagger y b y la definición de $\hat{e}_{\ell m}^{\ell' m'}$ nos da

$$\hat{e}_{\ell m}^{\ell' m'} \equiv \sum_{\sigma} b_{\ell m, \sigma}^{\ell' m', \sigma} \dagger = -\hat{e}_{\ell' m'}^{\ell m} + 2\delta_{\ell}^{\ell'} \delta_m^{-m'} \quad (3.84)$$

Queremos demostrar que :

$$\begin{aligned} & \langle 0 | P^\dagger(\eta \bar{s}, \lambda_1, \lambda_2) L M \rangle \hat{e}_{\ell m}^{\ell' m'} P(\eta \bar{s}(\lambda_1, \lambda_2) L' M') | 0 \rangle = \\ & = \langle X | \hat{P}^\dagger(\eta \bar{s}(\lambda_1, \lambda_2) L M) \hat{e}_{\ell m}^{\ell' m'} \hat{P}(\eta \bar{s}(\lambda_1, \lambda_2) L' M') | X \rangle \quad (3.85) \end{aligned}$$

donde naturalmente $\hat{P}(\eta \bar{s}(\lambda_1, \lambda_2) L M) | X \rangle$ debe corresponder a un estado $P(\bar{n} \bar{s}(\bar{\lambda}_1, \bar{\lambda}_2) \bar{L} \bar{M}) | 0 \rangle$ pero, ¿a que valores de \bar{n} , \bar{s} etc. corresponde ? \bar{n} es el número de partículas y debe ser $8-N$ lo que se puede ver también del hecho que

$$N = \sum_{\ell m} \hat{e}_{\ell m}^{\ell m} \quad \text{y} \quad \hat{N} = \sum_{\ell m} \hat{e}_{\ell m}^{\ell m} = \sum_{\ell m} (-\hat{e}_{\ell m}^{\ell m} + 2\delta_{\ell}^{\ell} \delta_m^{-m}) = 8-N \quad (3.86)$$

Así podemos obtener los otros nos. cuánticos. para λ_1 y λ_2 notamos que :

$$\begin{aligned} \hat{M}_1 &= \frac{1}{2}(-\hat{e}_0^{-1} - \hat{e}_0^0 + \hat{e}_1^0 - \hat{e}_0^{-1}) = \frac{1}{2}(\hat{e}_0^0 + \hat{e}_0^1 - \hat{e}_0^0 + \hat{e}_0^{-1}) = M_{-1} \\ \hat{M}_0 &= \frac{1}{2}(\hat{e}_1^1 - \hat{e}_0^{-1} + \hat{e}_0^0 + \hat{e}_0^0) = -M_0 \end{aligned} \quad (3.87)$$

y en resumen $\hat{M}^2 = m^2$ y $\hat{N}^2 = N^2$ y los estados $\hat{P} | X \rangle$ corresponden a $\bar{\lambda}_1 = \lambda_1$ y $\bar{\lambda}_2 = \lambda_2$ al ponerlos como estados $P | 0 \rangle$. Los operadores están relacionados así

$$\begin{aligned} \hat{N} &= 8-N, \quad \hat{S} = 2-N, \quad \hat{S}^2 = S^2, \quad \hat{I}^2 = I^2, \quad \hat{R}^2 = R^2 \\ \hat{B}^2 &= B^2, \quad \hat{I}_2 = -I_2, \quad \hat{M}^2 = m^2, \quad \hat{N}^2 = N^2, \quad \hat{G} = g - 4N + 16 \end{aligned} \quad (3.88)$$

La relación entre los estados $\hat{P}|x\rangle$ y $P|0\rangle$ nos da

$$\langle x | n s(\lambda, \lambda_2) L M | \hat{T}_{kq}^{(j, j_2)} | n s(\lambda', \lambda'_2) L' M' | x \rangle = (-)^{M+M'+q} x \quad (3.89)$$

$$\langle (s-n) s(\lambda, \lambda_2) L M | \hat{T}_{kq}^{(j, j_2)} | (s-n) s(\lambda', \lambda'_2) L' M' \rangle$$

Ahora procedamos a construir los elementos de matriz reducidos de $T_{kq}^{(j, j_2)}$

Los estados de máximo peso en $O^+(4)^{(11)}$ han sido calculados (Chacón tesis p.79)

Los usamos para construir los elementos de matriz de $T_{kq}^{(11)}$ obteniendo:

$$n=1 \quad s=\frac{1}{2} \quad \langle (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}) || T^{11} || (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}) \rangle = \frac{3}{2}$$

$$n=2 \quad s=0 \quad \langle (0, 1) || T^{11} || (0, 1) \rangle = 0$$

$$\langle (1, 0) || T^{11} || (1, 0) \rangle = 0$$

$$\langle (1, 0) || T^{11} || (0, 1) \rangle = -\sqrt{3}$$

$$\langle (0, 1) || T^{11} || (1, 0) \rangle = -\sqrt{3}$$

$$n=3 \quad s=\frac{1}{2} \quad \langle (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}) || T^{11} || (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}) \rangle = \frac{1}{2}$$

$$\langle (\frac{1}{2}, \frac{3}{2}) || T^{11} || (\frac{1}{2}, \frac{3}{2}) \rangle = \frac{\sqrt{5}}{2}$$

$$\langle (\frac{3}{2}, \frac{1}{2}) || T^{11} || (\frac{3}{2}, \frac{1}{2}) \rangle = \frac{\sqrt{5}}{2}$$

$$\langle (\frac{3}{2}, \frac{1}{2}) || T^{11} || (\frac{1}{2}, \frac{3}{2}) \rangle = -\sqrt{2}$$

$$\langle (\frac{1}{2}, \frac{3}{2}) || T^{11} || (\frac{3}{2}, \frac{1}{2}) \rangle = -\sqrt{2}$$

$$\langle (\frac{1}{2}, \frac{3}{2}) || T^{11} || (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}) \rangle = \sqrt{2}$$

$$\langle (\frac{3}{2}, \frac{1}{2}) || T^{11} || (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}) \rangle = \sqrt{2}$$

$$\langle (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}) || T^{11} || (\frac{3}{2}, \frac{1}{2}) \rangle = -2$$

$$\langle (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}) || T^{11} || (\frac{1}{2}, \frac{3}{2}) \rangle = -2$$

$$n=3 \quad s=\frac{3}{2}$$

$$\langle (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}) || T^{11} || (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}) \rangle = -\frac{3}{2}$$

[II. 2]

$n=4 \quad s=2$

$\langle (0,0) || T^n || (0,0) \rangle = 0$

$n=4 \quad s=0$

$\langle (0,0) || T^n || (0,0) \rangle = 0$

$\langle (1,1) || T^n || (1,1) \rangle = 0$

$\langle (2,0) || T^n || (2,0) \rangle = 0$

$\langle (0,2) || T^n || (0,2) \rangle = 0$

$\langle (0,2) || T^n || (2,0) \rangle = 0$

$\langle (2,0) || T^n || (0,2) \rangle = 0$

$\langle (0,0) || T^n || (1,1) \rangle = 2\sqrt{3}$

$\langle (1,1) || T^n || (0,0) \rangle = \frac{2}{\sqrt{3}}$

$\langle (1,1) || T^n || (2,0) \rangle = \sqrt{\frac{10}{3}}$

$\langle (1,1) || T^n || (0,2) \rangle = \sqrt{\frac{10}{3}}$

$\langle (2,0) || T^n || (1,1) \rangle = \sqrt{6}$

$\langle (0,2) || T^n || (1,1) \rangle = \sqrt{6}$

$\langle (0,2) || T^n || (0,0) \rangle = 0$

$\langle (2,0) || T^n || (0,0) \rangle = 0$

$\langle (0,0) || T^n || (2,0) \rangle = 0$

$\langle (0,0) || T^n || (0,2) \rangle = 0$

$n=4 \quad s=1$

$\langle (1,1) || T^n || (1,1) \rangle = 0$

$\langle (0,1) || T^n || (0,1) \rangle = 0$

$\langle (1,0) || T^n || (1,0) \rangle = 0$

$\langle (0,1) || T^n || (1,0) \rangle = 0$

$\langle (1,0) || T^n || (0,1) \rangle = 0$

$\langle (0,1) || T^n || (1,1) \rangle = -\sqrt{6}$

$\langle (1,0) || T^n || (1,1) \rangle = \sqrt{6}$

$\langle (1,1) || T^n || (1,0) \rangle = -\sqrt{2}$

$\langle (1,1) || T^n || (0,1) \rangle = \sqrt{2}$

[II. 2]

Con estos elementos de matriz reducidos podemos construir los operadores

B^2 y \mathcal{D}^2 que son los únicos cuadráticos no diagonales en la interacción.

Ahora usando la técnica partícula-agujero podemos construir estados de 5 a 8 partículas pero en este caso son idénticos a los estados de 0 a 3 partículas.

Entonces procederemos a construir \mathcal{D}^2 y B^2 . Recordamos que

$$T_{1q}'' = -\frac{1}{\sqrt{2}} B_q \quad \text{y que por hermiticidad} \quad B_1^\dagger = -(\epsilon_{0'}^{-1} + \epsilon_{1'}^0)^\dagger = B_{-1} \quad ,$$

$$B_0 = -B_0, B_{-1}^\dagger = B_1, \text{ o sea: } B_q^\dagger = (-)^{q+1} B_{-q}$$

$$\begin{aligned} \therefore \langle ns(\lambda, \lambda_2) LM | B^2 | ns(\lambda', \lambda'_2) LM \rangle &= \\ = 2 \sum_{\lambda''_1 \lambda''_2 L'' M''} (-)^q \langle ns(\lambda, \lambda_2) LM | T_{1q}'' | ns(\lambda''_1, \lambda''_2) L'' M'' \rangle \langle ns(\lambda''_1, \lambda''_2) L'' M'' | T_{1,-q}'' | ns(\lambda', \lambda'_2) LM \rangle \\ = -2 \sum_{\lambda''_1 \lambda''_2 L''} \langle ns(\lambda, \lambda_2) LM | T_{1q}'' | ns(\lambda''_1, \lambda''_2) L'' M'' \rangle \langle ns(\lambda', \lambda'_2) LM | T_{1q}'' | ns(\lambda''_1, \lambda''_2) L'' M'' \rangle \end{aligned}$$

y por Wigner-Eckart

$$= -2 \sum_{\lambda''_1 \lambda''_2 L''} \sqrt{(2\lambda+1)(2\lambda_2+1)(2\lambda'+1)(2\lambda'_2+1)} \begin{Bmatrix} \lambda''_1 & \lambda''_2 & L'' \\ \lambda & \lambda_2 & L \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} \lambda''_1 & \lambda''_2 & L'' \\ \lambda' & \lambda'_2 & L \end{Bmatrix} \langle \lambda''_1 \lambda''_2 | T_{1q}'' | \lambda''_1 \lambda''_2 \rangle \langle \lambda' \lambda'_2 | T_{1q}'' | \lambda' \lambda'_2 \rangle \quad (3.90)$$

donde hemos aprovechado la ortogonalidad de los coef. de Wigner de

$$\sum_{M'' q} \langle L'' 1 M'' q | LM \rangle \langle L'' L M'' q | LM \rangle = 1 \quad (3.91)$$

Para calcular \mathcal{D}^2 recordamos que $T_{00}'' = \frac{1}{2\sqrt{3}}(4\mathcal{D} - W)$ y $T_{00}'' = \frac{1}{2}W$

$$\therefore \mathcal{D} = \frac{\sqrt{3}}{2} T_{00}'' + \frac{1}{4}W \quad \text{y} \quad \mathcal{D}^2 = \frac{3}{4} T_{00}''^2 + \frac{\sqrt{3}}{4} W T_{00}'' + \frac{1}{16} W^2 \quad (3.92)$$

además $\mathcal{D}^\dagger = \mathcal{D}$

Para $(T_{00}'')^2$

$$\begin{aligned}
 \langle (\lambda_1, \lambda_2) LM | (T_{00}''')^{-1} | (\lambda_1', \lambda_2') LM \rangle &= \sum_{\lambda_1'' \lambda_2''} \langle (\lambda_1, \lambda_2) LM | T_{00}'' | (\lambda_1'', \lambda_2'') LM \rangle \langle (\lambda_1'', \lambda_2'') LM | T_{00}'' | (\lambda_1', \lambda_2') LM \rangle \\
 &= \sum_{\lambda_1'' \lambda_2''} \langle (\lambda_1, \lambda_2) LM | T_{00}'' | (\lambda_1'', \lambda_2'') LM \rangle \langle (\lambda_1', \lambda_2') LM | T_{00}'' | (\lambda_1'', \lambda_2'') LM \rangle = \\
 &= \sqrt{(2\lambda_1+1)(2\lambda_2+1)(2\lambda_1'+1)(2\lambda_2'+1)} (2L+1) \sum_{\lambda_1'' \lambda_2''} \begin{Bmatrix} \lambda_1'' & \lambda_2'' & L \\ \lambda_1 & \lambda_2 & L \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} \lambda_1'' & \lambda_2'' & L \\ \lambda_1' & \lambda_2' & L \end{Bmatrix} \langle (\lambda_1, \lambda_2) || T'' || (\lambda_1'', \lambda_2'') \rangle \langle (\lambda_1', \lambda_2') || T'' || (\lambda_1'', \lambda_2'') \rangle \\
 &= (-)^{\lambda_1+\lambda_2} \frac{\sqrt{(2\lambda_1+1)(2\lambda_2+1)(2\lambda_1'+1)(2\lambda_2'+1)}}{3} \sum_{\lambda_1'' \lambda_2''} (-)^{2\lambda_1''} W(\lambda_1'', \lambda_2'', \lambda_1, \lambda_2; L, L) W(\lambda_1'', \lambda_2'', \lambda_1', \lambda_2'; L, L) \langle (\lambda_1, \lambda_2) || T'' || (\lambda_1'', \lambda_2'') \rangle \times (3.93) \\
 &\langle (\lambda_1', \lambda_2') || T'' || (\lambda_1'', \lambda_2'') \rangle
 \end{aligned}$$

Además :

$$\begin{aligned}
 \langle (\lambda_1, \lambda_2) LM | \frac{\sqrt{3N}}{4} T_{00}'' | (\lambda_1', \lambda_2') LM \rangle &= \frac{\sqrt{3}W}{4} \sqrt{(2\lambda_1+1)(2\lambda_2+1)} \begin{Bmatrix} \lambda_1' & \lambda_2' & L \\ \lambda_1 & \lambda_2 & L \end{Bmatrix} \langle (\lambda_1, \lambda_2) || T'' || (\lambda_1', \lambda_2') \rangle \\
 &= \frac{\sqrt{3}W}{4} \sqrt{(2\lambda_1+1)(2\lambda_2+1)} (-)^{\lambda_1'+\lambda_2'+L+1} W(\lambda_1', \lambda_2', \lambda_1, \lambda_2; L, L) \langle (\lambda_1, \lambda_2) || T'' || (\lambda_1', \lambda_2') \rangle \quad (3.94)
 \end{aligned}$$

Entonces podemos construir los elementos de matriz hasta 4 partículas y como los elementos de matriz reducidos de 5 a 8 partículas, coinciden con aquellos para 0 a 3 partículas podemos tener la matriz completa de B^2 y de \mathcal{D}^2 hasta 8 partículas :

[II. 3]

$$n=0 \quad s=0 \quad \gamma \quad n=4 \quad s=0$$

$$\langle (0,0) 00 | B^2 | (0,0) 00 \rangle = 0 \quad \langle (0,0) 00 | \mathcal{D}^2 | (0,0) 00 \rangle = 0$$

$$n=1 \quad s=\frac{1}{2} \quad \gamma \quad n=7 \quad s=\frac{1}{2}$$

$$\langle (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}) 1M | B^2 | (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}) 1M \rangle = -1 ; \quad \langle (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}) 1M | \mathcal{D}^2 | (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}) 1M \rangle = 0$$

$$\langle (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}) 00 | B^2 | (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}) 00 \rangle = -3 ; \quad \langle (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}) 00 | \mathcal{D}^2 | (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}) 00 \rangle = 1$$

$$n=2, s=0 \quad \gamma \quad n=6, s=0$$

$$\begin{aligned} \langle (0,0)00 | B^2 | (0,0)00 \rangle &= -6 & \langle (0,0)00 | B^2 | (0,0)00 \rangle &= 1 \\ \langle (0,0)00 | B^2 | (1,1)00 \rangle &= -2\sqrt{3} & \langle (0,0)00 | B^2 | (1,1)00 \rangle &= \sqrt{3} \\ \langle (1,1)00 | B^2 | (1,1)00 \rangle &= -2 & \langle (1,1)00 | B^2 | (1,1)00 \rangle &= 3 \\ \langle (1,1)1M | B^2 | (1,1)1M \rangle &= -6 & \langle (1,1)1M | B^2 | (1,1)1M \rangle &= 1 \\ \langle (1,1)2M | B^2 | (1,1)2M \rangle &= -2 & \langle (1,1)2M | B^2 | (1,1)2M \rangle &= 0 \end{aligned}$$

$$n=2, s=1 \quad \gamma \quad n=6, s=1$$

$$\begin{aligned} \langle (0,1)1M | B^2 | (0,1)1M \rangle &= -2 & \langle (0,1)1M | B^2 | (0,1)1M \rangle &= \frac{1}{2} \\ \langle (1,0)1M | B^2 | (1,0)1M \rangle &= -2 & \langle (1,0)1M | B^2 | (1,0)1M \rangle &= \frac{1}{2} \\ \langle (1,0)1M | B^2 | (0,1)1M \rangle &= 0 & \langle (1,0)1M | B^2 | (0,1)1M \rangle &= -\frac{1}{2} \end{aligned}$$

$$n=3, s=\frac{3}{2} \quad \gamma \quad n=5, s=\frac{3}{2}$$

$$\begin{aligned} \langle (\frac{1}{2}, \frac{1}{2})00 | B^2 | (\frac{1}{2}, \frac{1}{2})00 \rangle &= -3 & \langle (\frac{1}{2}, \frac{1}{2})00 | B^2 | (\frac{1}{2}, \frac{1}{2})00 \rangle &= 0 \\ \langle (\frac{1}{2}, \frac{1}{2})1M | B^2 | (\frac{1}{2}, \frac{1}{2})1M \rangle &= -1 & \langle (\frac{1}{2}, \frac{1}{2})1M | B^2 | (\frac{1}{2}, \frac{1}{2})1M \rangle &= 1 \end{aligned}$$

$$n=3, s=\frac{1}{2} \quad \gamma \quad n=5, s=\frac{1}{2}$$

$$\begin{aligned} \langle (\frac{1}{2}, \frac{1}{2})00 | B^2 | (\frac{1}{2}, \frac{1}{2})00 \rangle &= -3 & \langle (\frac{1}{2}, \frac{1}{2})00 | B^2 | (\frac{1}{2}, \frac{1}{2})00 \rangle &= 1 \\ \langle (\frac{1}{2}, \frac{1}{2})1M | B^2 | (\frac{1}{2}, \frac{1}{2})1M \rangle &= -\frac{19}{3} & \langle (\frac{1}{2}, \frac{1}{2})1M | B^2 | (\frac{1}{2}, \frac{1}{2})1M \rangle &= \frac{4}{3} \\ \langle (\frac{1}{2}, \frac{3}{2})1M | B^2 | (\frac{1}{2}, \frac{3}{2})1M \rangle &= -\frac{13}{3} & \langle (\frac{1}{2}, \frac{3}{2})1M | B^2 | (\frac{1}{2}, \frac{3}{2})1M \rangle &= \frac{11}{6} \\ \langle (\frac{1}{2}, \frac{3}{2})1M | B^2 | (\frac{3}{2}, \frac{1}{2})1M \rangle &= -\frac{8}{3} & \langle (\frac{3}{2}, \frac{1}{2})1M | B^2 | (\frac{1}{2}, \frac{3}{2})1M \rangle &= \frac{11}{6} \\ \langle (\frac{3}{2}, \frac{1}{2})1M | B^2 | (\frac{3}{2}, \frac{1}{2})1M \rangle &= -\frac{13}{3} & \langle (\frac{3}{2}, \frac{1}{2})1M | B^2 | (\frac{1}{2}, \frac{3}{2})1M \rangle &= -\frac{5}{6} \\ \langle (\frac{1}{2}, \frac{1}{2})1M | B^2 | (\frac{3}{2}, \frac{1}{2})1M \rangle &= -\frac{4}{3} & \langle (\frac{1}{2}, \frac{1}{2})1M | B^2 | (\frac{3}{2}, \frac{1}{2})1M \rangle &= \frac{4}{3} \\ \langle (\frac{1}{2}, \frac{1}{2})1M | B^2 | (\frac{1}{2}, \frac{3}{2})1M \rangle &= \frac{4}{3} & \langle (\frac{1}{2}, \frac{1}{2})1M | B^2 | (\frac{1}{2}, \frac{3}{2})1M \rangle &= -\frac{4}{3} \\ \langle (\frac{3}{2}, \frac{1}{2})2M | B^2 | (\frac{3}{2}, \frac{1}{2})2M \rangle &= -3 & \langle (\frac{3}{2}, \frac{1}{2})2M | B^2 | (\frac{3}{2}, \frac{1}{2})2M \rangle &= \frac{1}{2} \\ \langle (\frac{1}{2}, \frac{3}{2})2M | B^2 | (\frac{1}{2}, \frac{3}{2})2M \rangle &= -3 & \langle (\frac{1}{2}, \frac{3}{2})2M | B^2 | (\frac{1}{2}, \frac{3}{2})2M \rangle &= \frac{1}{2} \\ \langle (\frac{3}{2}, \frac{1}{2})2M | B^2 | (\frac{1}{2}, \frac{1}{2})2M \rangle &= 0 & \langle (\frac{3}{2}, \frac{1}{2})2M | B^2 | (\frac{1}{2}, \frac{1}{2})2M \rangle &= -\frac{1}{2} \end{aligned}$$

$$n=4 \quad s=0$$

$\langle (0,0)00 B^2 (0,0)00 \rangle = -8$	$\langle (0,0)00 B^2 (0,0)00 \rangle = 2$
$\langle (1,1)00 B^2 (1,1)00 \rangle = 0$	$\langle (1,1)00 B^2 (1,1)00 \rangle = 2$
$\langle (0,0)00 B^2 (1,1)00 \rangle = 0$	$\langle (0,0)00 B^2 (1,1)00 \rangle = 2$
$\langle (1,1)1M B^2 (1,1)1M \rangle = -6$	$\langle (1,1)1M B^2 (1,1)1M \rangle = 1$
$\langle (2,0)2M B^2 (2,0)2M \rangle = -4$	$\langle (2,0)2M B^2 (2,0)2M \rangle = \frac{3}{2}$
$\langle (0,2)2M B^2 (0,2)2M \rangle = -4$	$\langle (0,2)2M B^2 (0,2)2M \rangle = \frac{3}{2}$
$\langle (0,2)2M B^2 (2,0)2M \rangle = 2$	$\langle (0,2)2M B^2 (2,0)2M \rangle = \frac{1}{2}$
$\langle (0,2)2M B^2 (1,1)2M \rangle = 0$	$\langle (0,2)2M B^2 (1,1)2M \rangle = \sqrt{2}$
$\langle (2,0)2M B^2 (1,1)2M \rangle = 0$	$\langle (2,0)2M B^2 (1,1)2M \rangle = \sqrt{2}$
$\langle (1,1)2M B^2 (1,1)2M \rangle = -6$	$\langle (1,1)2M B^2 (1,1)2M \rangle = 2$

$$n=4 \quad s=1$$

$\langle (1,1)00 B^2 (1,1)00 \rangle = -8$	$\langle (1,1)00 B^2 (1,1)00 \rangle = 1$
$\langle (1,0)1M B^2 (1,0)1M \rangle = -4$	$\langle (1,0)1M B^2 (1,0)1M \rangle = \frac{3}{2}$
$\langle (0,1)1M B^2 (0,1)1M \rangle = 4$	$\langle (0,1)1M B^2 (0,1)1M \rangle = \frac{3}{2}$
$\langle (1,0)1M B^2 (0,1)1M \rangle = -2$	$\langle (1,0)1M B^2 (0,1)1M \rangle = \frac{1}{2}$
$\langle (1,0)1M B^2 (1,1)1M \rangle = 0$	$\langle (1,0)1M B^2 (1,1)1M \rangle = \sqrt{2}$
$\langle (0,1)1M B^2 (1,1)1M \rangle = 0$	$\langle (0,1)1M B^2 (1,1)1M \rangle = \sqrt{2}$
$\langle (1,1)1M B^2 (1,1)1M \rangle = -2$	$\langle (1,1)1M B^2 (1,1)1M \rangle = 2$
$\langle (1,1)2M B^2 (1,1)2M \rangle = -2$	$\langle (1,1)2M B^2 (1,1)2M \rangle = 1$

$$n=4, \quad s=2$$

$$\langle (0,0)00 | B^2 | (0,0)00 \rangle = 0 \quad \langle (0,0)00 | B^2 | (0,0)00 \rangle = 1$$

Los demás operadores cuadráticos son diagonales y nos basta con tener sus eigenvalores. Para A^2 por ejemplo los elementos de matriz han sido calculados (Flamand Ref. 9) Basta recordar que A_g es un vector en $O^+(3)$ y diagonal en $O^+(4)$. Usando el teorema de Wigner-Eckart en $O^+(3)$:

$$\langle (\lambda_1, \lambda_2) L M | A_g | (\lambda_1, \lambda_2) L' M' \rangle = \langle L' M' | A_g | L M \rangle \langle (\lambda_1, \lambda_2) L || A || (\lambda_1, \lambda_2) L' \rangle \quad (3.95)$$

Además $A = M + N$ y los elementos de matriz reducidos de M solo dependen de λ_1 , no de λ_2 y viceversa para N y además M y N se comportan como momentos angulares así que no es difícil obtener (De Shalit-Ta'ami 522)

$$\begin{aligned} \langle (\lambda_1, \lambda_2) L' || M + N || (\lambda_1, \lambda_2) L \rangle &= (-)^{\lambda_1 + \lambda_2 + 1} \sqrt{2L' + 1} \times \\ & \left[(-)^{L'} \sqrt{\lambda_1(\lambda_1 + 1)(2\lambda_1 + 1)} \begin{Bmatrix} \lambda_1 & L & \lambda_2 \\ L' & \lambda_1 & 1 \end{Bmatrix} - (-)^L \sqrt{\lambda_2(\lambda_2 + 1)(2\lambda_2 + 1)} \begin{Bmatrix} \lambda_2 & L & \lambda_1 \\ L' & \lambda_2 & 1 \end{Bmatrix} \right] \end{aligned} \quad (3.96)$$

Se tienen entonces los siguientes elementos para $A^{(9)}$

$$\begin{aligned} \langle (\lambda_1, \lambda_2) L || A_g || (\lambda_1, \lambda_2) L - 1 \rangle &= \sqrt{\frac{[(\lambda_1 + \lambda_2 + 1)^2 - L^2][L - (\lambda_1 - \lambda_2)^2]}{L(2L + 1)}} \\ \langle (\lambda_1, \lambda_2) L || A_g || (\lambda_1, \lambda_2) L \rangle &= \frac{(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_1 + \lambda_2 + 1)}{\sqrt{L(L + 1)}} \\ \langle (\lambda_1, \lambda_2) L || A_g || (\lambda_1, \lambda_2) L + 1 \rangle &= - \sqrt{\frac{[(\lambda_1 + \lambda_2 + 1)^2 - (L + 1)^2][L + 1 - (\lambda_1 - \lambda_2)^2]}{(L + 1)(2L + 1)}} \end{aligned} \quad (3.97)$$

Los eigenvalores del operador de Casimir de $O^+(4)$ g también son muy simples⁽⁴⁾

$$g | (ns) (\lambda_1, \lambda_2) L M \rangle = \frac{n}{2} [(2 - n) - 2s(s + 1)] \quad (3.98)$$

Por último necesitaremos también los elementos de matriz de D lineales pero para ellos basta recordar que $D = \frac{\sqrt{3}}{2} T_{00}'' + \frac{W}{4}$ y conocemos los elemen-

mentos reducidos de T'' y los de V son triviales.

Esto nos da ya todo lo necesario para calcular la matriz V . Nuestro interés es analizar que tanto difiere de una matriz diagonal. La medida de esa diferencia, tomando por ejemplo la razón de cada elemento no diagonal con la diferencia de los correspondientes elementos diagonales, nos da una medida a su vez de lo bueno que es la clasificación en la cadena $U(4) \supset O^+(4) \supset O^+(3)$ para la capa $2s-2p$. En otras palabras, la comparación de los elementos no-diagonales respecto a la diagonal nos dice que tanto se rompe la simetría del potencial de Coulomb por los términos interelectrónicos.

Si analizamos la tabla de estados en la capa $2s-2p$ vemos que solo los estados con igual n y s (simetría $U(4)$) y además igual L pueden mezclarse. Esto limita el número de términos no-diagonales.

Otra limitación es que los estados mezclados tengan la misma paridad ya que H tiene paridad definida. Pero los estados que hemos construido como vimos antes no siempre tienen paridad definida. Si $\lambda_1 \neq \lambda_2$ no la tienen. Debemos construir con los estados de la tabla, estados con paridad definida. Tenemos los siguientes casos :

$$[11.4]$$

$$n=2 \quad s=1 \quad L=1 \quad \text{Estados sin paridad definida} \quad (1,0) \quad \text{y} \quad (0,1)$$

Construimos estados con paridad definida

$$\text{paridad par} \quad \{1,0\}^+ = \frac{1}{\sqrt{2}} [(1,0) + (0,1)]$$

$$\text{paridad impar} \quad \{1,0\}^- = \frac{1}{\sqrt{2}} [(1,0) - (0,1)]$$

$$n=3 \quad s=\frac{1}{2} \quad L=1 \quad \text{Estados sin paridad definida} \quad (\frac{3}{2}, \frac{1}{2}) \quad \text{y} \quad (\frac{1}{2}, \frac{3}{2})$$

$$\text{paridad par} \quad \{\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\}^+ = \frac{1}{\sqrt{2}} [(\frac{3}{2}, \frac{1}{2}) + (\frac{1}{2}, \frac{3}{2})]$$

$$\text{paridad impar} \quad \{\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\}^- = \frac{1}{\sqrt{2}} [(\frac{3}{2}, \frac{1}{2}) - (\frac{1}{2}, \frac{3}{2})]$$

$n=4$ $s=0$ $L=2$ sin paridad definida $(2,0)$ y $(0,2)$

paridad par $\{2,0\}^+ = [(2,0) + (0,2)]$

paridad impar $\{2,0\}^- = [(2,0) - (0,2)]$

$n=4$ $s=1$ $L=1$ sin paridad definida $(1,0)$ y $(0,1)$

paridad par $\{1,0\}^+ = \frac{1}{\sqrt{2}} [(1,0) + (0,1)]$

paridad impar $\{1,0\}^- = \frac{1}{\sqrt{2}} [(1,0) - (0,1)]$

$n=5$ $s=\frac{1}{2}$ $L=1$ sin paridad definida $(\frac{3}{2}, \frac{1}{2})$ y $(\frac{1}{2}, \frac{3}{2})$

paridad par $\{\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\}^+ = \frac{1}{\sqrt{2}} [(\frac{3}{2}, \frac{1}{2}) + (\frac{1}{2}, \frac{3}{2})]$

paridad impar $\{\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\}^- = \frac{1}{\sqrt{2}} [(\frac{3}{2}, \frac{1}{2}) - (\frac{1}{2}, \frac{3}{2})]$

$n=6$ $s=1$ $L=1$ sin paridad definida $(1,0)$ y $(0,1)$

paridad par $\{1,0\}^+ = \frac{1}{\sqrt{2}} [(1,0) + (0,1)]$

paridad impar $\{1,0\}^- = \frac{1}{\sqrt{2}} [(1,0) - (0,1)]$

Tomando en cuenta entonces todas estas características para los elementos no diagonales, que en el bra y el Ket haya igual n , s , L y Π (paridad) tenemos que solo hay siete submatrices no diagonales de rango 2×2 . Hasta 4

partículas tenemos :

para $n > 4$

n	s	L	Π	(λ_1, λ_2)		n	s	L	Π	(λ_1, λ_2)
[2 0]	0	+		(0,0)	[11. 5]	[5, $\frac{1}{2}$]	$\frac{1}{2}$	-		$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$
[2 0]	0	+		(1,1)		[5, $\frac{1}{2}$]	$\frac{1}{2}$	-		$\{\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\}^-$
[3 $\frac{1}{2}$]	1	-		$(\frac{1}{2}, \frac{3}{2})$		[6, 0]	0	+		(0,0)
[3 $\frac{1}{2}$]	1	-		$\{\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\}^-$		[6, 0]	0	+		(1,1)
[4 0]	0	+		(0,0)						
[4 0]	0	+		(1,1)						
[4 0]	2	+		(1,1)						
[4 0]	2	+		$\{2,0\}^+$						
[4 1]	1	+		$\{1,0\}^+$						
[4 1]	1	+		(1,1)						

Para evaluar los elementos de matriz respecto a los estados necesitamos usar la forma general de la interacción $V^{[1]} - V^{[2]}$ que ya tenemos

pero que ahora agrupamos en términos de las integrales radiales obteniendo la expresión :

$$\begin{aligned}
 & \langle 000 | V_{12} | 000 \rangle \left[\frac{1}{2} D^2 - \frac{1}{2} D \right] + \\
 & + \langle 011 | V_{12} | 101 \rangle \left[-D - \frac{1}{2} W + \frac{1}{4} A^2 - \frac{1}{4} B^2 \right] + \\
 & + \langle 110 | V_{12} | 000 \rangle \left[-\frac{1}{4\sqrt{3}} A^2 - \frac{1}{4\sqrt{3}} B^2 \right] + \\
 & + \langle 110 | V_{12} | 110 \rangle \left[\frac{1}{6} W + \frac{1}{6} D - \frac{1}{6} X^2 + \frac{1}{6} Q - \frac{1}{6} D^2 + \frac{1}{12} A^2 + \frac{1}{12} B^2 \right] + \\
 & + \langle 111 | V_{12} | 111 \rangle \left[\frac{1}{2} W - \frac{1}{2} D + \frac{1}{4} W^2 - \frac{1}{2} W D - \frac{1}{4} Q + \frac{1}{2} D^2 + \frac{1}{8} A^2 - \frac{1}{8} B^2 \right] + \\
 & + \langle 112 | V_{12} | 112 \rangle \left[-\frac{5}{6} W + \frac{5}{6} D + \frac{1}{4} W^2 - \frac{1}{4} W D + \frac{1}{6} X^2 + \frac{1}{12} Q + \frac{1}{2} D^2 - \frac{1}{24} A^2 + \frac{1}{24} B^2 \right]
 \end{aligned}$$

(3.99)

Tenemos todo para evaluar estos elementos de matriz ya que conocemos las integrales tanto en términos de integrales de Slater F_0^{∞} , etc, como numéricamente para $\frac{e^2}{r_{12}}$. Y los elementos de matriz de los operadores A^2 , B^2 , D , etc, también. Y para $n > 4$ solo hay que recordar como se relacionan \hat{A} con A etc. y sustituir convenientemente en la forma general de la interacción.

En las tablas [11.6] se muestran los elementos de matriz tanto numéricos como en términos de integrales de Slater. Para el caso de las 7 matrices de 2×2 se ha calculado tanto la razón del elemento no-diagonal respecto a la diferencia entre las diagonales como el traslape lo que nos da una medida del rompimiento de la simetría

$O^+(4)$ por el término repulsivo.

Merlin Muldoon, analizador

4. Clasificación de los Estados en la Capa $2s-2p$ usando la Cadena $U(4) \supset U(3) \supset O^+(3) \supset O^+(2)$.

es de comentar
aquí por favor
ver los resultados

La cadena $U(4) \supset O^T(4) \supset O^T(3)$ analizada en la secc. 2 no es la única que nos puede servir para clasificar los estados en la capa $2s-2p$. Otra alternativa es usar el grupo $U(3)$ en lugar de $O^T(4)$ que como se discutí al iniciar este capítulo sirve para clasificar usando el número de partículas en $2p$ y $2s$ separadamente. En $2s$ tenemos una sola función en espacio de configuración y se transforma bajo el grupo trivial $U(1)$ y las 3 funciones de $2p$ se transforman bajo $U(3)$.

$U(3)$ nos puede proporcionar 3 números cuánticos⁽⁷⁾ (h_1, h_2, h_3) que especifican el diagrama de Young asociado a cada R.I. de $U(3)$. Pero preferimos definir $\lambda = h_1 - h_2$, $\mu = h_2 - h_3$ y $d = h_1 + h_2 + h_3$ (que es el número de partículas en $2s$). Entonces tendremos los kets de la capa $2s-2p$ caracterizados por:

$$|n s (\lambda, \mu) d L^m \rangle \quad (4.1)$$

Para esto va a ser necesario caracterizar los generadores de $U(4)$ como tensores irreducibles en $U(3)$ y $O^T(3)$. Para la $2s$, basta con pasar de las $\mathcal{O}_{1m}^{s'm'}$ de (2.4) a las $U_{\frac{1}{2}}^k$ según (3.18) que ya están acopladas a L definida. De los 16 operadores:

$$\overbrace{U_{\frac{1}{2}}^2(1,1); U_{\frac{1}{2}}^1(1,1); U_{\frac{1}{2}}^0(1,1); U_{\frac{1}{2}}^1(0,1); U_{\frac{1}{2}}^1(1,0); U_{\frac{1}{2}}^0(0,0)}^{U(3)} \quad (4.2)$$

los 9 primeros son precisamente los generadores de $U(3)$; El último es el operador de número de partículas en la capa $2s$ que en la sección 2 llamamos D y que básicamente podemos llamar el operador de Casimir lineal de $U(3)$.

Estrictamente dicho operador de Casimir es $U_{\frac{1}{2}}^0(1,1)$ pero

el operador de número en $U(4)$ es $U_0^0(0,0) + U_0^0(1,1)$ y es más cómodo trabajar con D y N y por supuesto es suficiente conocer D y N para saber el número de partículas en $2p$ y en $2s$ separadamente.

Entonces solo falta caracterizar $U_q^1(1,0)$ y $U_q^1(0,1)$ y estos pertenecen a los diagramas de Young siguientes :

$$U_q^1(0,1) \rightarrow \begin{array}{|c|} \hline \square \\ \hline \end{array} \quad \text{y} \quad U_q^1(1,0) \rightarrow \begin{array}{|c|c|} \hline \square & \square \\ \hline \end{array} \quad (4.3)$$

Ahora tenemos que caracterizar los productos de $U_q^1(0,1)$ y $U_q^1(1,0)$ que aparecen en la interacción \mathcal{V} (3.64). Pero sabemos que solo aquellos productos que son escalares en $O^+(3)$ serán permitidos pues \mathcal{V} es invariante ante rotaciones. Entonces en las descomposiciones de los productos :

$$\begin{aligned} \begin{array}{|c|} \hline \square \\ \hline \end{array} \otimes \begin{array}{|c|} \hline \square \\ \hline \end{array} &= \begin{array}{|c|c|} \hline \square & \square \\ \hline \end{array} \oplus \begin{array}{|c|c|} \hline \square & \square \\ \hline \end{array} \\ \begin{array}{|c|} \hline \square \\ \hline \end{array} \otimes \begin{array}{|c|c|} \hline \square & \square \\ \hline \end{array} &= \begin{array}{|c|c|} \hline \square & \square \\ \hline \end{array} \oplus \begin{array}{|c|} \hline \square \\ \hline \end{array} \\ \begin{array}{|c|} \hline \square \\ \hline \end{array} \otimes \begin{array}{|c|c|} \hline \square & \square \\ \hline \end{array} &= \begin{array}{|c|c|} \hline \square & \square \\ \hline \end{array} \oplus \begin{array}{|c|c|} \hline \square & \square \\ \hline \end{array} \end{aligned} \quad (4.4)$$

Solo aquellas R.I. de $U(3)$ que no están tachadas están permitidas, las otras no tienen $L=0$.

Estos resultados indican que se puede proceder en completa analogía con lo que se hizo en la sección anterior usando el teorema de Wigner-Eckart para $U(3)$ y calculando el elemento de matriz reducido aprovechando que los coeficientes de Wigner necesarios han sido calculados (por ejemplo por Hecht o Vergados) y calculando el elemento de matriz no reducido para un caso particular, por ejemplo con máximo peso en bra y Ket o sea $M=L=\lambda+\mu$

Sin embargo aquí seguiremos otro procedimiento⁽²⁾. Tenemos caracterizados los estados respecto a $O^+(4)$, lo que simbolizamos con el Ket.

$$|n s L^{\pi}(\lambda_1, \lambda_2)\rangle \quad (4.5)$$

y queremos pasar al Ket (4.1) que corresponde a eigenfunciones del operador D con eigenvalor d . Al especificar d especificamos $n-d$ y por tanto una representación de $U(3)$.

La idea es pasar de los estados (4.5) a los (4.1), o sea hacer un cambio de base:

$$|n s L^{\pi}(\lambda, \mu) d\rangle = \sum_{\lambda_1, \lambda_2} A_{\lambda_1, \lambda_2}^{\lambda, \mu, d} (n s L^{\pi}) |n s L^{\pi}(\lambda_1, \lambda_2)\rangle \quad (4.6)$$

Recordamos que respecto a los estados (4.5) la matriz \mathcal{D} era diagonal excepto por 7 submatrices de 2×2 . Obviamente en los términos diagonales obtenemos los mismos números en ambas cadenas y por consiguiente lo que interesan son las matrices de 2×2 . Si para ninguna de ellas aparece la misma d repetida entonces podemos diagonalizar las matrices:

$$\langle n s L^{\pi}(\lambda'_1, \lambda'_2) | \mathcal{D} | n s L^{\pi}(\lambda_1, \lambda_2) \rangle \quad (4.7)$$

y la matriz que diagonaliza a \mathcal{D} es precisamente la $A_{\lambda_1, \lambda_2}^{\lambda, \mu, d}$ que lleva a la base $U(3)$.

Que el requisito de que no haya multiplicidad en d se cumple se ve de la siguiente tabla:



n	S	L^{π}	$d(h_1, h_2, h_3)$	$d'(h'_1, h'_2, h'_3)$
2	0	0^+	$0(200)$	$2(000)$
3	$\frac{1}{2}$	1^-	$0(210)$	$2(200)$
4	0	0^+	$0(210)$	$2(100)$
4	0	2^+	$0(220)$	$2(200)$
4	1	1^+	$0(211)$	$2(110)$
5	$\frac{1}{2}$	1^-	$0(221)$	$2(210)$
6	0	0^+	$0(222)$	$2(220)$

(4.8)

Entonces hay que escribir las matrices de \mathcal{V} en a base $0^+(4)$ y diagonalizarlas, obteniendo siempre

$$\begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (4.9)$$

pero obteniendo también la transformación (4.6) entre las bases, Tanto las matrices de la transformación como los elementos de matriz (numéricos y en términos de integrales de Slater) en la base $U(3)$ aparecen en las tablas, así como los traslapes que permiten comparar ambas clasificaciones. Se ve que si bien la clasificación con $U(3)$ es consistentemente mejor, en realidad ambas clasificaciones dan un rompimiento más o menos igual indicando que en cierta forma la interacción \mathcal{V} tendría dos contribuciones importantes una diagonal en $0^+(4)$ y otra en $U(3)$.

Esto parece confirmarse si analizamos los operadores definidos en (3.20) (3.28), (3.32), (3.33), (3.34), y (3.35) y que son los que aparecen en forma lineal o cuadrática en la expresión de \mathcal{V} (3.59) y (3.72). De estos hay 2, N y g que son los operadores de Casimir de $U(4)$ y otro I^2 que es el de $0^+(3)$.

Otro \mathcal{H} era el vector de Runge-Lenz y uno de los generadores de $O^+(4)$.
 Veamos los otros dos; \mathcal{D} y \mathcal{B}^2 . El primero ya vimos que está íntimamente
 ligado al operador de Casimir (de número) de $U(3)$. Para analizar \mathcal{B}^2 vamos
 primero a definir el otro operador de Casimir de $U(3)$, el cuadrático:

$$\mathcal{H} = \sum_m e_m^{m'} e_m^m \quad (4.10)$$

Recordando que el operador de Casimir cuadrático de $U(4)$ es:

$$\mathcal{G} = \sum_m \{ e_m^{0'} e_m^m + e_m^m e_m^{0'} + e_m^{m'} e_m^m + e_m^{0'} e_m^{0'} \} \quad (4.11)$$

y las identificaciones:

$$\mathcal{D}^2 = e_{0'}^{0'} e_{0'}^{0'} \quad (4.12)$$

$$\frac{1}{2}(\mathcal{H}^2 - \mathcal{B}^2) = \sum_m (e_m^{0'} e_m^m + e_m^m e_m^{0'}) \quad (4.13)$$

tenemos

$$\mathcal{G} = \mathcal{D}^2 + \frac{1}{2}\mathcal{H}^2 - \frac{1}{2}\mathcal{B}^2 + \mathcal{H} \quad (4.14)$$

y despejando \mathcal{B}^2 vemos que:

$$\mathcal{B}^2 = 2\mathcal{D}^2 + \mathcal{H}^2 + 2\mathcal{H} - 2\mathcal{G} \quad (4.15)$$

lo que indica que \mathcal{B}^2 es mixto teniendo una parte diagonal en $O^+(4)$ y otra dia-
 gonal en $U(3)$. Pero podemos sustituir \mathcal{B}^2 por \mathcal{H} y otros de los operadores
 que tenemos $(\mathcal{D}^2, \mathcal{H}^2, \mathcal{G})$ o sea tenemos que la interacción (2.59) y (2.72) está dada
 en términos de operadores que o son diagonales en la cadena $U(4) \supset O^+(4) \supset O^+(3)$ (\mathcal{H}^2)
 o diagonales en $U(4) \supset U(3) \supset O^+(3)$ (\mathcal{H} y \mathcal{D}) o en ambas $(\mathcal{G}, \mathcal{H}, \mathcal{D}^2)$

5. Extensión del Análisis a Otras Capas y a Combinaciones de Capas.

Extender el análisis de las secciones precedente a otras capas del potencial de Coulomb es directo. Por ejemplo la cadena usada en secc.2 se generaliza para cualquier capa (degeneración n^2) la siguiente cadena :

$$U(n^2) \supset O^+(n^2) \supset O^+(4) \supset O^+(3) \supset O^+(2) \quad (5.1)$$

que permitiría clasificar los estados en la capa n . Depende de n si bastará con los grupos de (5.1) para caracterizar totalmente los estados o bien si será necesario introducir operadores o aún grupos en la cadena (5.1) que nos den números cuánticos extra para distinguir representaciones repetidas en las descomposiciones.

El ejemplo más simple después de $2s-2p$ es la capa con $n=3$ o sea $3s-3p-3d$. Aquí la cadena (4.1) queda como :

$$U(9) \supset O^+(9) \supset O^+(4) \supset O^+(3) \supset O^+(2) \quad (5.2)$$

Alper y Sinanoğlu⁽³⁾ han hecho el análisis en la cadena (5.2) para obtener tanto la interacción \mathcal{V} como energías de correlación aunque sólo en forma parcial. El análisis general tiene el problema de que los coeficientes de Wigner de no han sido calculados en general.

Otra extensión del método de las secciones 1,2 y 3 es analizar una combinación de capas. Si bien se puede hacer el análisis de la capa $2s-2p$ por ejemplo agregando el efecto de la capa cerrada $1s^2$ como veremos en la sección siguiente, también es interesante analizar el problema de

$$1s^x 2s^d 2p^{n-d} \quad (5.3)$$

donde $n-d$ y d son el número de partículas en $2p$ y $2s$ y x en $1s$ tomando el grupo $U(5)$ que clasifica las 5 funciones en espacio de configuraciones, una en $1s$, una en $2s$ y 3 en $2p$.

Podemos usar varias cadenas, por ejemplo :

$$U(5) \supset O^+(5) \supset O^+(4) \supset O^+(3) \quad (5.4)$$

C. Wulfman⁽¹³⁾ está realizando este estudio aprovechando que los grupos que aparecen no son demasiado complejos. Pero también se podrían usar las cadenas :

$$U(5) \supset U(4) \supset U(3) \supset O^+(3) \quad (5.5)$$

que consiste en clasificar por el número de partículas, primero en $1s$ y $2s-2p$ separadamente ($U(4)$) y luego en $2s$ y $2p$ separadamente. O bien :

$$U(5) \supset U(4) \supset O^+(4) \supset O^+(3) \quad (5.6)$$

que nos da una situación intermedia entre (5.4) y (5.5).

Una pregunta importante es si las representaciones irreducibles de $O^+(4)$ contenidas en cada R.I. de $U(5)$ aparecen repetidas o sea si en (5.5) y (5.6) será o no necesario agregar algún número cuántico adicional para distinguir entre R.I. repetidas de $U(4)$.

Para averiguarlo haremos lo siguiente, como partimos de :

$$U(10) \supset U(5) \otimes SU^c(2) \quad (5.7)$$

Tomando la R.I. totalmente antisimétrica de $U(10)$, los diagramas de Young para $U(5)$ estarán relacionados con los de $SU^c(2)$ (spin) de tal manera que el producto (5.7) da siempre la R.I. totalmente antisimétrica de $U(10)$. Entonces vamos a caracterizar las R.I. de $U(5)$ con los números $[h_1, h_2, h_3, h_4, h_5]$

y con el spin usando un superíndice que especifica el multiplete de spin, tenemos para las R.I. de $U(4)$ obtenidas de las R.I. de $U(5)$ que nos interesan por medio de la "branching rule" del grupo unitario⁽⁷⁾:

$$\begin{array}{l}
 n \\
 0 \quad {}^1[0] \\
 1 \quad {}^2[1], {}^2[0] \\
 2 \quad {}^3[11], {}^3[10], {}^4[2], {}^4[1], {}^1[0] \\
 3 \quad {}^4[111], {}^4[110], {}^2[21], {}^2[2], {}^2[11], {}^2[1] \\
 4 \quad {}^5[1111], {}^5[111], {}^3[21], {}^3[111], {}^3[1,1], {}^3[211], {}^1[22], {}^1[21], {}^1[20] \\
 5 \quad \cancel{{}^6[11111]}, {}^6[1111], {}^4[2111], {}^4[211], {}^4[1111], {}^4[111], {}^2[22], {}^2[21], {}^2[20]
 \end{array} \tag{5.8}$$

De (5.8) podemos ver que en este caso tampoco va a ser necesario introducir números cuánticos adicionales. Por ejemplo en $n=5$ las R.I. de $U(4)$ (con excepción de la 1^0 que no está permitida) contienen las siguientes R.I. de $O^*(4)$:

$$\begin{array}{l}
 {}^6[1111] \longrightarrow (0,0) \\
 {}^4[2111] \longrightarrow (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}) \\
 {}^4[211] \longrightarrow (1,0) \text{ y } (1,1) \\
 {}^4[1111] \longrightarrow (0,0) \\
 {}^4[111] \longrightarrow (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}) \\
 {}^2[221] \longrightarrow (\frac{3}{2}, \frac{1}{2}) \text{ y } (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}) \\
 {}^2[22] \longrightarrow (0,0), (2,0), (1,1) \\
 {}^2[21] \longrightarrow (\frac{3}{2}, \frac{1}{2}), (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}) \\
 {}^2[211] \longrightarrow (1,0) \text{ y } (1,1)
 \end{array} \tag{5.9}$$

y vemos que no hay representaciones repetidas.

6. Construcción de las Matrices de Hartree-Fock para Mezclas de Configuraciones en Átomos del 2o. Renglón en la Tabla Periódica.

En esta sección nos interesa ampliar los resultados de las Tablas (II.6) incluyendo el efecto de la capa $(4s)^2$ para átomos del 2o. renglón ($Li, Be, B, C, N, O, F, Ne$). Primeramente se hará un breve resumen de la teoría del campo autoconsistente de Hartree-Fock⁽¹⁴⁾, para luego mostrar la relación de los estados clasificados por la cadena $U(4) \supset U(3) \supset O^+(3)$ con los estados de Hartree-Fock (H-F). Esto nos permite construir las matrices de H-F para mezclas de configuraciones en los átomos del segundo renglón por la técnica de las secciones 3 y 4.

Antes de recordar el análisis de H-F mencionaremos las ideas físicas en que está fundamentado. Estas son básicamente la de la aproximación del campo central y de la del principio de Pauli y del spin electrónico.

La aproximación de campo central implica reemplazar la acción instantánea de todos los electrones de un átomo sobre uno de ellos, acción que debido a la complejidad matemática es prácticamente imposible de determinar aún en átomos ligeros, por un problema mucho más simple que es considerar a cada electrón siendo actuado por la distribución de carga promediada de cada uno de los electrones restantes. Esta distribución de carga sumada sobre todos los electrones, es aproximadamente esféricamente simétrica. En la aproximación de campo central se toma el promedio esférico, para que el potencial resultante de esta distribución esférica de carga y del efecto del núcleo sea también esféricamente simétrico, esto es sea un campo central. Esto es rigurosamente cierto sólo para el caso de capas cerradas. Para estos casos conviene a veces eliminar esta restricción de simetría esférica. Pero lo fundamental es que la aproximación de Hartree-Fock

transforma un problema de N partículas con interacción a uno de N partículas independientes.

Hartree procedió de la siguiente manera ⁽¹⁴⁾ suponemos que cada electrón se mueve

en el campo central, producido por los electrones, resolvemos la ecuación de Schrödinger

del electrón en dicho campo aprovechando la simetría esférica. Escogemos la función de onda del número cuántico deseado en dicho potencial y usamos esa función ψ para encontrar la densidad de carga debida a dicho electrón. Así construimos la densidad total

de carga electrónica del átomo, obteniendo el potencial por las leyes de la electrostática y luego requerimos autoconsistencia; que el potencial final coincida con el que se usó en la ecuación de Schrödinger. Para esto Hartree procedió por iteración, proponien

do funciones de prueba para determinar las densidades de carga y potenciales en la ecuación de Schrödinger Las funciones obtenidas al resolver dicha ecuación no serán siem

pre auto consistentes o sea no serán idénticas a las propuestas, así que se usan a su vez para construir nuevas densidades, potenciales, etc. hasta llegar a una autoconsistencia satis

factoria.

Para caracterizar estas funciones en el campo central promediado tenemos tres nú

meros cuánticos, ν, ℓ y m . Los dos últimos son los números cuánticos azimu

tal y magnético asociados a la simetría $O^+(3)$ y $O^+(2)$. El otro

está asociado a la parte radial en la ecuación de Schrödinger. La simetría esférica nos

dice que la energía puede depender de ν y ℓ pero no de m , por lo menos

en capas cerradas.

Resta ahora discutir el spin que para el caso usual solo implica multiplicar la función en el espacio de configuración por una función χ_σ que toma dos valores para

$\sigma = \pm \frac{1}{2}$ y tomar en cuenta el principio de exclusión de Pauli. Este princi

pio nos dice que las soluciones de un sistema atómico deben ser funciones totalmente antisimétricas. Para poder asegurar ésta antisimetría se usa la técnica llamada de Hartree-Fock

Hartree propuso originalmente usar como función de prueba para un átomo de N electrones una función construida como el producto de N funciones hidrogenoides o sea de un solo electrón. Como esta función no satisface en general el principio de Pauli, Fock⁽⁴⁾ propuso construir un determinante cuyas columnas sean los diferentes ordenamientos de las funciones hidrogenoides y que presenta características de antisimetría ante permutaciones de dichos estados ya que tales permutaciones corresponden a intercambiar dos columnas en dicho determinante. En la siguiente subsección veremos en más detalle estas ideas y después calcularemos las matrices de Hartree-Fock para mezclas de configuraciones en la capa $2s-2p$ (sub-secc. b)

a. Tratamiento auto-consistente del problema atómico.

El Hamiltoniano de un sistema atómico de N electrones se escribe generalmente como :

$$H = \sum_{s=1}^n H_0(s) + \sum_{s < t = 2}^n V(s,t) \quad (6.1)$$

donde $H_0(s)$ es el operador de una sola partícula formado de la energía cinética y el potencial común para el s -ésimo electrón y $V(s,t)$ es la interacción entre pares de partículas para el par s, t .

Si estamos interesados solo en el valor de expectación de H con respecto a funciones de onda totalmente antisimétricas podemos reemplazar H por el operador :

$$H' = n H_0(L) + \frac{1}{2} n(n-1) V(1,2) \quad (6.2)$$

como dijimos antes tomaremos la función totalmente antisimétrica como el determinante de Slater :

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \det |\Psi_{i_j}(s)| = \frac{1}{\sqrt{n!}} \epsilon_{i_1 i_2 \dots i_n} \Psi_{i_1}(1) \Psi_{i_2}(2) \dots \Psi_{i_n}(n) \quad (6.3)$$

con la convención de suma de Einstein, y donde $\epsilon_{i_1, \dots, i_n}$ es el tensor totalmente antisimétrico usual definido como

$$\epsilon_{i_1 \dots i_n} = \begin{cases} +1 & \text{si } i_1, \dots, i_n \text{ es permutación par de } 1, \dots, n \\ -1 & \text{si } i_1, \dots, i_n \text{ es permutación impar de } 1, \dots, n \\ 0 & \text{si alguna } i_j = i_k \end{cases} \quad (6.4)$$

Las $\Psi_i(s)$ son funciones de un solo electrón incluyendo el spin y ortonormalizadas.

El valor de expectación de H respecto a (5.3) es pues :

$$\begin{aligned} \langle \Psi, H \Psi \rangle &= \frac{n}{n!} \epsilon_{i_1 i_2 \dots i_n} \epsilon_{j_1 j_2 \dots j_n} \int \Psi_{i_1}^*(1) H_0(1) \Psi_{j_1}(1) d\tau_1 + \\ &+ \frac{1}{2} \frac{n(n-1)}{n!} \epsilon_{i_1 i_2 \dots i_n} \epsilon_{k_1 k_2 \dots k_n} \int \Psi_{i_1}^*(1) \Psi_{j_1}^*(2) V(1,2) \Psi_{k_1}(1) \Psi_{l_1}(2) d\tau_1 d\tau_2 \end{aligned} \quad (6.5)$$

donde en la integración se incluyen sumas sobre spines y los índices repetidos se suman de 1 a n .

En el primer término de (5.5) $i=j$ o si no alguna de , las ϵ será cero , igualmente en el 2o. término $i=k$ y $j=l$ o $i=l$ y $j=k$ La suma sobre las demás i da $(n-1)!$ en el 1er. término y $(n-2)!$ en el 2o.

$$\therefore \langle \Psi, H \Psi \rangle = \sum_i \langle i | H_0(1) | i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \langle ij | V(1,2) | ij \rangle - \langle ij | V(1,2) | ji \rangle \quad (6.6)$$

$$\text{con } \langle i | H_0(1) | i \rangle = \int \Psi_i^*(1) H_0(1) \Psi_i(1) d\tau_1 \quad (6.7)$$

$$\text{y } \langle ij | V(1,2) | kl \rangle = \int \Psi_i^*(1) \Psi_j^*(2) V(1,2) \Psi_k(1) \Psi_l(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (6.8)$$

Las Ψ_i pueden desarrollarse en términos de alguna base completa de estados de una sola partícula $|\alpha\rangle$:

$$\Psi_i = \sum_{\alpha} C_{i\alpha} |\alpha\rangle \quad (6.9)$$

donde $|\alpha\rangle$ podían ser las soluciones del átomo de hidrógeno o bien como nos interesa en el capítulo I (secc. 7) las del oscilador armónico.

La suma en (6.9) es infinita pero para propósitos prácticos la cortamos en un valor de α finito lo que nos introduce una aproximación.

Si sustituimos (6.9) en (6.6) tenemos :

$$\begin{aligned} (\Psi, H\Psi) - \sum_{i=1}^n \epsilon_i \sum_{\alpha} C_{i\alpha}^* C_{i\alpha} &= \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha, \beta} [C_{i\alpha}^* \langle \alpha | H_0 | \beta \rangle C_{i\beta}] + \\ + \sum_{i,j=1}^n \sum_{\alpha, \beta} \{ & C_{i\alpha}^* C_{j\beta} [\langle \alpha | p | \beta \rangle - \langle \alpha | p | \beta \rangle] C_{i\beta} C_{j\alpha} \} - \sum_{i=1}^n \epsilon_i \sum_{\alpha} C_{i\alpha}^* C_{i\alpha} \end{aligned} \quad (6.10)$$

donde las ϵ_i son multiplicadores de Lagrange que permiten la normalización. Un análisis variacional de (6.10) implica minimizar esta expresión respecto a los coeficientes derivando (6.10) respecto a $C_{i\alpha}^*$ e igualando a cero y recordando de las $C_{i\alpha}$ son independientes llegamos a las ecuaciones de Hartree-Fock.

$$\sum_{\beta} \langle \alpha | H_0 | \beta \rangle C_{i\beta} + \sum_{j=1}^n \sum_{\beta, \gamma} [C_{j\beta}^* \langle \alpha | p | \beta \rangle - \langle \alpha | p | \beta \rangle C_{j\gamma}^*] C_{i\gamma} = \epsilon_i C_{i\alpha} \quad (6.11)$$

La ec. (6.11) es un sistema de ecuaciones cúbicas en $C_{i\alpha}$, $C_{i\alpha}^*$ y se puede resolver por iteraciones sucesivas dando un valor inicial a las $C_{i\alpha}$ sustituyendo en (6.11) lo que reduce a (6.11) a un conjunto de ecuaciones lineales en las $C_{i\alpha}$.

Si tenemos N estados $|\alpha\rangle$ los vectores $C_{i\alpha}$ son ortonormales y de N dimensiones y hay N soluciones independientes de las ecuaciones.

$$\sum_{\alpha} \{ \langle \alpha | H_0 | \alpha \rangle + \sum_i \sum_{i \neq \alpha} [C_{i\alpha}^* (\langle \alpha | V | i \rangle - \langle \alpha | V | i \rangle) C_{i\alpha}] \} C_{i\alpha} = \epsilon_i C_{i\alpha} \quad (6.12)$$

de las que escogemos los n eigenvalores más bajos ϵ_i . Volvemos a sustituir en el paréntesis cuadrado de (6.11) y repetimos el análisis hasta alcanzar la autoconsistencia que es cuando la $C_{i\alpha}$ obtenida de la solución de (6.12) es igual a la sustituida en (6.11).

b. Clasificación $U(4) \supset U(3)$ y matrices de Hartree-Fock.

Como se vió en la subsección anterior para calcular el valor de expectación (6.6) hay 3 tipos de integrales que calcular que son (6.7) y los dos casos de (5.8) con $i=k$, $j=l$ y $i=l$, $j=k$.

Estas integrales incluyen una integración sobre la parte angular de la interacción que contribuye solo un factor numérico (ver p. ejem. Condon-Shortley pag. 176). Restan las integrales radiales conocida como integrales de Slater definidas como :

$$I_{nl} \equiv \int_0^{\infty} R_{nl}(r) H_0 R_{nl}(r) dr \quad (6.13)$$

$$F^k(n_i l_i; n_j l_j) \equiv \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} R_{n_i l_i}^2(r_i) V_k(r_i, r_j) R_{n_j l_j}^2(r_j) dr_i dr_j \quad (6.14)$$

$$G^k(n_i l_i; n_j l_j) \equiv \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} R_{n_i l_i}(r_i) R_{n_j l_j}(r_j) V_k(r_i, r_j) R_{n_i l_i}(r_i) R_{n_j l_j}(r_j) dr_i dr_j \quad (6.15)$$

donde $R_{nl}(r)$ significa la parte radial de la función de onda correspondiente a números cuánticos n y l para un electrón de coordenada radial r y la notación $G^k(n_i l_i; n_j l_j)$ significa dos electrones de números cuánticos $n_i l_i$ y $n_j l_j$ respectivamente con k proveniente del desarrollo en la parte angular. A las integrales (6.14) se les llama también integrales directas • de

Coulomb y a las (6.15) integrales de intercambio y éstas últimas solo tienen sentido si

$$n_i \neq n_j \quad \text{y} \quad l_i \neq l_j \quad .$$

Pero volvamos a las matrices de la interacción V calculadas en la capa $2s-2p$ usando la cadena $U(4) \supset U(3)$. De hecho esas matrices corresponden a un cálculo de Hartree-Fock como veremos inmediatamente.

Primero es necesario incluir la capa cerrada $(1s)^2$ para poder comparar con las energías exactas de los problemas atómicos. Supongamos un sistema atómico con la configuración

$$(1s)^2(2s)^d(2p)^{n-d} \quad (6.16)$$



esto es con 2 electrones llenando la capa $1s$ y con n electrones en la capa $2s-2p$, d de ellos en $2s$ ($d=0,1,2$) y $n-d$ en $2p$. En esta forma estamos trabajando con $U(4) \supset U(3)$ ($(n-d)$ es el número cuántico asociado al operador de Casimir lineal en $U(3)$), pero al mismo tiempo al fijar n y d estamos en una configuración dada y podemos obtener el determinante de Slater correspondientes. Veamos un ejemplo $n=3$ o sea Boro. Según las tablas (II.6) hay 6 estados diagonales para $n=3$ y una matriz de 2×2 . Analicemos primero los casos con $d=1$. Según las tablas (II.6) hay los siguientes casos:

$$\begin{array}{rcl}
 n=3 \quad d=1 & S & L \quad \Pi \\
 & \frac{1}{2} & 0 \quad + \\
 & \frac{1}{2} & 1 \quad + \\
 & \frac{1}{2} & 2 \quad + \\
 & \frac{3}{2} & 1 \quad +
 \end{array} \quad (6.17)$$

Tomemos primero el caso $L=2$, como hay dos electrones en $(1s)^2$ y 1 en $2s$ ($d=1$) y 2 en $2p$ ($n-d=2$) y el spin es $\frac{1}{2}$ el determinante de Slater

tiene la forma :

$$\begin{vmatrix} \Psi_{100}(L) \chi_+(L) & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \Psi_{100}(L) \chi_-(L) & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \Psi_{200}(L) \chi_+(L) & & & & \\ \Psi_{211}(L) \chi_+(L) & & & & \\ \Psi_{211}(L) \chi_-(L) & & & & \end{vmatrix} \quad (6.18)$$

en la capa $2s-2p$ hay 3 estados en el espacio de configuración y dos de spin y este estado (6.18) corresponde a la R.I. caracterizada por  ,  ($s = \frac{1}{2}$)

El caso $s = \frac{3}{2}$ $L = 1$ tampoco presenta dificultad ya que el determinante de Slater que cumple esto ($s = \frac{3}{2}$, $L = 1$) es :

$$\begin{vmatrix} \Psi_{100}(L) \chi_+(L) & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \Psi_{100}(L) \chi_-(L) & & & & \\ \Psi_{200}(L) \chi_+(L) & & & & \\ \Psi_{211}(L) \chi_+(L) & & & & \\ \Psi_{210}(L) \chi_+(L) & & & & \end{vmatrix} \quad (6.19)$$

Los otros casos presentan más de una posibilidad para el determinante y procederemos por el método de trazas. lo. vemos $L = 1$ y $s = \frac{1}{2}$. La función de H.-F. es :

$$\Psi_{m,m'} = \frac{1}{\sqrt{S!}} \begin{vmatrix} \Psi_{100}(L) \chi_+(L) & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \Psi_{100}(L) \chi_-(L) & & & & \\ \Psi_{200}(L) \chi_+(L) & & & & \\ \Psi_{211}(L) \chi_+(L) & & & & \\ \Psi_{21m'}(L) \chi_-(L) & & & & \end{vmatrix} \quad (6.20)$$

como $M_L = m + m' = 1$ tenemos dos casos $\Psi_{m,m'} = \Psi_{0,1}$ ó $\Psi_{1,0}$.

Necesitamos calcular el valor de expectación de H ($\Psi, H \Psi$) que es independiente de M_L respecto a estos estados. Pero la traza de una matriz es, invariante ante una transformación unitaria. Usamos precisamente una transformación unitaria para pasar de las funciones $\Psi_{m,m'}$ a funciones ϕ_L de momento angular total L .

En nuestro caso tenemos :

$$\Psi_{1,0}, \Psi_{0,1} \xrightarrow{U} \phi_{L=1}, \phi_{L=2} \quad (6.21)$$

y las trazas de las combinaciones :

$$(\Psi_{1,0}, H \Psi_{1,0}) + (\Psi_{0,1}, H \Psi_{0,1}) = (\phi_1, H \phi_1) + (\phi_2, H \phi_2) \quad (6.22)$$

son iguales. Pero en el miembro derecho de (6.22) vemos que tenemos ϕ_2 que es precisamente (6.18) entonces podemos obtener ($\phi_1, H \phi_1$) independientemente. Es importante notar que las funciones ϕ_L caracterizadas por $l (=1)$, $n (=3)$ y $L (=1 \text{ ó } 2)$ son precisamente las funciones de la cadena $U(4) \supset U(3) \supset O^+(3)$.

Pero pasemos al caso $L=0, S=\frac{1}{2}$. Como $M_L=0$ y

$$M_S = \frac{1}{2} :$$

$$\left. \begin{array}{l} \Psi_{100}(L) \chi_+(L) \\ \Psi_{100}(L) \chi_-(L) \\ \Psi_{200}(L) \chi_+(L) \\ \Psi_{21m}(L) \chi_+(L) \\ \Psi_{21m}(L) \chi_-(L) \end{array} \right\} \quad (6.23)$$

Tenemos tres casos $\Psi_{1,-1}, \Psi_{-1,1}$ y $\Psi_{0,0}$ y por una transformación unitaria pasamos a $\phi_{L=0}, \phi_{L=1}, \phi_{L=2}$. La traza es :

$$(\Psi_{1,-1}, H \Psi_{1,-1}) + (\Psi_{0,0}, H \Psi_{0,0}) + (\Psi_{-1,1}, H \Psi_{-1,1}) = (\phi_0, H \phi_0) + (\phi_1, H \phi_1) + (\phi_2, H \phi_2) \quad (6.24)$$

y en el miembro derecho ya conocemos los dos últimos sumandos y podemos tener el lo.

Continuando con el problema del Boro ($n=3$ veamos los otros

casos $d=0$ y $d=2$ (ver Tablas II.6) Hay los siguientes casos :

$$\begin{array}{c}
 d=0 \\
 \begin{array}{ccc}
 S & L & \pi \\
 \frac{1}{2} & 2 & - \\
 \frac{1}{2} & 1 & - \\
 \frac{3}{2} & 0 & -
 \end{array}
 \end{array}
 \quad
 \begin{array}{c}
 d=2 \\
 \begin{array}{ccc}
 S & L & \pi \\
 \frac{1}{2} & 1 & -
 \end{array}
 \end{array}
 \quad (6.25 \text{ a,b})$$

Los casos $L=1$ $d=0$ ó 2 corresponden a la matriz de

2×2 en las Tablas. Pero empecemos con $L=2$ $S=\frac{1}{2}$, el determinante es :

$$\begin{array}{c}
 d=0 \\
 L=2 \\
 S=\frac{1}{2}
 \end{array}
 \quad
 \Psi = \frac{1}{\sqrt{5!}}
 \begin{vmatrix}
 \Psi_{100}(L) \chi_+(L) & \dots & \dots & \dots \\
 \Psi_{100}(L) \chi_-(L) & & & \\
 \Psi_{211}(L) \chi_+(L) & & & \\
 \Psi_{211}(L) \chi_-(L) & & & \\
 \Psi_{210}(L) \chi_+(L) & & &
 \end{vmatrix}
 \quad (6.26)$$

que se calcula directamente ya que no hay mas que un determinante lo mismo para $L=0$,

$S=\frac{3}{2}$ con el determinante :

$$\begin{array}{c}
 d=0 \\
 L=0 \\
 S=\frac{3}{2}
 \end{array}
 \quad
 \begin{vmatrix}
 \Psi_{100}(L) \chi_+(L) & \dots & \dots & \dots \\
 \Psi_{100}(L) \chi_-(L) & & & \\
 \Psi_{211}(L) \chi_+(L) & & & \\
 \Psi_{210}(L) \chi_+(L) & & & \\
 \Psi_{21-1}(L) \chi_+(L) & & &
 \end{vmatrix}
 \quad (6.27)$$

para las funciones de la matriz de 2×2 ($L=1$ empezaremos con $d=2$ que da un

solo caso

$$\begin{array}{c}
 d=2 \\
 L=1 \\
 S=\frac{1}{2}
 \end{array}
 \quad
 \begin{vmatrix}
 \Psi_{100}(L) \chi_+(L) & \dots & \dots & \dots \\
 \Psi_{100}(L) \chi_-(L) & & & \\
 \Psi_{200}(L) \chi_+(L) & & & \\
 \Psi_{200}(L) \chi_-(L) & & & \\
 \Psi_{211}(L) \chi_+(L) & & &
 \end{vmatrix}
 \quad (6.28)$$

en cambio para $L=1$, $s=\frac{1}{2}$ pero con $d=0$ tenemos varios casos :

$$\begin{array}{l}
 d=0 \\
 L=1 \\
 s=\frac{1}{2}
 \end{array}
 \left(\begin{array}{cccc}
 \Psi_{100}(L)\chi_+(L) & & & \\
 \Psi_{100}(L)\chi_-(L) & & & \\
 \Psi_{21m}(L)\chi_+(L) & & & \\
 \Psi_{21m}(L)\chi_-(L) & & & \\
 \Psi_{21m''}(L)\chi_+(L) & & &
 \end{array} \right) \quad (6.29)$$

la restricciones son $m \neq m' \neq m'' = 1$ y $m \neq m''$ ésta última por tener sus demás números cuánticos iguales. Tenemos Ψ_{100} y Ψ_{11-1} y por una transformación unitaria pasamos a $\phi_{L=2}$ y $\phi_{L=1}$. La traza es :

$$(\Psi_{100}, H \Psi_{100}) + (\Psi_{11-1}, H \Psi_{11-1}) = (\phi_2, H \phi_2) + (\phi_1, H \phi_1) \quad (6.30)$$

pero ϕ_2 está dado por (6.26) y podemos obtener ϕ_1 , de (6.30) Lo que no podemos obtener directamente por este método es el elemento fuera de la diagonal en la matriz de 2×2 . Para obtenerlo en el método H-F habría que hacer una mezcla de configuraciones. Pero de hecho lo tenemos en las Tablas (II. 6) .

De este ejemplo podemos ver que las funciones clasificadas por

$U(4) \supset U(3) \supset O^+(3)$ corresponden a las ϕ_L y que al usar dichas funciones al calcular el valor de expectación del Hamiltoniano atómico estamos haciendo un cálculo de Hartree Fock^(H-F) para la configuración (6.16). En las Tablas (II. 6) ya hemos obtenido parte del valor de expectación de la interacción V , aquella que corresponde a $2s-2p$ nada más. De hecho al incluir la capa $1s$ el valor de expectación es idéntico al que se obtiene del cálculo de Hartree-Fock o sea :

$$\begin{aligned}
 \langle n s d L I V I n s d' L \rangle = & \left\{ F^0(1s, 1s) + d [2F^0(2s, 1s) - G^0(2s, 1s)] + \right. \\
 & \left. + (n-d) [2F^0(2p, 1s) - \frac{1}{3}G^1(2p, 1s)] \right\} \delta_{dd'} + [\text{Tablas II. 6}] \quad (6.31)
 \end{aligned}$$

Donde en (6.31) los elementos de matriz de V están caracterizados en la cadena $U(4) \supset U(3)$ (ver secc.3) y en las integrales de Slater se ha usado la notación espectroscopica (para $l_i=0$) usamos s , para $l_i=1$ p etc. El último paréntesis cuadrado indica que las integrales de Slater del tipo $F^k(2l_i, 2l_j)$ para una l y n dadas aparecen en las Tablas (II.6) y solo faltaría calcular la corrección a los términos diagonales que aparece como factor de $\delta_{dd'}$ en (6.31) Pero para tener la matriz completa de H falta incluir las integrales de H_0 . Es claro que para la matriz de Hartree-Fock completa tenemos:

$$\langle (1s)^2 2s^d 2p^{n-d} L^N | H | (1s)^2 2s^d 2p^{n-d} L^N \rangle = \{ 2I_s + dI_{2s} + (n-d)I_{2p} + F^0(1s, 1s) + \int [2F^0(1s, 2s) - G^0(1s, 2s)] + (n-d)[2F^0(1s, 2p) - \frac{1}{3}G^0(1s, 2p)] \} \delta_{dd'} + [Tablas] \quad (6.32)$$

Las 7 matrices de 2×2 en las Tablas (II.6) corresponden pues a mezclas de configuraciones de H-F en distintos sistemas atómicos de la capa $2s-2p$. Para tener dichas matrices de 2×2 para el hamiltoniano completo en forma numérica basta contener las expresiones siguientes para las integrales de Slater obtenidas con funciones Coulombianas con Z' parámetro variacional;

$$\begin{aligned} I_{1s} &= \frac{Z'^2}{2} - ZZ', \quad I_{2s} = I_{2p} = \frac{Z'^2}{8} - \frac{ZZ'}{4} \\ G^0(1s, 2s) &= \frac{Z'16}{729} \quad ; \quad G^0(1s, 2p) = \frac{112Z'}{2187} \\ F^0(1s, 1s) &= \frac{Z'5}{8} \quad ; \quad F^0(1s, 2s) = \frac{17Z'}{81} \quad ; \quad F^0(1s, 2p) = \frac{59Z'}{243} \end{aligned} \quad (6.33)$$

donde Z es la carga del núcleo y Z' el parámetro introducido en las funciones respecto a las cuales estamos calculando la matriz de H y que se puede obtener por minimización de dicha matriz o bien fijar $Z' = Z$ (6.33) está en unidades $\frac{e^2}{a_0} = 1$.

Para los 7 casos en que hay mezcla de configuraciones las matrices de

H-F quedan como sigue :

$$n=2 \quad z=4 \quad \begin{pmatrix} 1.25z'^2 - 8.2211z' & -.0507z' \\ -.0507z' & 1.25z'^2 - 8.4290z' \end{pmatrix} \quad (B_e)$$

$$n=3 \quad z=5 \quad \begin{pmatrix} 1.357z'^2 - 11.1745z' & -.0414z' \\ -.0414z' & 1.357z'^2 - 11.4155z' \end{pmatrix} \quad (B)$$

$$n=4 \quad z=6 \quad \begin{pmatrix} 1.5z'^2 - 14.4110z' & -.0586z' \\ -.0586z' & 1.5z'^2 - 14.6853z' \end{pmatrix} \quad (C) \quad (6.34)$$

$L^{\pi} = 0^+$

$$n=4 \quad z=6 \quad \begin{pmatrix} 1.5z'^2 - 14.4426z' & -.0293z' \\ -.0293z' & 1.5z'^2 - 14.7169z' \end{pmatrix} \quad (C)$$

$L^{\pi} = 2^+$

$$n=4 \quad z=6 \quad \begin{pmatrix} 1.5z'^2 - 14.4637z' & .0293z' \\ .0293z' & 1.5z'^2 - 14.7380z' \end{pmatrix} \quad (C)$$

$L^{\pi} = 1^+$

$$n=5 \quad z=7 \quad \begin{pmatrix} 1.625z'^2 - 18.0363z' & .0414z' \\ .0414z' & 1.625z'^2 - 18.3437z' \end{pmatrix} \quad (N)$$

$$n=6 \quad z=8 \quad \begin{pmatrix} 1.75z'^2 - 21.9447z' & .0507z' \\ .0507z' & 1.75z'^2 - 22.2854z' \end{pmatrix} \quad (O)$$

2s-2p Shell in Coulomb Potential Table⁻¹⁴⁹⁻
 Table of all 1x1 Matrices II.6

$n s \ell$	(λ_1, λ_2)	d	Numerical Matrices for $\frac{e^2}{r_{12}}$	Matrices in Terms of Slater Integrals
$1 \frac{1}{2} 1^-$	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	0	$\frac{Ze^2}{5120a_0} \circ$	\circ
$1 \frac{1}{2} 0^+$	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	1	" \circ	\circ
$2 0 2^+$	(1,1)	0	" 948	$F^0(2p, 2p) + \frac{1}{15} F^2(2p, 2p)$
$2 0 1^-$	(1,1)	1	" 980	$F^0(2s, 2p) + \frac{1}{3} G^1(2s, 2p)$
$2 1 1^+$	(1,0)	0	" 840	$F^0(2p, 2p) + (-\frac{1}{5}) F^2(2p, 2p)$
$2 1 1^-$	(1,0)	1	" 680	$F^0(2s, 2p) - \frac{1}{3} G^1(2s, 2p)$
$3 \frac{1}{2} 2^-$	$(\frac{3}{2}, \frac{1}{2})$	0	" 2682	$3F^0(2p, 2p) - \frac{6}{25} F^2(2p, 2p)$
$3 \frac{1}{2} 0^+$	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	1	" 2620	$2F^0(2s, 2p) + F^0(2p, 2p) - \frac{1}{3} G^1(2s, 2p) + \frac{2}{5} F^2(2p, 2p)$
$3 \frac{1}{2} 1^+$	$(\frac{3}{2}, \frac{1}{2})$	1	" 2650	$2F^0(2s, 2p) + F^0(2p, 2p) + \frac{1}{3} G^1(2s, 2p) - \frac{1}{5} F^2(2p, 2p)$
$3 \frac{1}{2} 2^+$	$(\frac{3}{2}, \frac{1}{2})$	1	" 2458	$2F^0(2s, 2p) + F^0(2p, 2p) - \frac{1}{3} G^1(2s, 2p) + \frac{1}{25} F^2(2p, 2p)$
$3 \frac{3}{2} 0^-$	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	0	" 2520	$3F^0(2p, 2p) - \frac{3}{5} F^2(2p, 2p)$
$3 \frac{3}{2} 1^+$	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	1	" 2200	$2F^0(2s, 2p) + F^0(2p, 2p) - \frac{2}{3} G^1(2s, 2p) - \frac{1}{5} F^2(2p, 2p)$
$4 0 1^-$	(1,1)	1	" 5280	$3F^0(2s, 2p) + 3F^0(2p, 2p)$
$4 0 2^-$	(2,0)	1	" 5172	$3F^0(2s, 2p) + 3F^0(2p, 2p) - \frac{6}{25} F^2(2p, 2p)$
$4 1 1^-$	(1,0)	1	" 4980	$3F^0(2s, 2p) - \frac{2}{3} G^1(2s, 2p) + 3F^0(2p, 2p)$

II.6

Table of 1x1 Matrices (Continuation)

$n s L^{\Pi}$	$(\lambda_1, \lambda_2) d$	Numerical Matrices for $\frac{e^2}{r_{12}}$	Matrices in Terms of Slater Integrals
4 1 0 ⁻	(11) 1	$\frac{2e^2}{5120a_0}$ 5160	$3F^0(2s, 2p) + \frac{1}{3}G^1(2s, 2p) + 3F^0(2p, 2p) - \frac{2}{3}F^4(2p, 2p)$
4 1 2 ⁻	(11) 1	" 4872	$3F^0(2s, 2p) - \frac{2}{3}G^1(2s, 2p) + 3F^0(2p, 2p) - \frac{6}{25}F^4(2p, 2p)$
4 2 0 ⁻	(00) 1	" 4560	$3F^0(2s, 2p) - G^1(2s, 2p) + 3F^0(2p, 2p) - \frac{2}{3}F^4(2p, 2p)$
5 1/2 0 ⁺	(3/2 1/2) 1	" 8600	$F^0(2s, 2p) - \frac{2}{3}G^1(2s, 2p) + 6F^0(2p, 2p)$
5 1/2 2 ⁻	(3/2 1/2) 0	" 7982	$F^0(2s, 2s) + 6F^0(2s, 2p) - G^1(2s, 2p) + 3F^0(2p, 2p) - \frac{6}{25}F^4(2p, 2p)$
5 1/2 1 ⁺	(3/2 1/2) 1	" 8630	$4F^0(2s, 2p) - \frac{2}{3}G^1(2s, 2p) + 6F^0(2p, 2p)$
5 1/2 2 ⁺	(3/2 1/2) 1	" 8438	$4F^0(2s, 2p) - \frac{2}{3}G^1(2s, 2p) + 6F^0(2p, 2p) - \frac{2}{25}F^4(2p, 2p)$
5 3/2 0 ⁻	(1 1/2) 0	" 7820	$F^0(2s, 2s) + 6F^0(2s, 2p) - G^1(2s, 2p) + 3F^0(2p, 2p) - \frac{2}{3}F^4(2p, 2p)$
5 3/2 1 ⁺	(1 1/2) 1	" 8180	$4F^0(2s, 2p) - G^1(2s, 2p) + 6F^0(2p, 2p) - \frac{2}{3}F^4(2p, 2p)$
6 0 2 ⁺	(11) 0	" 12228	$F^0(2s, 2s) + 8F^0(2s, 2p) - \frac{2}{3}G^1(2s, 2p) + 6F^0(2p, 2p) - \frac{2}{25}F^4(2p, 2p)$
6 0 1 ⁻	(11) 1	" 12940	$5F^0(2s, 2p) + 10F^0(2p, 2p) - \frac{1}{3}F^4(2p, 2p) - \frac{1}{5}G^1(2s, 2p)$
6 1 1 ⁺	(1,0) 0	" 12120	$F^0(2s, 2s) + 8F^0(2s, 2p) - \frac{1}{3}G^1(2s, 2p) + 6F^0(2p, 2p) - \frac{2}{3}F^4(2p, 2p)$
6 1 1 ⁻	(1,0) 1	" 12640	$5F^0(2s, 2p) - G^1(2s, 2p) + 10F^0(2p, 2p) - \frac{1}{3}F^4(2p, 2p)$
7 1/2 1 ⁻	(1/2 1/2) 0	" 17260	$F^0(2s, 2s) + 10F^0(2s, 2p) - \frac{2}{3}G^1(2s, 2p) + 10F^0(2p, 2p) - \frac{2}{3}F^4(2p, 2p)$
7 1/2 0 ⁺	(1/2 1/2) 1	" 17940	$6F^0(2s, 2p) - G^1(2s, 2p) + 15F^0(2p, 2p) - \frac{1}{3}F^4(2p, 2p)$

in spirit!

II.6

2x2 Matrices $U(4) \supset U(3)$ chain

$n \leq 11$	$(\lambda, \mu) d$	Numerical matrices for the irreps $\sum a_i' s_i$ ($\times \frac{512000}{201}$)	Eigenvalues $\frac{5120}{201} a_0$	Eigenstate for lowest eigenvalue	Overlap with remaining eigenstate	Matrices in terms of Slater Integrals
$2 0 0^+$	$(20) 0$ $(00) 2$	$\begin{pmatrix} 1110 & -150\sqrt{3} \\ -150\sqrt{3} & 770 \end{pmatrix}$	$\epsilon_1 = 630$ $\epsilon_2 = 1250$	$\begin{pmatrix} 0.47 \\ 0.67 \end{pmatrix}$	0.24 0.76	$\begin{pmatrix} F^0(2p, p) + \frac{2}{3}F^2(4p, p) & -\frac{1}{\sqrt{3}}G^0(2s, p) \\ -\frac{1}{\sqrt{3}}G^0(2s, p) & F^0(2s, 2s) \end{pmatrix}$
$3 \frac{1}{2} 1^-$	$(11) 0$ $(10) 2$	$\begin{pmatrix} 2790 & -150\sqrt{3} \\ -150\sqrt{3} & 2280 \end{pmatrix}$	$\epsilon_1 = 1204$ $\epsilon_2 = 2566$	$\begin{pmatrix} 0.34 \\ 0.94 \end{pmatrix}$	0.12 0.88	$\begin{pmatrix} 3F^0(2p, p) & -\frac{\sqrt{2}}{3}G^0(2s, p) \\ -\frac{\sqrt{2}}{3}G^0(2s, p) & F^0(2s, 2s) - \frac{1}{3}G^0(2s, p) + 2F^0(2s, p) \end{pmatrix}$
$4 0 0^+$	$(02) 0$ $(20) 2$	$\begin{pmatrix} 5580 & -300 \\ -300 & 4900 \end{pmatrix}$	$\epsilon_1 = 4784$ $\epsilon_2 = 5696$	$\begin{pmatrix} 0.36 \\ 0.93 \end{pmatrix}$	0.13 0.87	$\begin{pmatrix} 6F^0(2p, p) & -\frac{2}{3}G^0(2s, p) \\ \frac{2}{3}G^0(2s, p) & F^0(2s, 2s) + 4F^2(2s, p) - \frac{2}{3}G^0(2s, p) + F^2(2p, p) + \frac{2}{3}F^2(4p, p) \end{pmatrix}$
$4 0 2^+$	$(02) 0$ $(20) 2$	$\begin{pmatrix} 5418 & -150 \\ -150 & 4738 \end{pmatrix}$	$\epsilon_1 = 4707$ $\epsilon_2 = 5449$	$\begin{pmatrix} 0.21 \\ 0.98 \end{pmatrix}$	0.04 0.96	$\begin{pmatrix} 6F^0(2p, p) - \frac{2}{3}F^2(2p, p) & -\frac{1}{3}G^0(2s, p) \\ -\frac{1}{3}G^0(2s, p) & F^0(2s, 2s) + 4F^2(2s, p) - \frac{2}{3}G^0(2s, p) + F^2(2p, p) + \frac{1}{3}F^2(4p, p) \end{pmatrix}$
$4 1 1^+$	$(10) 0$ $(01) 2$	$\begin{pmatrix} 5310 & 150 \\ 150 & 4630 \end{pmatrix}$	$\epsilon_1 = 4598$ $\epsilon_2 = 5342$	$\begin{pmatrix} 0.21 \\ 0.98 \end{pmatrix}$	0.04 0.96	$\begin{pmatrix} 6F^0(2p, p) - \frac{2}{3}F^2(2p, p) & \frac{1}{3}G^0(2s, p) \\ \frac{1}{3}G^0(2s, p) & F^0(2s, 2s) + 4F^2(2s, p) - \frac{1}{3}G^0(2s, p) + F^2(2p, p) - \frac{1}{3}F^2(4p, p) \end{pmatrix}$
$5 \frac{1}{2} 1^-$	$(01) 0$ $(11) 2$	$\begin{pmatrix} 8940 & 150\sqrt{2} \\ 150\sqrt{2} & 8090 \end{pmatrix}$	$\epsilon_1 = 8040$ $\epsilon_2 = 8990$	$\begin{pmatrix} 0.23 \\ -0.975 \end{pmatrix}$	0.05 0.95	$\begin{pmatrix} 10F^0(2p, p) - \frac{2}{3}F^2(2p, p) & \frac{5}{3}G^0(2s, p) \\ \frac{5}{3}G^0(2s, p) & F^0(2s, 2s) + 6F^2(2s, p) - G^0(2s, p) + 3F^2(4p, p) \end{pmatrix}$
$6 0 0^+$	$(00) 0$ $(02) 2$	$\begin{pmatrix} 13410 & 150\sqrt{3} \\ 150\sqrt{3} & 12390 \end{pmatrix}$	$\epsilon_1 = 12327$ $\epsilon_2 = 13413$	$\begin{pmatrix} 0.23 \\ -0.975 \end{pmatrix}$	0.05 0.95	$\begin{pmatrix} 15F^0(2p, p) - \frac{2}{3}F^2(2p, p) & \frac{1}{3}G^0(2s, p) \\ \frac{1}{3}G^0(2s, p) & 8F^0(2s, 2p) + F^0(2s, 2s) - \frac{2}{3}G^0(2s, p) + 6F^2(4p, p) \end{pmatrix}$

II.6

2x2 Matrices $U(4) \supset O^+(4)$ chain

-152-

nSL^π	(λ, μ)	Numerical matrices for the interaction $\geq \frac{9}{4}$ ($\times \frac{2000}{200}$)	Eigenvalues $\times \frac{5120}{2e^2}$	Eigenstate for lower eigenvalue	Overlap with this eigenstate	Matrices in terms of Slater Integrals
200^+	(00)	$\begin{pmatrix} 800 & -160\sqrt{3} \\ & \end{pmatrix}$	$E_1 = 630$	(0.95)	0.72	$\frac{3}{4}F_{00}^0 + \frac{1}{4}F_{02}^{(0)} + \frac{3}{10}F^2 - \frac{1}{2}G^1$ $-\frac{\sqrt{3}}{4}F_{02}^{(2)} + \frac{\sqrt{3}}{4}F_{02}^{(2)} - \frac{\sqrt{3}}{10}F^2 - \frac{\sqrt{3}}{6}G^1$
	(11)	$\begin{pmatrix} & -160\sqrt{3} \\ -160\sqrt{3} & 1080 \end{pmatrix}$	$E_2 = 1250$	(0.53)	0.28	$-\frac{\sqrt{3}}{4}F_{00}^0 + \frac{\sqrt{3}}{4}F_{02}^{(0)} - \frac{\sqrt{3}}{10}F^2 - \frac{\sqrt{3}}{6}G^1$ $\frac{3}{4}F_{02}^{(2)} + \frac{1}{4}F_{02}^{(2)} - \frac{1}{10}F^2 + \frac{1}{2}G^1$
$3\frac{1}{2}1^-$	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$\begin{pmatrix} 2420 & -220\sqrt{2} \\ & \end{pmatrix}$	$E_1 = 2204$	(0.82)	0.67	$\frac{1}{2}F_{00}^0 + \frac{2}{3}F_{02}^{(0)} + 2F_{02}^{(2)} - \frac{1}{27}G^1$ $\frac{\sqrt{2}}{3}F_{02}^{(2)} + \frac{2\sqrt{2}}{3}F_{02}^{(2)} - \sqrt{2}F_{02}^{(2)} - \frac{5\sqrt{2}}{27}G^1$
	$(\frac{3}{2}, \frac{1}{2})$	$\begin{pmatrix} & -220\sqrt{2} \\ -220\sqrt{2} & 2680 \end{pmatrix}$	$E_2 = 2866$	(0.57)	0.33	$\frac{\sqrt{2}}{3}F_{02}^{(2)} + \frac{2\sqrt{2}}{3}F_{02}^{(2)} - \sqrt{2}F_{02}^{(2)} - \frac{5\sqrt{2}}{27}G^1$ $\frac{2}{3}F_{02}^{(2)} + \frac{4}{3}F_{02}^{(2)} + F_{02}^{(2)} + \frac{2}{27}G^1$
400^+	(00)	$\begin{pmatrix} 4940 & -340 \\ & \end{pmatrix}$	$E_1 = 4786$	(0.91)	0.63	$\frac{1}{2}F_{00}^0 + 2F_{02}^{(0)} + \frac{7}{2}F_{02}^{(2)} + \frac{1}{2}F^2 - \frac{1}{2}G^1$ $\frac{1}{2}F_{02}^{(2)} + 2F_{02}^{(2)} - \frac{5}{2}F_{02}^{(2)} + \frac{1}{2}F^2 - \frac{1}{3}G^1$
	(11)	$\begin{pmatrix} & -340 \\ -340 & 5540 \end{pmatrix}$	$E_2 = 5694$	(0.41)	0.17	$\frac{1}{2}F_{00}^0 + 2F_{02}^{(0)} - \frac{5}{2}F_{02}^{(2)} + \frac{1}{2}F^2 - \frac{1}{2}G^1$ $\frac{1}{2}F_{02}^{(2)} + 2F_{02}^{(2)} + \frac{7}{2}F_{02}^{(2)} + \frac{1}{2}F^2 + \frac{1}{3}G^1$
402^+	(11)	$\begin{pmatrix} 4928 & -340 \\ & \end{pmatrix}$	$E_1 = 4706$	(0.84)	0.70	$\frac{1}{2}F_{00}^0 + 2F_{02}^{(0)} + \frac{7}{2}F_{02}^{(2)} - \frac{1}{15}F^2 - \frac{1}{3}G^1$ $\frac{1}{2}F_{00}^0 + 2F_{02}^{(0)} - \frac{5}{2}F_{02}^{(2)} + \frac{1}{2}F^2 - \frac{1}{3}G^1$
	(20)	$\begin{pmatrix} & -340 \\ -340 & 5228 \end{pmatrix}$	$E_2 = 5450$	(0.55)	0.30	$\frac{1}{2}F_{00}^0 + 2F_{02}^{(0)} - \frac{5}{2}F_{02}^{(2)} + \frac{1}{2}F^2 - \frac{1}{3}G^1$ $\frac{1}{2}F_{00}^0 + 2F_{02}^{(0)} + \frac{7}{2}F_{02}^{(2)} - \frac{1}{15}F^2$
411^+	(11)	$\begin{pmatrix} 5120 & -340 \\ & \end{pmatrix}$	$E_1 = 4598$	(0.55)	0.30	$\frac{1}{2}F_{00}^0 + 2F_{02}^{(0)} + \frac{7}{2}F_{02}^{(2)} - \frac{2}{5}F^2$ $\frac{1}{2}F_{00}^0 + 2F_{02}^{(0)} - \frac{5}{2}F_{02}^{(2)} + \frac{1}{2}F^2 - \frac{1}{3}G^1$
	(20)	$\begin{pmatrix} & -340 \\ -340 & 4920 \end{pmatrix}$	$E_2 = 5312$	(0.84)	0.70	$\frac{1}{2}F_{00}^0 + 2F_{02}^{(0)} - \frac{5}{2}F_{02}^{(2)} + \frac{1}{2}F^2 - \frac{1}{3}G^1$ $\frac{1}{2}F_{00}^0 + 2F_{02}^{(0)} + \frac{7}{2}F_{02}^{(2)} - \frac{2}{5}F^2 - \frac{1}{3}G^1$
$5\frac{1}{2}1^-$	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$\begin{pmatrix} 8173.3 & 233.3\sqrt{2} \\ & \end{pmatrix}$	$E_1 = 8040$	(0.93)	0.86	$\frac{2}{3}F_{00}^0 + 4F_{02}^{(0)} + \frac{16}{3}F_{02}^{(2)} - \frac{4}{15}F^2 - \frac{10}{9}G^1$ $-\frac{\sqrt{2}}{3}F_{02}^{(2)} - 2\sqrt{2}F_{02}^{(2)} - \frac{7\sqrt{2}}{3}F_{02}^{(2)} - \frac{4\sqrt{2}}{15}F^2 - \frac{2\sqrt{2}}{9}G^1$
	$(\frac{3}{2}, \frac{1}{2})$	$\begin{pmatrix} & 233.3\sqrt{2} \\ 233.3\sqrt{2} & 8856.7 \end{pmatrix}$	$E_2 = 8990$	(0.37)	0.14	$-\frac{\sqrt{2}}{3}F_{00}^0 - 2\sqrt{2}F_{02}^{(0)} - \frac{7\sqrt{2}}{3}F_{02}^{(2)} - \frac{4\sqrt{2}}{15}F^2 - \frac{2\sqrt{2}}{9}G^1$ $\frac{2}{3}F_{00}^0 + 2F_{02}^{(0)} + \frac{2}{3}F_{02}^{(2)} - \frac{8}{15}F^2 + \frac{1}{9}G^1$
600^+	(00)	$\begin{pmatrix} 12420 & 140\sqrt{3} \\ & \end{pmatrix}$	$E_1 = 12330$	(0.96)	0.92	$\frac{3}{4}F_{00}^0 + 6F_{02}^{(0)} + \frac{33}{4}F_{02}^{(2)} - \frac{1}{10}F^2 - \frac{3}{2}G^1$ $-\frac{\sqrt{3}}{4}F_{02}^{(2)} - 2\sqrt{3}F_{02}^{(2)} - \frac{3\sqrt{3}}{4}F_{02}^{(2)} - \frac{3\sqrt{3}}{10}F^2 + \frac{1}{2}G^1$
	(11)	$\begin{pmatrix} & 140\sqrt{3} \\ 140\sqrt{3} & 13380 \end{pmatrix}$	$E_2 = 13470$	(0.28)	0.08	$-\frac{\sqrt{3}}{4}F_{00}^0 - 2\sqrt{3}F_{02}^{(0)} - \frac{3\sqrt{3}}{4}F_{02}^{(2)} - \frac{3\sqrt{3}}{10}F^2 + \frac{1}{2}G^1$ $\frac{3}{4}F_{00}^0 + 6F_{02}^{(0)} + \frac{33}{4}F_{02}^{(2)} - \frac{1}{10}F^2 + \frac{1}{2}G^1$

II.6
Transformation matrices between
 $U(4) \supset U(3)$ and $U(4) \supset O^+(4)$

$n \leq l^{\pi}$	d (λ_1, λ_2)	0	2
$2 \ 0 \ 0^+$	(00)	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	$\frac{1}{2}$
	(11)	$-\frac{1}{2}$	$\frac{\sqrt{3}}{2}$
$3 \ \frac{1}{2} \ 1^-$	$(\frac{1}{2} \ \frac{1}{2})$	$\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$
	$(\frac{3}{2} \ \frac{1}{2})$	$-\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}$
$4 \ 0 \ 0^+$	(00)	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$
	(11)	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$
$4 \ 0 \ 2^+$	(11)	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$
	(20)	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$
$4 \ 1 \ 1^+$	(11)	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$
	(10)	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$
$5 \ \frac{1}{2} \ 1^-$	$(\frac{1}{2} \ \frac{1}{2})$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$-\frac{\sqrt{3}}{3}$
	$(\frac{3}{2} \ \frac{1}{2})$	$\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$
$6 \ 0 \ 0^+$	(00)	$\frac{1}{2}$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$
	(11)	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	$\frac{1}{2}$

REFERENCIAS CAPITULO II

1. G. Racah Phys. Rev. 76 1352 (1949)
2. E. Chacón, M. Moshinsky y O. Novaro en preparación.
3. J. Alper y O. Sinanoğlu Phys. Rev. 177 77 (1969) , J. Alper Phys. Rev. 177 86 (1969)
4. Group Theory and the Many-Body problem. en Physics of Many Particle Systems (E. Meeron, ed.) Gordon and Breach, New York, 1965. y referencias dadas en él.
5. W. Pauli Zeits. f. Phys. 36 (1926)
V. Fock Zeits f. Phys. 98 145 (1935)
V. Bargmann Zeits. f. Phys. 99 576 (1936)
6. M. Moshinsky Phys. Rev. 126 1880 (1926)
7. M. Hamermesh Group Theory (Addison-Wesley Publ. Co. Inc.) Reading Mass 1962
8. M.E. Rose Elementary Theory of Angular Momentum (John Wiley and Sons Inc) New York 1957
9. G. Flamand Jour. Math. Phys. 7 1924 (1966)
10. L.C. Biedenharn Jour. Math. Phys. 2 433 (1961)
11. J. Flores Tesis Doctoral UNAM
12. E. Chacón Tesis Doctoral Pag. 79 UNAM
13. C.E. Wulfman comunicación privada
14. J.C. Slater Quantum Theory of Atomic Structure (Mac.Graw Hill Book Co.) New York 1960.

*El capitulo 14 reduce
similitud, a grupo los
niveles bases de los grupos
de No-invariancia, sin
ayudar ni allá*

CAPITULO III

GRUPOS DE NO-INVARIANCIA EN FISICA ATOMICA

En el capítulo anterior (Cap. II, secc. 2) vimos que si vamos más allá de la simetría obvia que proviene de las propiedades de transformación de las coordenadas ante el grupo $O^+(3)$ y construimos un grupo de transformaciones de coordenadas y también impulsos $O^+(4)$ que deja invariante el Hamiltoniano del átomo de hidrógeno, podemos obtener la explicación de la degeneración accidental. Cada nivel de energía del hidrógeno tiene asociadas entonces un conjunto de eigenfunciones que forman base para una R.I. particular de $O^+(4)$.

Sin embargo los generadores del grupo $O^+(4)$ no nos pueden conectar estados de diferente energía. Para esto debemos usar operadores que mezclen diferentes R.I. de $O^+(4)$. La forma más satisfactoria de hacer esto es englobar $O^+(4)$ en un grupo mayor que lo contenga como subgrupo⁽¹⁾. Pero es muy importante hacer notar que los generadores de este grupo mayor no conmutarán con el Hamiltoniano, lo que se indica dándole el nombre de grupo de no-invariancia⁽¹⁾ del problema. Además ciertamente no tenemos un solo grupo de no-invariancia ya que las únicas condiciones son que contenga a $O^+(4)$ como subgrupo (o en general al grupo de invariancia del problema que se trate) y que sus generadores dependan exclusivamente de las variables dinámicas que aparecen en el Hamiltoniano. Como ciertamente hay varios grupos de no-invariancia posibles para un problema dado y como no le hemos atribuido ninguna característica

** O.K. aparece como parte de $SU_2 \times U(1)$ o SU_4
de los estados reducidos en los otros grupos (o sea
también en el grupo base)*

más a los grupos de no-invariancia debemos antes que nada explicar la motivación para introducirlos.

Dejando de lado el interés que los investigadores en partículas elementales tienen en las ideas de "simetrías intrínsecamente rotas" que aparecen en forma automática en tratamientos como los del "camino del octete" y otros métodos de clasificación de los hadrones y las resonancias (y que fué de hecho la motivación original del concepto de grupo de no-invariancia), a nosotros nos va a interesar más bien su utilidad en física atómica. La utilidad de los grupos de no-invariancia proviene del hecho de que nos permite en forma natural pasar de un nivel de energía a otro. Esto es consecuencia de que en general un grupo de niveles de energía puede tomarse como un solo multiplete del grupo de no-invariancia si despreciamos las diferencias de energía entre los niveles. Hay casos en que todos los niveles de energía de un sistema físico pueden tomarse como una sola R.I. de dimensión infinita de un grupo no compacto de no-invariancia⁽¹⁾. Sin embargo es importante el hecho de que la diferencia de energía que estamos olvidando es proporcional a la misma interacción que es responsable de la existencia del grupo de invariancia del problema. O en otras palabras los grupos de no-invariancia corresponden en general a simetrías intrínsecamente rotas.

A pesar de ésta situación los grupos de no-invariancia nos pueden proporcionar información muy útil⁽²⁾. Como dijimos antes los generadores de dichos grupos podrían cambiar el número cuántico n en el problema coulombiano. Si escribimos los estados del átomo de hidrógeno como :

$$|n \ell m\rangle \quad (0.1)$$

y queremos pasar a un estado con números cuánticos n' , ℓ' y m' . Podemos pro

ceder así, usar los generadores de $O^+(3)$ L_x , L_y y L_z o bien

$$L_{\pm} \equiv L_x \pm i L_y \quad \text{y} \quad L_0 \equiv L_z \quad (0.2)$$

para cambiar el número cuántico m que corresponde al subgrupo $O^+(2)$ de $O^+(3)$

$$|n \ell m\rangle \xrightarrow{O^+(3)} |n \ell m'\rangle \quad (0.3)$$

Podemos usar luego los generadores adicionales de $O^+(4)$, A_{\pm} y A_0 .

para mezclar representaciones de $O^+(3) \subset O^+(4)$ (es decir cambiar la ℓ):

$$|n \ell m\rangle \xrightarrow{O^+(4)} |n \ell' m'\rangle \quad (0.4)$$

Por último usar un generador del grupo de no-invariancia (llamémoslo G) que cambie

la n o sea mezcle las R.I. de su subgrupo $O^+(4) \subset G$

$$|n \ell' m'\rangle \xrightarrow{G} |n' \ell' m'\rangle \quad (0.5)$$

Esto implica que podemos analizar problemas dinámicos como las transiciones entre niveles en el hidrógeno usando lenguaje geométrico (Teoría de grupos)

Es decir que entre los grupos de transformaciones que nos interesan no están solo aquellos

que dejan la energía invariante (como $O^+(4)$ en el hidrógeno) sino grupos mayores

que revelen algo más de la estructura atómica, por ejemplo permitiendo generar el espectro.

En este capítulo procederemos primero (secc. I) de ejemplificar con algunos sistemas dinámicos muy sencillos como construir grupos cuyos generadores sean función solamente de las variables dinámicas que aparecen en el Hamiltoniano correspondiente y que contengan como subgrupo al grupo de simetrías del mismo, mostrando además que los niveles del sistema pertenecen a una sola R.I. del grupo mayor permitiéndonos generar todos los estados del sistema a partir del conocimiento de los estados de máximo peso mediante una técnica

general⁽³⁾.

Seguidamente (secc. 2) procederemos a analizar los posibles grupos de no-invariancia del problema coulombiano y la relevancia que tendrán cada uno en el análisis de la estructura de los niveles⁽⁴⁾. A continuación se verá (secc. 3) la relevancia de los grupos de no-invariancia en relación con la técnica de 2a. cuantización y la construcción de cadenas de clasificación para niveles atómicos⁽⁵⁾.

1. Construcción Explícita de los Generadores de Grupos de No-Invariancia para algunos Sistemas Dinámicos⁽³⁾.

Escojéremos en esta sección dos ejemplos muy sencillos pero que muestran con toda generalidad como construir los generadores de grupos de no-invariancia y como usar dichos generadores para construir todos los posibles estados de los sistemas con solo conocer los estados de máximo peso mediante una técnica general.

La forma como procederemos será la siguiente: usaremos las variables dinámicas de los sistemas físicos que vamos a analizar (rotor rígido y oscilador armónico) para construir operadores cuyas reglas de conmutación correspondan al álgebra de Lie de algún grupo. Este grupo debe tener las siguientes características: contener como subgrupo al grupo de simetrías del sistema y que sus operadores de Casimir sean constantes para que las eigenfunciones del Hamiltoniano físico pertenezcan a una misma representación del grupo mayor.

a. Oscilador armónico unidimensional.

El Hamiltoniano de este problema es :

$$H = \frac{1}{2}(p^2 + x^2) = \frac{1}{2}(a^+a + aa^+) \quad (1.1)$$

con soluciones de la forma :

$$\frac{(a^+)^n}{\sqrt{n!}} |0\rangle \quad (1.2)$$

Como es bien conocido el grupo de invariancia es $SU(1)$.

Pero tomemos el siguiente punto de vista; usaremos las variables dinámicas del problema, ya sea x y p o alternativamente los operadores de creación y aniquilación a^+ y a definidos como :

$$a^+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(x - ip) \quad a = \frac{1}{\sqrt{2}}(x + ip) \quad (1.3)$$

Para construir nuevos operadores que generan el álgebra de Lie de un grupo que contenga a $SU(1)$ como subgrupo. Dichos operadores son :

$$I_- = -\frac{a^+ a^+}{2}, \quad I_0 = -\frac{1}{4}(a^+ a + a a^+), \quad I_+ = \frac{a a}{2} \quad (1.4)$$

Estos forman un álgebra de Lie, de hecho son los generadores de un grupo $O(2,1)$ como demostro Lipkin. No todos los generadores (1.4) conmutan con (1.1) y tenemos un grupo de no-invariancia.

Construimos el operador de Casimir de $O(2,1)$ y de (1.4)

tenemos que :

$$I^2 = I_- I_+ + I_0(I_0 + 1) = -\frac{3}{16} \quad (1.5)$$

lo que implica que todas las eigenfunciones del problema son eigenfunciones de I^2 con el mismo eigenvalor, o sea, todas las soluciones (1.2) pertenecen a la misma R.I. de $O(2,1)$

Podemos construir todos los posibles estados (1.2) a partir del estado de máximo peso y aplicándole a este el operador de descenso en el peso I_- . En este caso tenemos dos estados de máximo peso $|0\rangle$ y $a^+|0\rangle$ ya que :

**: Esto significa que by otro problema (aprima la idea para algunos) que tiene al mismo grupo de no-invariancia pero que pertenec a otra representación irreducible*

$$I_0 |0\rangle = \frac{1}{4} |0\rangle \quad I_0 a^\dagger |0\rangle = \frac{3}{4} a^\dagger |0\rangle \quad (1.6)$$

cuyos pesos respectivos son :

$$I_+ |0\rangle = 0 \quad I_+ a^\dagger |0\rangle = 0 \quad (1.7)$$

Pero ambos estados de máximo peso pertenecen a el mismo eigenvalor del operador de Casimir de $O(2,1)$. Esto último no es tan raro, por ejemplo al pasar de $O(2) \supset O^+(2)$, el operador de Casimir de $O(2)$ es L_z^2 pero L_z mismo es invariante ante $O^+(2)$ y no en $O(2)$ así que usando L_z^2 como operador de Casimir de $O^+(2)$ obtenemos 2 estados de máximo peso con el mismo eigenvalor m^2 de L_z .

Pero el punto fundamental es que todas las eigenfunciones pares se pueden obtener aplicando potencias de I_- al estado $|0\rangle$ y todos los estados impares se obtienen aplicando $(I_-)^k$ a $a^\dagger |0\rangle$.

También podemos construir los elementos de matriz de los generadores del grupo de no-invariancia una vez conocidas las eigenfunciones de la R.I. de $O(2,1)$

De hecho tenemos :

$$\begin{aligned} \langle n' | I_+ | n \rangle &= -\frac{1}{2} \sqrt{n(n+1)} \delta_{n', n-2} \\ \langle n' | I_0 | n \rangle &= -\frac{1}{4} (2n+1) \delta_{n', n} \\ \langle n' | I_- | n \rangle &= -\frac{1}{2} \sqrt{(n+1)(n+2)} \delta_{n', n+2} \end{aligned} \quad (1.8)$$

Esto muestra las características de los grupos de no-invariancia como extensiones del grupo de simetrías del sistema físico. Las eigensoluciones pertenecen a varias R.I. del grupo de invariancia (generalmente a un número infinito de R.I.) Construi-

mos el grupo mayor de tal manera que todas las soluciones sean eigenfunciones de una sola R.I. de dicho grupo mayor.

Notamos que esto implica que el grupo mayor es no compacto y todos sus operadores de Casimir deben ser constantes.

b. Rotor Puntual en el plano.

Analicemos el problema de una partícula constreñida a moverse en un círculo. Su simetría obviamente corresponde al grupo $O^+(2)$. Tenemos solo dos variables dinámicas, el ángulo φ y su conjugado canónico el momento angular. Queremos extender $O^+(2)$ a un grupo de no-invariancia cuyos generadores dependen solamente de esas dos variables dinámicas.

Una forma natural de proceder es extender $O^+(2)$ tomando las componentes x y y del momento angular tridimensional (L_x y L_y); eliminar su dependencia del segundo ángulo θ y ver si ellos junto con el generador de $O^+(2)$ L_z forman un álgebra de Lie. Estos operadores:

$$L_x = i \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi}, \quad L_y = i \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi}, \quad L_z = \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (1.9)$$

forman efectivamente un álgebra de Lie. Sin embargo los dos primeros operadores (1.9) no tienen hermiticidad definida. O sea mientras sus reglas de conmutación corresponden a la extensión compleja de un álgebra de Lie de $O^+(3)$, no son los generadores de dicho grupo. De hecho si queremos construir una extensión del grupo de simetrías debemos construir con los operadores (1.9) otros tres operadores que sean hermitianos, por simetrización. Estos resultan ser :

$$P_y = \frac{1}{2i} (L_x^+ + L_x) = \frac{1}{2} \cos \varphi; \quad P_x = \frac{1}{2i} (L_y^+ + L_y) = \frac{1}{2} \sin \varphi; \quad L_z \quad (1.10)$$

que son los generadores de un grupo euclideo en dos dimensiones $E(2)$:

$$[P_x, P_y] = 0 ; [L_z, P_x] = i P_y ; [L_z, P_y] = -i P_x \quad (1.11)$$

El operador de Casimir de $E(2)$ es :

$$P_x^2 + P_y^2 = \frac{1}{4} \quad (1.12)$$

y de nuevo todas las soluciones del problema pertenecen a la misma R.I. del grupo mayor y partiendo de cualquier estado podemos obtener todos los demás con solo aplicar los generadores de $E(2)$. En éste caso también podemos obtener los elementos de matriz de los operadores de ascenso en el peso ($L_x = P_x + i P_y$) , de descenso ($L_y = P_x - i P_y$) y de peso ($L_z = L_0$)

$$\begin{aligned} \langle m' | L_0 | m \rangle &= m \delta_{m m'} \\ \langle m' | L_x | m \rangle &= -m \delta_{m+1, m'} \\ \langle m' | L_y | m \rangle &= m \delta_{m-1, m'} \end{aligned} \quad (1.13)$$

El proceso anterior no es único. Podemos tratar de extender el grupo de invariancia como sigue ; construyamos los operadores :

$$C_{ij} = x_i \frac{\partial}{\partial x_j} \quad i, j = 1, 2 \quad (1.14)$$

que son los generadores usuales de un grupo unimodular unitario $SU(2)$ pero eliminando su dependencia en $r = \sqrt{x^2 + y^2}$ que no es una variable dinámica en este problema. Obtenemos los operadores :

$$\begin{aligned} C_{11} &= -\sin \varphi \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} ; & C_{12} &= \cos^2 \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \\ C_{22} &= \sin \varphi \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} ; & C_{21} &= -\sin^2 \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \end{aligned} \quad (1.15)$$

Estos forman un álgebra de Lie pero otra vez no son hermitianos, así que construimos tres operadores hermitianos con ellos (notar que solo 3 de los son independientes) y forman un álgebra de Lie de un grupo de no-invariancia

$$P_x = -\cos 2\varphi; P_y = -\sin 2\varphi; I = \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (1.16)$$

En este ejemplo sencillo de dos dimensiones el grupo es otra vez $E(2)$ pero en general estas dos formas de construir dan dos grupos de no-invariancia diferentes.

Estos ejemplos muestran que es lo que esperamos de ésta técnica de usar las variables dinámicas para construir los generadores de un grupo de no-invariancia, que si bien no deja invariante al Hamiltoniano sin embargo nos permite resolver el problema con solo conocer la representación particular de este grupo mayor a la que pertenezcan todos los estados y de la determinación de uno de los eigenestados podemos construir todos los demás directamente como hemos mostrado arriba.

La extensión de estos problemas sencillos para el caso tridimensional es directa y aparece en la Ref. 3 pero aquí nos interesa fundamentalmente el problema del átomo de hidrógeno cuyos grupos de no-invariancia se analizan en la siguiente sección.

2. Grupos de No-Invariancia del Atomo de Hidrógeno.

Volvamos al problema planteado en las ecuaciones (0.3), (0.4) y (0.5), o sea ¿ como pasar de un estado del átomo de hidrógeno a otro cualquiera, incluso de otra capa? Para cambiar la l (R.I. de $O^+(3)$) nos basta con agregar a los generadores de $O^+(3)$ L_+ , L_- y L_z el operador A_z pero para que se cierre un álgebra de Lie necesitamos también agregar A_{\pm} . Lo anterior no es más que una forma diferente de visualizar la construcción de $O^+(4)$

(usando A_{\pm} , A_z , L_{\pm} y L_z como generadores). Pero el supuesto grupo $G \supset O^+(4)$ de (0,5) debe proporcionarnos un operador S que cambie la n (R.I. de $O^+(4)$). A continuación mostraremos⁽²⁾ que para formar un álgebra de Lie necesitamos agregar a los generadores de $O^+(4)$ no solo S sino por lo menos otros tres generadores, ya que si :

$$S|n\ell m\rangle \longrightarrow |n'\ell m\rangle \quad (2.1)$$

entonces :

$$A_0 S|n\ell m\rangle \longrightarrow A_0 |n'\ell m\rangle \longrightarrow |n'\ell' m\rangle \quad (2.2)$$

y

$$L_{\pm} A_0 S|n\ell m\rangle \longrightarrow L_{\pm} |n'\ell m\rangle \longrightarrow |n'\ell' m'\rangle \quad (2.3)$$

Definimos

$$B_0 \equiv [A_0, S] \quad \text{y} \quad B_{\pm} \equiv [A_{\pm}, S] \quad (2.4)$$

Aunque no hemos fijado aún las reglas de conmutación de S , B_0 y B_{\pm} es claro que los grupos de no-invariancia que construyamos son grupos de por lo menos 10 parámetros que contienen a $O^+(4)$ como subgrupo.

Analizaremos grupos de éstas características.

a) Grupo $O(5)$ (2.4)

Este grupo es compacto, y por consiguiente tiene representaciones irreducibles unitarias de un número finito de dimensiones. Por lo tanto no podemos tener una sola R.I. de $O(5)$ que contenga todos los estados del átomo de hidrógeno, sino que cada R.I. contendrá a lo más un cierto número finito de estados. Por ésta razón no haremos un

grupos compactos contienen R.I. de dimensión finita; no lo tal vez de sus R.I. contiene un número finito de estados. Por ejemplo, en ciertos niveles de energía N según R.I. en dimensión infinita, pero no compacto.

análisis del tipo de la secc. I para la construcción de los generadores de $O(5)$, análisis que reservaremos para los grupos de no-invariancia no compactos que veremos más adelante.

Así es que supondremos los generadores de $O(5)$ dados :

$$L_{\alpha\beta} \quad \text{con } \alpha, \beta = 1, \dots, 5 \quad (\alpha \neq \beta) \quad (2.5)$$

estos generadores pueden identificarse con \underline{L} , \underline{A} , \underline{B} y \underline{S} (ya que podemos tomar $L_{ij} \equiv \underline{L}$ ($i, j = 1, 2, 3$), $L_{i4} \equiv \underline{A}$, $L_{i5} \equiv \underline{B}$ y $L_{45} \equiv \underline{S}$ y tienen las siguientes características correspondientes a transformaciones ortogonales infinitesimales en un espacio pentadimensional.

$$L_{\beta\alpha} = -L_{\alpha\beta}; \quad [L_{\alpha\beta}, L_{\gamma\delta}] = i(L_{\beta\gamma}\delta_{\alpha\delta} + L_{\beta\delta}\delta_{\alpha\gamma}) \quad (2.6)$$

El grupo $O(5)$ tiene 2 operadores de Casimir que son :

$$K^2 = \sum_{\alpha \neq \beta} L_{\alpha\beta}^2 \quad \gamma \quad E_{\epsilon} = \epsilon_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon} L_{\alpha\beta} L_{\gamma\delta} \quad (2.7)$$

con $\epsilon_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon}$ tensor totalmente antisimétrico. Estrictamente hablando el 2o. operador de Casimir es $\sum_{\epsilon} E_{\epsilon} \cdot E_{\epsilon}$ que es un operador de 4o. grado ya que misma no tiene paridad definida pero para nuestros propósitos bastará analizar E_{ϵ} ya que para sistemas de un solo electrón $E_{\epsilon} = 0$ lo que limita las R.I. de $O(5)$ que podemos usar. Vamos a etiquetar esas R.I. con el número cuántico k asociado a K^2 y con los números n, l, m de los subgrupos de $O(5)$:

$$O(5) \supset O^+(4) \supset O^+(3) \supset O^+(2) \quad (2.8)$$

y escribimos nuestros estados como :

$$|k n l m\rangle \quad (2.9)$$

El hecho de que los generadores sean hermitianos y que el operador de Casimir sea positivo definido implica⁽¹¹⁾:

$$k \geq p \geq l \geq |m| \quad (2.10)$$

(con $p = n - 1$ número cuántico asociado a $A^2 + L^2$ de $O^+(4)$)

Además se ha demostrado⁽⁶⁾ que :

$$K^2 |k n l m\rangle = k(k+3) |k n l m\rangle \quad (2.11)$$

y que la dimensión de una R.I. caracterizada por $k = \bar{n} - 1$ es :

$$\frac{(k+1)(k+2)(2k+3)}{6} = \frac{\bar{n}(\bar{n}+1)(2\bar{n}+1)}{6} = \text{Deg. (R.I. } k \text{ de } O(5)) \quad (2.12)$$

Pero ahora recordemos que cada nivel del átomo de hidrógeno tiene degeneración n^2 , si contamos el número total de estados contenidos en los \bar{n} niveles tenemos :

$$\sum_1^{\bar{n}} n^2 = \frac{\bar{n}(\bar{n}+1)(2\bar{n}+1)}{6} \quad (2.13)$$

Entonces podemos considerar que nuestro grupo compacto de no-invariancia $O(5)$ tiene en su R.I. con $k = \bar{n} - 1$ contenidas aquellas R.I. de $SU(2) \times SU(2)$ que corresponden a todos los estados de los \bar{n} primeros niveles del hidrógeno. Cada R.I. describe dichos \bar{n} niveles atómicos en un solo multiplete de $O(5)$.

O en otras palabras las representaciones de $O(5)$ relevantes al problema (con $(k, 0)$) correspondiendo a K^2 y $E_\epsilon = 0$ son sumas directas de R.I. $(p, 0)$ de $O^+(4)$ con $n-1 \equiv p \leq k$

Los elementos de matriz de los generadores que nos permiten cambiar de capa atómica están dados por :

$$\begin{aligned} J_{34} |knlm\rangle &\equiv A_2 |knlm\rangle = \alpha |knl+1m\rangle + \beta |knl-1m\rangle \\ J_{45} |knlm\rangle &\equiv S |knlm\rangle = \gamma |knl\ell m\rangle + \delta |knl\ell-1m\rangle \end{aligned} \quad (2.14)$$

para la forma explícita de α , β , γ , δ ver ref. 6.

b) Grupo Euclideo $E(4)^{(2,5)}$

Pasemos ahora a grupos no compactos que contengan a $O^+(4)$ como subgrupo. Para construir los generadores de estos grupos procederemos como en la secc. I. Pero lo importante es escribir los generadores de $O^+(4)$ en términos de las coordenadas de Fock definidas en (II.2) : Para esto definimos los operadores :

$$L_{\alpha\beta} = \frac{1}{i} \left(X_\alpha \frac{\partial}{\partial X_\beta} - X_\beta \frac{\partial}{\partial X_\alpha} \right) \quad \alpha, \beta = 1, \dots, 4 \quad (2.15)$$

con X_α coordenadas de Fock definidas como en (II.2.6) que obviamente (puesto que son generadores de rotaciones infinitesimales) generan el álgebra de Lie de $O^+(4)$. Los operadores (2.15) están en el espacio momental pero dependen solamente de variables dinámicas del Hamiltoniano hidrogenoide (p, E). Si ahora agregamos otros cuatro operadores que dependan solo de dichas variables y mostramos que estos nuevos operadores y las $L_{\alpha\beta}$ forman un álgebra de Lie habremos construido un grupo de no-invariancia según la receta de la secc. I.

Proponemos esos nuevos operadores como las mismas coordenadas

y vemos que :

$$\begin{aligned} [X_\mu, X_\nu] &= 0 & [L_{\mu\nu}, X_\nu] &= X_\mu \\ [L_{\mu\nu}, X_\lambda] &= 0 \text{ si } \lambda \neq \mu, \nu & [L_{\mu\nu}, L_{\mu\lambda}] &= i L_{\nu\lambda} \end{aligned} \quad (2.16)$$

Este grupo se conoce como $E(4)$, grupo euclideo en espacio tetradimensional que corresponde a rotaciones ($L_{\alpha\beta}$) y traslaciones (X_α) en dicho espacio.

También para $E(4)$ tenemos dos operadores de Casimir que son :

$$K^2 = \sum_{\alpha} X_{\alpha}^2 \quad \text{y} \quad \sum_{\alpha} \omega_{\alpha} \cdot \omega_{\alpha} \quad \text{con} \quad \omega_{\alpha} = \epsilon_{\alpha\beta\gamma\delta} L_{\beta\gamma} X_{\delta} \quad (2.17)$$

y nuevamente $\omega_{\alpha} = 0$ para estados de una sola partícula. Además $K^2 = 1$ ya que de la definición original de las X_{α} tenemos $\sum_{\alpha} X_{\alpha}^2 = 1$. Esto es congruente con lo que teníamos en los ejemplos de la sección I en el sentido de que los operadores de Casimir de los grupos de no-invariancia deben ser constantes numéricas lo que implica que todos los eigenestados del problema dinámico pertenecen a la misma R.I. del grupo mayor, $E(4)$ en este caso.

Antes de continuar con el análisis de $E(4)$ recordaremos que para construir el álgebra de Lie de $O^+(4)$ (secc. II.2) definimos un nuevo operador que era fundamentalmente el vector de Runge-Lenz dividido entre la raíz del Hamiltoniano del átomo de hidrógeno. Esto permitió construir $O^+(4)$ para el caso de eigenvalores de H negativos. Ya que, aunque no lo vimos explícitamente en (II.2) resulta que si los eigenvalores de H están en la región del continuo ($E > 0$), el signo de algunos conmutadores del álgebra de Lie cambia con lo que el grupo generado es el grupo no compacto $O(3,1)$. Más adelante veremos como tomar en cuenta esa situación de diferentes grupos de simetría para diferentes regiones del espectro, pero lo que nos interesará en esta subsección es analizar el caso de el eigenvalor $E = 0$ de H . Este caso intermedio entre los grupos de simetría $O(4)$ y $O(3,1)$ no se puede tomar directamente en el álgebra de Lie

de \underline{A} y \underline{L} ya que $\underline{A} \sim \frac{1}{H} \underline{A}'$ explota si $H \rightarrow 0$ ($\underline{A}' =$ vector de Runge-Lenz). Böhmer⁽⁸⁾ ha mostrado que a pesar de eso es posible obtener el grupo de simetría del átomo de hidrógeno para el caso $H \rightarrow 0$ por un proceso al límite y que en dicho caso ($E=0$) el grupo de simetrías es $E(3)$.

Es interesante notar que el grupo de no-invariancia que hemos construido aquí $E(4)$ contiene no solo al grupo del espectro discreto $O^+(4)$ sino también a $E(3)$ aunque no a $O(3,1)$.

Para terminar el análisis de $E(4)$ solo resta obtener los elementos de matriz de sus generadores y operadores de Casimir. Aquí haremos otra cosa, aprovechando que la estructura de $E(4)$ es muy similar a la de $E(3)$ y que éste último grupo ha sido más estudiado daremos los resultados (obtenidos por Pauli⁽⁷⁾) para $E(3)$. Si caracterizamos las bases de $E(3)$ con los números cuánticos k (asociado al operador de Casimir K^2 de $E(3)$) l y m tenemos:

$$\begin{aligned} K^2 |k l m\rangle &= \lambda_k |k l m\rangle \\ G |k l m\rangle &= 0 \\ L^2 |k l m\rangle &= \mu_l |k l m\rangle \\ L_{12} |k l m\rangle &= \nu_m |k l m\rangle \end{aligned} \quad (2.18)$$

con $G = \underline{L} \cdot \underline{P} = 0$ operador de Casimir de $E(3)$ que es cero para R.L. de una sola partícula y λ_k , μ_l y ν_m números cuánticos asociados a los operadores de Casimir de $E(3)$, $O^+(3)$ (L^2) y $O^+(2)$ ($L_{12} \equiv L_z$). Pauli⁽⁷⁾ obtuvo de las relaciones de conmutación, hermiticidad y normalización:

$$\begin{aligned} \lambda_k &= k^2, \quad \mu_l = l(l+1) \quad \text{y} \quad \nu_m = m \\ \text{con } l &= 1, 2, \dots \quad \text{y} \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \end{aligned} \quad (2.19)$$

Si llamamos a los generadores de $E(3)$, $L_{x_i} \rightarrow \underline{L}$ para notaciones y K_{\pm} para traslaciones tenemos según Pauli⁽⁷⁾ los siguientes elementos de matriz no nulos para $K_{\pm} = K_1 \pm i K_2$ y $K_0 = K_3$

$$\begin{aligned} \langle k \ell m | K_0 | k \ell \pm 1 m \rangle &= \langle k \ell || K || k \ell \pm 1 \rangle \sqrt{(\ell \pm m + 1)(\ell - m \pm 1)} \\ \langle k \ell m | K_{\pm} | k \ell \pm 1 m \mp 1 \rangle &= \pm \langle k \ell || K || k \ell \pm 1 \rangle \sqrt{(\ell \mp m + 1)(\ell \mp m \pm 2)} \\ \langle k \ell m | K_0 | k \ell - 1 m \rangle &= \langle k \ell || K || k \ell - 1 \rangle \sqrt{(\ell + m)(\ell - m)} \\ \langle k \ell m | K_{\pm} | k \ell - 1 m \mp 1 \rangle &= \mp \langle k \ell || K || k \ell - 1 \rangle \sqrt{(\ell \pm m)(\ell \pm m - 1)} \end{aligned} \quad (2.20)$$

y escogiendo apropiadamente una fase Pauli obtiene para los elementos de matriz reducidos :

$$\begin{aligned} \langle k \ell || K || k \ell \pm 1 \rangle &= i k \left(-[(2\ell + 1)(2\ell + 3)]^{-\frac{1}{2}} \right) \\ \langle k \ell || K || k \ell - 1 \rangle &= i k \left[(2\ell - 1)(2\ell + 1) \right]^{-\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (2.21)$$

c) Grupo $O(4, 1)$ (4,4a)

Otra forma de construir un álgebra de Lie de un grupo de 10 parámetros es agregar a los 6 operadores de (2.15) los 4 operadores definidos como :

$$L_{\mu 5} \equiv \frac{1}{2} (L_{\mu \nu} X_{\nu} + X_{\nu} L_{\mu \nu}) \quad (2.22)$$

que satisfacen el requisito de estar construidos con las variables dinámicas del problema del hidrógeno. Los operadores (2.15) y las $L_{\mu 5}$ forman un álgebra de Lie

$$\begin{aligned} [L_{\mu \nu}, L_{\mu \lambda}] &= i L_{\nu \lambda} ; [L_{\mu \nu}, L_{\mu \lambda}] = 0 \quad \text{si } \mu, \nu \neq \kappa, \lambda \\ [L_{\mu 5}, L_{\nu 5}] &= -L_{\mu \nu} ; [L_{\mu \nu}, L_{\mu 5}] = L_{\nu 5} ; [L_{\mu \nu}, L_{\lambda 5}] = 0 \quad \text{si } \lambda \neq \mu \text{ ó } \nu \end{aligned} \quad (2.23)$$

(para otras formas de obtener esta misma álgebra ver Refs. 10)

Que corresponde al grupo no compacto $O(4, 1)$ el cual tiene también dos operadores de Casimir, uno de los cuales es nulo para estados de una partícula y el otro :

$$\Omega = \sum_{\alpha < \beta = 1}^4 L_{\alpha\beta}^2 - \sum_{\alpha=1}^4 L_{\alpha 5}^2 = 4 \quad (2.24)$$

es una constante. Tenemos pues todos los estados en una sola R.I. del grupo mayor además las R.I. de $O(4, 1)$ han sido estudiadas⁽⁹⁾ lo que permite tener los estados caracterizados como :

$$|\alpha n \ell m\rangle \quad (2.25)$$

con α continuo lo que es consecuencia del caracter no compacto de $O(4, 1)$. Podemos además evaluar los elementos de matriz de los generadores del grupo de no-invariancia aunque algunos no nos interesan mucho como los de $L_{\alpha\beta}$ $\alpha, \beta = 1 \dots 4$ porque ya los vimos en relación a $O(5)$. Pero los eigenvalores de Ω y de L_{45} que va a ser precisamente el que nos permite mezclar las R.I. de $O^+(4)$ son :

$$\begin{aligned} \Omega |\alpha n \ell m\rangle &= \alpha^2 \\ L_{45} |\alpha n \ell m\rangle &= \left\{ \frac{[n(n+1) + \alpha^2 - 2](n+\ell+1)(n-\ell)}{4n(n+1)} \right\}^{\frac{1}{2}} |\alpha n+1 \ell m\rangle + \\ &+ \left\{ \frac{[n(n-1) + \alpha^2 - 2](n+\ell)(n-\ell-1)}{4(n-1)n} \right\}^{\frac{1}{2}} |\alpha n-1 \ell m\rangle \end{aligned} \quad (2.26)$$

Ahora vamos a obtener $O(4, 1)$ en una forma diferente que permite pasar al grupo $O(4, 2)$ que veremos en la subsección d) Kleinert y Barut^(4,4a), aprovechando el isomorfismo $O(4) \sim SU(2) \times SU(2)$ procedieron primero a definirlos operadores de creación y aniquilación de spin :

$$a_r, a_r^\dagger, b_r, b_r^\dagger \quad r=1, 2 \quad (2.27)$$

con las siguientes reglas de anticonmutación :

$$[a_r, a_s^\dagger]_+ = \delta_{rs} ; [b_r, b_s^\dagger] = \delta_{rs} ; [a_r, b_s^\dagger] = 0 \quad (2.28)$$

Usando las matrices de Pauli

$$\sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} ; \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} ; \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (2.29)$$

definen los siguientes operadores

$$\begin{aligned} L_{ij} &= \frac{1}{2} (a^\dagger \sigma_k a + b^\dagger \sigma_k b) \\ L_{i4} &= -\frac{1}{2} (a^\dagger \sigma_i a - b^\dagger \sigma_i b) \\ L_{i5} &= -\frac{1}{2} (a^\dagger i \sigma_i \sigma_k b^\dagger - a i \sigma_k \sigma_i b) \quad i, j, k = 1, 2, 3 \\ L_{45} &= -\frac{i}{2} (a^\dagger i \sigma_i b^\dagger - a i \sigma_i b) \end{aligned} \quad (2.30)$$

que satisfacen el álgebra de Lie (2.23) y que actúan sobre la base :

$$|n_1, n_2, m\rangle = \frac{1}{\sqrt{n_1! (n_2 + |m|)! n_2! (n_1 + |m|)!}} \begin{cases} (a_1^\dagger)^{n_1+m} (a_2^\dagger)^{n_1} (b_1^\dagger)^{n_1+m} (b_2^\dagger)^{n_2} |0\rangle \\ (a_1^\dagger)^{n_2} (a_2^\dagger)^{n_1-m} (b_1^\dagger)^{n_1} (b_2^\dagger)^{n_2-m} |0\rangle \end{cases} \quad (2.31)$$

que corresponde a los valores siguientes de los operadores de Casimir de $O(4, 1)$:

$$\Omega = \sum_{\alpha < \beta = 1}^5 L_{\alpha\beta}^2 = -4 \quad E = \sum_{\alpha, \beta, \gamma = 1}^5 L_{\alpha\beta} L_{\beta\gamma} L_{\gamma\alpha} = 0 \quad (2.32)$$

En la base (2.31) los siguientes operadores son diagonales

$$\begin{aligned} L_{12} |n_1, n_2, m\rangle &= m |n_1, n_2, m\rangle \\ L_{34} |n_1, n_2, m\rangle &= (n_1 - n_2) |n_1, n_2, m\rangle \\ N = \frac{1}{2} (a^\dagger a + b^\dagger b + 2) ; N |n_1, n_2, m\rangle &= (n_1 + n_2 + |m| + 1) |n_1, n_2, m\rangle \equiv n |n_1, n_2, m\rangle \end{aligned} \quad (2.33)$$

donde N esta relacionado con H :

$$N = \frac{l}{\sqrt{-2H}} \quad (2.34)$$

o sea el eigenvalor n de N es el número cuántico principal n .

Es interesante notar que los generadores de $SU(2) \times SU(2)$

\underline{N} y \underline{M} toman una forma muy sencilla en terminos de los operadores (2.27) o sea :

$$\underline{N} = \frac{1}{2} b^\dagger \underline{\sigma} b \quad ; \quad \underline{M} = \frac{1}{2} a^\dagger \underline{\sigma} a \quad (2.35)$$

además $SU(2) \times SU(2)$ es diagonal en (2.31) y que

$$\lambda_1 = \lambda_2 = n_1 + n_2 + m = n - \frac{1}{2} \quad (2.36)$$

Dejaremos aquí el análisis para reanudarlo en seguida (subsecc. d)

en relación a la construcción del grupo $O(4,2) \supset O(4,1)$.

d). Grupo $O(4,2)$ y el análisis del espectro continuo^(4a)

Como mencionamos en b) el grupo $O^+(4)$ ~~ya~~ puede considerarse el grupo de simetrías de la región discreta del espectro del hidrógeno. Fock mismo mostró en su trabajo original que para $E < 0$ tenemos $O^+(4)$ pero $O^+(3,1)$ era el grupo de simetrías para $E > 0$ y mencionamos también en b). que el caso $E = 0$ implica aún otra simetría, la de $E(3)$. Nos interesará tratar problemas como las interacciones electromagnéticas no solo en el discreto sino aún en el continuo y otros como los de dispersión Coulombiana, etc, que veremos en la sección siguiente. Para dichos problemas el programa será el siguiente, tener un grupo de no-invariación cuyos generadores permitan realizar geométricamente (con operaciones de grupo) las transiciones entre estados tanto discretos como en el continuo. Ninguno de los grupos hasta ahora tratados

$E(4)$, $O(5)$, $O(4,1)$ sirven para este propósito ya que si bien contienen al grupo de simetrías para $E < 0$ ($O^+(4)$) no contienen al del continuo

$O(3,1)$. En realidad el grupo de no-invariancia para $E > 0$ se ha obtenido⁽¹⁾ y es $O(3,2)$. Sin embargo nosotros necesitamos un grupo que contenga tanto a $O(4)$ como a $O(3,1)$. Dicho grupo debe ser mayor que $O(4,1)$ y como mostraremos es $O(4,2)$ que presenta una gran utilidad ya que permite tratar las corriente electromagnética con una descripción totalmente algebraica.

Para extender $O(4,1)$ procederemos así: aprovechemos el operador $N = \frac{1}{2}(a^\dagger a + b^\dagger b + 2)$ (ec. (2.33)). Si analizamos las reglas de conmutación de N con los generadores de $O(4,1)$ vemos que necesitamos agregar otros cuatro operadores

$$L_{i6} = \frac{1}{2i}(a^\dagger \sigma_i \sigma_2 b^\dagger + a i \sigma_i \sigma_2 b)$$

$$L_{46} = \frac{1}{2}(a^\dagger i \sigma_2 b^\dagger + a i \sigma_2 b) \quad (2.37)$$

$$L_{54} \equiv N = \frac{1}{2}(a^\dagger a + b^\dagger b + 2)$$

para que los conmutadores se cierren en el álgebra de Lie:

$$[L_{\alpha\beta}, L_{\alpha\gamma}] = i g_{\alpha\delta} L_{\beta\gamma} \quad \alpha, \beta, \gamma = 1, 2, \dots, 6 \quad (2.38)$$

con

$$\|g_{\alpha\beta}\| = \begin{pmatrix} 1 & & & & & \\ & 1 & & & & \\ & & 1 & & & \\ & & & 1 & & \\ 0 & & & & -1 & \\ & & & & & -1 \end{pmatrix} \quad (2.39)$$

donde g es la métrica en un espacio de Minkowski en 6-dim.

Las relaciones (2.38) corresponde al grupo $O(4,2)$ que resultará muy útil para analizar transiciones electromagnéticas en el hidrógeno. Pero nuestros conocimientos sobre la clasificación de las R.I. de los grupos ortogonales no compactos en espacios de más de 5 dimensiones y la descomposición de dichas R.I. en R.I. de su subgrupos compactos es todavía incompleta.

Por lo anterior vamos a necesitar recurrir a las siguientes propiedades de $O(4,2)$: Los generadores L_{45} , L_{46} y L_{35} forman una subálgebra $O^+(2,1)$ de $O(4,2)$ que conmuta con $O^+(3)$ formado por las L_{ij} ($i, j = 1, 2, 3$) . También L_{35} , L_{34} y L_{45} generan un álgebra $O^+(2,1)$. De hecho vamos a aprovechar el subgrupo

$$O(2,1) \times O(2,1) \subset O(4,2) \quad (2.40)$$

generado por

$$L_{35}, L_{34}, L_{45}; L_{46}, L_{56}, L_{45} \quad (2.41)$$

o mejor definimos los operadores :

$$\begin{aligned} N_1^3 &= \frac{1}{2}(L_{34} + L_{56}); N_1^1 = \frac{1}{2}(L_{35} + L_{46}); N_1^2 = \frac{1}{2}(L_{45} - L_{36}) \\ N_2^3 &= \frac{1}{2}(L_{56} - L_{34}); N_2^1 = \frac{1}{2}(L_{46} - L_{35}); N_2^2 = \frac{1}{2}(L_{36} + L_{45}) \end{aligned} \quad (2.42)$$

con las siguientes reglas de conmutación

$$[N_1^i, N_1^i] = i g_{kk} N_1^k; [N_2^i, N_2^i] = i g_{kk} N_2^k; [N_1^i, N_2^i] = 0 \quad (2.43)$$

con $\|g_{i1}\| = \begin{pmatrix} 1 & \\ & -1 \end{pmatrix}$ o sea generan $O(2,1) \otimes O(2,1)$

Si ahora definimos los operadores :

$$N_i^+ = N_i^1 + i N_i^2, \quad N_i^- = N_i^1 - i N_i^2 \quad i = 1, 2 \quad (2.44)$$

obtenemos las expresiones explícitas siguientes :

$$\begin{aligned} N_1^+ &= -a_2^+ b_1^+ \\ N_1^- &= -a_2 b_1 \\ N_1^3 &= \frac{1}{2}(a_2^+ a_2 + b_1^+ b_1 + 1) \equiv \frac{1}{2}(N(a_2) + N(b_1) + 1) \\ N_2^+ &= a_1^+ b_2^+ \\ N_2^- &= a_1 b_2 \\ N_2^3 &= \frac{1}{2}(a_1^+ a_1 + b_2^+ b_2 + 1) \equiv \frac{1}{2}(N(a_1) + N(b_2) + 1) \end{aligned} \quad (2.45)$$

Si aplicamos (2.45) a los estados $|n_1, n_2, m\rangle$ (2.31) obtenemos:

$$\begin{aligned} N_1^+ |n_1, n_2, m\rangle &= -\sqrt{(n_1 + \frac{1}{2})(n_1 + m + \frac{1}{2})} |n_1 \pm 1, n_2, m\rangle \\ N_2^+ |n_1, n_2, m\rangle &= \sqrt{(n_2 + \frac{1}{2})(n_2 + m + \frac{1}{2})} |n_1, n_2 \pm 1, m\rangle \\ N_i^3 |n_1, n_2, m\rangle &= (2n_i + m) |n_1, n_2, m\rangle \quad (i = 1, 2) \end{aligned} \quad (2.46)$$

3. Grupos de No-Invariancia en 2a. Cuantización y su Uso en Espectroscopía Atómica (5).

Hemos visto la aplicación de la Teoría de grupos desde dos puntos de vista distintos. Primero como el análisis de las simetría del Hamiltoniano ante un grupo como $SU(3)$ para el oscilador (Cap. I) y $O^+(4)$ para el átomo de hidrógeno (Cap. II). Pero también hemos visto las técnicas de Racah que aprovechan que en

la aproximación de campo central para los átomos complejos podemos separar las funciones de onda en una parte radial y otra que podemos tomar como los esféricos armónicos. Esto permite que dichos armónicos esféricos sean bases para R.I. de un grupo unitario ya que las transformaciones unitarias son las más generales que respetan el producto escalar en el espacio de Hilbert. Las funciones radiales dependen de los números cuánticos principal y azimutal n y l , las Y_{lm} del azimutal y el magnético.

Definimos una configuración de un átomo como N' electrones con los números cuánticos n y l o sea :

$$(n l)^{N'} \quad (3.1)$$

donde N' está limitado por el principio de Pauli a variar entre :

$$0 \leq N' \leq (2l+1)(2s+1) = 4l+2 \equiv N \quad (3.2)$$

con $s = \frac{1}{2}$ spin del electrón. El conjunto de todas las configuraciones con N' variando como en (3.2) se llama una capa atómica.

La importancia de este segundo tipo de análisis de la teoría de grupos va a ser que como hemos visto los elementos de matriz pueden calcularse por el teorema de Wigner-Eckart generalizado con solo caracterizar los operadores como tensores irreducibles del grupo unitario en cuestión. Además se escoje una cadena de subgrupos del grupo $U(2N)$ para caracterizar completamente las funciones usando los números cuánticos que nos proporcionan dichos subgrupos.

En problemas atómicos la repulsión interelectrónica rompe las configuraciones en agrupaciones menores llamadas términos de dimensión :

$$(2s+1)(2l+1) \quad (3.3)$$

debido a que el spin total S y el momento angular total L son buenos números cuánticos. Para trabajar con $U(2N)$ agrupamos diferentes términos para que las funciones se transformen entre sí bajo $U(2N)$. En el cap. II vimos en detalle ejemplos de este método usando técnica de 2a. cuantización (p. ejem. capa $2S-2P$) y en el cap. III también se usan las ideas anteriores para obtener las funciones de N' partículas en el potencial de oscilador armónico.

Lo que nos interesa en esta sección es ver si para este segundo tipo de aplicación de la teoría de grupos podemos también encontrar grupos mayores que $U(2N)$ en forma parecida a como a partir de los grupos de simetría encontramos los grupos de no-invariancia.

Para esto procederemos en forma muy parecida a lo que hicimos en la secc. I pero trabajando no con las variables dinámicas que aparecen en el Hamiltoniano como hicimos para extender los grupos, de simetrías, sino con los operadores de creación y aniquilación que son las piezas fundamentales en la técnica de 2a. cuantización. Recordamos que dichos operadores cumplen las siguientes reglas de anticonmutación:

$$[b_p^\dagger, b_{p'}^\dagger]_+ = [b_p, b_{p'}]_+ = 0 \quad [b_p^\dagger, b_{p'}]_+ = \delta_{pp'} \quad (3.4)$$

Pero veamos sus reglas de conmutación:

$$[b_p^\dagger, b_{p'}^\dagger] = 2 b_p^\dagger b_{p'}^\dagger; [b_p, b_{p'}] = 2 b_p b_{p'}; [b_p^\dagger, b_{p'}] = 2 b_p^\dagger b_{p'} - \delta_{pp'} \quad (3.5)$$

vamos que no se cierran en un álgebra de Lie ya que los conmutadores nos dan funciones cuadráticas de las b_p^\dagger, b_p . Pero si tomamos los conmutadores (3.5) y analizamos las reglas de conmutación de las $b_p, b_{p'}^\dagger$ y $b_p^\dagger b_{p'}, b_p b_{p'}, 2 b_p^\dagger b_{p'} - \delta_{pp'}$

Tenemos:

$$[b_r^+, b_{r'}^+, b_{r''}^+] = 0 \quad ; \quad [b_r, b_{r'}, b_{r''}] = 0$$

$$[b_r^+, b_{r'}^+, b_{r''}^+] = b_{r''}^+ \delta_{rr'} - b_{r'}^+ \delta_{rr''} \quad ; \quad [b_r^+, b_{r'}^+, b_{r''}^+ b_{r'''}^+] = 0$$

$$[b_r, b_{r'}^+, b_{r''}^+] = b_{r''}^+ \bar{\delta}_{rr'} - b_{r'}^+ \delta_{rr''} \quad ; \quad [b_r, b_{r'}, b_{r''}^+] = 0$$

$$[b_r^+, b_{r'}^+] = 2b_r^+ b_{r'}^+ \quad ; \quad [b_r, b_{r'}] = 2b_r b_{r'}$$

$$[b_r^+, b_{r'}] = 2(b_r^+ b_{r'} - \frac{1}{2} \delta_{rr'})$$

$$[b_r^+ b_{r'} - \frac{1}{2} \delta_{rr'}, b_{r''}^+ b_{r'''}^+ - \frac{1}{2} \delta_{r''r'''}] = b_r^+ b_{r'''}^+ \delta_{r'r''} - b_{r''}^+ b_{r'} \delta_{r'r''} - \frac{1}{2} \delta_{r'r''} \delta_{r''r'''} + \frac{1}{2} \delta_{r'r'''} \delta_{r''r''} \quad (3.6)$$

$$[b_r^+ b_{r'}^+, b_{r''}^+ b_{r'''}^+] = -(b_r^+ b_{r''}^+ - \frac{1}{2} \delta_{r'r''}) \delta_{r'r'''} - \delta_{r'r'''} (b_r^+ b_{r'''}^+ - \frac{1}{2} \delta_{r'r'''}) + (b_r^+ b_{r'''}^+ - \frac{1}{2} \delta_{r'r'''}) \delta_{r'r''} + \delta_{r'r''} (b_r^+ b_{r''}^+ - \frac{1}{2} \delta_{r'r''})$$

$$[b_r^+ b_{r'}^+, b_{r''}^+ b_{r'''}^+ - \frac{1}{2} \delta_{r''r'''}] = b_r^+ b_{r''}^+ \delta_{r'r'''} - b_{r''}^+ b_{r'}^+ \delta_{r'r'''} \quad ; \quad [b_r^+, b_{r'}^+ b_{r''}^+ - \frac{1}{2} \delta_{r'r''}] = -b_r^+ \delta_{r'r''}$$

$$[b_r, b_{r'}^+ b_{r''}^+ b_{r'''}^+ - \frac{1}{2} \delta_{r''r'''}] = b_r b_{r''}^+ \delta_{r'r''} - b_{r'}^+ b_{r''}^+ \delta_{r'r''} \quad ; \quad [b_r, b_{r'}^+ b_{r''}^+ - \frac{1}{2} \delta_{r'r''}] = b_r^+ \delta_{r'r''}$$

Vemos que todos los conmutadores están en función de los mismos generadores o sea forman

un álgebra de Lie. El grupo obtenido se puede identificar de la siguiente manera. Tenemos

$2N$ operadores b_r^+ , b_r , y en consecuencia $2N^2 - N$ conmutadores

(3.5) entre ellos. En total tenemos para el grupo definido por (3.6) $N(2N+1)$

elementos. La dimensionalidad parece indicar que se trata de un grupo $O^+(2N+1)^{(5)}$.

Esto se confirma si tomamos un ejemplo particular, $N = 1$. Para este caso tenemos

3 generadores, ya que :

$$b^+ b^+ = b b = 0 \quad b^+, b, b^+ b - \frac{1}{2} \quad (3.7)$$

cuyas reglas de conmutación son :

$$[b^+, b] = 2(b^+ b - \frac{1}{2}) \quad ; \quad [b^+ b - \frac{1}{2}, b^+] = b^+ \quad ; \quad [b^+ b - \frac{1}{2}, b] = -b \quad (3.8)$$

que corresponden a las reglas de conmutación de los operadores L_{\pm} , L_0 que dependen de las 3 componentes de momento angular,

$$L_x \equiv \frac{1}{2}(L_+ + L_-) = \frac{1}{2}(b^+ + b), \quad L_y \equiv \frac{i}{2}(L_- - L_+) = \frac{i}{2}(b - b^+), \quad L_z = L_0 \quad (3.9)$$

que generan a $O^+(3)$ como vemos:

$$\begin{aligned} \frac{i}{4}[b^+ + b, b - b^+] &= \frac{i}{4} 4 (b^+ b - \frac{1}{2}) ; & \frac{1}{2}[b^+ b - \frac{1}{2}, b^+ + b] &= i (\frac{i}{2}(b^+ - b)) ; \\ \frac{i}{2}[b^+ b - \frac{1}{2}, b - b^+] &= i \frac{1}{2}[b^+ + b] \end{aligned} \quad (3.10)$$

Además es interesante notar en relación a los resultados de la secc.

I que también aquí el operador de Casimir del grupo mayor es un número .

$$\begin{aligned} L_x^2 + L_y^2 + L_z^2 &= \frac{1}{4} \{ (b^+)^2 + b^2 + b^+ b + b b^+ \} - \frac{1}{4} \{ b^2 + (b^+)^2 - b^+ b - b b^+ \} + 4 b^+ b b^+ b + 1 - 4 b^+ b = \\ &= \frac{1}{2} (b^+ b + b b^+) - 4 b^+ b + 4 b^+ b b^+ b + 1 = \frac{1}{2} - 4 b^+ b - 4 b^+ b b b^+ + 4 b^+ b + 1 = \frac{3}{2} \end{aligned} \quad (3.11)$$

Para este caso sencillo $N=1$ vemos que $L_z = b^+ b - \frac{1}{2}$ es el generador de $O^+(2)$. Para el caso general si eliminamos los $2N$ generadores b_p^+ , b_p vemos que los restantes $2N^2 - N$ elementos generan un subgrupo $O^+(2N)$. Además si quitamos los generadores $b_p^+ b_{p'}$ y $b_p b_{p'}$ obtenemos otra subálgebra con generadores $b_p^+ b_{p'} - \frac{1}{2} \delta_{pp'}$:

$$\begin{aligned} [b_p^+ b_{p'} - \frac{1}{2} \delta_{pp'}, b_{p''}^+ b_{p''} - \frac{1}{2} \delta_{p''p''}] &= b_p^+ b_{p'} b_{p''}^+ b_{p''} - b_{p''}^+ b_{p''} b_p^+ b_{p'} = \\ &= b_p^+ b_{p''} \delta_{p'p''} - b_{p''}^+ b_{p'} \delta_{pp''} = (b_p^+ b_{p''} - \frac{1}{2} \delta_{pp''}) \delta_{p'p''} - (b_{p''}^+ b_{p'} - \delta_{pp''}) \delta_{p'p''} \end{aligned} \quad (3.12)$$

que corresponde al grupo $U(2N)$ que es el grupo de transformaciones más general para estados de $2N$ electrones en una capa que conserva el producto escalar.

Comparemos los resultados para el grupo mayor $O^+(2N+1)$,

con los obtenidos para los grupos de no-invariancia. En ambos casos exigimos un grupo mayor que contuviera al grupo relevante del problema, que para los problemas de las secc. 1 y 2 eran grupos de simetría del Hamiltoniano y ahora es el grupo $U(2N)$ bajo el cual se mezclan las funciones de una configuración de $2N$ electrones. También en ambos casos tenemos que todos los estados del problema en cuestión pertenecen a una sola R.I. del grupo mayor (ya que sus operadores de Casimir son constantes). En la secc. 1 mencionamos que existen grupos de no-invariancia que conectan los estados con un número par de cuantos entre sí y aquellos con un número impar entre sí pero no mezclan ambos tipos de estados. Cuando discutamos las R.I. de $O^+(2N+1)$ y sus subgrupos veremos que $O^+(2N)$ juega un papel análogo. La diferencia principal entre el presente tratamiento y el de las seccs. anteriores es que ahora no partimos de las variantes dinámicas del problema para construir los generadores del grupo mayor sino de los operadores de creación y aniquilación b_p^+ y b_p .

Nuestro interés fundamental en estos "grupos de no-invariancia en 2a cuantización" será el obtener cadenas de grupos que nos permitan clasificar los estados proporcionándonos los números cuánticos necesarios para ello. Hasta ahora hemos visto la cadena:

$$O^+(2N+1) \supset O^+(2N) \supset U(2N) \quad (3.13)$$

que podríamos continuar naturalmente con la cadena usada en el capítulo II

$$U(2N) \supset SU^{\sigma}(2) \otimes U(N)$$

$$U(N) \supset O(N) \supset \dots O^+(3) \supset O^+(2) \quad (3.14)$$

e incluir en lugar de los puntos suspensivos aquellos grupos sugeridos en la sección II.5 por ejemplo. En ese sentido no obtendríamos nada nuevo. Sin embargo es de hacer notar que si

empezamos con $U(2N)$ directamente los estados correspondientes a diferente número de partículas no tenían relación entre sí, pero ahora sí ya que pertenecen todos a la misma R.I. de $O^+(2N+1)$ y además podemos usar los operadores de ascenso y descenso en el peso de $O^+(2N+1)$ para pasar de estados con diferente número de partículas.

Pero hay otro aspecto muy importante en que $O^+(2N+1)$ nos da información interesante⁽⁵⁾, La cadena (4.13) no es la única que podemos tener. Hay otras posibilidades como es el tener un subgrupo simpléctico $Sp(N)$ como subgrupo de $O(2N)$ en la cadena :

$$O^+(2N+1) \supset O^+(2N) \supset SU^Q(2) \otimes Sp(N) \supset \dots \quad (3.15)$$

donde el grupo $SU^Q(2)$ no corresponde al spin sino al quasispin que corresponde a operadores que no mezclan el seniority, no. cuántico de $Sp(N)$

Aquí solo mencionaremos que la cadena (4.15) ha sido útil para clasificar estados de problemas atómicos⁽⁵⁾. Naturalmente que la posibilidad de usar la cadena (3.15) es consecuencia de la construcción de $O^+(2N+1)$, ya que en dicha cadena no aparece el grupo $U(N)$ asociado a la configuración $(nl)^{N'}$.

Ahora procederemos a identificar la R.I. de $O^+(2N+1)$ a la que pertenecen todos los estados de un sistema atómico. Viendo las reglas de conmutación (3.6) y (3.12) vemos que los operadores de peso de $O^+(2N+1)$ son los mismos de $U(2N)$ o sea $b_p^+ b_p - \frac{1}{2}$ que al actuar sobre un estado :

$$(b_p^+ b_p - \frac{1}{2}) b_{p'}^+ b_{p''}^+ b_{p'''}^+ \dots b_{p_i}^+ \dots b_{p_n}^+ |0\rangle \quad (3.16)$$

nos da el número cuántico $+\frac{1}{2}$ ó $-\frac{1}{2}$. Esto porque si p es diferente

de p^1, p^2, \dots, p^N al conmutar con cada $b_{p^i}^+$ tenemos $b_p b_{p^i}^+ = -b_{p^i}^+ b_p$ y continuamos hasta tener $b_p |0\rangle = 0$. Para este caso el eigenvalor de $b_p^+ b_p - \frac{1}{2}$ es $-\frac{1}{2}$. Si en cambio una $p^i = p$ tenemos $b_p^+ b_p b_p^+ = b_p^+$ y el eigenvalor de $b_p^+ b_p - \frac{1}{2}$ es $1 - \frac{1}{2} = \frac{1}{2}$. Todo estado $b_{p^1}^+ \dots b_{p^N}^+ |0\rangle$ tiene un peso (conjunto de eigenvalores de los N operadores $b_p^+ b_p - \frac{1}{2}$:

$$\underbrace{(\pm \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2}, \dots, \pm \frac{1}{2})}_N \quad (3.17)$$

Aparecen todos los pesos y ninguno está repetido y entonces tenemos una R.I. que se denota por el máximo peso $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \dots, \frac{1}{2})$

Para el subgrupo $O^+(2N)$ eliminamos los operadores b_p^+ y b_p . Los operadores $b_p^+ b_{p'}^+$, $b_p b_{p'}$ y $b_p^+ b_{p'}$ conectan configuraciones electrónicas diferentes pero sólo en brincos de 2 electrones. Las funciones caen en 2 R.I. de $O^+(2N)$ aquellas que pertenecen a configuraciones $(n\theta)^{N'}$ con N' par y las otras con N' impar. Entonces respecto a $O^+(2N)$ tenemos una representación reducible en 2 R.I. Una R.I. es $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \dots, \frac{1}{2})$ pero esta es para la capa cerrada y en consecuencia para N' par, para N' impar es aquella cuyo máximo peso es $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \dots, -\frac{1}{2})$. En otras palabras tenemos la reducción de la R.I. de $O^+(2N+1)$:

$$\underbrace{(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \dots, \frac{1}{2})}_{O^+(2N+1)} \longrightarrow \underbrace{(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \dots, \frac{1}{2})}_{O^+(2N)} \oplus \underbrace{(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \dots, -\frac{1}{2})}_{O^+(2N)} \quad (3.18)$$

Ahora nos interesa descomponer las R.I. de $O^+(2N)$ respecto a R.I. de $U(2N)$. Para esto es mejor usar como operadores de peso en

$U(2N)$ los operadores $b_p^\dagger b_p$ como en (11.1) Al actuar sobre $b_{p^1}^\dagger \dots b_{p^n}^\dagger |0\rangle$ el eigenvalor de estos operadores es 0 ó 1 según si p es diferente de $p^1 \dots p^n$ o coincide con alguna de ellas. Tendremos N eigenvalores para el peso y cada R.I. de $O^+(4N)$ se descompone :

$$\begin{aligned}
 O^+(2N+1) &\supset O^+(2N) \supset U(N) \\
 \underbrace{\left(\frac{1}{2} \dots \frac{1}{2}\right)}_N &\begin{cases} \rightarrow \left(\frac{1}{2} \dots \frac{1}{2}\right) \supset [0] \oplus [1] \oplus \dots \oplus \underbrace{[111 \dots 1]}_N \\ \rightarrow \left(\frac{1}{2} \dots -\frac{1}{2}\right) \supset [1] \oplus [11] \oplus \dots \oplus \underbrace{[111 \dots 1]}_{N-1} \end{cases} \quad (3.19)
 \end{aligned}$$

REFERENCIAS CAPITULO III

1. N. Mukunda, L.O'Raifeartaigh, E.C.G. Sudarshan, Phys. Rev. Letters 15 1041 (1965),
Phys. Rev. 139 B, 839 (1965).
2. Wulfman Notas de la ELAF de 1968 (en preparación)
B. Vitale "Invariance and Non Invariance" Dynamical Groups Univ. de Napoli (1966)
3. O. Novaro Rev. Mex. Fs. 18 65 (1969)
4. A. O. Barut, P. Budini, C. Fronsdal. Proc. Roy. Soc. A291 106 (1966)
K.B. Wolf Suplemento al Nuevo Cimento 5 1041 (1967)
- 4a. H. Kleinert Notas del Theoretical Physics Institute Univ. Colorado (1967)
5. B.P. Judd Group Theory in Atomic Spectroscopy en Group Theory and Applications
(e.M. Loeb1 Editor) Academic Press 1968 y referencias dadas ahí.
6. Louck J. Mol. Specty. 4 298 (1960)
7. W. Pauli. "Continuous Groups in Quantum Mechanics". Reproducido en Erg.Exact.
Naturwis. 37 85 (1967)
8. A. Böhm ICTP Preprint IC/65/82 (Trieste)
9. A. Böhm Nuevo Cimento 43 665 (1966)
10. H. Bacry Cem Preprint Th579 (1965), M. Bander y C. Itzykson Stanford Univ.
preprint SLAC-Pub-120, R. Musto Syracuse Univ. Report NYO-3399-50, R.H. Pratt
y T.F. Jordan Univ. of Pittsburgh preprint 15213
11. A.R. Edmonds, Angular Momentum in Quantum Mechanics (Princeton Univ. Press)
(1957).