



Universidad de Sevilla

FACULTAD DE FÍSICA

INTRODUCCIÓN A LA TEORÍA DE GRUPOS Y APLICACIÓN A LA FÍSICA MOLECULAR

Trabajo Fin de Grado

Autor: Alejandro Ponce Miguela

Tutores: José Miguel Arias Carrasco y Pedro Pérez Fernández

Junio 2021

Índice general

1. Motivación y objetivos	v
2. Preliminares	7
2.1. Mecánica Cuántica. Motivación para el uso de la Teoría de Grupos	7
2.2. Teoría de Grupos	9
2.3. Grupos continuos y álgebras de Lie	13
2.4. Teoría de Representación	17
2.5. Resumen. Uniendo cuántica y grupos	21
3. El oscilador armónico bidimensional	23
3.1. Resolución algebraica del problema	24
3.2. El álgebra $u(2)$	26
3.2.1. Cálculo de la representación irreducible	27
3.2.2. Caracterización de los estados	28
4. Ruptura de la simetría del oscilador armónico en 2D	31
4.1. Límite $U(1)$	33
4.2. Límite $SO(2)$	33
4.3. El hamiltoniano general	35
4.3.1. Base $ [N]n_t\rangle$	35
4.3.2. Base $ jm\rangle$	36
4.3.3. Autofunciones	37
4.4. Molécula Diatómica	40
4.5. Relación entre el potencial de Morse y el límite $SO(2)$	41
4.6. Ajustes de espectros experimentales	43
4.6.1. Molécula HCl	44
4.6.2. Molécula O_2	45
5. Conclusiones	49
A. Scripts	51
B. Tablas de los resultados de los ajustes	57

Capítulo 1

Motivación y objetivos

En Física, la existencia de simetrías en un problema nos permite simplificarlo o abordarlo desde otras perspectivas y así resolver problemas que de otra forma sería mucho más complejo. Como ejemplo de esto tenemos el Teorema de Noether que establece que si hay simetrías continuas, entonces se tienen leyes de conservación, base en la que se sustenta la Teoría Cuántica de Campos.

La Teoría de Grupos es la teoría matemática que nos permite expresar formalmente este concepto de simetría. El físico y matemático Hermann Weyl fue de las primeras personas que aplicaron los conceptos de grupos y álgebras de Lie a la física en la década de 1920 [1] y posteriormente fue el físico Eugene Wigner en torno a 1930 quien usó la Teoría de Grupos aplicada a la Mecánica Cuántica [2, 3]. Tras esto, fue ganando popularidad rápidamente y a día de hoy es una herramienta fundamental en muchas ramas de la física.

Algunos ejemplos de estas ramas pueden ser la Mecánica Cuántica, la Mecánica Clásica, con el Teorema de Noether, la Física del Estado Sólido, con los grupos puntuales o el Teorema de Bloch, o la Física de Partículas donde el modelo de quarks surge plenamente del uso de los grupos.

En cursos generales de estas materias no se suele entrar en la Teoría de Grupos y simplemente se usan sus resultados sin entrar en el detalle. En este texto se pretende hacer una pequeña introducción a esta teoría centrándonos en sus aplicaciones a la Mecánica Cuántica, en concreto a la Física Molecular donde usaremos esta teoría para el estudio del potencial de Morse.

El objetivo de este trabajo es aprender las bases fundamentales de la Teoría de Grupos continuos así como de la Teoría de Representación. Partiremos de las definiciones básicas y desarrollaremos los conceptos fundamentales para entender como surge la degeneración en Mecánica Cuántica y como la Teoría de Grupos nos permite caracterizar una base de un problema físico, por lo que nos quedaremos en el Lema de Schur.

Como ya se ha mencionado, hay muchas ramas de la Física que aprovechan resultados de esta teoría, sin embargo, al ser una teoría muy amplia puede resultar interesante introducirla desde otros puntos de vista. En este texto nos vamos a centrar en los grupos continuos, sin embargo, los grupos puntuales también son muy útiles, aunque nosotros no vamos a entrar en ellos.

Una vez presentada la teoría veremos algunas aplicaciones a la Física, en concreto estudiaremos el oscilador armónico bidimensional al ser un problema que conocemos muy bien y llegaremos a resultados conocidos haciendo uso de los grupos.

Finalmente, veremos que si rompemos la simetría de dicho oscilador y expresando el hamiltoniano de forma conveniente, podemos comprender mejor el problema gracias a las simetrías del oscilador armónico y, además, veremos que ese hamiltoniano recoge el potencial de Morse y obtendremos una solución analítica para ese potencial.

De forma que los objetivos fundamentales de este trabajo consisten en aprender los conceptos fundamentales de la Teoría de Grupos. Luego aplicaremos dichos conceptos a un problema física concreto como es la descripción de los niveles vibracionales de una molécula diatómica. Además, para poder hacer el estudio de los niveles es necesario hacer cálculos numéricos que se pueden hacer usando cualquier lenguaje de programación, en nuestro caso usaremos Python que nos permitirá aprender y consolidar las habilidades de programación con dicho lenguaje.

Como comentario final, nosotros vamos a hacer esta introducción para el estudio de las vibraciones de moléculas diatómicas. Este estudio establece las bases fundamentales para poder estudiar moléculas triatómicas, el espectro rotacional y moléculas poliatómicas mediante métodos algebraicos [4].

Capítulo 2

Preliminares

La estructura matemática de grupos surge de forma completamente natural en la Mecánica Cuántica. En este capítulo vamos a realizar una breve introducción a la Teoría de Grupos donde veremos los principios fundamentales de la teoría. Sin embargo, primero motivaremos como surge en la Mecánica Cuántica a partir sus postulados.

El objetivo final de este capítulo consiste en entender las consecuencias de que un sistema físico presente simetrías usando la Teoría de Grupos. Además, esta teoría permitirá obtener un formalismo con el que “etiquetar” los estados del sistema, es decir, obtener una base completamente caracterizada.

2.1. Mecánica Cuántica. Motivación para el uso de la Teoría de Grupos

Los postulados de la Mecánica Cuántica establecen que un estado en un instante de tiempo cualquiera viene dado por un ket $|\psi(t)\rangle$ que pertenece a un cierto espacio de Hilbert. La dinámica de un sistema viene dada por la ecuación de Schrödinger:

$$\hat{H} |\psi(t)\rangle = i\hbar \frac{\partial |\psi(t)\rangle}{\partial t}, \quad (2.1)$$

donde \hat{H} es un operador hermítico, el hamiltoniano. En este texto siempre vamos a denotar los operadores con el gorro \hat{A} . Los operadores se definen como aplicaciones que actúan sobre los estados del espacio de Hilbert V y los llevan a otro espacio de Hilbert V' , que pueden ser distintos.

En general, es de especial interés plantear la ecuación de autovalores del hamiltoniano para obtener una base del espacio:

$$\hat{H} |n\tau\rangle = E_n |n\tau\rangle, \quad \tau = 1, \dots, g_n; \quad (2.2)$$

donde E_n son los autovalores y $|n\tau\rangle$ las autofunciones del operador \hat{H} . Hemos introducido un índice τ que recoge la posible degeneración, es decir, que haya autofunciones linealmente independientes asociadas a un mismo valor E_n . El número de autofunciones degeneradas para un E_n lo denotamos como g_n . La Teoría de Grupos nos va a permitir comprender mejor la aparición de la degeneración y como tratarla.

Las autofunciones $|n\tau\rangle$ nos proporcionan una base completa del espacio en el que trabajamos, permitiéndonos expresar cualquier estado como combinación lineal de éstas, $|\psi(t)\rangle = \sum_n \sum_\tau^{g_n} C_{n\tau}(t) |n\tau\rangle$.

Nosotros nos vamos a centrar en la degeneración, entender por qué y cuándo puede surgir y si tiene algún significado físico. Buscaremos tratar de caracterizar completamente la base del sistema dando para ello lo que se conoce como un Conjunto Completo de Observables (operadores hermíticos) que Conmutan (CCOC). Para hacer todo esto vamos a hacer uso de la Teoría de Grupos.

Degeneración y Simetría

En Mecánica Cuántica una transformación de un estado a otro viene dado por la acción de un operador sobre el estado. Un ejemplo puede ser una traslación que se define en la base de posiciones como:

$$\hat{T}(a)|x\rangle \equiv |x+a\rangle. \quad (2.3)$$

La pregunta que aquí nos interesa es cuándo ésta es una transformación de simetría. Una forma de entender la simetría es que el espectro de autovalores obtenido de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo (2.2) no cambie con la transformación o, lo que es lo mismo, que la transformación deje invariante el operador hamiltoniano:

$$\hat{T}^\dagger \hat{H} \hat{T} = \hat{H} \Rightarrow [\hat{H}, \hat{T}] = 0. \quad (2.4)$$

De que \hat{H} y \hat{T} conmuten se puede deducir que:

$$\hat{H}|n\tau\rangle = E_n|n\tau\rangle \Rightarrow \hat{H}\hat{T}|n\tau\rangle = E_n\hat{T}|n\tau\rangle, \quad (2.5)$$

es decir, que el estado $\hat{T}|n\tau\rangle$ es autoestado del hamiltoniano con energía E_n y por tanto se puede escribir como:

$$\hat{T}|n\tau\rangle = \sum_\tau c_\tau |n\tau\rangle. \quad (2.6)$$

Donde concluimos que si hay una transformación que deja invariante al sistema tiene que haber degeneración. Además, estas transformaciones no pueden cambiar la energía de los estados sobre los que actúa.

Es la existencia de la degeneración lo que hace necesario introducir los CCOC. Un CCOC se define como un conjunto mínimo de observables que conmutan, $\{\hat{A}, \hat{B}, \dots\}$, de forma que en la base de vectores propios $|a_i, b_i, \dots\rangle$ de estos operadores no haya dos vectores con el mismo conjunto de autovalores. Para visualizar esto, supongamos que tenemos un observable \hat{A} . Este operador en la base donde es diagonal, $|a_i\tau\rangle$, verifica:

$$\hat{A}|a_i\tau\rangle = a_i|a_i\tau\rangle,$$

donde τ recoge la degeneración. Si buscamos otro observable \hat{B} que conmute con \hat{A} y hacemos un cambio de base en la que ambos operadores son diagonales, que denotamos $|a_i b_i v\rangle$, donde v recoge la posible degeneración remanente. Esto se puede hacer sucesivamente hasta que se haya roto completamente la degeneración. Es al conjunto mínimo de operadores necesarios para romper la degeneración lo que se conoce como CCOC.

La Teoría de Grupos entra en juego con las transformaciones de simetría, ya que estas forman un grupo [5]. A continuación veremos que es un grupo, pero si tenemos un conjunto $\{\hat{T}_1, \hat{T}_2, \dots\}$ formado por todas las transformaciones tal que dejan una propiedad del sistema invariante, entonces la aplicación sucesiva de dos transformaciones, $\hat{T}_i \hat{T}_j$, sigue dejando invariante dicha propiedad. Las transformaciones son asociativas ya que tanto $(\hat{T}_i \hat{T}_j) \hat{T}_k$ como $\hat{T}_i (\hat{T}_j \hat{T}_k)$ representan la misma transformación que consiste en la aplicación de \hat{T}_k , \hat{T}_j y \hat{T}_i , en este orden. Además, sea cual sea la propiedad que se deja invariante en la transformación, la identidad, la transformación que no cambia el sistema, pertenece al conjunto de transformaciones. Por último, tiene que haber un elemento \hat{T}_i^{-1} tal que deshaga la acción de \hat{T}_i . Todas estas propiedades son las que definen un grupo.

2.2. Teoría de Grupos

En primer lugar, vamos a empezar mostrando qué se entiende por un grupo formalmente¹. Para ello necesitamos dar la definición de operación.

Definición 2.2.1. *Sea A un conjunto. Una operación $*$ es una aplicación de $A \times A$ en A . Es decir, dado un par ordenado (a, b) , tenemos, $a * b = c$ con $a, b, c \in A$:*

$$\begin{aligned} * : A \times A &\longrightarrow A \\ (a, b) &\longmapsto c. \end{aligned}$$

Con esto ya podemos dar la definición formal de grupo.

Definición 2.2.2. *Un grupo G , $(A, *)$, es un par formado por un conjunto A y una operación $*$ que verifican:*

- *La operación es asociativa: $a_i * (a_j * a_k) = (a_i * a_j) * a_k$.*
- *Existencia de un elemento neutro, llamado la identidad: $a_I * a_j = a_j * a_I = a_j$.*
- *Todo elemento de A tiene un elemento inverso en A tal que: $a_i * a_i^{-1} = a_i^{-1} * a_i = a_I$.*

Donde $a_i \in A$.

En la definición, para ser lo más formal posible, hemos denotado al conjunto con una letra y al grupo con otra para dejar claro que son cosas distintas, sin embargo, a partir de ahora no haremos tal distinción y denotaremos a los elementos del conjunto como g_i . Para referirnos a un elemento cualquiera del grupo lo denotaremos sin subíndice.

Comentarios [2]:

- A la operación del grupo se le denomina composición aunque es frecuente llamarla multiplicación, pero es importante no confundirla con la multiplicación ordinaria a la que estamos habituados.

¹Muchos de los conceptos que he aprendido, necesarios para el desarrollo de esta sección, los he obtenido de las notas de la asignatura de Álgebra Básica desarrollados por el departamento de Álgebra de la Facultad de Matemáticas de la Universidad de Sevilla junto a los demás textos que cito a lo largo del texto. Hay una versión web de estos apuntes [6].

- El elemento neutro se puede demostrar que es único y lo denotaremos, I . Dos grupos distintos no tienen por qué tener el mismo elemento neutro y suele ser conveniente denotar a qué grupo pertenece el elemento neutro cuando se trabajan con varios grupos.
- A la operación no se le requiere que sea conmutativa, es decir: $g_i * g_j \neq g_j * g_i$. En caso de que se verifique esta propiedad se dice que el grupo es abeliano.
- El orden de un grupo es el número de elementos que tiene, es decir, sea el conjunto G que forma el grupo, $G = \{I, g_1, g_2, \dots, g_{n-1}\}$, entonces G es un grupo de orden n . Si n es un número finito entonces se dice que el grupo es finito, en caso contrario el grupo es infinito.
- Si n es una variable discreta (no tiene por qué ser finito) entonces el grupo es discreto, si es continua entonces el grupo es continuo.
- Muchos libros piden una propiedad más, la clausura: $g_i * g_j = g_k \in G, \forall g \in G$. Es decir que si componemos dos elementos cualesquiera, el resultado está en G . Pero por definición de operación esto se verifica. Este matiz es más importante cuando trabajamos con subgrupos, ya que tenemos que verificar que la operación siga siendo cerrada en el subgrupo.

Veamos ahora algunos ejemplos de grupos:

Ejemplo 2.2.1. *Los números enteros \mathbb{Z} forman un grupo discreto infinito con la suma ordinaria. Tenemos el elemento neutro que es el cero. El elemento inverso de $a \in \mathbb{Z}$ con la suma es $-a$ y la suma es asociativa.*

Ejemplo 2.2.2. *En el plano complejo, las raíces n -ésimas de la unidad forman un grupo con la multiplicación habitual de números complejos. El conjunto de elementos es: $Z_n = \{1, \omega, \dots, \omega^{n-1}\}$, donde $\omega = e^{i2\pi/n}$.*

Nosotros nos vamos a centrar en los grupos continuos. Veamos algunos ejemplos:

Ejemplo 2.2.3. *El grupo lineal $GL(n; \mathbb{C})$. El conjunto de matrices cuadradas $n \times n$ no singulares con entradas complejas forman un grupo con la multiplicación ordinaria de matrices. La multiplicación de matrices es asociativa, como son no singulares tiene inversa y el elemento neutro es la matriz identidad. Estas matrices representan las aplicaciones lineales sobre un espacio vectorial V de dimensión n , es decir, operadores lineales.*

Ejemplo 2.2.4. *El grupo unitario $U(N)$. El conjunto de matrices cuadradas $n \times n$ unitarias, es decir, $A^\dagger A = I$, también forman un grupo continuo con la multiplicación de matrices. Se puede demostrar que esta propiedad se mantiene al hacer la inversa y al multiplicar dos matrices unitarias y, por tanto, es un grupo.*

Ejemplo 2.2.5. *El grupo ortogonal $O(N)$. El conjunto de matrices cuadradas $n \times n$ ortogonales, es decir, $AA^T = I$, también forman un grupo continuo con la multiplicación de matrices. Al igual que para las matrices unitarias es fácil verificar que efectivamente las matrices con esta propiedad forman un grupo. Este grupo corresponde a las rotaciones y a las reflexiones en un espacio vectorial N -dimensional real.*

Estos dos últimos grupos se pueden restringir a que además sean matrices cuyo determinante valga uno, reciben el nombre de especiales y por eso se denotan como SO y SU respectivamente (“special” en inglés).

Ejemplo 2.2.6. *El grupo ortogonal especial $SO(N)$. El conjunto de matrices cuadradas $n \times n$ ortogonales, es decir, $AA^T = I$ y de determinante igual a uno, también forman un grupo con la multiplicación de matrices. Este grupo es un subgrupo de $O(N)$ que se restringe solo a las rotaciones.*

Ejemplo 2.2.7. *El grupo unitario especial $SU(N)$. El conjunto de matrices cuadradas $n \times n$ unitarias, es decir, $A^\dagger A = I$ y de determinante igual a uno, también forman un grupo con la multiplicación de matrices.*

Veamos ahora que es un subgrupo:

Definición 2.2.3. *Sea G un grupo, $(A, *)$. Un subgrupo H de G está formado por un subconjunto B de A , $B \subset A$, de forma que B tiene estructura de grupo con la misma operación que G , es decir, $(B, *)$. $H \subset G$ denota que H es un subgrupo de G .*

Es importante recalcar que la operación es la misma para ambos conjuntos de forma que, como dijimos, tenemos que comprobar que efectivamente $*$ es una operación para el conjunto B , es decir, que la operación sea cerrada.

Como comentario final, en general no es necesario asociar nada a estos elementos, en nuestro caso de interés, los elementos de los grupos serán transformaciones de simetría. Lo interesante formalmente es la estructura multiplicativa del grupo. En general, es útil, sobre todo para los grupos finitos, construir lo que se conoce como la tabla de multiplicar del grupo que recoge como se multiplican los distintos elementos del grupo y se observa gráficamente la estructura cerrada de un grupo (ver Fig. 2.1).

	g_j
g_i	$g_i * g_j$

Figura 2.1: Tabla de multiplicar de un grupo.

Acabamos de mostrar los elementos más básicos de la Teoría de Grupos, esta es una teoría muy amplia y tiene muchos resultados de gran importancia. Sin embargo, vamos a ver solo algunos de los conceptos más fundamentales para la resolución de algunos problemas simples de Física Molecular. Hay muchas ramas de la física donde esta teoría es de gran utilidad pero la forma de uso puede llegar a ser completamente distinta debido a la versatilidad de la teoría. Por ejemplo, en Física del Estado Sólido son fundamentales los grupos discretos mientras que en la Física Teórica moderna los grupos de Lie son una herramienta básica. Ahora vamos a ver dos cosas fundamentales para cualquier aplicación de esta teoría: El producto directo de grupos y los homomorfismos entre grupos.

Producto directo de grupos

En muchas ocasiones los grupos con un gran número de elementos se pueden construir a partir de grupos más pequeños, de forma que nos basta conocer estos grupos pequeños para entender los grupos más grandes. Esto es especialmente útil en los grupos continuos que vamos a usar.

Definición 2.2.4. Sean dos grupos $F, (A, \circ)$, y $G, (B, *)$. El producto directo de dos grupos denotado, $H = F \otimes G, (C, \cdot)$, cuyo conjunto es el producto cartesiano de los conjuntos A y B , es decir, $C = \{(a, b) | a \in A, b \in B\}$ y la operación \cdot se define:

$$\begin{aligned} \cdot : \quad C \times C &\longrightarrow C \\ \{(a, b), (a', b')\} &\longmapsto (a \circ a', b * b') \end{aligned}$$

Comentarios:

- Se puede demostrar que H tiene estructura de grupo.
- Las operaciones \circ y $*$ no tienen por qué ser la misma.
- La identidad de H es fácil ver que es $I_H = (I_F, I_G)$. Notar que la identidad de cada grupo son elementos distintos.
- El número de elementos de H es $n_F \cdot n_G$, donde n_F y n_G corresponden al orden de F y G respectivamente.
- El elemento inverso de (f, g) es, por definición, (f^{-1}, g^{-1}) .

Homomorfismos

Un homomorfismo, en álgebra, es una aplicación entre dos estructuras algebraicas del mismo tipo, que preserva las operaciones de las estructuras. En el caso de un grupo, que es una estructura algebraica, podemos definir:

Definición 2.2.5. Sean $G, (A, *)$, y $G', (A', \circ)$, dos grupos. Un homomorfismo entre esos dos grupos es una aplicación:

$$\begin{aligned} f : A &\longrightarrow A' \\ g &\longmapsto f(g) \end{aligned}$$

donde se verifica que $f(g_1) \circ f(g_2) = f(g_1 * g_2)$. Si la aplicación es uno-uno y posee inversa entonces se denomina isomorfismo.

Cuando tenemos un isomorfismo entre dos grupos quiere decir básicamente que tenemos el mismo grupo. Si tienen distinto número de elementos, realmente se tiene un subgrupo del grupo de mayor orden. Sus elementos son distintos pero lo que nos interesa en un grupo es cómo se multiplican sus elementos (la tabla de multiplicar). Esto nos permite, en el caso de tener un grupo que no conozcamos bien, tratar de buscar un homomorfismo a otro grupo que conozcamos mejor. En el caso de los grupos discretos hay un teorema fundamental, Teorema

de Caley, que dice que todo grupo finito es isomorfo al grupo de permutaciones, que es un grupo muy estudiado. Además, como la estructura multiplicativa de dos grupos isomorfos es la misma, es fácil ver que tiene la misma tabla de multiplicar (o la tabla de multiplicar del grupo más pequeño esta contenida en el del grupo más grande).

2.3. Grupos continuos y álgebras de Lie

Como hemos mencionado anteriormente, los grupos se pueden clasificar en discretos y en continuos. Debido a que, en general, las transformaciones de simetría que nos interesan son continuas, nos vamos a centrar en los grupos continuos, también conocidos como grupos de Lie. Además, para estos grupos se puede definir un álgebra, el álgebra de Lie, que es una herramienta útil a la hora de estudiar los grupos continuos.

Los grupos continuos se pueden entender [7] como aquellos cuyos elementos dependen de forma continua de uno o varios parámetros reales. Por ejemplo, las rotaciones $SO(N)$ forman un grupo continuo. Otro concepto importante es la noción de compacidad que se define tal que un grupo es compacto si el “volumen” que definen los parámetros del grupo es finito, es decir, que el espacio de configuración que forman estos parámetros es finito [2].

Vamos a definir ahora qué es un álgebra de Lie ya que a todo grupo continuo se le puede asociar un álgebra de Lie. Vamos a hacer una definición operacional que puede resultar más clara desde el punto de vista físico [8]. Para ello tenemos que definir la operación conmutación, $[\cdot, \cdot]$:

$$[X, Y] \equiv XY - YX, \quad (2.7)$$

que satisface que $[X, X] = 0$ y que es antisimétrica, $[X, Y] = -[Y, X]$. En general esta operación no es conmutativa ni asociativa.

Definición 2.3.1. Sea $\{X_i\}_{i=1}^r$ un conjunto, donde r es el número de elementos del conjunto. El conjunto $\{X_i\}_{i=1}^r$ forma un álgebra de Lie \mathfrak{g} , y se denota $X_i \in \mathfrak{g}$, si verifican:

1. El conmutador de dos elementos es una combinación lineal de elementos del álgebra de Lie:

$$[X_i, X_j] = c_{ijk}X_k. \quad (2.8)$$

donde estamos usando el criterio de suma Einstein sobre índices repetidos.

2. Se verifica la identidad de Jacobi:

$$[X_i, [X_j, X_k]] + [X_j, [X_k, X_i]] + [X_k, [X_i, X_j]] = 0, \quad (2.9)$$

El conjunto $\{X_i\}_{i=1}^r$ genera un espacio vectorial V de dimensión r y los coeficientes c_{ijk} se denominan constantes de estructura y definen el álgebra.

Mostrar la relación entre álgebras y grupos continuos no es trivial, y si quisiéramos ser matemáticamente formales y rigurosos, haría falta introducir conceptos de topología y de variedades diferenciales lo que excede los objetivos de este texto. Sin embargo, me gustaría mencionar cómo surgen y mostrar la relación que hay entre los elementos del grupo y los elementos del álgebra, que suelen recibir el nombre de generadores del grupo. Vamos a considerar únicamente grupos que estén definidos por matrices, que como veremos no es una

gran pérdida de generalidad ya que, en general, se puede hacer un homomorfismo de un grupo a otro dado por matrices. No obstante, nos vamos a restringir a los grupos de Lie que son conexos a la identidad, es decir, que toda transformación se puede construir como una sucesión de transformaciones infinitesimales partiendo desde la identidad, un ejemplo de transformación no conexa a la identidad es una reflexión especular.

Lo interesante de los grupos conexos a la identidad es que cualquier elemento se puede obtener aplicando muchas veces un elemento muy cercano a la identidad, una transformación infinitesimal, que denotamos T_ϵ . Por ejemplo, es equivalente hacer una rotación de un ángulo α ó rotar n veces un ángulo α/n , la transformación infinitesimal sería si hacemos tender n a infinito. La transformación infinitesimal la podemos expresar desarrollando en serie ($\epsilon = \alpha/n \rightarrow 0$) los elementos de la matriz que define la rotación y despreciamos los términos de orden superior a 1:

$$T_\epsilon \approx I + \epsilon A + \mathcal{O}(2), \quad (2.10)$$

donde A es una matriz. Esta matriz A va a tener que verificar alguna propiedad que dependerá de la definición del grupo. Por ejemplo, de que las rotaciones deban de verificar que $RR^T = 1$ se llega a que A es antisimétrica. En general se puede demostrar que la matriz A pertenece a un espacio vectorial de dimensión k determinado por la definición del grupo, con una base $\{X_i\}_{i=1}^k$. Entonces, vamos a poder expresar A como una combinación lineal de los elementos de la base. Estos elementos de la base son los que definen el álgebra de Lie.

En el caso general, una transformación infinitesimal, que es un elemento del grupo de Lie, vendrá dado por:

$$T_\epsilon \approx I + \sum_{i=1}^k \epsilon_i X_i, \quad (2.11)$$

De esta expresión se puede obtener de manera explícita la transformación finita. En el caso concreto de que el álgebra sea de un único elemento, como las rotaciones en el plano, donde $\epsilon = \alpha/n$, es inmediato aplicando la transformación infinitesimal n veces y tomando el límite donde se hace tender n a infinito:

$$T(\alpha) = \lim_{n \rightarrow \infty} \left(I + \frac{\alpha}{n} X \right)^n = \exp(\alpha X), \quad (2.12)$$

donde hemos usado una de las formas de expresar la función exponencial. Esta expresión nos relaciona los elementos del álgebra de Lie con los elementos del Grupo de Lie si este solo depende de un parámetro.

En el caso más general, donde se incluyen los grupos no conexos a la identidad, se puede definir [8]:

Definición 2.3.2. Sea G un grupo de Lie, el álgebra de Lie \mathfrak{g} asociada al grupo G es el conjunto de todas las matrices $\{X_j\}_{j=1}^r$ tal que:

$$\exp \left(\sum_j \theta_j X_j \right) \in G, \quad \theta_j \in \mathbb{R}. \quad (2.13)$$

Es importante notar que eso no implica que toda transformación se pueda escoger como una única exponencial, de hecho se pueden entender los grupos conexos a la identidad como aquellos en los que sí se puede expresar como una única exponencial y nos vamos a centrar en estos casos.

Acabamos de introducir una nueva estructura, que al igual que los grupos, tiene muchas propiedades importantes. A continuación vamos a mostrar algunos de los resultados importantes que nos serán útiles, así como algunos ejemplos y comentarios.

Comentarios:

- Álgebras y grupos son estructuras muy distintas y es importante no confundir el álgebra de Lie con el grupo continuo que podemos crear a partir del álgebra. Nosotros vamos a denotar con letras minúsculas góticas las álgebras \mathfrak{g} y con letras mayúsculas los grupos G .
- Un álgebra de Lie tal que todas sus constantes de estructura sean nulas, es decir que:

$$[X_i, X_j] = 0, \quad \forall i, j$$

se denomina álgebra abeliana.

Ahora vamos a ver algunos ejemplos, en el caso de $\mathfrak{so}(3)$ vamos a obtener a partir del grupo definido en el Ejemplo (2.2.6) los elementos del álgebra y sus constantes de estructura.

Ejemplo 2.3.1. $\mathfrak{so}(3)$ [2] Las matrices que forman $SO(3)$ verifican que $RR^T = I$. Si consideramos una transformación infinitesimal, $R \approx I + \epsilon A$, entonces se tiene que verificar:

$$(I + \epsilon A)(I + \epsilon A)^T = I + \epsilon A + \epsilon A^T + \epsilon^2 AA^T = I. \quad (2.14)$$

Podemos despreciar $\epsilon^2 AA^T$ al ser de segundo orden con los parámetros del grupo y, por tanto, se tiene que verificar:

$$A = -A^T, \quad (2.15)$$

es decir que los generadores del álgebra son las matrices 3×3 antisimétricas. Podemos tomar una base de estas matrices:

$$L_1 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}, L_2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}, L_3 = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (2.16)$$

Y las relaciones de conmutación se pueden escribir:

$$[L_i, L_j] = -\epsilon_{ijk} L_k, \quad (2.17)$$

que define el álgebra $\mathfrak{so}(3)$. Donde ϵ_{ijk} es el tensor de Levi-Civita, de forma que si hay dos índices repetidos es nulo, si es una permutación par de ijk es la unidad y si es una permutación impar es -1 .

Para cualquier grupo de Lie se puede seguir este procedimiento para obtener los generadores del álgebra. Algunas álgebras que usaremos:

Ejemplo 2.3.2. $\mathfrak{su}(2)$. Los momentos angulares verifican este álgebra:

$$[J_i, J_j] = i\epsilon_{ijk} J_k, \quad i, j, k = 1, 2, 3. \quad (2.18)$$

Ejemplo 2.3.3. $\mathfrak{u}(2)$.

$$[\mathcal{G}_i^j, \mathcal{G}_k^l] = \mathcal{G}_i^l \delta_k^j - \mathcal{G}_k^j \delta_i^l, \quad i, j, k, l = 1, 2. \quad (2.19)$$

Los elementos del álgebra forman una base de un espacio vectorial. Por lo tanto, se puede hacer un cambio de base [8]:

$$X'_i = B_{ij}X_j, \quad (2.20)$$

y de esta forma las constantes de estructura obtenidas a partir de la nueva base serían distintas:

$$c'_{ijk} = B_{i\alpha}B_{j\beta}B_{k\gamma}^{-1}c_{\alpha\beta\gamma}, \quad (2.21)$$

que se obtiene simplemente sustituyendo (2.20) en (2.8).

Dos álgebras son isomorfas si podemos relacionar sus constantes de estructura mediante un cambio de base y se denota $\mathfrak{g} \simeq \mathfrak{h}$.

Ejemplo 2.3.4. $\mathfrak{so}(3) \simeq \mathfrak{su}(2)$. En el Ejemplo (2.3.1) obtuvimos las relaciones de conmutación que verifican L_i . Si hacemos el cambio de base:

$$J_i = -iL_i. \quad (2.22)$$

Ahora calculamos las relaciones de conmutación:

$$[J_i, J_j] = (-i)^2 [L_i, L_j] = -(-\epsilon_{ijk}L_k) = -i \cdot i\epsilon_{ijk}L_k = i\epsilon_{ijk}J_k, \quad (2.23)$$

que son las relaciones que definen $\mathfrak{su}(2)$.

Subálgebras

Al igual que para un grupo podemos definir un subgrupo, un álgebra de Lie puede estar formado por varios subálgebras:

Definición 2.3.3. Sean \mathfrak{g} y \mathfrak{g}' dos álgebras, cuyos elementos son $\{X_i\}_{i=1}^r$ y $\{Y_i\}_{i=1}^k$ respectivamente, con $k \leq r$. Se dice que \mathfrak{g}' es un subálgebra de \mathfrak{g} si:

$$\{X_i\}_{i=1}^r \supset \{Y_i\}_{i=1}^k \quad (2.24)$$

y se denota $\mathfrak{g} \supset \mathfrak{g}'$.

Suma directa de álgebras

Otra definición que dimos para los grupos y tiene un análogo para el álgebra es la idea de formar una estructura a partir de otras [8]:

Definición 2.3.4. Sean \mathfrak{g}_1 y \mathfrak{g}_2 dos álgebras de Lie cuyos elementos conmutan entre las álgebras, es decir:

$$\begin{aligned} [X_i, X_j] &= c_{ijk}X_k, \\ [Y_i, Y_j] &= d_{ijk}Y_k, \\ [X_i, Y_j] &= 0. \end{aligned} \quad (2.25)$$

Se denomina suma directa al álgebra \mathfrak{g} formado por las dos álgebras y se denota $\mathfrak{g} = \mathfrak{g}_1 \oplus \mathfrak{g}_2$.

Si tenemos un álgebra de Lie $\mathfrak{g} = \mathfrak{g}_1 \oplus \mathfrak{g}_2$, el grupo de Lie que se puede construir a partir de \mathfrak{g} , G , es el grupo producto directo de los grupos obtenidos de \mathfrak{g}_1 y \mathfrak{g}_2 : $G = G_1 \otimes G_2$ [4].

Operadores invariantes de Casimir

Vamos a introducir ahora un concepto que nos va a ser de gran ayuda a la hora de trabajar con sistemas cuánticos [8].

Definición 2.3.5. *Sea \mathfrak{g} un álgebra de Lie. Un operador invariante de Casimir es un operador C que conmuta con todos los elementos del álgebra:*

$$[C, X_j] = 0, \quad \forall X_j \in \mathfrak{g}. \quad (2.26)$$

Estos operadores se construyen a partir de los elementos del álgebra:

$$C_p = \sum_{j_1 \dots j_p} f_{j_1 \dots j_p} X_{j_1} \dots X_{j_p}, \quad (2.27)$$

donde p es el orden del operador.

Una propiedad interesante que se ve de forma inmediata usando las propiedades de los conmutadores es que, dado un operador de Casimir C , cualquier potencia aC^m también lo es.

Por otro lado, dado un álgebra hay un número máximo de operadores de Casimir linealmente independientes. Estos operadores son importantes ya que nos van a permitir asignar distintos números cuánticos a los estados, concretamente vamos a tratar de buscar los operadores del CCOC a partir de invariantes de Casimir del álgebra y operadores que conmuten con este. Discutiremos el procedimiento en la Sección 2.5.

2.4. Teoría de Representación

Por último, vamos a hablar de la Teoría de Representación. La idea de esta teoría consiste en asociar a todos los elementos de un grupo G , una matriz cuadrada de forma que se preserve la estructura multiplicativa. Es decir, que a cada elemento g le asociamos una matriz $D(g)$ tal que:

$$D(g_i)D(g_j) = D(g_i g_j), \quad \forall g_i, g_j \in G, \quad (2.28)$$

en este caso se dice que el elemento g está representado por la matriz $D(g)$.

Como vimos, las matrices cuadradas no singulares forman un grupo, el grupo lineal, así que podemos dar una definición más formal:

Definición 2.4.1. *Sea G un grupo, una representación d -dimensional, rep d -dim, es un homomorfismo de G a un subgrupo de $GL(d; \mathbb{C})$:*

$$D : \begin{array}{l} G \longrightarrow GL(d; \mathbb{C}) \\ g \longmapsto D(g) \end{array} ;$$

si además es un isomorfismo se dice que la representación es fiel.

Ejemplo 2.4.1. [2] *Los enteros con la suma vimos que forman un grupo, definido como matrices de dimensión 1. Sin embargo, podemos buscar una rep 1-dim distinta:*

$$e^n e^m = e^{n+m},$$

o una 2-dim:

$$D(n) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ n & 1 \end{pmatrix}, \quad D(n)D(m) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ n+m & 1 \end{pmatrix},$$

donde en ambos casos se verifica (2.28) y, por tanto, tenemos formas alternativas de representar los números enteros con la suma.

Comentarios:

- Para que se conserve la estructura multiplicativa, es claro que para cualquier rep d-dim, la matriz que representa a la identidad del grupo es la matriz identidad de dimensión d : $D(I_G) = I$.
- Siempre se puede hacer un homomorfismo que lleve a todos los elementos del grupo a la identidad, donde se sigue verificando (2.28). A esta representación se le denomina representación trivial.
- Como acabamos de ver en el Ejemplo (2.4.1), las representaciones no son únicas.
- Dos representaciones son equivalentes si difieren solo en un cambio de base del espacio vectorial donde se definen:

$$D'(g) = S^{-1}D(g)S. \quad (2.29)$$

- Los grupos continuos que hemos visto están dados como matrices. A la representación que se usa para definir el grupo se denomina representación fundamental.

Como último comentario, una representación es una aplicación que lleva a los elementos del grupo a un subgrupo de $GL(d; \mathbb{C})$ que es el grupo de las aplicaciones lineales sobre un espacio vectorial, y esto es realmente interesante, ya que al hacer una representación estamos estableciendo un espacio vectorial V donde se aplica la representación. Los vectores que forman la base de V se dice que construyen la representación.²

Pongamos primero un ejemplo, supongamos que tenemos en nuestro espacio tridimensional algo con estructura de espacio vectorial pero cuya dimensión sea distinta a 3 (el espín o un tensor son buenos ejemplos). Si rotamos ahora nuestro espacio, una pregunta que nos podemos hacer es cómo vienen ahora descritas estas estructuras. En el caso de los vectores sabemos bien como rotan ya que la representación fundamental corresponde a las aplicaciones lineales que rotan estos vectores, pero para las estructuras de dimensiones distintas no tenemos algo definido. Esta teoría nos permite construir representaciones de dimensiones distintas.

Este es uno de los aspectos por los que me parece fundamental esta teoría para las aplicaciones en Física. Nos proporciona un marco teórico para asignar operadores a una transformación de simetría actuando sobre un espacio de una dimensión concreta que nosotros necesitemos, que se puede generalizar a espacios de Hilbert. Proporcionándonos, además, propiedades de estos operadores íntimamente relacionadas con la simetría, que mostraremos a continuación.

Volvamos ahora al ejemplo de las rotaciones de un tensor. Consideremos por ejemplo el tensor de tensiones, es un tensor de orden dos con nueve componentes. Como dijimos

²Como comentario extra, el modelo de quarks se basa en que los posibles estados de los quarks (uds) se corresponden a la base de la representación fundamental de $SU(3)$.

sabemos qué forma tiene para un sistema de referencia y queremos saber su forma en otro sistema de referencia rotado. Si consideramos el tensor como un vector de nueve componentes necesitaríamos una matriz 9×9 . Supongamos que podemos obtener dichas matrices. ¿Cabe esperar que todas las componentes se transformen de forma completamente libre?

Antes de seguir con el ejemplo vamos a dar una definición [5]:

Definición 2.4.2. *Sea V un espacio vectorial y W un subespacio de V . Se dice que W es invariante ante la acción de un grupo si la aplicación dada por la representación del grupo $D(g)$ verifica:*

$$D(g)|w\rangle = |w'\rangle \in W, \quad \forall g \in G. \quad (2.30)$$

Una representación es irreducible, irrep, si no tiene subespacios invariantes. En caso contrario la representación es reducible.

Volviendo al ejemplo del tensor, se puede demostrar que no todas las componentes se transforman libremente, la rep 9-dim de $SO(3)$ es reducible y, por tanto, hay elementos que siempre van a formar parte del mismo subespacio independientemente de la transformación.

Como ya hemos dicho si una representación tiene subespacios invariantes se dice reducible. Además, se denomina completamente reducible [5] si la representación es equivalente a una representación donde las matrices son diagonales por bloques. Estos bloques se corresponden a representaciones irreducibles del grupo, esto es:

$$S^{-1}D(g)S = \begin{pmatrix} D_1^{(d_1)}(g) & 0 & \dots \\ 0 & D_2^{(d_2)}(g) & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots \end{pmatrix}, \quad (2.31)$$

donde los ceros se tienen que entender como matrices de ceros tal que la matriz final es cuadrada y las matrices $D_i^{(d_i)}(g)$ son irrep d_i -dim del grupo. Esta representación, se dice que es la suma directa de las representaciones irreducibles:

$$S^{-1}D(g)S = D_1^{(d_1)} \oplus D_2^{(d_2)} \oplus \dots \quad (2.32)$$

En los casos que vamos a tratar nosotros, que una representación sea reducible es equivalente a que sea completamente reducible.

Todo el desarrollo que acabamos de hacer sobre las representaciones de grupos se puede plantear también para las álgebras y todos los resultados y conceptos se mantienen. De hecho se puede demostrar [7] que dada una representación de un grupo $D(g)$ hay asociada una representación del álgebra, $d(X)$:

$$D(g) = \exp \left[\sum_{i=1}^k \theta_i d(X_i) \right], \quad (2.33)$$

donde $d(X_i)$ es la representación del álgebra, y que la representación será irreducible si y solo si la representación del grupo asociada es irreducible.

Por último, vamos a ver ahora dos resultados que sirven para ligar lo que se presentó en la Sección 2.1 con todos estos conceptos que hemos ido introduciendo.

En primer lugar podemos definir una representación unitaria como aquella representación que verifica:

$$D(g)D(g)^\dagger = I, \quad \forall g. \quad (2.34)$$

Se tiene entonces que si el grupo es compacto se verifica que su representación es equivalente a una representación unitaria [2].

Este resultado es de especial interés ya que explica por qué las transformaciones de simetría en general vienen dadas por operadores unitarios. Para fijar ideas, tenemos que un grupo continuo es una estructura algebraica que, en los casos que hemos visto, vienen dados por matrices:

$$\exp\left(\sum_j \theta_j X_j\right) \in G, \quad \theta_j \in \mathbb{R}. \quad (2.35)$$

A la hora de trabajar en un problema físico y, por tanto, en un espacio de Hilbert, los operadores de simetría con estructura de grupo se corresponden a una representación del grupo en el espacio de Hilbert del problema y si se tiene que el grupo es compacto entonces estos operadores son unitarios.

El otro resultado importante es el Lema de Schur [2]:

Lema 2.4.1 (Lema de Schur). *Sea $D(g)$ una representación irreducible de un grupo finito G y A una matriz, si:*

$$AD(g) = D(g)A \quad \forall g \in G, \quad (2.36)$$

es decir, si A conmuta con $D(g)$, entonces $A = \lambda I$, donde λ es una constante.

La demostración de este lema resulta bastante didáctica así que vamos a hacerla.

Demostración: Sin pérdida de generalidad podemos tomar A hermítica [9], el motivo es que si hacemos el adjunto a (2.36) llegamos a que $D(g)^\dagger A^\dagger = A^\dagger D(g)^\dagger$ y usando que $D(g)$ es unitaria:

$$A^\dagger D(g) = D(g)A^\dagger. \quad (2.37)$$

Sumando y restando (2.36) y (2.37) vemos que el lema se verifica para las matrices hermíticas, $A_+ = \frac{A+A^\dagger}{2}$, y $A_- = \frac{A-A^\dagger}{2i}$ y como toda matriz se puede descomponer en función de estas matrices $A = A_+ + iA_-$ nos podemos restringir la prueba a matrices hermíticas. Así que luego bastaría con sumar los resultados.

Comencemos ahora con la prueba del lema. Como A es hermítica, se puede diagonalizar y trabajamos en la base $|a_{j,\tau}\rangle$ donde A es diagonal:

$$A|a_{j,\tau}\rangle = a_j|a_{j,\tau}\rangle, \quad j = 1, 2, \dots; \tau = 1, \dots, g_j, \quad (2.38)$$

donde τ recoge la posible degeneración en el espectro de autovalores.

La hipótesis de partida es que A y $D(g)$ conmutan y eso es independiente de la base en la que trabajemos. De forma que en la base $|a_{j,\tau}\rangle$ se verifica que:

$$AD(g)|a_{j,\tau}\rangle = a_j D(g)|a_{j,\tau}\rangle. \quad (2.39)$$

Sin embargo, esto implica que para un j concreto la acción de $D(g)$ sobre $|a_{j,\tau}\rangle$ siempre está contenida en el subespacio formado por la degeneración de a_j ya que $D(g)|a_{j,\tau}\rangle$ es un autovector de A asociado a a_j . Es decir que el resultado de la acción de $D(g)$ sobre $|a_{j,\tau}\rangle$ siempre va a formar parte del subespacio formado por la degeneración y, recordando la definición de subespacios invariantes, si tuviésemos dos autovalores de A distintos tendríamos espacios invariantes distintos, pero habíamos supuesto que $D(g)$ es irreducible por lo que

concluimos que A no puede tener autovalores distintos. Entonces se tiene que $A = \lambda I$, quedando probado el lema.

En el caso de que se tenga una representación reducible y, por tanto, haya distintos espacios invariantes, la matriz A tendrá tantos autovalores como subespacios invariantes tenga $D(g)$ y su degeneración será igual a la dimensión del subespacio. Esto es una forma distinta de ver como simetría implica degeneración, de hecho conviene notar la gran similitud entre la definición que dimos de simetría (2.5) y la definición de espacio invariante (2.30).

El hecho de que una matriz se rompa en bloques proporcionales a la identidad cuando conmuta con todos los elementos del grupo, $D(g)$, nos permite asociar los autovalores distintos de dicha matriz con las irrep que forman $D(g)$ siendo la degeneración de estos autovalores la dimensión de la irrep asociada.

2.5. Resumen. Uniendo cuántica y grupos

Introducimos la necesidad de la Teoría de Grupos partiendo de que las transformaciones de simetría tenían estructura de grupo. Ahora sabemos qué es un grupo y hemos visto que a todo grupo continuo se le puede asociar un álgebra de Lie. Finalmente, hemos hablado de la Teoría de Representación y mostrado dos resultados que nos van a ser de mucha ayuda.

La Teoría de la Representación de grupos nos permite entender los operadores que realizan las transformaciones de simetría como representaciones de distintos grupos en el espacio de Hilbert del problema concreto que estemos estudiando y, además, cuando el grupo sea compacto estos operadores son unitarios.

Y para concluir, podemos ver qué nos dice la teoría que hemos presentado sobre la degeneración. Para ello, empecemos la discusión suponiendo que el hamiltoniano de nuestro problema es invariante ante la acción de un grupo de simetría $\hat{D}(g)$. Esto quiere decir que $[\hat{H}, \hat{D}(g)] = 0$ (recordar la discusión previa a la ec. (2.4)), y por el Lema de Schur sabemos que entonces la matriz \hat{H} será proporcional a la identidad en el caso que $\hat{D}(g)$ sea una representación irreducible. En caso contrario tendrá tantos autovalores distintos como irrep formen $\hat{D}(g)$ cuya degeneración vendrá dada por la dimensión de las representaciones.

$$\hat{D}(g) = \begin{pmatrix} \hat{D}_1^{(d_1)}(g) & 0 & \dots \\ 0 & \hat{D}_2^{(d_2)}(g) & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots \end{pmatrix} \Rightarrow \hat{H} = \begin{pmatrix} \lambda_1 \hat{I}^{(d_1)} & 0 & \dots \\ 0 & \lambda_2 \hat{I}^{(d_2)}(g) & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots \end{pmatrix}, \quad (2.40)$$

donde $\hat{I}^{(d_i)}$ denota el operador identidad de dimensión d_i .

Notar que si recordamos la relación entre los elementos de los grupos y el álgebra de Lie, ec. (2.33), se puede ver que si desarrollamos la exponencial que nos relaciona grupo y álgebra, se tiene que \hat{H} tiene que conmutar con todos los elementos del álgebra: $[\hat{H}, \hat{d}(X_i)] = 0$.

Caracterización de estados

Hablemos ahora sobre lo que podemos decir para caracterizar estados degenerados. La forma de abordar este problema es mediante los invariantes de Casimir. Acabamos de mencionar que el hamiltoniano tiene que conmutar con los elementos del álgebra de Lie asociada

y esto es la definición que dimos de operador de Casimir, es decir, que el hamiltoniano es un operador de Casimir del álgebra de Lie del problema o una combinación lineal éstos.

El número de operadores invariantes de Casimir linealmente independiente se puede demostrar que es igual al rango del álgebra que se define como [8]:

Definición 2.5.1. *Sea \mathfrak{g} un álgebra, el rango l del álgebra es el número de elementos del álgebra que conmutan entre si:*

$$[X_a, X_b] = 0, \quad a, b = 1, 2, \dots, l. \quad (2.41)$$

Este conjunto de elementos forma el subálgebra \mathfrak{h} conocida como el subálgebra de Cartan.

De forma que el conjunto $\{\hat{H}, \{X_a\}_{a=1}^l\}$ puede ser diagonalizado simultáneamente ya que conmutan entre si, donde $\{X_a\}_{a=1}^l$ es el subálgebra de cartan \mathfrak{h} . Y son los autovalores de estos operadores los que nos servirán como etiquetas que podemos usar para caracterizar los estados.

Una forma alternativa de afrontar el problema es introduciendo lo que se denominan simetrías dinámicas [4]. Tenemos que nuestro hamiltoniano es invariante ante la acción de un álgebra \mathfrak{g} , de forma que sus autovalores corresponden a las representaciones irreducibles. Vamos a trabajar en la base que diagonaliza el hamiltoniano, $|\lambda_i, \tau\rangle$. Supongamos que tenemos un subálgebra $\mathfrak{g} \supset \mathfrak{g}'$, si construimos un invariante de Casimir \hat{C}_1 de este subálgebra, éste tiene que conmutar con el hamiltoniano al ser \hat{C}_1 una combinación lineal de elementos del álgebra. Entonces, podemos diagonalizar ambos simultáneamente proporcionándonos una nueva etiqueta $|\lambda_i, \mu_j, \nu\rangle$. Estas etiquetas son las que conocemos como números cuánticos. Esto que acabamos de hacer lo podemos visualizar de la siguiente forma:

$$\begin{array}{ccc} \mathfrak{g} & \supset & \mathfrak{g}' \\ | & & | \\ \hat{H} & & \hat{C}_1 \\ \lambda & & \mu \end{array} \quad (2.42)$$

Este procedimiento lo podemos continuar $\mathfrak{g} \supset \mathfrak{g}' \supset \dots$ hasta que finalmente formamos el CCOC, a esta sucesión de subálgebras también se conoce como cadena de subálgebras o de simetría. Notar que esta elección de subálgebras no tiene por que ser la única, de forma que para una misma simetría podemos acabar con bases distintas bien caracterizadas.

Capítulo 3

El oscilador armónico bidimensional

Una vez presentada la Teoría de Grupos vamos a estudiar el oscilador armónico bidimensional como una aplicación simple de la teoría que acabamos de mostrar. Este problema es de especial interés por dos motivos. En primer lugar, es un problema sencillo del que conocemos su solución, donde vamos a poder usar los resultados descritos en el Capítulo 2 para entender mejor el problema y poner de manifiesto la gran utilidad de los grupos a la hora de estudiar problemas donde hay simetrías. Por otro lado, va a ser muy relevante a la hora de estudiar las moléculas ya que se puede modelar una molécula a partir del oscilador armónico bidimensional al introducir términos anarmónicos.

Vamos a trabajar en el sistema natural de unidades, de forma que $\hbar = c = 1$ y por simplicidad fijamos la masa $m = 1$ y la frecuencia $\omega = 1$. En este sistema de unidades el hamiltoniano para un oscilador armónico en dos dimensiones isótropo se puede escribir como sigue:

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \left(\hat{P}_x^2 + \hat{P}_y^2 + \hat{X}^2 + \hat{Y}^2 \right). \quad (3.1)$$

Si queremos resolver el problema, la forma habitual de abordarlo sería trabajar en la base de posiciones y resolver el problema de autovalores que surge de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo. El hamiltoniano es separable, por lo que se puede resolver por un lado la parte en x y luego la parte en y , que son osciladores armónicos monodimensionales. Mediante su resolución [10] se obtienen las autofunciones y autovalores del problema y con esto queda resuelta la dinámica del sistema de estudio. Los autovalores que se obtienen vienen dados por $E = n_x + n_y + 1 \equiv N + 1$, donde n_x y n_y son enteros positivos o cero.

Para una energía concreta no hay una única combinación de n_x y n_y posible, bastaría, para un E fijo sumar una unidad a uno de los n y restárselo al otro, de forma que para un N fijo tenemos una degeneración de $N + 1$.

La presencia de degeneración nos dice que debe de haber una simetría. Vamos a ver que está dada por el grupo $U(2)$.

3.1. Resolución algebraica del problema

En primer lugar vamos a reescribir el hamiltoniano dado en la ec. (3.1) en términos de los operadores de creación y destrucción, que definimos:

$$\hat{s} \equiv \sqrt{\frac{1}{2}} (\hat{X} + i\hat{P}_x), \quad \hat{t} \equiv \sqrt{\frac{1}{2}} (\hat{Y} + i\hat{P}_y), \quad (3.2)$$

$$\hat{s}^\dagger = \sqrt{\frac{1}{2}} (\hat{X} - i\hat{P}_x), \quad \hat{t}^\dagger = \sqrt{\frac{1}{2}} (\hat{Y} - i\hat{P}_y). \quad (3.3)$$

Veamos primero cómo conmutan estos operadores entre si. Para ello vamos a usar cómo conmutan el operador posición y momento. Para simplificar un poco la notación vamos a reescribir esos operadores con índices, es decir:

$$\hat{\mathbf{R}} = (\hat{X}, \hat{Y}) = (\hat{X}_1, \hat{X}_2), \quad (3.4)$$

$$\hat{\mathbf{P}} = (\hat{P}_x, \hat{P}_y) = (\hat{P}_1, \hat{P}_2), \quad (3.5)$$

por lo tanto, las relaciones de conmutación se pueden escribir de forma compacta de la siguiente forma:

$$[\hat{X}_i, \hat{X}_j] = 0, \quad (3.6)$$

$$[\hat{P}_i, \hat{P}_j] = 0, \quad (3.7)$$

$$[\hat{X}_i, \hat{P}_j] = i\delta_{ij}, \quad (3.8)$$

con $i, j = 1, 2$ y donde δ_{ij} es la delta de Kronecker. Recordar que estamos usando el sistema natural de unidades.

Vamos a ver por sustitución directa la conmutación entre los distintos operadores que acabamos de definir. En primer lugar veamos $[\hat{s}, \hat{s}^\dagger]$:

$$\begin{aligned} [\hat{s}, \hat{s}^\dagger] &= \frac{1}{2} [(\hat{X} + i\hat{P}_x), (\hat{X} - i\hat{P}_x)] = \\ &= \frac{1}{2} ([\hat{X}, \hat{X}] - i^2 [\hat{P}_x, \hat{P}_x] = -i [\hat{X}, \hat{P}_x] + i [\hat{P}_x, \hat{X}]) = \\ &= -i [\hat{X}, \hat{P}_x] = 1. \end{aligned} \quad (3.9)$$

Hemos sido especialmente explícitos en los cálculos, donde hemos usado las propiedades básicas de los conmutadores que se obtienen inmediatamente de su definición. En la segunda igualdad hemos usado la propiedad distributiva, en la tercera que el conmutador del mismo elemento es nulo y que $[A, B] = -[B, A]$. En la última igualdad hemos usado la ec. (3.8).

Para $[\hat{t}, \hat{t}^\dagger]$ se opera de forma completamente análoga:

$$[\hat{t}, \hat{t}^\dagger] = \frac{1}{2} [(\hat{Y} + i\hat{P}_y), (\hat{Y} - i\hat{P}_y)] = -i [\hat{Y}, \hat{P}_y] = 1. \quad (3.10)$$

Por otro lado, es evidente que los operadores \hat{s} y \hat{t} conmutan entre ellos debido a (3.6)-(3.8), que es consecuencia directa de que actúan en espacios diferentes. De forma que hemos llegado a:

$$[\hat{s}, \hat{s}^\dagger] = [\hat{t}, \hat{t}^\dagger] = 1, \quad (3.11)$$

que son las relaciones que verifican los operadores de creación y destrucción bosónicos.

Nuestro primer paso para describir el problema de forma algebraica es tratar de expresar el hamiltoniano (3.1) a partir de los operadores que acabamos de definir. Para ello nos basta con fijarnos en que:

$$\begin{aligned}\hat{s}^\dagger \hat{s} &= \frac{1}{2} \left(\hat{X} - i\hat{P}_x \right) \left(\hat{X} + i\hat{P}_x \right) = \frac{1}{2} \left(\hat{X}^2 + \hat{P}_x^2 + i\hat{X}\hat{P}_x - i\hat{P}_x\hat{X} \right) = \\ &= \frac{1}{2} \left(\hat{X}^2 + \hat{P}_x^2 + i \left[\hat{X}, \hat{P}_x \right] \right) = \frac{1}{2} \left(\hat{X}^2 + \hat{P}_x^2 - 1 \right),\end{aligned}\quad (3.12)$$

de forma que despejando nos queda:

$$\frac{1}{2} \left(\hat{X}^2 + \hat{P}_x^2 \right) = \frac{1}{2} + \hat{s}^\dagger \hat{s}.\quad (3.13)$$

Análogamente para la parte en la dirección y :

$$\frac{1}{2} \left(\hat{Y}^2 + \hat{P}_y^2 \right) = \frac{1}{2} + \hat{t}^\dagger \hat{t}.\quad (3.14)$$

Sustituyendo las ecuaciones (3.13) y (3.14) en la ec. (3.1) obtenemos el hamiltoniano expresado en función de los operadores de segunda cuantización:

$$\hat{H} = \hat{s}^\dagger \hat{s} + \hat{t}^\dagger \hat{t} + 1.\quad (3.15)$$

Lo que acabamos de hacer es escribir el hamiltoniano en función de los operadores de creación y destrucción de bosones, análogo a como se hace en el estudio del oscilador armónico en una dimensión. En este caso tenemos un sistema con dos tipos de bosones indistinguibles y podemos estudiar el problema como un sistema de muchas partículas y trabajar en la representación de números de ocupación $|n_t n_s\rangle$, donde n_t y n_s son el número de bosones tipo t y s respectivamente. Se pueden definir los operadores número:

$$\begin{aligned}\hat{n}_t &\equiv \hat{t}^\dagger \hat{t}, & \hat{n}_s &\equiv \hat{s}^\dagger \hat{s}, \\ \hat{N} &\equiv \hat{n}_t + \hat{n}_s,\end{aligned}\quad (3.16)$$

que en la base $|n_t n_s\rangle$ verifican [10]:

$$\begin{aligned}\hat{n}_t |n_t n_s\rangle &= n_t |n_t n_s\rangle, & \hat{n}_s |n_t n_s\rangle &= n_s |n_t n_s\rangle, \\ \hat{N} |n_t n_s\rangle &= N |n_t n_s\rangle,\end{aligned}\quad (3.17)$$

donde $N = n_t + n_s$. Por último, podemos ver que \hat{H} se puede escribir como:

$$\hat{H} = \hat{N} + 1,\quad (3.18)$$

de forma que en la base bosónica es diagonal con autovalores $N + 1$. Con todo esto, podemos entender el oscilador armónico bidimensional como un sistema de N bosones de dos tipos s y t no interactuantes. Ahora vamos a usar Teoría de Grupos para determinar su degeneración.

3.2. El álgebra $\mathfrak{u}(2)$

En primer lugar vamos a ver cuál es la simetría general del hamiltoniano. Para ello vamos a construir distintos operadores bilineales en los operadores que acabamos de definir:

$$\begin{aligned}\hat{\mathcal{G}}_1^1 &= \hat{s}^\dagger \hat{s}, & \hat{\mathcal{G}}_1^2 &= \hat{s}^\dagger \hat{t}, \\ \hat{\mathcal{G}}_2^1 &= \hat{t}^\dagger \hat{s}, & \hat{\mathcal{G}}_2^2 &= \hat{t}^\dagger \hat{t}.\end{aligned}\quad (3.19)$$

Obtengamos ahora las relaciones de conmutación entre ellos y vamos a ver que definen el álgebra $\mathfrak{u}(2)$. Hagamos uno de forma detallada, donde simplemente usamos las propiedades del conmutador así como las relaciones de conmutación que dedujimos para los operadores \hat{s} y \hat{t} .

$$\left[\hat{\mathcal{G}}_1^1, \hat{\mathcal{G}}_2^1 \right] = [\hat{s}^\dagger \hat{s}, \hat{t}^\dagger \hat{s}] = \hat{t}^\dagger [\hat{s}^\dagger \hat{s}, \hat{s}] + \cancel{[\hat{s}^\dagger \hat{s}, \hat{t}^\dagger] \hat{s}} = \hat{t}^\dagger [\hat{s}^\dagger, \hat{s}] \hat{s} + \cancel{\hat{t}^\dagger \hat{s}^\dagger [\hat{s}, \hat{s}]} = -\hat{t}^\dagger \hat{s} = -\hat{\mathcal{G}}_2^1. \quad (3.20)$$

Análogamente, podemos obtener el resto de relaciones de conmutación:

$$\begin{aligned}\left[\hat{\mathcal{G}}_1^1, \hat{\mathcal{G}}_1^2 \right] &= [\hat{s}^\dagger \hat{s}, \hat{s}^\dagger \hat{t}] = \hat{s}^\dagger [\hat{s}, \hat{s}^\dagger] \hat{t} = \hat{s}^\dagger \hat{t} = \hat{\mathcal{G}}_1^2, \\ \left[\hat{\mathcal{G}}_2^1, \hat{\mathcal{G}}_1^2 \right] &= [\hat{t}^\dagger \hat{s}, \hat{s}^\dagger \hat{t}] = \hat{s}^\dagger [\hat{t}^\dagger, \hat{t}] \hat{s} + \hat{t}^\dagger [\hat{s}, \hat{s}^\dagger] \hat{t} = \hat{t}^\dagger \hat{t} - \hat{s}^\dagger \hat{s} = \hat{\mathcal{G}}_2^2 - \hat{\mathcal{G}}_1^1, \\ \left[\hat{\mathcal{G}}_1^1, \hat{\mathcal{G}}_2^2 \right] &= [\hat{s}^\dagger \hat{s}, \hat{t}^\dagger \hat{t}] = 0, \\ \left[\hat{\mathcal{G}}_2^1, \hat{\mathcal{G}}_2^2 \right] &= [\hat{t}^\dagger \hat{s}, \hat{t}^\dagger \hat{t}] = \hat{t}^\dagger [\hat{t}^\dagger, \hat{t}] \hat{s} = -\hat{t}^\dagger \hat{s} = -\hat{\mathcal{G}}_2^1, \\ \left[\hat{\mathcal{G}}_2^1, \hat{\mathcal{G}}_1^2 \right] &= [\hat{t}^\dagger \hat{s}, \hat{s}^\dagger \hat{t}] = \hat{s}^\dagger [\hat{t}, \hat{t}^\dagger] \hat{t} = \hat{s}^\dagger \hat{t} = \hat{\mathcal{G}}_1^2.\end{aligned}\quad (3.21)$$

Y todas estas relaciones las podemos recoger de forma compacta en la siguiente expresión:

$$\left[\hat{\mathcal{G}}_i^j, \hat{\mathcal{G}}_k^l \right] = \hat{\mathcal{G}}_i^l \delta_k^j - \hat{\mathcal{G}}_k^j \delta_i^l, \quad (3.22)$$

que es la relación de conmutación que define el álgebra $\mathfrak{u}(2)$, ver Ejemplo (2.3.3). Indicar que como truco para ver esta relación podemos simplemente fijarnos si hay índices repetidos en las diagonales del conmutador $[\hat{\mathcal{G}}_i^j, \hat{\mathcal{G}}_k^l]$ y basta con “contraer” estos índices y dejar los que están en la diagonal contraria, poniendo un menos si contraemos la diagonal que va de abajo a arriba.

Hemos escrito el hamiltoniano del oscilador en términos de los elementos del álgebra $\mathfrak{u}(2)$. En el próximo capítulo lo mostraremos explícitamente, pero se puede ver que $[\hat{H}, \hat{\mathcal{G}}_i^j] = 0$, $\forall \hat{\mathcal{G}}_i^j \in \mathfrak{u}(2)$ es decir que es un invariante de Casimir y, por tanto, acabamos de ver que el hamiltoniano tiene simetría $\mathfrak{u}(2)$. Y de aquí ya podemos obtener la degeneración del sistema a partir de la dimensión irreducible. Sin embargo, conocemos mucho mejor $\mathfrak{su}(2)$ al ser el álgebra del momento angular, por lo que vamos a tratar de hacer un isomorfismo que nos relacione $\mathfrak{u}(2)$ y $\mathfrak{su}(2)$: $\mathfrak{u}(2) \simeq \mathfrak{su}(2) \oplus \mathfrak{u}(1)$.

Para ello, vamos a hacer un cambio de base del álgebra [4]:

$$\begin{aligned}\hat{J}_x &= \frac{1}{2} \left(\hat{\mathcal{G}}_1^1 - \hat{\mathcal{G}}_2^2 \right), & \hat{J}_y &= \frac{1}{2} \left(\hat{\mathcal{G}}_2^1 + \hat{\mathcal{G}}_1^2 \right), \\ \hat{J}_z &= \frac{i}{2} \left(\hat{\mathcal{G}}_2^1 - \hat{\mathcal{G}}_1^2 \right), & \hat{N} &= \hat{\mathcal{G}}_1^1 + \hat{\mathcal{G}}_2^2.\end{aligned}\quad (3.23)$$

Podemos ver ahora que, por un lado, los operadores \hat{J}_i con $i = 1, 2, 3$ (x, y, z) generan el álgebra $\mathfrak{su}(2)$, es decir, un álgebra de momento angular. Por otro lado, se puede ver también que \hat{N} genera el álgebra $\mathfrak{u}(1)$.

Para que los operadores \hat{J}_i generen $\mathfrak{su}(2)$, tienen que verificar $[\hat{J}_i, \hat{J}_j] = i\epsilon_{ijk}\hat{J}_k$. Esto se ve de manera inmediata usando las relaciones de conmutación de los generadores de $\mathfrak{u}(2)$.

$$\begin{aligned} [\hat{J}_x, \hat{J}_y] &= \frac{1}{4} \left[(\hat{\mathcal{G}}_1^1 - \hat{\mathcal{G}}_2^2), (\hat{\mathcal{G}}_2^1 + \hat{\mathcal{G}}_1^2) \right] = \\ &= \frac{1}{4} \left([\hat{\mathcal{G}}_1^1, \hat{\mathcal{G}}_2^1] + [\hat{\mathcal{G}}_1^1, \hat{\mathcal{G}}_2^2] - [\hat{\mathcal{G}}_2^2, \hat{\mathcal{G}}_1^1] - [\hat{\mathcal{G}}_2^2, \hat{\mathcal{G}}_1^2] \right) = \\ &= \frac{1}{4} \left(-\hat{\mathcal{G}}_2^1 + \hat{\mathcal{G}}_1^2 - \hat{\mathcal{G}}_2^1 + \hat{\mathcal{G}}_1^2 \right) = \frac{1}{2} \left(\hat{\mathcal{G}}_1^2 - \hat{\mathcal{G}}_2^1 \right) = -\frac{1}{i} \hat{J}_z = i\hat{J}_z. \end{aligned} \quad (3.24)$$

Se puede realizar el resto de combinaciones de forma completamente análoga y se llega a la relación dicha. Por otro lado, tenemos que \hat{N} conmuta con \hat{J}_i , que se puede ver muy rápido usando el truco que se comentó al mostrar la definición de las relaciones de conmutación. De forma que hemos establecido el isomorfismo $\mathfrak{u}(2) \simeq \mathfrak{su}(2) \oplus \mathfrak{u}(1)$ ya que \hat{N} forma un álgebra de un único elemento y, por tanto, genera $\mathfrak{u}(1)$ y conmuta con los \hat{J}_i que forman el álgebra $\mathfrak{su}(2)$.

3.2.1. Cálculo de la representación irreducible

Hasta ahora lo que hemos hecho es expresar el hamiltoniano en términos de los generadores de $\mathfrak{u}(2)$ y ver que es un invariante de Casimir de dicho álgebra. Por tanto, este álgebra constituye la simetría general del problema. Posteriormente hemos establecido un isomorfismo $\mathfrak{u}(2) \simeq \mathfrak{su}(2) \oplus \mathfrak{u}(1)$.

Ahora necesitamos saber la dimensión de la representación irreducible. Del estudio del álgebra $\mathfrak{su}(2)$, álgebra del momento angular, se tiene que las dimensiones de las representaciones irreducibles vienen determinadas por el autovalor del operador \hat{J}^2 :

$$\hat{\mathbf{J}} \equiv (\hat{J}_x, \hat{J}_y, \hat{J}_z), \quad (3.25)$$

$$\hat{J}^2 \equiv \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2, \quad (3.26)$$

cuyo autovalor denotamos como $j(j+1)$. La dimensión de la irrep de $\mathfrak{su}(2)$ puede demostrarse [2] que viene dada por $2j+1$.

Para ver que, efectivamente, la degeneración en energías para un estado dado es de $N+1$, vamos a tratar de expresar \hat{J}^2 en términos de \hat{N} .

Para mostrar esto, vamos a desarrollar los \hat{J}_i^2 en función de los operadores \hat{s} y \hat{t} usando la definición de los operadores \hat{J}_i dada en la ec. (3.23):

$$\begin{aligned} \hat{J}_x^2 &= \frac{1}{4} (\hat{s}^\dagger \hat{s} - \hat{t}^\dagger \hat{t})^2 = \frac{1}{4} \left[(\hat{s}^\dagger \hat{s})^2 + (\hat{t}^\dagger \hat{t})^2 - \hat{s}^\dagger \hat{s} \hat{t}^\dagger \hat{t} - \hat{t}^\dagger \hat{t} \hat{s}^\dagger \hat{s} \right], \\ \hat{J}_y^2 &= \frac{1}{4} (\hat{t}^\dagger \hat{s} + \hat{s}^\dagger \hat{t})^2 = \frac{1}{4} \left[(\hat{t}^\dagger \hat{s})^2 + (\hat{s}^\dagger \hat{t})^2 + \hat{t}^\dagger \hat{s} \hat{s}^\dagger \hat{t} + \hat{s}^\dagger \hat{t} \hat{t}^\dagger \hat{s} \right], \\ \hat{J}_z^2 &= \frac{-1}{4} (\hat{t}^\dagger \hat{s} - \hat{s}^\dagger \hat{t})^2 = \frac{-1}{4} \left[(\hat{t}^\dagger \hat{s})^2 + (\hat{s}^\dagger \hat{t})^2 - \hat{t}^\dagger \hat{s} \hat{s}^\dagger \hat{t} - \hat{s}^\dagger \hat{t} \hat{t}^\dagger \hat{s} \right]. \end{aligned} \quad (3.27)$$

Sumando para los tres valores de i se obtiene \hat{J}^2 :

$$\hat{J}^2 = \frac{1}{4} \left[(\hat{s}^\dagger \hat{s})^2 + (\hat{t}^\dagger \hat{t})^2 - \hat{s}^\dagger \hat{s} \hat{t}^\dagger \hat{t} - \hat{t}^\dagger \hat{t} \hat{s}^\dagger \hat{s} + 2\hat{t}^\dagger \hat{s} \hat{s}^\dagger \hat{t} + 2\hat{s}^\dagger \hat{t} \hat{t}^\dagger \hat{s} \right], \quad (3.28)$$

que podemos reescribir usando las relaciones de conmutación de la ec. (3.11) y teniendo en cuenta que \hat{t} y su adjunto conmutan con \hat{s} y su adjunto:

$$\begin{aligned} \hat{J}^2 &= \frac{1}{4} \left[(\hat{s}^\dagger \hat{s})^2 + (\hat{t}^\dagger \hat{t})^2 - 2\hat{s}^\dagger \hat{s} \hat{t}^\dagger \hat{t} + 2\hat{t}^\dagger ([\hat{s}, \hat{s}^\dagger] + \hat{s}^\dagger \hat{s}) \hat{t} + 2\hat{s}^\dagger ([\hat{t}, \hat{t}^\dagger] + \hat{t}^\dagger \hat{t}) \hat{s} \right] \\ &= \frac{1}{4} \left[(\hat{s}^\dagger \hat{s})^2 + (\hat{t}^\dagger \hat{t})^2 - 2\hat{s}^\dagger \hat{s} \hat{t}^\dagger \hat{t} + 2\hat{t}^\dagger \hat{t} + 2\hat{t}^\dagger \hat{s}^\dagger \hat{s} \hat{t} + 2\hat{s}^\dagger \hat{s} + 2\hat{s}^\dagger \hat{t}^\dagger \hat{t} \hat{s} \right] \\ &= \frac{1}{4} \left[(\hat{s}^\dagger \hat{s})^2 + (\hat{t}^\dagger \hat{t})^2 + 2\hat{s}^\dagger \hat{s} \hat{t}^\dagger \hat{t} + 2\hat{t}^\dagger \hat{t} + 2\hat{s}^\dagger \hat{s} \right], \end{aligned} \quad (3.29)$$

que recordado la definición de \hat{N} dada en la ec. (3.23):

$$\hat{J}^2 = \frac{1}{4} (\hat{N}^2 + 2\hat{N}) = \frac{\hat{N}}{4} (\hat{N} + 2). \quad (3.30)$$

Como los autovalores de \hat{J}^2 son $j(j+1)$ y los autovalores de \hat{N} son N , de la ec. (3.30) se deduce que sus autovalores han de estar relacionados:

$$j(j+1) = \frac{N}{4} (N+2) \Rightarrow j = \frac{N}{2}, \quad (3.31)$$

y, por tanto, la dimensión de la irrep es $2j+1 = N+1$. De forma que la degeneración de la energía para un valor N es de $N+1$ como se obtiene de la forma “clásica”.

3.2.2. Caracterización de los estados

Para obtener un CCOC tenemos dos bases posibles, que vamos a obtener usando la idea de las cadenas de subálgebras que mostramos en la Sección 2.5.

En primer lugar, tenemos la simetría general, $\mathfrak{u}(2)$. El invariante de Casimir \hat{N} nos proporciona la primera etiqueta, N . En este punto tenemos degeneración así que necesitamos otra etiqueta. Esta la podemos tomar del subálgebra $\mathfrak{u}(1)$, cuyo elemento vimos que es \hat{N} y un invariante posible de este subálgebra es \hat{n}_t (\hat{n}_s). De forma que los operadores que constituyen esta cadena son los operadores número de bosones tipo t y total, por lo que la base que diagonaliza estos operadores es la dada por la representación de números de ocupación $|[N]n_t\rangle$ que ya presentamos. Indicar que cuando mostramos esta representación la base la expresamos como $|n_t n_s\rangle$, pero es lo mismo dar el número total de bosones que el número de bosones tipo s fijado n_t . Por tanto, en esta cadena de subálgebras las etiquetas las proporcionan \hat{N} y \hat{n}_t :

$$\begin{array}{ccc} \mathfrak{u}(2) & \supset & \mathfrak{u}(1) \\ | & & | \\ \hat{N} & & \hat{n}_t \\ |N & , & n_t\rangle. \end{array} \quad (3.32)$$

Los autovalores de \hat{n}_t están limitados por el número total de bosones $n_t = 0, 1, \dots, N$ y, por tanto, dando N y n_t caracterizamos completamente el estado.

La otra posible cadena consiste en partir de $\mathfrak{su}(2) \oplus \mathfrak{u}(1)$ y no de $\mathfrak{u}(2)$ y considerar la cadena $\mathfrak{su}(2) \supset \mathfrak{so}(2)$. De $\mathfrak{su}(2)$ la etiqueta viene dada por \hat{J}^2 , esta primera etiqueta equivale a la que da el operador \hat{N} en la otra base, ya que vimos que ambos operadores estaban relacionados, ec. (3.31). El subálgebra $\mathfrak{so}(2)$ está generado por \hat{J}_z (también valdría \hat{J}_x ó \hat{J}_y) y escogemos este mismo operador como invariante de Casimir de $\mathfrak{so}(2)$. Estos operadores también sabemos muy bien como actúan ya que definen un momento angular, así que si denotamos los autovalores de \hat{J}^2 como $j(j+1)$ y los de \hat{J}_z como m , entoces los estados de esta base los podemos escribir como $|jm\rangle$ y se verifica:

$$\hat{J}^2 |jm\rangle = j(j+1) |jm\rangle, \quad \hat{J}_z |jm\rangle = m |jm\rangle, \quad (3.33)$$

donde $m = -j, -j+1, \dots, j-1, j$. De forma que para un sistema con N bosones hay $2j+1 = N+1$ ($j = N/2$) valores de m , caracterizando completamente la degeneración. En resumen, esta cadena queda:

$$\begin{array}{ccccccc} \mathfrak{u}(2) \simeq \mathfrak{su}(2) \oplus \mathfrak{u}(1) & \supset & \mathfrak{su}(2) & \supset & \mathfrak{so}(2) & & \\ & & \downarrow & & \downarrow & & \\ & & \hat{J}^2 & & \hat{J}_z & & \\ & & |j & , & m\rangle & & \end{array} \quad (3.34)$$

En definitiva, hemos visto dos posibles bases correctamente caracterizadas para describir el problema haciendo uso de la Teoría de Grupos. Por un lado la base caracterizada por el número de bosones totales y tipo t $|[N]n_t\rangle$, y otra caracterizada por j y m , $|jm\rangle$.

Podemos construir de forma bastante sencilla los estados en la base de números de ocupación y así poder representarlos en la base de posiciones. Para ello introducimos el estado vacío que corresponde al estado que no tiene ningún bosón, que denotamos $|0\rangle$. También es necesario recordar como actúan \hat{N} y \hat{n}_t :

$$\hat{N} |[N]n_t\rangle = N |[N]n_t\rangle, \quad \hat{n}_t |[N]n_t\rangle = n_t |[N]n_t\rangle. \quad (3.35)$$

Entonces, un estado genérico, $|[N]n_t\rangle$, esta formado por N bosones, de los que n_t son bosones de tipo t y, por tanto, $N - n_t$ son de tipo s . Los operadores \hat{t}^\dagger y \hat{s}^\dagger crean bosones tipo t y s respectivamente, por lo que podemos construir los estados de la base aplicando n_t veces el operador \hat{t}^\dagger y aplicando $N - n_t$ veces el operador \hat{s}^\dagger sobre el estado vacío. Es decir, podemos escribir el estado $|[N]n_t\rangle$ sin normalizar:

$$|[N]n_t\rangle = (\hat{s}^\dagger)^{N-n_t} (\hat{t}^\dagger)^{n_t} |0\rangle. \quad (3.36)$$

En primer lugar demostremos que efectivamente \hat{t}^\dagger crea un bosón tipo t , o lo que es lo mismo, el estado $\hat{t}^\dagger |[N]n_t\rangle$ ha de ser autoestado de \hat{n}_t asociado al autovalor $n_t + 1$:

$$\begin{aligned} \hat{n}_t \hat{t}^\dagger |[N]n_t\rangle &= \hat{t}^\dagger \hat{t} \hat{t}^\dagger |[N]n_t\rangle = \hat{t}^\dagger (\hat{t}^\dagger \hat{t} + 1) |[N]n_t\rangle \\ &= \hat{t}^\dagger (\hat{n}_t + 1) |[N]n_t\rangle = (n_t + 1) \hat{t}^\dagger |[N]n_t\rangle, \end{aligned} \quad (3.37)$$

donde simplemente hemos usado la actuación de \hat{n}_t definida en la ec. (3.35) y las relaciones de conmutación entre \hat{t} y \hat{t}^\dagger . Con esto hemos probado que $\mathcal{N}_t \hat{t}^\dagger |[N]n_t\rangle = |[N+1]n_t+1\rangle$, donde \mathcal{N}_t es una constante de normalización que podemos obtener calculando la norma:

$$\begin{aligned} \|\mathcal{N}_t \hat{t}^\dagger |[N]n_t\rangle\|^2 &= |\mathcal{N}_t|^2 \langle [N]n_t | \hat{t} \hat{t}^\dagger |[N]n_t\rangle \\ &= |\mathcal{N}_t|^2 \langle [N]n_t | \hat{n}_t + 1 |[N]n_t\rangle = |\mathcal{N}_t|^2 (n_t + 1), \end{aligned} \quad (3.38)$$

e igualando a la unidad:

$$|\mathcal{N}_t|^2 (n_t + 1) = 1 \Rightarrow \mathcal{N}_t = \frac{1}{\sqrt{n_t + 1}}. \quad (3.39)$$

De forma completamente análoga se puede proceder con \hat{s}^\dagger definiendo $\hat{n}_s \equiv \hat{N} - \hat{n}_t$. Se puede probar que $\mathcal{N}_s \hat{s}^\dagger |[N] n_t\rangle = |[N + 1] n_t\rangle$, donde \mathcal{N}_s es una constante de normalización y siguiendo el mismo procedimiento que para \hat{t}^\dagger :

$$\mathcal{N}_s = \frac{1}{\sqrt{n_s + 1}} = \frac{1}{\sqrt{N - n_t + 1}}. \quad (3.40)$$

Y para construir el estado dado en la ec. (3.36) normalizado, podemos ir construyendo el estado final poco a poco teniendo en cuenta que tenemos que introducir una constante de normalización cada vez que aplicamos un operador de creación y que esta constante dependerá del estado sobre el que actúe, que viene dada por (3.39) y (3.40). Es decir, si partimos de $|0\rangle$ y aplicamos una vez \hat{t}^\dagger :

$$|[1] 1\rangle \propto \hat{t}^\dagger |0\rangle \stackrel{(3.39)}{\Rightarrow} |[1] 1\rangle = \frac{1}{\sqrt{0 + 1}} \hat{t}^\dagger |0\rangle, \quad (3.41)$$

teniendo ahora $|[1] 1\rangle$ normalizado. Podemos construir el estado con dos bosones tipo t de igual forma:

$$|[2] 2\rangle \propto \hat{t}^\dagger |[1] 1\rangle \stackrel{(3.39)}{\Rightarrow} |[2] 2\rangle = \frac{1}{\sqrt{1 + 1}} \hat{t}^\dagger |[1] 1\rangle = \frac{1}{\sqrt{1}\sqrt{2}} (\hat{t}^\dagger)^2 |0\rangle. \quad (3.42)$$

Podemos hacer esto sucesivamente hasta llegar a tener n_t bosones, llegando al estado normalizado $|[n_t] n_t\rangle$:

$$|[n_t] n_t\rangle = \frac{1}{\sqrt{1}\sqrt{2}\dots\sqrt{n_t - 1}\sqrt{n_t}} (\hat{t}^\dagger)^{n_t} |0\rangle = \frac{1}{\sqrt{n_t!}} (\hat{t}^\dagger)^{n_t} |0\rangle. \quad (3.43)$$

Para acabar de construir el estado tenemos que añadir los bosones s y operando de forma análoga se llega a que el estado final normalizado quedaría:

$$|[N] n_t\rangle = \frac{1}{\sqrt{(N - n_t)!}\sqrt{n_t!}} (\hat{s}^\dagger)^{N - n_t} (\hat{t}^\dagger)^{n_t} |0\rangle. \quad (3.44)$$

Para ver la forma que tienen las autofunciones podemos usar la representación de posiciones. El resultado es bien conocido del estudio del oscilador armónico [10]:

$$\langle xy|[N]n_t\rangle = \frac{1}{\sqrt{2^{n_t+n_s}\pi(n_t)!(n_s)!}} e^{-(x^2+y^2)/2} H_{n_s}(x)H_{n_t}(y), \quad (3.45)$$

donde $n_s = N - n_t$, y las funciones H_n son los polinomios de Hermite. Estas autofunciones se puede relacionar con la base $|jm\rangle$ haciendo un cambio de base [4].

Como resumen de este capítulo, hemos visto el álgebra de simetría bajo el cual el oscilador bidimensional es invariante. Para explicar la degeneración que se observa en su espectro hemos hecho un isomorfismo para trabajar en álgebras que conocemos mejor. También hemos sido capaz de construir dos bases del espacio de Hilbert del problema bien caracterizadas y, además, hemos obtenido una expresión analítica para las autofunciones en la base $|[N]n_t\rangle$.

Capítulo 4

Ruptura de la simetría del oscilador armónico en 2D

En el capítulo anterior hemos estudiado el oscilador armónico en dos dimensiones, esto se puede representar como dos muelles independientes con la misma constante elástica, uno en el eje x y otro en el eje y . Esto se puede ver también desde el punto de vista de partículas, donde tenemos dos tipos de bosones, que hemos denotado como s y t , que tienen un único nivel de energía disponible y que no interactúan. Ahora vamos a tratar un caso más realista en el que se rompe la simetría y tenemos interacciones entre los bosones.

Para ello, vamos a construir un hamiltoniano más general, en términos de los operadores \hat{s} y \hat{t} que incluya interacciones hasta dos cuerpos y que, además, sea hermítico [4]:

$$\hat{H} = E_0 + \epsilon_s \hat{s}^\dagger \hat{s} + \epsilon_t \hat{t}^\dagger \hat{t} + e_1 \hat{s}^\dagger \hat{s}^\dagger \hat{s} \hat{s} + e_2 (\hat{s}^\dagger \hat{s}^\dagger \hat{t} \hat{t} + \hat{t}^\dagger \hat{t}^\dagger \hat{s} \hat{s}) + e_3 \hat{s}^\dagger \hat{t}^\dagger \hat{s} \hat{t} + e_4 \hat{t}^\dagger \hat{s}^\dagger \hat{t} \hat{s}, \quad (4.1)$$

donde E_0 , ϵ_s , ϵ_t y e_i ($i = 1, 2, 3, 4$) son parámetros que dependen del sistema físico. Es fácil ver que este hamiltoniano incluye al oscilador armónico bidimensional, basta con imponer $\epsilon_s = \epsilon_t = 1$ y todos los $e_i = 0$.

En este capítulo vamos a estudiar este hamiltoniano, para ello vamos a ver si lo podemos expresar en función de los operadores de Casimir que introdujimos en el capítulo anterior. Así podremos separar el hamiltoniano en dos partes, una que es invariante ante transformaciones $U(1)$ y otra invariante ante $SO(2)$. Esto nos va a permitir estudiar el sistema en límites de simetría donde el problema se puede resolver analíticamente y obtendremos los autovalores y autofunciones.

Más concretamente, en cada uno de estos límites el hamiltoniano será diagonal en una de las dos bases que mostramos en el capítulo anterior, puesto que cada uno de los límites va a corresponder a una de las cadenas de simetría. Luego estudiaremos el problema general y diagonalizaremos el hamiltoniano mediante métodos numéricos, obteniendo así el espectro en función de los parámetros.

Después veremos que este hamiltoniano nos permite modelar una molécula diatómica y haremos un ajuste para obtener los parámetros correspondientes a distintas moléculas.

Con esta breve introducción de lo que vamos a hacer en este capítulo, vamos a reescribir el hamiltoniano en función de los operadores de Casimir que definen las cadenas de subálgebras que obtuvimos en el Capítulo 3.

Antes, comprobemos que efectivamente los operadores \hat{N} , \hat{n}_t y \hat{J}_z son invariantes de Casimir de los grupos $U(2)$, $U(1)$ y $SO(2)$ respectivamente. Estos operadores ya los hemos

definido anteriormente pero los mostramos aquí otra vez junto con sus cuadrados ya que los vamos a necesitar para reescribir el hamiltoniano:

$$\begin{aligned}\hat{N} &= \hat{s}^\dagger \hat{s} + \hat{t}^\dagger \hat{t}, & \hat{N}^2 &= \hat{N} + \hat{s}^\dagger \hat{s}^\dagger \hat{s} \hat{s} + \hat{t}^\dagger \hat{t}^\dagger \hat{t} \hat{t} + 2\hat{s}^\dagger \hat{t}^\dagger \hat{s} \hat{t}, \\ \hat{n}_t &= \hat{t}^\dagger \hat{t}, & \hat{n}_t^2 &= \hat{n}_t + \hat{t}^\dagger \hat{t}^\dagger \hat{t} \hat{t}, \\ \hat{J}_z &= \frac{i}{2} (\hat{t}^\dagger \hat{s} - \hat{s}^\dagger \hat{t}), & \hat{J}_z^2 &= \frac{1}{4} \left(\hat{N} - \hat{s}^\dagger \hat{s}^\dagger \hat{t} \hat{t} - \hat{t}^\dagger \hat{t}^\dagger \hat{s} \hat{s} + 2\hat{s}^\dagger \hat{t}^\dagger \hat{s} \hat{t} \right).\end{aligned}\quad (4.2)$$

Para probar esto tenemos que ver que conmutan con todos los generadores de los respectivos grupos. Los dos últimos son muy fáciles de ver, ya que el generador de $U(1)$ es $\hat{N} = \hat{s}^\dagger \hat{s} + \hat{t}^\dagger \hat{t}$ que evidentemente conmuta con $\hat{n}_t = \hat{t}^\dagger \hat{t}$ y como $SO(2)$ esta generado por \hat{J}_z se tiene que él mismo es un invariante de Casimir al conmutar consigo mismo.

Para ver que \hat{N} conmuta con todos los generadores de $U(2)$ hay que ir elemento a elemento. Vamos a escribir \hat{N} usando estos generadores $\hat{\mathcal{G}}_i^j$:

$$\hat{N} = \hat{\mathcal{G}}_1^1 + \hat{\mathcal{G}}_2^2. \quad (4.3)$$

Tenemos que ver que conmutan con $\hat{\mathcal{G}}_i^j$, para $i, j = 1, 2$. Para ello vamos a usar las relaciones de conmutación que definen el álgebra de $\mathfrak{u}(2)$ que mostramos en la ec. (3.22).

Que \hat{N} conmuta con $\hat{\mathcal{G}}_1^1$ y $\hat{\mathcal{G}}_2^2$ es directo ya que:

$$\left[\hat{\mathcal{G}}_1^1, \hat{\mathcal{G}}_2^2 \right] = \hat{\mathcal{G}}_1^2 \delta_2^1 - \hat{\mathcal{G}}_2^1 \delta_1^2 = 0. \quad (4.4)$$

Para $\hat{\mathcal{G}}_1^2$ y $\hat{\mathcal{G}}_2^1$, obtengamos primero las relaciones de conmutación con $\hat{\mathcal{G}}_1^1$ y con $\hat{\mathcal{G}}_2^2$:

$$\begin{aligned}\left[\hat{\mathcal{G}}_1^1, \hat{\mathcal{G}}_1^2 \right] &= \hat{\mathcal{G}}_1^2, & \left[\hat{\mathcal{G}}_2^2, \hat{\mathcal{G}}_1^2 \right] &= -\hat{\mathcal{G}}_1^2, \\ \left[\hat{\mathcal{G}}_1^1, \hat{\mathcal{G}}_2^1 \right] &= -\hat{\mathcal{G}}_2^1, & \left[\hat{\mathcal{G}}_2^2, \hat{\mathcal{G}}_2^1 \right] &= \hat{\mathcal{G}}_2^1.\end{aligned}\quad (4.5)$$

De forma que:

$$\begin{aligned}\left[\hat{N}, \hat{\mathcal{G}}_1^2 \right] &= \left[\hat{\mathcal{G}}_1^1, \hat{\mathcal{G}}_1^2 \right] + \left[\hat{\mathcal{G}}_2^2, \hat{\mathcal{G}}_1^2 \right] = \hat{\mathcal{G}}_1^2 - \hat{\mathcal{G}}_1^2 = 0, \\ \left[\hat{N}, \hat{\mathcal{G}}_2^1 \right] &= \left[\hat{\mathcal{G}}_1^1, \hat{\mathcal{G}}_2^1 \right] + \left[\hat{\mathcal{G}}_2^2, \hat{\mathcal{G}}_2^1 \right] = -\hat{\mathcal{G}}_2^1 + \hat{\mathcal{G}}_2^1 = 0,\end{aligned}\quad (4.6)$$

Por lo que efectivamente \hat{N} es un invariante de Casimir de $\mathfrak{u}(2)$. También es necesario construir los invariantes de segundo orden: \hat{N}^2 , \hat{n}_t^2 y \hat{J}_z^2 . Se podrían construir invariantes de orden superior pero para nuestro problema no es necesario.

No hace falta ver explícitamente que son invariantes ya que que si tenemos un invariante de Casimir C , cualquier potencia de este es también un invariante como ya se comentó.

El hamiltoniano (4.1) se puede reescribir en términos de estos operadores [4]:

$$\hat{H} = E'_0 + \epsilon \hat{n}_t + \alpha \hat{n}_t^2 + \beta \hat{J}_z^2, \quad (4.7)$$

con:

$$\begin{aligned}E'_0 &= E_0 + (\epsilon_s - e_1 + e_2) N + e_1 N^2, \\ \epsilon &= e_t - \epsilon_t - \epsilon_s + e_1 - e_4 - (2e_1 - e_2 - e_3) N, \\ \alpha &= e_1 - 2e_2 - e_3 + e_4, \\ \beta &= -4e_2.\end{aligned}\quad (4.8)$$

Para determinar el espectro de energías tenemos que diagonalizar el hamiltoniano. Para ello podemos usar las bases que obtuvimos de las cadenas de subálgebras ya que son bases completas. Sin embargo, el hamiltoniano que acabamos de mostrar no es diagonal en estas bases y no es posible diagonalizarlo analíticamente en general. Sin embargo, como hemos dicho, hay casos particulares en los que se simplifica la expresión y sí es posible diagonalizar analíticamente, a estos casos son a los que hemos denominado límites de simetría o simetrías dinámicas.

4.1. Límite $U(1)$

El primer límite consiste en hacer $\beta = 0$, así el hamiltoniano dado en la ec. (4.7) se queda escrito únicamente en términos del operador \hat{n}_t , invariante de casimir de $\mathfrak{u}(1)$:

$$\hat{H}_1 = E'_0 + \epsilon \hat{n}_t + \alpha \hat{n}_t^2. \quad (4.9)$$

Por lo que en la base $[[N] n_t\rangle$ este hamiltoniano es directamente diagonal y, por tanto, los autovalores del hamiltoniano para un N vienen dados por:

$$E_1(n_t) = E'_0 + \epsilon n_t + \alpha n_t^2, \quad n_t = 0, 1, \dots, N. \quad (4.10)$$

Notar que los $N + 1$ estados que antes estaban degenerados en energía, ahora tienen energías distintas. Podemos representar este espectro para algunos valores de los parámetros. En la Figura (4.1) recogemos dicho espectro para distintos valores de N , donde la curva que se muestra es la ecuación (4.10) considerando n_t como un parámetro continuo.

Vemos como los niveles no están equiespaciados y a medida que nos alejamos del nivel con menor energía los niveles están más separados, indicar que esto es para los valores escogidos de los parámetros. Si hacemos $\alpha < 0$ vamos a tener que cada vez están más juntos (Figura (4.2)). También podemos ver que en caso que $\alpha \ll \epsilon$ el espectro de estos niveles sí estaría equiespaciado, de forma que tendríamos el espectro de un oscilador armónico monodimensional truncado.

El hamiltoniano del oscilador armónico se podía interpretar como dos niveles de energía, uno para los bosones t y otro para los bosones s , ambos con la misma energía. En este límite, si $\alpha = 0$ tenemos que los niveles ahora no tienen la misma energía. En concreto, la diferencia entre los niveles es ϵ . El parámetro α lo que hace es introducir anarmonicidades en el espectro.

4.2. Límite $SO(2)$

El otro límite posible se puede obtener imponiendo que el hamiltoniano (4.7) dependa únicamente del operador de Casimir que define la base $|jm\rangle$. Para esto consideramos $\alpha = \epsilon = 0$:

$$\hat{H}_2 = E'_0 + \beta \hat{J}_z^2. \quad (4.11)$$

En la base $|jm\rangle$ el hamiltoniano es diagonal y, por tanto, los valores posibles de la energía vienen dados por:

$$E_2(m) = E'_0 + \beta m^2, \quad m = -j, -j + 1, \dots, j + 1, j. \quad (4.12)$$

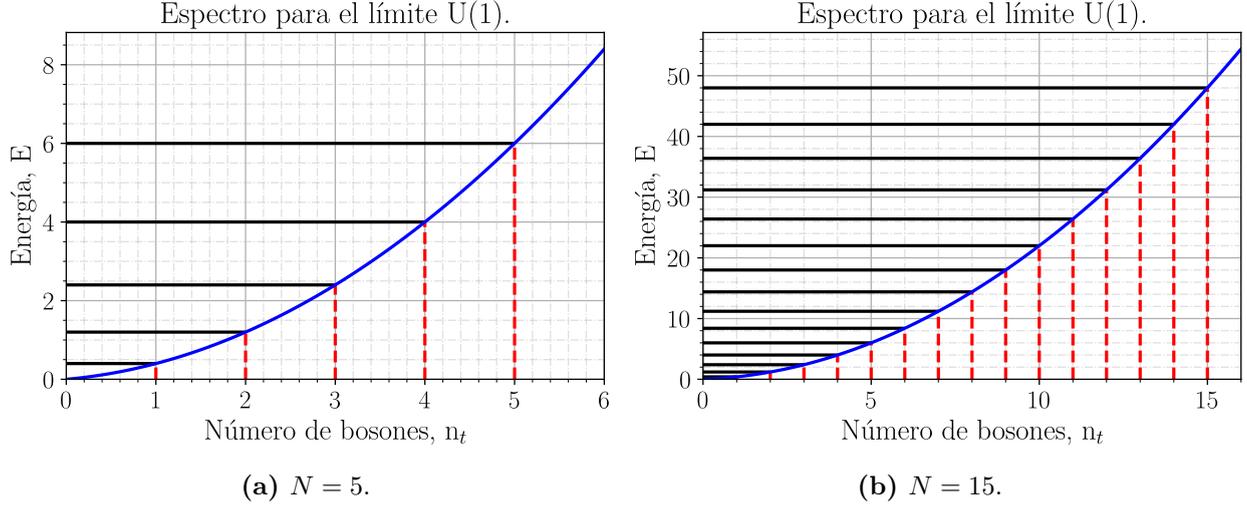


Figura 4.1: Espectro del hamiltoniano (4.7) en el límite $U(1)$, $\beta = 0$, para dos valores distintos de N . La curva azul representa la ec. (4.10) considerado n_t como parámetro continuo. Las líneas horizontales corresponden al espectro de energía en unidades arbitrarias. Se han representado para $\alpha = \epsilon = 0.2$ y $E'_0 = 0$.

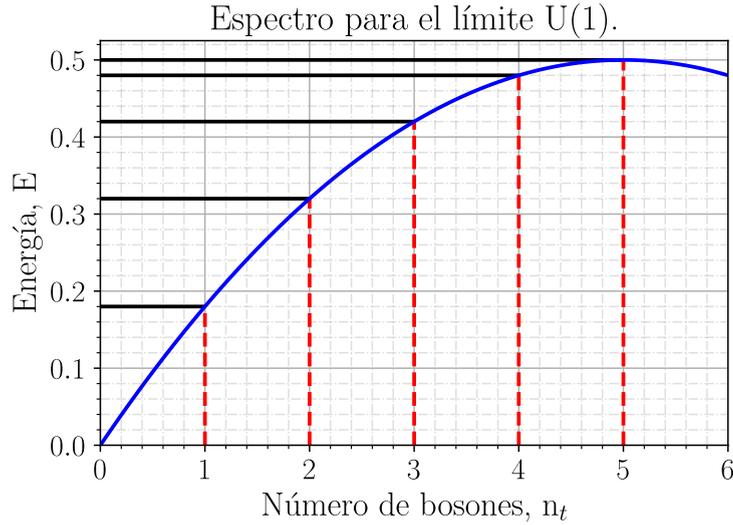


Figura 4.2: Espectro en el límite $U(1)$: $\epsilon = 0.2$, $\alpha = -0.02$, $\beta = 0$ y $E'_0 = 0$. Se observa que la distancia se va disminuyendo a medida que aumentamos la energía.

De igual forma que para el otro límite podemos representar este espectro, Figura (4.3). En esta figura representamos el espectro de \hat{H}_2 , donde también hemos representado la curva dada por la expresión (4.12) para m continuo. Y vemos que, a diferencia del caso anterior, aquí seguimos teniendo degeneración, ya que para $\pm m$ se tiene el mismo valor de energía. Vemos también que los niveles tampoco están equiespaciados.

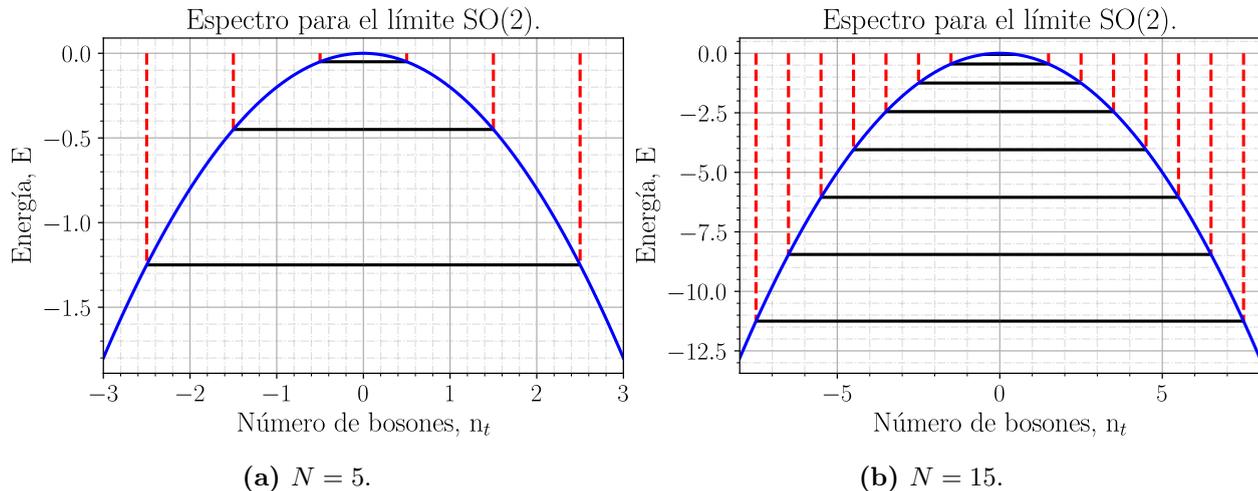


Figura 4.3: Espectro del hamiltoniano (4.7) en el límite $SO(2)$, $\alpha = \epsilon = 0$, para dos valores distintos de N . La curva azul representa la ec. (4.12) considerado m como un parámetro continuo. Las líneas horizontales corresponden al espectro de energía en unidades arbitrarias. Se han representado para $\beta = -0.2$ y $E'_0 = 0$.

4.3. El hamiltoniano general

Para estudiar el espectro del hamiltoniano general (4.7) tenemos que obtener sus autovalores. Entonces, necesitamos construir los elementos de matriz. Para ello podemos usar cualquiera de las dos bases que hemos presentado, pero necesitamos saber como actúan \hat{J}_z^2 sobre $|[N]n_t\rangle$ ó \hat{n}_t sobre $|jm\rangle$. Una vez construida la matriz bastaría con diagonalizar.

En esta sección vamos a diagonalizar el hamiltoniano en las dos bases, para ello hemos desarrollado un código simple en Python. Luego compararemos los resultados que obtenemos en las distintas bases ya que deben ser iguales.

4.3.1. Base $|[N]n_t\rangle$

Para construir la matriz que representa al hamiltoniano en esta base tenemos que calcular:

$$\langle [N]n'_t | \hat{H} | [N]n_t \rangle, \quad \forall n_t, n'_t. \quad (4.13)$$

Lo único que no conocemos todavía es:

$$\hat{J}_z^2 | [N]n_t \rangle. \quad (4.14)$$

Para calcularlo expresamos \hat{J}_z^2 en función de los operadores creación y destrucción como mostramos en la ec. (4.2) ya que sabemos como actúan \hat{t} , \hat{s} y sus adjuntos sobre $|[N]n_t\rangle$. Por lo que se tiene:

$$\begin{aligned} \hat{s}^\dagger \hat{s}^\dagger \hat{t} \hat{t} | [N]n_t \rangle &= \sqrt{n_t} \sqrt{n_t - 1} \sqrt{N - n_t + 1} \sqrt{N - n_t + 2} | [N]n_t - 2 \rangle, \\ \hat{t}^\dagger \hat{t}^\dagger \hat{s} \hat{s} | [N]n_t \rangle &= \sqrt{N - n_t} \sqrt{N - n_t - 1} \sqrt{n_t + 1} \sqrt{n_t + 2} | [N]n_t + 2 \rangle, \\ \hat{s}^\dagger \hat{t}^\dagger \hat{s} \hat{t} | [N]n_t \rangle &= n_t n_s | [N]n_t \rangle. \end{aligned} \quad (4.15)$$

Tenemos que tener en cuenta que estas expresiones son ciertas cuando no se superan los límites de n_t tanto superiores como inferiores ya que en este caso el número que acompaña al ket es cero.

Con todo esto, usando simplemente la expresión de \hat{J}_z^2 y los resultados que acabamos de obtener, llegamos a:

$$\begin{aligned} \hat{J}_z^2 |[N]n_t\rangle &= \left(\frac{N}{4} + \frac{1}{2}n_t n_s \right) |[N]n_t\rangle + \\ &- \frac{1}{4}\sqrt{n_t}\sqrt{n_t-1}\sqrt{N-n_t+1}\sqrt{N-n_t+2} |[N]n_t-2\rangle + \\ &- \frac{1}{4}\sqrt{N-n_t}\sqrt{N-n_t-1}\sqrt{n_t+1}\sqrt{n_t+2} |[N]n_t+2\rangle. \end{aligned} \quad (4.16)$$

Y podemos obtener los elementos de matriz. Notar que se simplifica mucho la construcción de la matriz ya que para $|[N]n_t\rangle$ solo se relacionan $|[N]n'_t\rangle$ con $n'_t = n_t, n_t \pm 2$ debido a que:

$$\langle [N]n'_t | [N]n_t \rangle = \delta_{n'_t, n_t}. \quad (4.17)$$

De forma muy simple podemos hacer un Script para obtener los elementos de matriz para unos valores cualesquiera de los parámetros y para distintos valores de N . Luego podemos simplemente obtener los autovalores y autovectores obteniendo así el espectro de energía. De este análisis podemos obtener el espectro de energías que recogemos en la Figura (4.4) junto con el espectro que vamos a obtener usando la otra base a modo de comparación ya que deben de ser iguales. Para la representación gráfica hemos usado unidades arbitrarias y unos valores de los parámetros concretos. En el Anexo A recogemos el Script usado.

4.3.2. Base $|jm\rangle$

Para diagonalizar en esta base, de igual forma que en la otra base, necesitamos saber como actúan los distintos operadores que forman el hamiltoniano (4.7) sobre $|jm\rangle$, por lo que nos falta obtener:

$$\hat{n}_t |jm\rangle, \quad \hat{n}_t^2 |jm\rangle. \quad (4.18)$$

Para ello vamos a reescribir \hat{n}_t en términos de los operadores del momento angular ya que sabemos como actúan estos sobre $|jm\rangle$. Usando las expresiones de la ec. (3.23) tenemos:

$$\left. \begin{aligned} \hat{J}_x &= \frac{1}{2}(\hat{n}_s - \hat{n}_t) \\ \hat{N} &= \hat{n}_s + \hat{n}_t \end{aligned} \right\} \Rightarrow \hat{n}_t = \frac{\hat{N}}{2} - \hat{J}_x = \frac{\hat{N}}{2} - \frac{\hat{J}_+ + \hat{J}_-}{2}. \quad (4.19)$$

Donde hemos introducido los operadores escalera \hat{J}_\pm muy conocidos del estudio del momento angular:

$$\hat{J}_\pm |jm\rangle = \sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)} |jm \pm 1\rangle. \quad (4.20)$$

Recordar que m va desde $-j$ hasta j . Con todo esto podemos obtener la ec.(4.18) usando las expresiones (4.19) y (4.20):

$$\begin{aligned} \hat{n}_t |jm\rangle &= \frac{N}{2} |jm\rangle + \\ &- \frac{1}{2}\sqrt{j(j+1) - m(m+1)} |jm+1\rangle + \\ &- \frac{1}{2}\sqrt{j(j+1) - m(m-1)} |jm-1\rangle. \end{aligned} \quad (4.21)$$

$$\begin{aligned}
\hat{n}_t^2 |jm\rangle = & \left[\frac{N^2}{4} - \frac{2j(j+1)}{4} + \frac{2m^2}{4} \right] |jm\rangle + \\
& - \frac{N}{2} \sqrt{j(j+1) - m(m+1)} |jm+1\rangle + \\
& + \frac{1}{4} \sqrt{j(j+1) - (m+2)(m+1)} \sqrt{j(j+1) - m(m+1)} |jm+2\rangle \\
& - \frac{N}{2} \sqrt{j(j+1) - m(m-1)} |jm-1\rangle + \\
& + \frac{1}{4} \sqrt{j(j+1) - (m-2)(m-1)} \sqrt{j(j+1) - m(m-1)} |jm-2\rangle.
\end{aligned} \tag{4.22}$$

Con todo esto podemos diagonalizar el hamiltoniano (4.7) para unos valores cualesquiera de los parámetros. Como hicimos para el caso anterior usamos Python para obtener los autovalores y autofunciones. En el Anexo (A) recogemos el Script para la diagonalización. Es un Script muy parecido al anterior, simplemente hemos usado las nuevas relaciones que acabamos de mostrar y hemos tenido en cuenta que, debido a la ortonormalidad de los elementos de la base, para un $|jm\rangle$ solo relacionamos estados $|jm'\rangle$ con $m' = m, m \pm 1, m \pm 2$.

En la Figura (4.4) mostramos los espectros obtenidos usando ambas bases para ver que efectivamente obtenemos los mismos valores de las energías ya que estos no deben depender de la base usada.

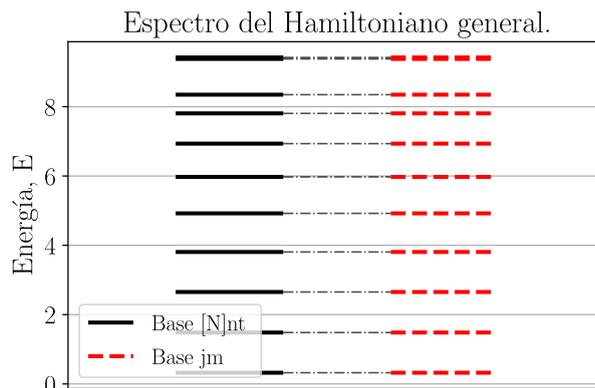


Figura 4.4: Se muestra el espectro obtenido del hamiltoniano general con las bases $|[N]n_t\rangle$ y $|jm\rangle$, para $N = 10$, mostrando que efectivamente son iguales. El eje de las energías está en unidades arbitrarias (iguales en ambos casos). Los parámetros usados son: $E'_0 = 0$, $\epsilon = 0.5$, $\alpha = 0.03$ y $\beta = 0.2$.

4.3.3. Autofunciones

Puede resultar interesante obtener las autofunciones, tanto en los límites de simetría como para el caso general. Para la base $|[N]n_t\rangle$ tenemos una expresión analítica para las funciones de onda (3.45). A partir de ellas podemos obtener las autofunciones para cualquier valor de los parámetros ya que también podemos obtener de forma numérica los autovectores. Al igual que en otros casos hemos usado Python.

La función que hemos usado para obtener los autovalores nos proporciona también una matriz cuyas columnas son los autovectores, así que podemos expresar las nuevas autofun-

ciones como una combinación lineal de los elementos de la base usada, para la base $|[N]n_t\rangle$ en la representación de posiciones:

$$\phi^i(x, y) = \sum_{j=0}^{n_t} c_j^i \langle xy|[N]j\rangle \quad (4.23)$$

donde $\phi^i(x, y)$ es la función de onda asociada a autovalor i -ésimo dado por el programa y c_j^i hace referencia al elemento de la fila j columna i de la matriz cuyas columnas son autovectores.

En el límite $U(1)$ es evidente que deberíamos obtener las autofunciones de oscilador armónico bidimensional para el N concreto que usemos. Esto se debe a que \hat{H}_1 es directamente diagonal. En la Figura (4.5) mostramos la autofunción del estado fundamental, mediante líneas de nivel, para $N = 5$ y los mismos parámetros que usamos en la Sección 4.1. Vemos que obtenemos las funciones de onda del oscilador armónico bidimensional con $N = 5$ y $n_x = 0$.

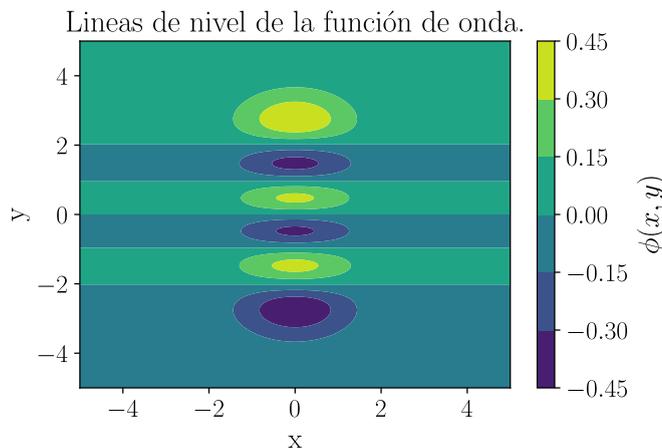


Figura 4.5: Líneas de nivel en la representación de posiciones de la función de onda para el hamiltoniano general en el límite $U(1)$. La función de onda se corresponde al estado fundamental y se ha diagonalizado con la base $|[N]n_t\rangle$. Hemos fijado $N = 5$ y los parámetros usados son: $E'_0 = 0$, $\epsilon = 0.2$, $\alpha = 0.03$ y $\beta = 0$.

También podemos representar gráficamente, en la base de posiciones, las autofunciones $|jm\rangle$. Para ello obtenemos las autofunciones en el límite $SO(2)$ pero diagonalizando usando la base $|[N]n_t\rangle$. Como en este límite las autofunciones son los elementos de la base $|jm\rangle$ podemos expresar los $|jm\rangle$ como combinación lineal de los elementos de la otra base y representarlos gráficamente. En la Figura (4.6) recogemos líneas de nivel para las autofunciones del estado fundamental para $N = 5$ con $\beta = -0.2$. Como estamos en un estado degenerado mostramos las dos autofunciones asociadas al estado fundamental. Por lo tanto, podemos asociar una a $-m$ y otra a m con $m = j$ ya que estamos en el estado fundamental.

Para unos valores arbitrarios de los parámetros también es posible representar las autofunciones. En la Figura (4.7) recogemos la autofunción asociada al estado fundamental y al primer estado excitado, para los parámetros que usamos para estudiar el hamiltoniano general. En esta figura vemos que tanto el estado fundamental como el primer estado excitado se asemejan a las autofunciones del límite $U(1)$ para $N = 10$. Esto lo podemos ver ya que son parecidas a las funciones de onda del oscilador armónico bidimensional para $N = 10$, con

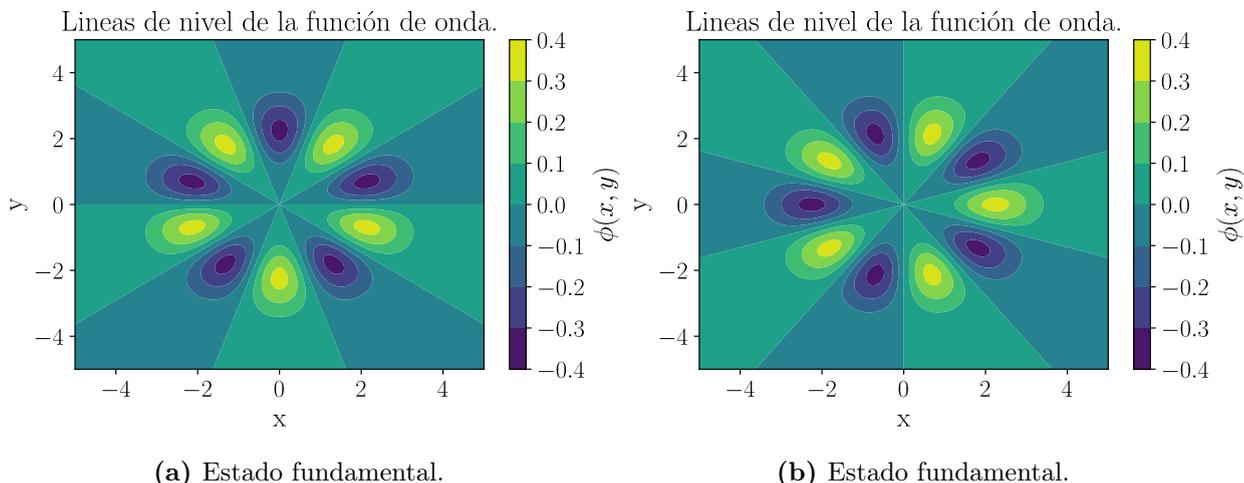


Figura 4.6: Líneas de nivel en la representación de posiciones de la función de onda para el hamiltoniano general en el límite $SO(2)$. Las funciones de onda se corresponden al estado fundamental y se ha diagonalizado con la base $[[N]n_t\rangle$. Hemos fijado $N = 5$ y los parámetros usados son: $E'_0 = 0$, $\epsilon = 0$, $\alpha = 0$ y $\beta = -0.2$.

$n_x = 0$ para el estado fundamental y $n_x = 1$ para el primer estado excitado. La diferencia que vemos es que las autofunciones no son de la forma $h(x, y) = f(x)g(y)$, es decir, no podemos factorizar la parte en x e y . Esto se debe al parámetro β y, además, si aumentamos el valor del parámetro vamos a observar mayores diferencias con el límite $U(1)$.

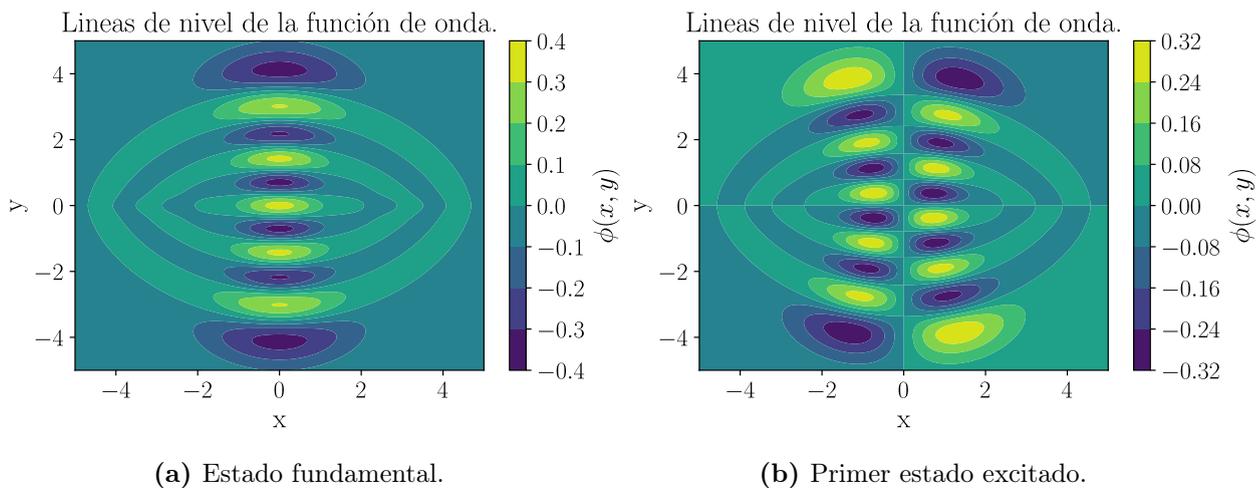


Figura 4.7: Líneas de nivel en la representación de posiciones de la función de onda para el hamiltoniano general. Las funciones de onda se corresponden al estado fundamental y al primer estado excitado y se ha diagonalizado con la base $[[N]n_t\rangle$. Hemos fijado $N = 10$ y los parámetros usados son: $E'_0 = 0$, $\epsilon = 0.5$, $\alpha = 0.03$ y $\beta = 0.2$.

4.4. Molécula Diatómica

Por último podemos aplicar todo este formalismo al estudio de moléculas diatómicas. Un modelo posible para el estudio de estas moléculas es considerar un sistema aislado formado por dos átomos, de masas m_1 y m_2 , separados una distancia r que interaccionan mutuamente.

Para estudiar el potencial de la interacción podemos suponer que hay un punto de equilibrio r_e y desarrollar el potencial como serie de potencias en torno a este punto:

$$V(\xi) = V(0) + \left. \frac{dV}{d\xi} \right|_{\xi=0} \xi + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2V}{d\xi^2} \right|_{\xi=0} \xi^2 + \dots \quad (4.24)$$

donde $\xi = r - r_e$. Como estamos en un punto de equilibrio $\left. \frac{dV}{d\xi} \right|_{\xi=0} = 0$ y podemos escoger $V(0) = 0$. La aproximación armónica consiste en despreciar todos los términos de orden superior a dos, dando lugar a un potencial de oscilador armónico. Se suele introducir $k_e = \left. \frac{d^2V}{d\xi^2} \right|_{\xi=0}$ como la constante elástica de la molécula.

Sin embargo, esta aproximación falla experimentalmente a medida que las vibraciones de las moléculas aumentan. Un ejemplo de esto es que se observe una energía capaz de disociar la molécula. Hay distintas formas de abordar las anarmonicidades, es decir, esos efectos que nos alejan del comportamiento armónico. Nosotros nos vamos a limitar a describir el potencial de interacción con el potencial de Morse, que fue propuesto por Philip M. Morse en 1929 de forma empírica para explicar algunos resultados experimentales que se tenían de los espectros moleculares [11]. Este potencial lo podemos escribir:

$$V(\xi) = D^{(M)} (1 - e^{-a\xi})^2, \quad (4.25)$$

donde $D^{(M)}$ es un parámetro que establece la profundidad y a se obtiene imponiendo que la primera derivada sea nula en $\xi = 0$:

$$a = \sqrt{\frac{k_e}{2D^{(M)}}}. \quad (4.26)$$

La ecuación de Schrödinger con este potencial tiene solución analítica y viene dada por [11]:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{d\xi^2} + D^{(M)} (1 - e^{-a\xi})^2 \right] \phi(\xi) = E_\nu \phi(\xi), \quad (4.27)$$

donde:

$$E_\nu = \left[(\nu + 1/2) - \frac{1}{2\lambda} (\nu + 1/2)^2 \right] \hbar\omega_e, \quad \nu = 0, 1, \dots, [\lambda - 1/2], \quad (4.28)$$

y:

$$\lambda = \frac{\sqrt{2\mu D^{(M)}}}{\hbar a}, \quad \omega_e = \sqrt{\frac{k_e}{\mu}}, \quad (4.29)$$

μ es la masa reducida del sistema, λ es un parámetro relacionado con los parámetros que definen el potencial de Morse, ν es un número cuántico que se conoce como número de vibrones y $[\lambda - 1/2]$ denota la parte entera, es decir el número entero menor más próximo a $\lambda - 1/2$.

Para las funciones de onda también se tienen expresiones analíticas [11]:

$$y = 2\lambda e^{-a\xi}, \quad (4.30)$$

$$\phi_\nu^\lambda = N_{\lambda\nu} L_\nu^{2\lambda-1-\nu}(y) y^{\lambda-1/2-\nu} e^{-y/2}, \quad (4.31)$$

$$N_{\lambda\nu} = \sqrt{\frac{\beta(2\lambda-1-2\nu)\Gamma(\nu+1)}{\Gamma(2\lambda-2\nu)}}. \quad (4.32)$$

4.5. Relación entre el potencial de Morse y el límite $SO(2)$

Ahora vamos a ver como el hamiltoniano general que presentamos en la ec. (4.7) tiene como caso particular el potencial de Morse. Para ello vamos a escribir el oscilador armónico bidimensional en coordenadas polares, y vamos a ver que haciendo un cambio de variables podemos relacionar ambos problemas.

La solución de la ecuación de Schrödinger del oscilador armónico bidimensional en coordenadas polares puede verse en diversos libros [4]. El problema a resolver, tras hacer separación de variables queda:

$$\frac{1}{2} \left(-\frac{1}{r} \frac{d}{dr} r \frac{d}{dr} + \frac{\eta^2}{r^2} \right) \varphi(r) = E\varphi(r), \quad (4.33)$$

$$-\frac{d^2\phi(\theta)}{d\theta^2} = \eta^2\phi(\theta). \quad (4.34)$$

Las autofunciones de la parte radial vienen dadas en términos de los polinomios generalizados de Laguerre $L_n^m(x)$:

$$\varphi_{N\eta}(r) = \sqrt{\frac{2((N-\eta)/2)!}{((N+\eta)/2)!}} r^{|\eta|} L_{(N-|\eta|)/2}^{|\eta|}(r^2) e^{-r^2/2}. \quad (4.35)$$

El autovalor:

$$E = N + 1, \quad N = 0, 1, \dots \quad (4.36)$$

Las autofunciones de la parte angular vienen dadas por:

$$\phi_\eta(\theta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i\eta\theta}, \quad (4.37)$$

con $\eta = \pm N, \pm(N-2), \dots, \pm 1$ ó 0 dependiendo de si N es par o impar.

Con todo esto en mente, si partimos de la ecuación radial:

$$\frac{1}{2} \left(-\frac{1}{r} \frac{d}{dr} r \frac{d}{dr} + \frac{\eta^2}{r^2} \right) \varphi(r) = E\varphi(r) = (N+1)\varphi(r). \quad (4.38)$$

Y hacemos el cambio de variable propuesto por [4]:

$$r^2 = (N+1)e^{-\xi}. \quad (4.39)$$

La ec. (4.38) queda:

$$\left\{ -\frac{d^2}{d\xi^2} + \frac{(N+1)^2}{4} \left[(1 - e^{-\xi})^2 - 1 \right] \right\} \varphi(\xi) = -\frac{\eta^2}{4} \varphi(\xi). \quad (4.40)$$

De esta ecuación sabemos su solución puesto que sigue siendo la parte radial del oscilador armónico bidimensional, pero además podemos ver que es casi idéntica a la ec. (4.27). Para ello basta con multiplicar por $\frac{\hbar^2}{2\mu a^2}$ y hacer el cambio $a\xi' = \xi$:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{d\xi'^2} + \frac{(N+1)^2 \hbar^2}{8\mu a^2} \left[(1 - e^{-a\xi'})^2 - 1 \right] \right\} \varphi(\xi') = -\frac{\eta^2 \hbar^2 a^2}{8\mu} \varphi(\xi'), \quad (4.41)$$

que es la ecuación de Schrödinger para un potencial de Morse idéntico a (4.25) pero desplazado una constante, por lo que el espectro de autovalores va a estar desplazado. Además podemos identificar por comparación:

$$D^{(M)} = \frac{(N+1)^2 \hbar^2}{8\mu a^2}, \quad E = -\frac{\eta^2 \hbar^2 a^2}{8\mu}. \quad (4.42)$$

Algunos comentarios a modo de resumen de esto que acabamos de ver. El primer comentario que podemos hacer es que hemos visto que la ecuación radial del oscilador armónico bidimensional, cuya solución conocemos, es equivalente salvo una constante a la ecuación que surge del potencial de Morse. Tenemos que $\eta = \pm N, \pm(N-2), \dots \pm 1$ ó 0 y $N = 0, 1, \dots$ por lo que para cada N podemos construir distintos potenciales de Morse, ya que N y $D^{(M)}$ están relacionados por (4.42).

Por otro lado, podemos hacer una representación algebraica del espectro que hemos dado en la ec. (4.42) usando un caso particular del hamiltoniano (4.7). Para ello nos basta con ver que como $\eta = \pm N, \pm(N-2), \dots \pm 1$ ó 0 y $N = 0, 1, \dots$. Podemos relacionar η con la etiqueta m de la base $|jm\rangle$ ya que $j = N/2$ y $m = \pm j, \pm(j-1), \dots \pm 1$ ó 0 . Por lo que tenemos que $m = \frac{\eta}{2}$ y podemos expresar el hamiltoniano de Morse usando el operador \hat{J}_z :

$$\hat{H}_m = -\frac{\hbar^2 a^2}{2\mu} \hat{J}_z^2. \quad (4.43)$$

De forma que el hamiltoniano (4.7) en el límite $SO(2)$ reproduce el espectro del potencial de Morse de forma exacta, pero cada energía la obtenemos repetida, por lo que depreciamos los valores de $m < 0$. Notar que en esta expresión el estado fundamental se corresponde a $m = j$ a diferencia de la etiqueta en la expresión (4.28), por lo que para compararla es necesario hacer un cambio de variables, $\nu = j - m$ con $\nu = 0, 1, \dots, j$.

Por último, hay un detalle muy importante en el desarrollo que hemos hecho. Si nos fijamos en la forma en que hemos resuelto el potencial a partir del oscilador armónico, hemos llegado a una relación entre $D^{(M)}$ y N en la ec. (4.42). Esto quiere decir que nuestra solución solo es exacta para valores discretos de $D^{(M)}$, aquellos con $N = 0, 1, \dots$. Es decir, solo tenemos accesibles un número finito de potenciales de Morse para los que la solución que hemos dado es válida. Esto es un problema ya que este potencial surge de forma empírica donde $D^{(M)}$ es un parámetro relacionando con la profundidad del potencial que es arbitrario

y, por tanto, no vamos a podemos recuperar espectros experimentales usando el hamiltoniano (4.43) tal cual.

A continuación vamos a tratar de ajustar espectros experimentales usando todo esto, por lo que si queremos obtener un ajuste bueno debemos de introducir un parámetro de ajuste adicional que recoja esto que acabamos de comentar.

4.6. Ajustes de espectros experimentales

Para finalizar esta breve introducción a la Teoría de Grupos desde el punto de vista de la Física Molecular, vamos hacer un ajuste a un par de moléculas diatómicas. En concreto vamos a tratar de recuperar el espectro experimental de las moléculas de O_2 y HCl en el caso que únicamente tenemos vibraciones.

Como acabamos de justificar en la sección anterior, vamos a usar el límite de simetría $SO(2)$ ya que reproduce de forma exacta el potencial de Morse. Para dicho ajuste vamos a hacer un Script en Python usando la función `least_squares` definida en la librería SciPy para hacer un ajuste no lineal por mínimos cuadrados. En el Anexo A recogemos dicho Script.

La expresión que vamos a ajustar a los espectros experimentales es la ecuación del límite mencionado (4.11):

$$\hat{H}_2 = E'_0 + \beta \hat{J}_z^2, \quad (4.44)$$

usando la base $|jm\rangle$. Para expresar las energías es conveniente hacer el cambio $\nu = j - m$, con $\nu = 0, 1, \dots, j$ para que el estado fundamental se corresponda a $\nu = 0$:

$$E_2 = E'_0 + \beta m^2 = E'_0 + \beta(j - \nu)^2, \quad (4.45)$$

donde E'_0 y β son parámetros de ajuste y j se fija en función del número de estados ligados del potencial.

Es necesario buscar el sentido físico de estos parámetros, para ello vamos a obtener relaciones entre los parámetros y las magnitudes experimentales típicas. Por un lado, si sustituimos $D^{(M)}$ dado en la ec. (4.42) en la expresión de λ (ec. (4.29)) que se obtiene de la solución analítica del potencial llegamos a:

$$j = \lambda - 1/2 \Rightarrow x_e \equiv \frac{1}{2\lambda} = \frac{1}{2j + 1}, \quad (4.46)$$

donde hemos introducido x_e que es una magnitud usada más habitualmente. Por otro lado, a partir de (4.43), llegamos a que:

$$\beta = -\frac{\hbar^2 a^2}{2\mu} = -\frac{\omega_e \hbar}{2\lambda} \Rightarrow \omega_e \hbar = -2\lambda\beta, \quad (4.47)$$

donde en la segunda igualdad hemos usado las ecuaciones (4.26) y (4.29). El parámetro E'_0 es una constante aditiva que simplemente desplaza el espectro y es necesaria ya que vimos que el potencial es idéntico salvo una constante.

Es interesante ver que efectivamente todo esto es consistente con la solución analítica del potencial de Morse (4.28). Para ello basta con sustituir (4.46) y (4.47) en (4.45) y simplificar convenientemente y se ve que efectivamente tenemos expresiones idénticas, salvo la constante aditiva cuyo valor podemos estimar de aquí.

También se recuperan las autofunciones de forma exacta, para ello simplemente nos basta con reescribir (4.33) convenientemente. Por un lado, tenemos en cuenta que hemos hecho el cambio (4.38) y hacer $y = r^2$. Por otro lado, hemos de tener en que $\eta = 2m$ y que solo estamos usando los valores positivos. Por último, tendríamos que pasar de m a ν y usar (4.46).

Sin embargo, este ajuste debido a lo que mencionamos en el final de la sección anterior no va ser bueno. Hemos visto que $j = \lambda - 1/2$, por lo tanto una vez fijado j , que establece el número de estados ligados, fijamos el valor de λ . Sin embargo, j solo puede tomar valores enteros o semienteros y, por tanto, no tenemos todos los potenciales de Morse disponibles. Una forma de solucionar este problema es añadir un parámetro d_j :

$$j = \lambda + d_j - 1/2, \quad (4.48)$$

comprendido entre 0 y 0.5 tal que una vez fijado el número de estados ligados ajustemos mejor el potencial que describe la molécula, ya que las moléculas con el mismo número de estados ligados no tienen por qué tener el mismo λ .

Además este parámetro es especialmente útil puesto que en el caso de que tengamos un espectro incompleto podemos considerar que tome valores mayores que 0.5 y con eso podemos obtener el valor de j correcto.

Por lo tanto, la expresión que vamos a ajustar es:

$$E_2 = E'_0 + \beta m^2 = E'_0 + \beta(j + d_j - \nu)^2, \quad (4.49)$$

con $\nu = 0, 1, \dots, j$ y recordemos para fijar ideas que:

$$\omega_e \hbar = -2\lambda\beta, \quad x_e \omega_e \hbar = \frac{-2\lambda\beta}{2\lambda} = -\beta. \quad (4.50)$$

4.6.1. Molécula HCl

En primer lugar vamos a ajustar una molécula diatómica donde uno de los átomos es mucho más pesado que el otro. En este primer caso, para ver que efectivamente todo funciona bien vamos a usar los valores experimentales de $\omega_e \hbar$ y de $x_e \omega_e \hbar$ de la molécula [12] y usaremos la expresión (4.28) para obtener el espectro. Es importante recalcar que no estamos comparando con medidas experimentales sino que estamos viendo que efectivamente ajustamos el potencial de Morse por lo que nos referiremos a estos datos como teóricos. Para hacer el ajuste usamos el Script del Anexo (A) donde imponemos j como el número de estados ligados que observamos menos 1. En la Tabla (B.1) del Anexo B recogemos los valores obtenidos y los representamos gráficamente en la Figura (4.8), donde mostramos tanto el espectro de los valores teóricos así como los obtenidos con el modelo junto con el error relativo, observando que el error cometido es prácticamente nulo.

Por otro lado, en la Tabla (4.1) recogemos tanto los valores experimentales de $\omega_e \hbar$ como de $x_e \omega_e \hbar$ usados para obtener el espectro. También se muestran los obtenidos a partir de los parámetros del ajuste junto con estos parámetros, viendo que volvemos a obtener resultados exactos.

Vemos que para este caso, donde estamos suponiendo un comportamiento del espectro completamente como un potencial de Morse, obtenemos un ajuste que podemos considerar exacto. Esto es lo que cabría esperar ya que hemos probado que las ecuaciones de ajuste y las teóricas son idénticas y no estamos ajustando un espectro experimental como tal.

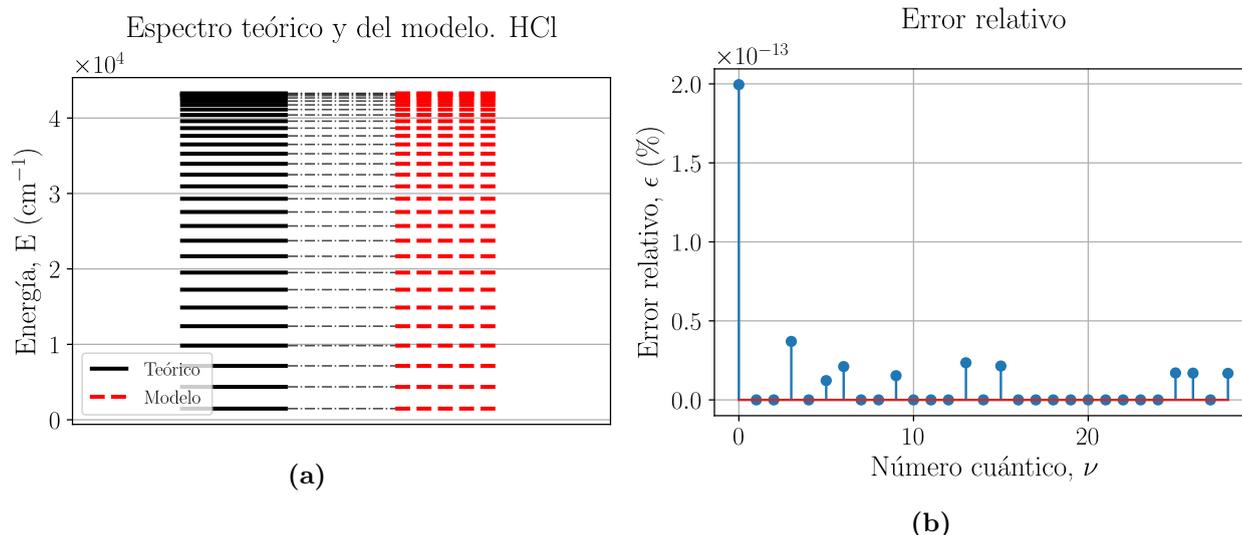


Figura 4.8: En la Figura (a) se muestra el espectro vibracional teórico del HCl así como los obtenidos con el ajuste. En (b) mostramos el error relativo entre ambos valores.

	$\omega_e \hbar$ (cm ⁻¹)	$x_e \omega_e \hbar$ (cm ⁻¹)
Experimental [12]	2988.90	51.60
Modelo	2988.90	51.60

Tabla 4.1: Comparación entre los valores experimentales y los valores obtenidos por el ajuste de $\omega_e \hbar$ y de $x_e \omega_e \hbar$ para la molécula de HCl. Los parámetros de ajuste obtenidos son: $E'_0 = 43282.575$ (cm⁻¹), $\beta = -51.60$ (cm⁻¹) y $d_j = 0.462$.

4.6.2. Molécula O₂

Ahora vamos a ver el caso de una molécula donde ambos átomos son iguales y ahora sí vamos a ajustar un espectro experimental [13] que recogemos en la Tabla (B.2) del Anexo B.

De igual forma que para el HCl, hacemos el ajuste para la molécula de O₂. En la Tabla (B.2) recogemos los resultados experimentales y del modelo para esta molécula. Ahora vemos que el ajuste no es tan bueno, llegamos a tener errores superiores al 20 %. Esto se debe a que el potencial de Morse no describe bien todas las moléculas diatómicas, sobre todo falla en las vibraciones de mayor energía. En la Figura (4.9) vemos gráficamente como el espectro obtenido no se ajusta perfectamente al experimental. También mostramos el error relativo cometido con el modelo viendo que tenemos un ajuste bastante peor.

Una forma en la que podemos ver que efectivamente el potencial de Morse no ajusta bien a esta molécula es usando la representación de Birge-Sponer [14], que consiste en representar la diferencia entre un nivel de energía y el posterior. Se puede ver que para el caso del potencial de Morse se tiene:

$$\Delta E_{\nu \rightarrow \nu+1} = A - B\nu. \quad (4.51)$$

En la Figura (4.10) hacemos esta representación tanto para el espectro experimental del O₂ como para el espectro del modelo. Podemos ver como para los datos experimentales no tenemos la recta que cabría esperar para un potencial tipo Morse. Por lo que no tiene mucho

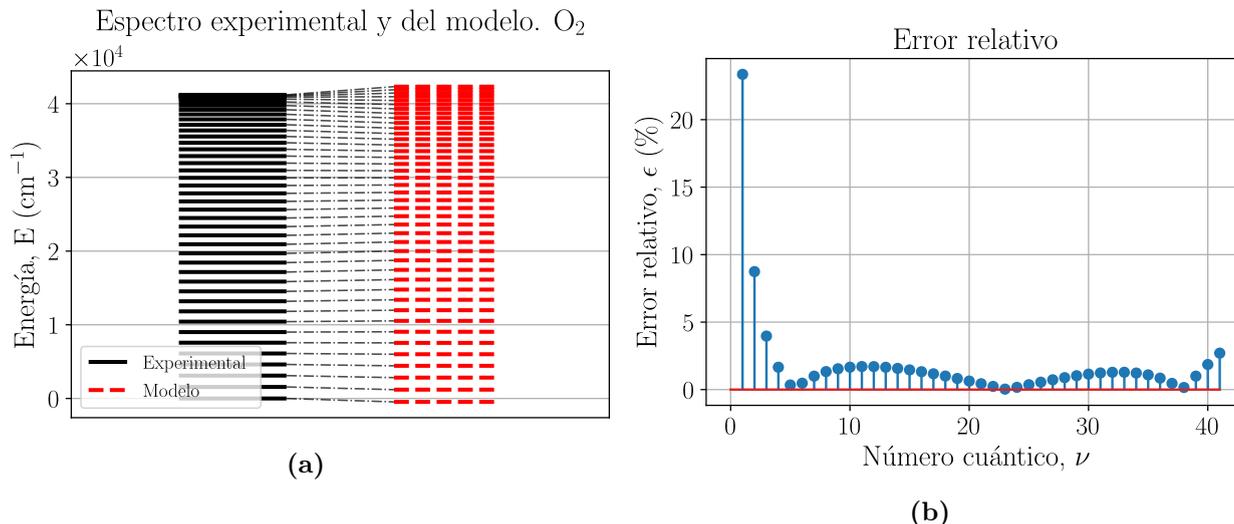


Figura 4.9: En la Figura (a) se muestra el espectro vibracional experimental del O_2 para así como los obtenidos para el ajuste. En (b) mostramos el error relativo entre los valores.

sentido tratar de hacer un ajuste con un potencial de Morse, es como si tratásemos de ajustar una recta a una parábola.

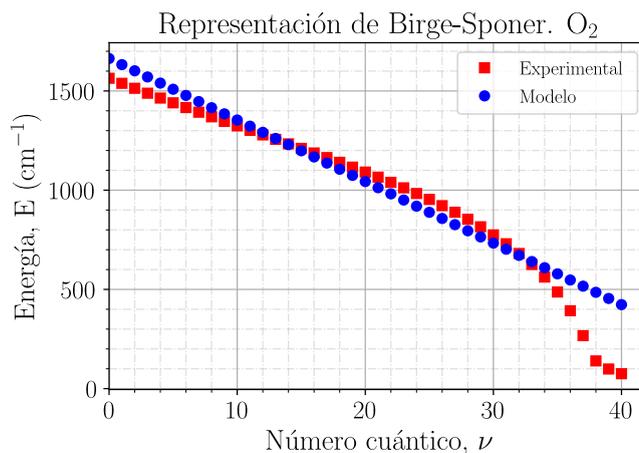


Figura 4.10: Representación de Birge-Sponer para los valores experimentales y del ajuste de la molécula de O_2 para poner de manifiesto que es erróneo ajustar el espectro experimental a un potencial de Morse.

Una cosa que podemos hacer es quedarnos con los valores que sí se pueden ajustar al potencial de Morse, aquellos que en la representación de Birge-Sponer tienen un comportamiento lineal y hacer el ajuste a estos valores. Ahora como no sabemos el número de estados ligados que vamos a tener, imponemos j como el número de estados que nos quedamos y esperamos ahora que d_j sea mayor que 0.5. Es importante notar que el número de estados ligados no tiene por qué ser el mismo que se observa experimentalmente ya que no tiene sentido usar este potencial para energías de vibración altas. Hacemos el ajuste ahora para los primeros 21 estados ligados y repetimos el ajuste con $j = 20$. En la Figura (4.11) mostramos ahora el espectro de este segundo ajuste donde vemos que es bastante mejor. También

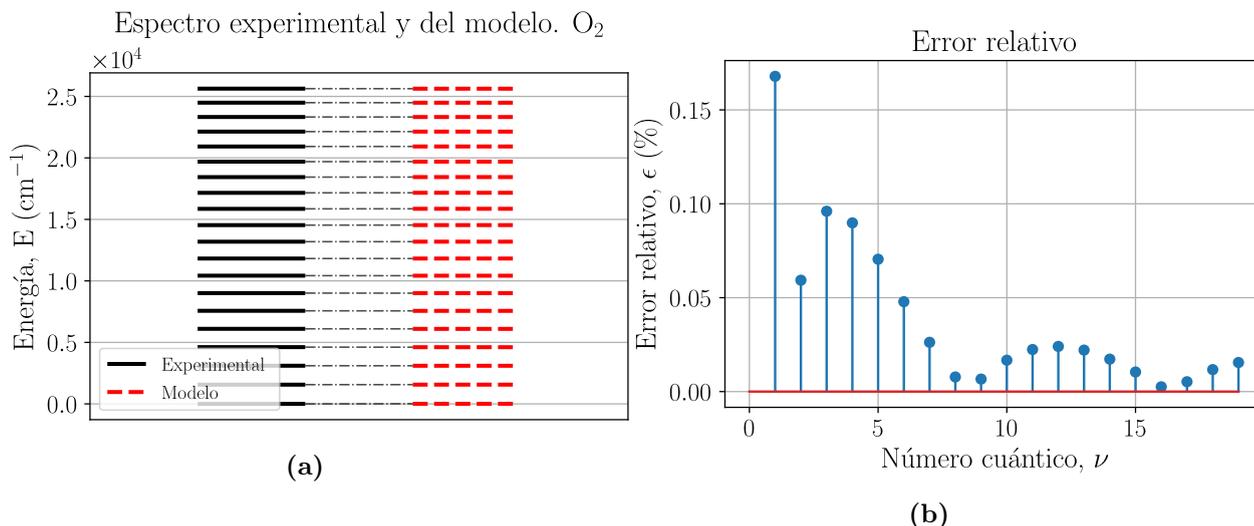


Figura 4.11: En la Figura (a) se muestra el espectro experimental del O₂ para los primeros 21 valores experimentales, los que si se puede ajustar por Morse, y los obtenidos con el ajuste, que están superpuestos debido a su gran similitud. En (b) mostramos el error relativo entre los valores.

	$\omega_e \hbar$ (cm ⁻¹)	$x_e \omega_e \hbar$ (cm ⁻¹)
Experimental [12]	1580.361	12.0730
Modelo	1580.284	11.5978

Tabla 4.2: Comparación entre los valores experimentales y los valores obtenidos por el ajuste de $\omega_e \hbar$ y de $x_e \omega_e \hbar$. Los parámetros de ajuste obtenidos son: $E'_0 = 5305.44$ (cm⁻¹), $\beta = -11.5978$ (cm⁻¹) y $d_j = 47.6295$.

podemos obtener los valores de $\omega_e \hbar$ y de $x_e \omega_e \hbar$ para esta molécula y compararla con valores de la bibliografía [12] que los recogemos en la Tabla (4.2) como hicimos para el HCl. Vemos que obtenemos resultados bastante similares con un error relativo prácticamente nulo para $\omega_e \hbar$ y de un 3,4% para $x_e \omega_e \hbar$.

Capítulo 5

Conclusiones

Este texto lo podemos dividir en dos partes claras, una primera parte en la que hemos introducido la Teoría de Grupos y una segunda parte donde hemos visto posibles aplicaciones centrándonos en las moléculas diatómicas. A modo de resumen, lo que hemos hecho en este trabajo es aprender formalmente Teoría de Grupos y de Representación. Luego hemos visto algunas aplicaciones posibles de esta teoría a problemas físicos para los que, además, hemos desarrollado programas para la diagonalización de hamiltonianos así como para hacer ajustes no lineales.

El objetivo de la primera parte teórica de este trabajo no era simplemente establecer las bases necesarias para entender el desarrollo usado para el estudio de las moléculas, también se ha tratado de motivar la necesidad del uso de esta teoría, su versatilidad y cómo en la Mecánica Cuántica es una herramienta muy útil, permitiéndonos obtener bases bien caracterizadas para problemas con simetrías.

Los conceptos fundamentales de la Teoría de Grupos que hemos tratado han sido, por una parte, algunas definiciones básicas iniciales para luego entender cosas más importantes como grupos continuos o álgebras de Lie. Luego vimos dos resultados fundamentales, por un lado, que las representaciones de grupos compactos son unitarias y luego el Lema de Schur, que nos permite entender la relación entre simetría y degeneración.

Usando estos conceptos vimos cómo la teoría de grupos nos permite caracterizar bases degeneradas usando las representaciones irreducibles del grupo y estudiamos el oscilador armónico bidimensional.

Finalmente hemos visto una forma de describir exactamente el potencial de Morse usando un hamiltoniano de oscilador armónico bidimensional al introducir interacciones entre los dos distintos tipos de bosones que forman el sistema. Con este potencial hemos sido capaces de describir las vibraciones de moléculas diatómicas dentro de las limitaciones que tiene considerar el potencial de Morse como el potencial que describe la interacción entre los átomos. Hemos visto que el ajuste del espectro completo de la molécula de O_2 no es muy bueno, pero si hemos sido capaces de ajustar una parte del espectro usando el potencial de Morse.

Para el estudio del oscilador con interacciones, así como para hacer los ajustes, hemos hecho unos Scripts usando Python que, aunque no hemos entrado en mucho detalle en el código desarrollado, personalmente me ha servido para aprender Python, del cual tenía algunos conocimientos previos, y como aplicarlos a un problema físico, ya que todos los códigos los hemos realizado nosotros.

Sin embargo, parece que todo este desarrollo es bastante farragoso para describir simplemente un problema cuya solución analítica ya se tenía. No obstante, este desarrollo establece las bases para poder hacer el estudio de moléculas más complejas usando métodos algebraicos [4]. Por ejemplo, con los conceptos que hemos ido desarrollando es prácticamente inmediato obtener una forma para describir moléculas triatómicas con dos masas iguales (X-Y-X).

El estudio de estas moléculas se puede realizar considerando dos osciladores bidimensionales acoplados, de forma que la simetría del problema es $U_1(2) \otimes U_2(2)$. Y actuando igual que para el caso que hemos estudiado, se introducen interacciones a dos cuerpos y a partir del hamiltoniano más general posible y de las distintas simetrías dinámicas podemos obtener, en uno de los límites de simetría, una expresión del hamiltoniano que nos permite describir dos potenciales de Morse acoplados con los que describir las moléculas X-Y-X.

Anexo A

Scripts

Diagonalización para ambas bases y obtención de las funciones de onda general.

```
## Librerías ##
import numpy as np
from numpy import linalg as LA
import matplotlib.pyplot as plt
from matplotlib import rc
rc('font',**{'family':'sans-serif','sans-serif':['Helvetica']})
rc('text', usetex=True)
from sympy import *
from sympy.plotting import plot3d
from sympy import lambdify
#### Hamiltoniano en las dos base ####
# Definimos los parámetros del hamiltoniano y el número de bosones.
N = 5
j = N/2
m_vec = np.arange(-j,j+1)
p = np.array([0,0,0,-0.2])
E_0 = p[0]
epsilon = p[1]
alpha = p[2]
beta = p[3]
# Definimos la matriz del Hamiltoniano
H_nt = np.zeros([N+1,N+1])
H_jm = np.zeros([N+1,N+1])
# Calculamos los elementos de matriz:
# <nt|H_nt|nt>, nt = 0,1,...,N
for nt in range(0,N+1):
    H_nt[nt,nt] = E_0 + epsilon*nt + alpha*nt**2 + beta/4*(N + 2*nt*(N-nt))
    if nt + 2 <= N:
        H_nt[nt+2,nt] = -beta/4*np.sqrt((N-nt-1)*(N-nt)*(nt+1)*(nt+2))
```

```

    if nt-2 >= 0:
        H_nt[nt-2,nt] = -beta/4*np.sqrt((N-nt+1)*(N-nt+2)*(nt-1)*(nt))
D_nt,v_nt = LA.eig(H_nt) # obtenemos los autovalores y autovectores
idx = D_nt.argsort()[::-1] # ordenamos los autovalores de mayor a menor
D_nt = D_nt[idx]
v_nt = v_nt[:,idx]
# <jm'|H_jm|jm>, m = -j,-(j-1),...,j-1,j
for k in range(0,N+1):
    H_jm[k,k] = (beta*m_vec[k]**2 + E_0 + epsilon*N/2 +
                alpha*(N**2/4+j*(j+1)/2-m_vec[k]**2/2))
    if k + 1 <= N:
        H_jm[k+1,k] = (-(alpha*N/2 + epsilon/2)*
                        np.sqrt(j*(j+1)-m_vec[k]*(m_vec[k]+1)))
    if k - 1 >= 0:
        H_jm[k-1,k] = (-(alpha*N/2 + epsilon/2)*
                        np.sqrt(j*(j+1)-m_vec[k]*(m_vec[k]-1)))
    if k + 2 <= N:
        H_jm[k+2,k] = (alpha/4*np.sqrt(j*(j+1)-m_vec[k]*(m_vec[k]+1))*
                        np.sqrt(j*(j+1)-(m_vec[k]+1)*(m_vec[k]+2)))
    if k - 2 >= 0:
        H_jm[k-2,k] = (alpha/4*np.sqrt(j*(j+1)-m_vec[k]*(m_vec[k]-1))*
                        np.sqrt(j*(j+1)-(m_vec[k]-1)*(m_vec[k]-2)))
D_jm,v_jm = LA.eig(H_jm) # obtenemos los autovalores y autovectores
idx = D_jm.argsort()[::-1] # ordenamos los autovalores de mayor a menor
D_jm = D_jm[idx]
v_jm = v_jm[:,idx]
## Representacion gráfica ## Espectro de energía en ambas bases
plt.figure(1)
plt.rc('text', usetex=True)
plt.rc('font', family='serif')
plt.rc('ytick', labelsiz=16)
plt.hlines(y=D_nt, xmin=0.2, xmax=0.4,
           colors='black', linestyle='-', lw=2.5, label='Base [N]nt')
plt.hlines(y=D_jm, xmin=0.6, xmax=0.79,
           colors='red', linestyle='--', lw=2.5, label='Base jm')
aux_plot_1 = np.zeros(len(D_nt)) + 0.4
aux_plot_2 = np.zeros(len(D_jm)) + 0.6
for i in range(0,len(D_jm)):
    plt.plot([0.4,0.6],[D_nt[i],D_jm[i]],color = 'black', lw=1,
             linestyle='-.', alpha=0.7, label='_nolegend_')
plt.xlim(left = 0, right = 1)
plt.xticks([])
plt.legend(loc='lower left',fontsize = 14)
plt.title('Espectro del Hamiltoniano general.',fontsize=19)
plt.ylabel('Energía, E',fontsize=18)
plt.grid('mayor')

```

```

plt.show()
#### Autofunciones usando la base  $|[N]n_t\rangle$  ####
# Autofunción del autovalor k-esimo de  $D_{n_t}$ 
x,y = symbols('x,y')
k = -1
phi_jm_nt = 0
for nt in range(0,len(D_nt)):
    ns = N - nt
    N_nt = sqrt(2**N*pi*factorial(nt)*factorial(ns))**(-1)
    phi_nt = N_nt*hermite_poly(nt,x)*hermite_poly(ns,y)*exp(-(x**2+y**2)/2)
    phi_jm_nt = phi_jm_nt + v_nt[nt,k]*phi_nt
## Representación gráfica ## Autofunciones: 3d
plt.figure(2)
plot3d(phi_jm_nt,(x, -5, 5), (y, -5, 5))
plt.show()
f = lambdify((x, y),phi_jm_nt, modules=['numpy'])
a = np.linspace(-5, 5, 1000)
b = np.linspace(-5, 5, 1000)
x, y = np.meshgrid(a, b)
## Representación gráfica ## Autofunciones: Lineas de nivel
plt.figure(4)
plt.rc('ytick', labelsizes=16)
plt.rc('xtick', labelsizes=16)
plt.contourf(x, y, f(x, y))
cbar = plt.colorbar()
cbar.set_label('\phi(x,y)',size=18)
plt.title('Lineas de nivel de la función de onda.',fontsize=19)
plt.xlabel('x',fontsize=18)
plt.ylabel('y',fontsize=18)
plt.show()

```

Ajuste del potencial de Morse.

```

## Librerías ##
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
from scipy.optimize import least_squares
# Aux es un Script donde se guardan los datos experimentales
from aux import E_teo, E_teo_morse, E_teo_1
from matplotlib import rc
rc('font',**{'family':'sans-serif','sans-serif':['Helvetica']})
rc('text', usetex=True)

# Definimos la función a ajustar
E_a = E_teo_morse # E_a = Espectro experimental

```

```

def modelo(p):
    N = (len(E_a)-1)*2
    j = int(N/2)
    m = np.arange(0,j+1)
    E_0 = p[0]
    beta = p[1]
    d_j = p[2]
    v = np.arange(0,j+1)
    E_modelo = np.flip(E_0 + beta*(m[v]+d_j)**2)
    return E_modelo
# Definimos la función a minimizar: diferencia entre el espectro
# del modelo y el experimental
def fopt(p):
    return modelo(p)- E_a
## Ajuste mediante least_squares ##
p0 = [50000,-50,0]
res1 = least_squares(fopt, p0,ftol = 1e-14,xtol=1e-14,gtol=1e-14)
E_modelo = modelo(res1['x'])
error_relativo = np.abs(E_modelo-E_a)/E_a*100
## Representacion gráfica ## Comparación de los espectros
plt.figure()
plt.rc('text', usetex=True)
plt.rc('font', family='serif')
plt.rc('ytick', labelsz=16)
plt.hlines(y=E_a, xmin=0.2, xmax=0.4,
           colors='black', linestyle='-', lw=2.5, label='Experimental')
plt.hlines(y=E_modelo, xmin=0.6, xmax=0.79,
           colors='red', linestyle='--', lw=2.5, label='Modelo')
for i in range(0,len(E_modelo)):
    plt.plot([0.4,0.6],[E_a[i],E_modelo[i]],color = 'black', lw=1,
             linestyle='-.', alpha=0.7, label='_nolegend_')
plt.xlim(left = 0, right = 1)
plt.xticks([])
plt.legend(loc='lower left',fontsize = 12)
plt.title('Espectro experimental y del modelo. 0$_2$\\n',fontsize=19)
plt.ylabel('Energía, E (cm$^{-1}$)',fontsize=18)
plt.ticklabel_format(axis="y", style="sci", scilimits=(0,0))
plt.grid('mayor')
## Representacion gráfica ## Error relativo
plt.figure()
plt.rc('text', usetex=True)
plt.rc('font', family='serif')
plt.rc('ytick', labelsz=16)
plt.rc('xtick', labelsz=16)
plt.stem(np.arange(0,len(error_relativo)),error_relativo,markerfmt='o')
plt.title('Error relativo',fontsize=19)

```

```

plt.ylabel('Error relativo,  $\epsilon$  (%)',fontsize=18)
plt.xlabel('Número cuántico,  $\nu$ ',fontsize=18)
plt.grid('mayor')
plt.show()
## Representación de B-S ##
# Cálculo de las diferencia entre niveles consecutivos
E_bs = np.zeros(len(E_modelo)-1)
plt.figure()
for i in range(0,len(E_modelo)-1):
    E_bs[i] = E_modelo[i+1] - E_modelo[i]
## Representacion gráfica ## B-S Solo para el O2
if E_a[0] == E_teo[0]:
    plt.figure()
    plt.rc('text', usetex=True)
    plt.rc('font', family='serif')
    plt.rc('ytick', labelsize=16)
    plt.plot(np.arange(0,len(E_modelo)-1),E_teo_1,'s',color = 'red',
             label = 'Experimental')
    plt.plot(np.arange(0,len(E_modelo)-1),E_bs,'ob',label = 'Modelo')
    plt.title('Representación de Birge-Sponer. O2',fontsize=19)
    plt.ylabel('Energía, E (cm-1)',fontsize=18)
    plt.xlabel('Número cuántico,  $\nu$ ',fontsize=18)
    plt.grid(b=True, which='major')
    plt.grid(b=True, which='minor', linestyle='-.', alpha=0.4)
    plt.minorticks_on()
    plt.xlim(left = 0)
    plt.legend(loc='best',fontsize=12)
    plt.show()

```

Script auxiliar: aux.

```

#### Datos experimentales ####
## Librerías ##import numpy as np
## O2 ##
E_teo_1 = [1563.91,1538.5,1513.41,1488.65,1464.23,1440.14,
           1416.37,1392.91,1369.71,1346.74,1323.95,1301.28,
           1278.69,1256.09,1233.42,1210.60,1187.55,1164.19,
           1140.43,1116.17,1091.30,1065.71,1039.27,1011.85,
           983.28,953.39,921.96,888.73,853.39,815.54,774.67,
           730.10,680.87,625.61,562.14,486.76,392.46,267.10,
           139.63,98.88,75.07]
# Los niveles de la bibliografía, para el O2 vienen dados como diferencias
# entre los niveles, aquí pasamos a la energía de cada nivel
E_teo = np.zeros(len(E_teo_1)+1)
for i in range(1,len(E_teo_1)+1):

```

```
E_teo[i] = E_teo_1[i-1] + E_teo[i-1]
## HCl ##
# Usando los valores de la bibliografía obtenemos el espectro
# usando el potencial de Morse
omega_e = 2988.90
omega_e_x_e = 51.60
x_e = omega_e_x_e/omega_e
lambda_t = 1/(2*x_e)
j_teo = lambda_t - 0.5
beta_teo = omega_e/(2*lambda_t)
n = 28
E_teo_morse = np.zeros(n+1)
for v in range(0,n+1):
    E_teo_morse[v] = omega_e*(v+1/2)-omega_e_x_e*(v+1/2)**2
```

Anexo B

Tablas de los resultados de los ajustes

E_ν (cm ⁻¹)			E_ν (cm ⁻¹)		
ν	Teórico	Modelo	ν	Teórico	Modelo
0	1481.55	1481.55	14	32490.15	32490.15
1	4367.25	4367.25	15	33931.05	33931.05
2	7149.75	7149.75	16	35268.75	35268.75
3	9829.05	9829.05	17	36503.25	36503.25
4	12405.15	12405.15	18	37634.55	37634.55
5	14878.05	14878.05	19	38662.65	38662.65
6	17247.75	17247.75	20	39587.55	39587.55
7	19514.25	19514.25	21	40409.25	40409.25
8	21677.55	21677.55	22	41127.75	41127.75
9	23737.65	23737.65	23	41743.05	41743.05
10	25694.55	25694.55	24	42255.15	42255.15
11	27548.25	27548.25	25	42664.05	42664.05
12	29298.75	29298.75	26	42969.75	42969.75
13	30946.05	30946.05	27	43172.25	43172.25
			28	43271.55	43271.55

Tabla B.1: Valores teóricos de los niveles de energía vibracionales de la molécula de HCl obtenidos a partir de (4.28) usando los valores de los parámetros de Ref. [12] junto con los obtenidos por el modelo propuesto.

E_ν (cm^{-1})			E_ν (cm^{-1})		
ν	Experimental	Modelo	ν	Experimental	Modelo
0	0000.00	-464.99	21	27838.24	27959.23
1	1563.91	1198.61	22	28903.95	28971.69
2	3102.41	2831.21	23	29943.22	29953.14
3	4615.82	4432.80	24	30955.07	30903.59
4	6104.47	6003.38	25	31938.35	31823.03
5	7568.70	7542.95	26	32891.74	32711.46
6	9008.84	9051.52	27	33813.70	33568.89
7	10425.21	10529.08	28	34702.43	34395.31
8	11818.12	11975.64	29	35555.82	35190.72
9	13187.83	13391.19	30	36371.36	35955.12
10	14534.57	14775.73	31	37146.03	36688.52
11	15858.52	16129.26	32	37876.13	37390.91
12	17159.80	17451.79	33	38557.00	38062.30
13	18438.49	18743.31	34	39182.61	38702.67
14	19694.58	20003.82	35	39744.75	39312.05
15	20928.00	21233.33	36	40231.51	39890.41
16	22138.60	22431.83	37	40623.97	40437.77
17	23326.15	23599.33	38	40891.07	40954.12
18	24490.34	24735.81	39	41030.70	41439.46
19	25630.77	25841.29	40	41129.58	41893.80
20	26746.94	26915.76	41	41204.65	42317.12

Tabla B.2: Valores experimentales de los niveles de energía vibracionales de la molécula de O_2 [13] junto con los obtenidos por el modelo propuesto.

Bibliografía

- [1] Erhard Scholz. *Introducing groups into quantum theory (1926–1930)*. En: *Historia Mathematica* 33 (2006), págs. 440-490.
- [2] A. Zee. *Group theory in a nutshell for physicists*. Princeton University Press, 2016. ISBN: 0691162697.
- [3] Abraham Pais. *Inward bound: of matter and forces in the physical world*. Oxford University Press, 1986. ISBN: 0198519974.
- [4] Alejandro Frank y Pieter Van Isacker. *Symmetry methods in molecules and nuclei*. S y G Editores, 2005. ISBN: 9687623225.
- [5] Kevin Cahill. *Physical mathematics*. Cambridge University Press, 2013. ISBN: 1108470033.
- [6] Departamento de Álgebra. Facultad de Matemáticas. Universidad de Sevilla. *Álgebra básica*. URL: <https://asignatura.us.es/algbas/>.
- [7] Brian C. Hall. *Quantum theory for mathematicians*. Springer, 2013. ISBN: 146147115X.
- [8] Francesco Iachello. *Lie algebras and applications*. Springer, 2006. ISBN: 3662444933.
- [9] WuKi Tung. *Group theory in physics*. World Scientific, 1999. ISBN: 9971966573.
- [10] Claude Cohen-Tannoudji, Bernard Diu y Franck Laloë. *Quantum Mechanics (1 vol)*. Wiley-Interscience, 2005. ISBN: 047116433x.
- [11] Jens Peder Dahl y Michael Springborg. *The Morse oscillator in position space, momentum space, and phase space*. En: *The Journal of Chemical Physics* 88 (1988), págs. 4535-4547.
- [12] Daniel C. Harris y Michael D. Bertolucci. *Symmetry and spectroscopy: an introduction to vibrational and electronic spectroscopy*. Courier Corporation, 1989. ISBN: 048666144X.
- [13] Laimutis Bytautas, Nikita Matsunaga y Klaus Ruedenberg. *Accurate ab initio potential energy curve of O 2. II. Core-valence correlations, relativistic contributions, and vibration-rotation spectrum*. En: *The Journal of Chemical Physics* 132 (2010), pág. 074307.
- [14] John Michael Hollas. *Basic atomic and molecular spectroscopy*. Royal Society of Chemistry, 2002. ISBN: 0854046674.