Grups dinàmics

Josep Planelles

7 d'abril de 2013

1 Grups de simetria

Generalment a l'hora de simplificar l'estudi d'un sistema amb ajuda de la teoria de grups considerem l'anomenat *grup de simetria* del sistema físic, també conegut com *grup d'invariances*, que inclou totes les tranformacions lineals dels estats del sistema que commutem amb l'Hamiltonià. Així, si $\mathcal{O}_R$ és un element d'aquest grup i $\mathcal{H}$ és l'hamiltonià del sistema, aleshores,

$$[\mathcal{O}_R, \mathcal{H}] = 0 \tag{1}$$

Els elements $\mathcal{O}_R$ s'anomenen *operadors de simetria* del sistema o també *integrals de moviment* del sistema.[1]

El conjunt de totes les transformacions de coordenades R que deixen invariant el sistema formen un grup isomorf al grup de les transformacions $\mathcal{O}_R$ que deixen invariant l'Hamiltonià. En efecte, si una operació R transforma $\mathbf{r}'$ en $\mathbf{r}$, però globalment el sistema és indistinguible després d'efectuada aquesta operació, haurà de succeir que $\mathcal{H}(\mathbf{r}) = \mathcal{H}(\mathbf{r}')$.

Com que $\mathcal{O}_R(\mathcal{H}(\mathbf{r})) = \mathcal{H}(R^{-1}\mathbf{r})$, si $\mathcal{H}(\mathbf{r}) = \mathcal{H}(\mathbf{r}')$, aleshores $\mathcal{H}(\mathbf{r}) = \mathcal{H}(R^{-1}\mathbf{r})$ i per tant, $\mathcal{O}_R(\mathcal{H}(\mathbf{r})) = \mathcal{H}(R^{-1}\mathbf{r}) = \mathcal{H}(\mathbf{r}') = \mathcal{H}(\mathbf{r})$. És a dir, $\mathcal{O}_R(\mathcal{H}(\mathbf{r})) = \mathcal{H}(\mathbf{r})$. Aquesta invariança, $\mathcal{O}_R(\mathcal{H}) = \mathcal{H}$, és tradueix en commutació: $\mathcal{O}_R\mathcal{H}\Psi = \mathcal{O}_R(\mathcal{H})\mathcal{O}_R(\Psi) = \mathcal{H}\mathcal{O}_R\Psi$, i.e., $[\mathcal{O}_R, \mathcal{H}] = 0$.[2]

Un subespai U d'un espai vectorial V se diu que és un subespai invariant d'un operador lineal L si el vector Lu és un element del subespai U per a qualsevol vector $u \in U$. Els estats d'un sistema físic pertanyen a subespais invariants de l'operador Hamiltonià, atès que $\mathcal{H}\Psi$ és un estat del sistema si ho és Ψ. Com que tots els elements de simetria d'un sistema commuten amb el seu l'Hamiltonià, els subespais invariants de l'Hamiltonià seràn espais de representació del grup G de simetria del sistema. A més a més, com que l'operador lineal $\mathcal{H}$ commuta amb tots els elements del grup G, si U és base d'una irrep del G, aleshores U és un autoespai de l'Hamiltonià $\mathcal{H}$, és a dir, U és un subespai en que tots els seus vectors són autovoectors de l'Hamiltonià $\mathcal{H}$. Aquesta asseveració és equivalent al lemma de Schur, la demostració del qual està reflectida en molts de llibres de teoria de grups.[3]

Aquesta propietat és la que permet simplificar el càlcul d'autovalors. Donat un subespai invariant de l'Hamiltonià $\mathcal{H}$ corresponent a un sistema de simetria G, sempre podem trobar una base que redueix completament aquest subespai

[1] Cal distingir entre integral de moviment i constant de moviment. Una constant de moviment és aquella magnitud que no varia al llarg d'una trajectoria en l'espai de fases (posició i moments) del sistema. Un subconjunt d'aquestes constants de moviment són les integrals de moviment les quals no varien al llarg d'una trajectoria en l'espai de coordenades. Qualsevol integral de moviment és una constant de moviment, però la recíproca no és certa perquè una constant de moviment pot dependir del temps. Recordem l'equació de moviment: $\frac{d\mathcal{O}_R}{dt} = \frac{\partial \mathcal{O}_R}{\partial t} - \frac{i}{\hbar}[\mathcal{O}_R, \mathcal{H}]$.

[2] De la mateix manera, la commutació implica la invariança: si $[\mathcal{O}_R, \mathcal{H}] = 0$, aleshores $\mathcal{O}_R\mathcal{H} = \mathcal{H}\mathcal{O}_R$ i per tant, $\mathcal{O}_R\mathcal{H}\mathcal{O}_R^{-1} = \mathcal{H}$. En altres paraules, $\mathcal{H}$ és invariant sota $\mathcal{O}_R$ si commuta amb ell. En tal cas, el generador de la tranformació és una constant de moviment. Per exemple, si $[\mathcal{O}_{R_z}(\theta), \mathcal{H}] = 0$, on $\mathcal{O}_{R_z}(\theta) = e^{-i\theta L_z}$, aleshores la component z del moment angular L_z és una constant de moviment.

[3] Podem fàcilment entendre aquesta propietat per inducció. Assumim que per a qualsevol operació R del grup tenim que $[\mathcal{O}_R, \mathcal{H}] = 0$. Considerem en primer lloc que Ψ és un estat propi no degenerat de l'Hamiltonià $\mathcal{H}$. Aleshores, $\mathcal{O}_R\mathcal{H}\Psi = E(\mathcal{O}_R\Psi) = \mathcal{H}(\mathcal{O}_R\Psi)$. Per tant, $(\mathcal{O}_R\Psi)$ és pròpia de l'Hamiltonià $\mathcal{H}$ amb el mateix valor propi, cosa que, per ser l'estat no degenerat, vol dir que $\mathcal{O}_R\Psi = \mu\Psi$, on μ ha de ser un nombre de mòdul unitat, atès que les operacions de simetria no poden canviar les longituds dels vectors (la norma d'un vector és invariant). Amb la qual cosa queda demostrat que Ψ és base d'una irrep unidimensional del grup. Considerem tot seguit el cas de degeneració dos. Tenim que $\mathcal{H}(a\Psi_1 + b\Psi_2) = \lambda(a\Psi_1 + b\Psi_2)$ i per tant, $\mathcal{O}_R\mathcal{H}(a\Psi_1 + b\Psi_2) = \lambda(a\mathcal{O}_R\Psi_1 + b\mathcal{O}_R\Psi_2) = \mathcal{H}\mathcal{O}_R(a\Psi_1 + b\Psi_2) = \mathcal{H}(a\mathcal{O}_R\Psi_1 + b\mathcal{O}_R\Psi_2)$, cosa que evidencia que el parell de funcions $\{\mathcal{O}_R\Psi_1, \mathcal{O}_R\Psi_2\}$ han d'expandir el mateix subespai que $\{\Psi_1, \Psi_2\}$. Per tant, el subespai $\{\Psi_1, \Psi_2\}$ és estable sota totes les operacions R de G, cosa que vol dir que és base d'una representació bidimensional, que ha de ser irreduïble, excepte en cas de degeneració accidental. En tal cas, tindríem dues funcions bases de dues irreps unidimensionals. (L'aparició de degeneració accidental indica que l'hamiltonià té més simetries que les del grup. Un exemple conegut és la degeneració accidental de l'àtom d'hidrògen entre els orbitals 2s i 2p o els orbitals 3s, 3p i 3d, etc. que és deguda a que el grup de simetria és, en realitat, un supergrup del grup de l'esfera. Veure més endavant en aquest mateix capítol). Per inducció podem concloure que els autovectors de l'Hamiltonià $\mathcal{H}$ són bases d'irreps de G i que, per tant, la dimensió de les irreps de G acotaran la possible degeneració de l'Hamiltonià $\mathcal{H}$.

com suma directa d'espais de representacions irreduïbles del grup G. Si considerem el cas d'una matriu Hamiltoniana (aproximació variacional de l'Hamiltonià $\mathcal{H}$ en un subespai variacional donat) sempre podem trobar una base que redueix completament aquest subespai variacional com suma directa d'espais de representacions irreduïbles del grup G. Per tant, la tasca de trobar l'espectre de l'Hamiltonià es redueix a trobar els autovalors i autovectors associats amb cada irrep. A més, el grup G ens proporciona una manera d'etiquetar els estats identificant-los amb la irrep a que pertanyen.

2 Grups dinàmics

En un sentit ampli el grup dinàmic d'un sistema és aquell grup que inclou tot l'espectre de l'Hamiltonià en una única irrep. Trobar el grup dinàmic d'un Hamiltonià és difícil i únicament es coneixen els grups dinàmics d'uns pocs sistemes, com ara el grup de Heisenberg per al cas de l'oscil·lador harmònic, que revisarem més endavant, o el grup $SO(4,2)$ per a l'àtom d'hidrogen. L'avantatge d'identificar el grup dinàmic d'un sistema és que a partir d'un únic autovector, podem trobar tot l'espectre amb ajut del operadors que formen l'algebra de *generadors del grup* (els anomentats *ladder operators* o operadors de creació/aniquilació).

Sovint el grup dinàmic no és accessible però podem trobar un subgrup anomenat grup de degeneració (*Degeneracy Group*) que conté els estats degenerats en la mateixa irrep. És el cas del grup de l'esfera per al rotor rígid (autovectors del moment angular) o el grup $SO(4)$ per al cas de l'àtom d'hidrogen, que revisarem més endavant. En el cas dels grups de degeneració, els operadors de creació/aniquilació o *ladder operators* permeten assolir tots els autovectors de la degeneració. Per exemple, en el cas del moment angular, per aplicació reiterada de l'operador $L_+ = L_x + iL_y$ sobre l'estat $\Psi_{\ell,-\ell}$ podem trobar qualsevol estat $\Psi_{\ell,m}$ de la degeneració. Així, $L_+\Psi_{\ell,m} = \sqrt{\ell(\ell+1) - m(m+1)}\ \Psi_{\ell,m+1}$.

Podem establir la següent cadena de grups:

$$\textit{Grup Dinàmic} \supset \textit{Grup de Degeneració} \supset \textit{Grup de Simetria} \tag{2}$$

En el cas de l'àtom d'hidrogen, el *grup de simetria* és el grup de l'esfera, K_h o $O(3)$, que deixa $x^2+y^2+z^2$ invariant i que inclou el subgrup de rotacions pròpies K o $SO(3)$ (representades per matrius 3×3 ortogonals amb determinant $+1$) i les rotacions impròpies (inversió i plànols, que venen representades per matrius 3×3 ortonagonals amb determinant -1). Els generadors del grup de simetria de l'hidrogen, $L_z, L_\pm$, permeten obtenir, per exemple, tots els orbitals 3d a partir d'un d'aquests orbitals, però no poden accedir als orbitals 2s i 3p degenerats amb ells, suggerint-se així l'existència de *degeneracions accidentals*. Açò ho poden fer, com veurem, els generadors del *grup de degeneració* $SO(4)$, grup amb irreps de dimensió $d = n^2,\ n = 1, 2, \ldots$ en que tots els orbitals degenerats pertanyen a una mateixa irrep i que, per tant, no presenten *degeneracions accidentals*. Els generadors d'aquest grup però no permeten transitar entre estats amb diferent energia, cosa que si que ho poden fer els generadors del grup $SO(4,2)$ que és el *grup dinàmic* de l'àtom d'hidrogen.

3 Un exemple de grup dinàmic: el grup de Heisenberg i l'oscil·lador harmònic

En les lliçons de Quàntica del curs de Química-Física vam apendre la tècnica d'operadors de creació i aniquilació per a trobar l'espectre complet d'autovalors i autofuncions de l'oscil·lador harmònic. Ara revisitarem aquesta tècnica, des del punt de vista dels grups dinàmics. Hi ha un grup anomenat grup de Heisenberg, amb una àlgebra de generadors associada que porta el mateix nom. Aquesta és una de les àlgebres més senzilles que podem imaginar ja que està generada per una base formada per la identitat del producte 1, la coordenada q i el moment associat p. Així doncs, la base de l'àlgebra de Heisenberg és $\{1, q, p\}$. Podem considerar aquesta àlgebra com un espai lineal tridimensional amb elements $\sum_i a_i X_i$, on a_i és un escalar i X_i representa un vector qualsevol de la base $\{1, q, p\}$. Per formar l'àlgebra a partir d'aquest espai lineal, afegim una operació addicional: la commutació $[X_i, X_j] = \sum_i^3 c_{ij}^m X_m$. En el cas que ens ocupa comprovem fàcilment que les commutación són:

$$\begin{aligned} [p,1] &= 0 \\ [q,1] &= 0 \\ [p,q] &= -i \end{aligned} \tag{3}$$

Podem triar una altra base de l'espai lineal i del àlgebra: $\{1, b^+, b\}$, on

$$b^+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(q - i\,p) = \frac{1}{\sqrt{2}}(q - \frac{d}{dq}) \quad ; \quad b = \frac{1}{\sqrt{2}}(q + i\,p) = \frac{1}{\sqrt{2}}(q + \frac{d}{dq}) \tag{4}$$

són els coneguts operadors de creació aniquilació de l'oscil·lador harmònic. En aquest cas les commutación resulten ser:

$$\begin{aligned} \left[b^+, 1\right] &= 0 \\ [b, 1] &= 0 \\ \left[b, b^+\right] &= 1 \end{aligned} \tag{5}$$

Cal fer notar que el generadors no commuten amb l'Hamiltonià $\mathcal{H} = \frac{1}{2}(p^2 + q^2)$ de l'oscil·lador harmònic. En efecte, és immadiat comprovar, a partir la coneguda relació de commutació de coordenada i moment, $[q, p] = i$, que $[\mathcal{H}, q] = -i\,p$ i que $[\mathcal{H}, p] = i\,q$.

Aquest Hamiltonià pot igualment ser expressat en termes de la nova base de l'àlgebra fent us de les equacions (4), de manera que $\mathcal{H} = b^+b + \frac{1}{2}$ i podem comprovar que tampoc els elements de la nova base commuten amb $\mathcal{H}$: $[\mathcal{H}, b] = -b$, $[\mathcal{H}, b^+] = b^+$.

Les transformacions del grup, com tot grup de Lie, poden ser expressades com l'exponencial dels generadors. Aquest grup té tres generadors, i per això és un grup triparamètric d'operacions $G(\alpha, \beta, \gamma) = \exp(\alpha + \beta b + \gamma b^+)$. Com a conseqüència de la no commutació de $\mathcal{H}$ amb els generadors, tampoc $\mathcal{H}$ commuta amb les transformacions del grup:

$$[G(\alpha, \beta, \gamma), \mathcal{H}] \neq 0. \tag{6}$$

Com hem indicat en seccions anteriors, el grup dinàmic és un supergrup del grup de simetria de l'Hamiltonià. Vol dir acò que, a més a més de les operacions de simetria, conté altres transformacions que no són operacions de simetria i que per tant no deixen invariant el sistema ni tampoc l'Hamiltonià. El paper del grup dinàmic és que els elements de la seua àlgebra associada permeten accedir a l'espectre. En aquest cas ben conegut, vol dir simplement allò que ja sabiem de les lliçons de Quàntica, que els creadors i aniquiladors permeten generar tot l'espectre:

$$\Psi_v = \frac{1}{\sqrt{v!}}(b^+)^v \Psi_0 \tag{7}$$

$$\Psi_0 = \frac{1}{\sqrt{v!}} b^v \Psi_v \tag{8}$$

Per acabar direm que el *rang* d'aquest grup és 1. El rang d'un grup és el nombre *màxim* de generadors que commuten entre si. Per exemple, el grup $SU(3)$ de les tranformacions unitàries en tres dimensions té vuit generadors, dos dels quals commuten entre si però hi ha cap altre generador que commute amb tots dos. Diem doncs que el rang de $SU(3)$ és dos. En un grup de rang k és possible trobar k operadors que commuten amb tots els generadors de l'àlgebra. S'anomenen operadors de Casimir i són els invariants del sistema que poden se coneguts conjuntament amb l'autovalor de l'Hamiltonià. En el grup de Heisenberg sols hi ha un invariant, $1^2 + p^2 + q^2$, que és bàsicament el propi Hamiltonià.

S'han identificant els grups dinàmics d'altres sistemes simples, com ara l'abans esmentat $SO(4,2)$ com grup dinàmic de l'àtom d'hidrògen o els grups dinàmics dels oscil·ladors harmònics bi i tridimensional, però el seu estudi excedeix l'objectiu del capítol i rementem el lector a la bibliografia (e.g. B.G. Wybourne *Classical Groups for Physicists*, John Wiley and Sons NY 1974).

4 Un exemple de grup de degeneració: el grup $SO(4)$ i l'àtom d'hidrogen

Abans d'entrar a considerar aquest exemple, en revisarem un altre ben conegut: el grup de rotacions de l'esfera $SO(3)$ com grup de degeneració del moment angular L^2. El grup de rotacions presenta tres generadors. Podem triar L_x, L_y, L_z o podem tanmateix triar L_z, L_+, L_-, on $L_\pm = L_x \pm i\,L_y$. El rang d'aquest grup també és la unitat i, per tant, únicament trobarem un operador de Casimir, $L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$, que resulta ser el propi L^2. Fent ús de l'altra base, tenim que $L^2 = L_z^2 + L_+L_- + L_-L_+$. Aquesta segona construcció de l'operador de Casimir serà convenient a l'hora de generalitzar a $SO(4)$.[4]

[4]Per tal d'aprofundir en la construcció sistemàtica dels operadors de Casimir veure J.D. Louck, *Am. J. Phys.*, **38**, 3, 1970.

Abordem ara el grup $SO(4)$. Les rotacions en quatre dimensions (x, y, z, t) inclouen com un subgrup les rotacions ens tres dimensions (x, y, z). Reescrivim els operadors de les rotacions en 3D eliminant nombres complexos (per motiu de simplicitat) i afegim tot seguit, per analogia, els operadors que completen les rotacions en quatre dimensions:

$$\begin{array}{llll} \textit{rotació } 3D\ (x,y,z) & A_1 = z\partial_y - y\partial_z & A_2 = x\partial_z - z\partial_x & A_3 = y\partial_x - x\partial_y \\ \textit{rotació } 4D\ (x,y,z,t) & B_1 = x\partial_t - t\partial_x & B_2 = y\partial_t - t\partial_y & B_3 = z\partial_t - t\partial_z \end{array} \tag{9}$$

on ∂_α representa $\frac{\partial}{\partial_\alpha}$.

És un bon exercici comprovar les següents commutacions entre els generadors (en l'etiquetatge considerem numeració cíclica mòdul 3, és a dir, si escrivim A_{i+2} i resulta que $i = 2$, aleshores $i + 2 \equiv 3$):

$$\begin{array}{lll} [A_i, B_i] = 0 & [A_1, B_2] = B_3 & [A_1, B_3] = -B_2 \\ [A_i, A_{i+1}] = A_{i+2} & [A_2, B_1] = -B_3 & [A_2, B_3] = B_2 \\ [B_i, B_{i+1}] = A_{i+2} & [A_3, B_1] = B_2 & [A_3, B_2] = -B_1 \end{array} \tag{10}$$

El nombre *màxim* de generador que commuten entre si és dos, per tant, el rang del grup és dos.

Si definim una nova base:

$$J_i = \frac{1}{2}(A_i + B_i) \quad ; \quad K_i = \frac{1}{2}(A_i - B_i), \tag{11}$$

podem comprovar les següents commutacions:

$$\begin{array}{ll} [J_i, J_{i+1}] = J_{i+2} & \text{isomorf a l'àlgebra so(3) del moment angular} \\ [K_i, K_{i+1}] = K_{i+2} & \text{isomorf a l'àlgebra so(3) del moment angular} \\ [J_i, K_j] = 0 & \end{array} \tag{12}$$

on tornem a visualitzar que el nombre *màxim* de generadors que commuten entre si és dos. Podrem definir doncs dos operadors de Casimir.

Veiem en l'equació (12) que l'àlgebra $so(4)$ del grup $SO(4)$ pot ser escrita com suma directa de dues àlgebres isomorfes a l'àlgebra del moment angular: $so(4) = so(3) \oplus so(3)'$. En altres paraules, $\{J_i\}$ i $\{K_i\}$ expandeixen dues subàlgebres $(so(3), so(3)')$ disjuntes ($[J_i, K_j] = 0$).

Tot seguit, amb analogia amb el que fem amb el moment angular on definim la base $\{L_z, L_\pm\}$, podem definir noves bases en les subàlgebres:

$$\begin{array}{ll} H_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} J_3 & H_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} K_3 \\ & \\ E_{\pm\alpha} = \frac{1}{2}(J_1 \pm iJ_2) & E_{\pm\beta} = \frac{1}{2}(K_1 \pm iK_2) \end{array} \tag{13}$$

i, a partir d'ells, els operadors de Casimir (anàlegs a L^2):

$$\begin{array}{l} F_1 = H_1^2 + E_\alpha E_{-\alpha} + E_{-\alpha} E_\alpha \\ F_2 = H_2^2 + E_\beta E_{-\beta} + E_{-\beta} E_\beta \end{array} \tag{14}$$

Els operadors F_1, F_2, que commuten entre si, cadascún d'ells és similar a L^2 excepte per un factor 1/2, vegeu equació (13), per tant, podem plantejar les següents equacións d'autovalors:

$$\begin{array}{l} F_1 |j_1\, m_1\rangle = \frac{1}{2}\, j_1\, (j_1 + 1)\, |j_1\, m_1\rangle \\ \\ F_2 |j_2\, m_2\rangle = \frac{1}{2}\, j_2\, (j_2 + 1)\, |j_2\, m_2\rangle \end{array} \tag{15}$$

Podem finalment considerar les parts simètriques i antisimètriques $F_1 \pm F_2$ i la seua actuació sobre funcions producte $|j_1\, m_1\rangle |j_2\, m_2\rangle$. Comencem calculant $F_1 - F_2$. Amb les equació (11),(13) i (14) trobem que $F_1 - F_2 = 0$.[5] Per tant, amb ajut de l'equació (15), tenim que:

$$(F_1 - F_2)|j_1\, m_1\rangle |j_2\, m_2\rangle = 0\, |j_1\, m_1\rangle |j_2\, m_2\rangle = 0 = \frac{1}{2}[j_1\, (j_1 + 1) - j_2\, (j_2 + 1)] |j_1\, m_1\rangle |j_2\, m_2\rangle \tag{16}$$

[5] Cal tenir present que des de l'equació (10) tenim que $A_i B_i - B_i A_i = 0$. Tanmateix, des de l'equació (9), és immediat comprovar que $A_1 B_1 + A_2 B_2 + A_3 B_3 = 0$. Mes detalls en C.D.H. Chisholm, *Group Theoretical Techniques in Quantum Chemistry*, Academic Press London 1976.

Per tant, hem de concloure que $j_1 = j_2$.

Considerem ara l'acció de l'operador $C = F_1 + F_2$ sobre els estats $|j_1\, m_1\rangle|j_2\, m_2\rangle$:

$$C|j_1\, m_1\rangle|j_2\, m_2\rangle = \frac{1}{2}[j_1\,(j_1+1) + j_2\,(j_2+1)]|j_1\, m_1\rangle|j_2\, m_2\rangle \tag{17}$$

Com hem d'imposar que $j_1 = j_2 = j$, aleshores l'autovalor resulta ser $\frac{1}{2}[j_1\,(j_1+1) + j_2\,(j_2+1)] = j(j+1) = \frac{1}{4}((2j+1)^2-1) = \frac{1}{4}(n^2-1)$. La degeneració ha de ser doncs $g = (2j+1)^2,\;\; j = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \ldots$, i.e., $g = n^2\;\; n = 1, 2, 3 \ldots$.

Considerem finalment la reducció de simetria $SO(4) \to SO(3)$. Cal reduir la simetria dels estats $|j_1\, m_1\rangle|j_2\, m_2\rangle$ a un únic $|j\, m\rangle$, base de $SO(3)$. Tenim:

$$j_1 \times j_2 = (j_1 + j_2) \oplus (j_1 + j_2 - 1) \oplus \ldots \oplus |j_1 - j_2| \tag{18}$$

Si particularitzem per als diferents valors $n = 1, 2, 3, \ldots$, sota la restricció $j_1 = j_2$, trobem:

$$\begin{array}{llll} n=1 & j_1=j_2=0 & D_{00} \to D_0 & (1s) \\ n=2 & j_1=j_2=\frac{1}{2} & D_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}} \to D_1 \oplus D_0 & (2s+2p) \\ n=3 & j_1=j_2=1 & D_{11} \to D_2 \oplus D_1 \oplus D_0 & (3s+3p+3d) \\ \ldots. & & & \end{array} \tag{19}$$

Sembla que el grup $SO(4)$ acomoda be la degeneració de l'hidrogen. És $SO(4)$ el seu grup de degeneració? Mostrarem que així és en la següent secció.

5 L'àtom d'hidrogen i el grup $SO(4)$

Un electró atret per una càrrega Z fixa efectua un òrbita tancada. La força a que està sotmés aquest electró ve donada per la llei de Coulomb,

$$\dot{\mathbf{p}} = -Z\frac{\mathbf{r}}{r^3} \tag{20}$$

a partir d'aquesta equació trobem que $\mathbf{r} \times \dot{\mathbf{p}} = 0$ i, per tant, que $d(\mathbf{r} \times \mathbf{p})/dt = 0$, atès que velocitat i moment són paral·lels ($\dot{\mathbf{r}} \times \mathbf{p} = 0$). En altres paraules, troben que el moment angular $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$ és constant.

Si desenvolupem ara el producte $\mathbf{L} \times \dot{\mathbf{p}}$ amb ajuda de l'equació (20) tenim que:

$$\mathbf{L} \times \dot{\mathbf{p}} = -Z\,\mathbf{L} \times \frac{\mathbf{r}}{r^3} = -\frac{Z}{r^3}\,[(\mathbf{r} \times \mathbf{p}) \times \mathbf{r}] \tag{21}$$

que tenint en compte la igualtat vectorial, $(a \times b) \times c = (a \cdot c)b - (b \cdot c)a$, permet escriure:[6]

$$\mathbf{L} \times \dot{\mathbf{p}} = -\frac{Z}{r^3}\,[r^2\mathbf{p} - (\mathbf{p} \cdot \mathbf{r})\mathbf{r}] = -\frac{Z\,m}{r^3}[r^2\dot{\mathbf{r}} - (\dot{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{r})\mathbf{r}] \tag{22}$$

Per una altra banda, podem escriure que la variació $d\mathbf{r}$ del vector de posició és la suma de dos desplaçaments infinitessimals ortogonals, un que implica variació radial $dr\,\mathbf{u}_r$, on $\mathbf{u}_r = \mathbf{r}/r$, i un altre que implica variació angular $rd\theta\,\mathbf{u}_\theta$, on $\mathbf{u}_\theta$ és un vector unitari perpendicular a $\mathbf{u}_r$. Escrivim, $d\mathbf{r} = dr\,\mathbf{u}_r + rd\theta\,\mathbf{u}_\theta$, i.e,

$$\dot{\mathbf{r}} = \frac{d\mathbf{r}}{dt} = \frac{dr}{dt}\,\mathbf{u}_r + r\frac{d\theta}{dt}\,\mathbf{u}_\theta = \dot{r}\,\mathbf{u}_r + r\dot{\theta}\,\mathbf{u}_\theta \tag{23}$$

Podem escriure que $\mathbf{r} = r\,\mathbf{u}_r$. Per tant, $\dot{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{r} = \dot{r}\,r$, de manera que podem reescriure l'equació (22) en la forma:

$$\mathbf{L} \times \dot{\mathbf{p}} = -\frac{Z\,m}{r^3}[r^2\dot{\mathbf{r}} - (\dot{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{r})\mathbf{r}] = -Z\,m[\frac{\dot{\mathbf{r}}}{r} - \frac{\dot{r}}{r^2}\mathbf{r}] \tag{24}$$

Com que,

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\mathbf{r}}{r}\right) = \frac{r\,\dot{\mathbf{r}} - \dot{r}\,\mathbf{r}}{r^2} = \frac{\dot{\mathbf{r}}}{r} - \frac{\dot{r}}{r^2}\,\mathbf{r} \tag{25}$$

Escrivim finalment:

[6] Cal precisar que $a \times (b \times c) = (a \cdot c)b - c(a \cdot b)$.

$$\mathbf{L} \times \dot{\mathbf{p}} = -Z\, m\, \frac{d}{dt}\left(\frac{\mathbf{r}}{r}\right) \rightarrow \mathbf{L} \times \dot{\mathbf{p}} + Z\, m\, \frac{d}{dt}\left(\frac{\mathbf{r}}{r}\right) = 0 \tag{26}$$

Considerem la massa unitat per a l'electró, $m = 1$. Tenint en compte que $\mathbf{L}$ és una constant i que per tant la seua derivada temporal és zero, podem escriure que $d(\mathbf{L} \times \mathbf{p})/dt = \mathbf{L} \times \dot{\mathbf{p}}$. Aleshores, l'equació (26) queda:

$$\frac{d}{dt}(\mathbf{L} \times \mathbf{p} + Z\, \frac{\mathbf{r}}{r}) = 0 \tag{27}$$

a partir de la qual concloem que el vector $\mathbf{R} = \mathbf{L} \times \mathbf{p} + Z\, \frac{\mathbf{r}}{r}$ és constant. Aquest vector, anomenat vector de Runge-Lenz, és també una constant de moviment de les òrbites planetaries, on fou inicialment definit.

El quadrat del mòdul d'aquest vector resulta:

$$R^2 = (\mathbf{L} \times \mathbf{p})^2 + Z^2 + \frac{2\, Z}{r}(\mathbf{L} \times \mathbf{p}) \cdot \mathbf{r} \tag{28}$$

Ara cal tenir en compte que $(a \times b)(c \times d) = (a \cdot c)(b \times d) - (a \cdot d)(b \cdot c)$, cosa que ens permet escriure que $(\mathbf{L} \times \mathbf{p})^2 = p^2 L^2 - (\mathbf{p} \cdot \mathbf{L})^2 = p^2\, L^2$, on hem fet zero el segon terme degut a l'ortogonalitat de $\mathbf{p}$ i $\mathbf{L}$. Tanmateix, cal tenir present que $(a \times b) \times c = b\ (a \cdot c) - a\ (b \cdot c)$ per a poder escriure que $\mathbf{L} \times \mathbf{p} = (\mathbf{r} \times \mathbf{p}) \times \mathbf{p} = (\mathbf{r} \cdot \mathbf{p})\, \mathbf{p} - p^2\, \mathbf{r}$. Per tant, $(\mathbf{L} \times \mathbf{p}) \cdot \mathbf{r} = (\mathbf{r} \cdot \mathbf{p})(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}) - p^2\, r^2 = (\mathbf{p} \cdot \mathbf{r})^2 - p^2\, r^2$. Com $L^2 = (\mathbf{r} \times \mathbf{p})(\mathbf{r} \times \mathbf{p}) = p^2\, r^2 - (\mathbf{p} \cdot \mathbf{r})^2$, tenim que $(\mathbf{L} \times \mathbf{p}) \cdot \mathbf{r} = -L^2$. Amb tot açó,

$$R^2 = p^2\, L^2 + Z^2 - \frac{2\, Z}{r} L^2 = L^2\, (p^2 - \frac{2\, Z}{r}) + Z^2 = 2\, E\, L^2 + Z^2 \tag{29}$$

que ens indica que mòdul del vector de Runge-Lenz ve fixat pel valor de l'energia i el moment angular.

El pas a la mecànica quàntica no és trivial ja que si considerem operadors, aleshores resulta que $\mathbf{L} \times \mathbf{p} \neq -\mathbf{p} \times \mathbf{L}$. A més a més, cal assegurar que l'operador construït siga hermític. Sabem que si dos operadors A i B són hermítics i no commuten, el seu producte $A\, B$ o $B\, A$ no és hermític però si que ho és $\frac{1}{2}(A\, B + B\, A)$. Per aquest motiu, definim l'operador associat amb el producte $\mathbf{L} \times \mathbf{p}$ en la forma $\frac{1}{2}(\mathbf{L} \times \mathbf{p} - \mathbf{p} \times \mathbf{L})$ que assegura que cada component d'aquest operador vectorial és hermítica. Per exemple, mostrem la primera component del vector: $(\mathbf{L} \times \mathbf{p} - \mathbf{p} \times \mathbf{L})_x = (L_y\, p_z + p_z\, Ly) - (L_z\, p_y + p_y\, Lz)$. Anàlogament passa amb les altres. Per tant, definim l'operdor de Runge-Lenz en la forma:

$$\mathbf{R} = \frac{1}{2}(\mathbf{L} \times \mathbf{p} - \mathbf{p} \times \mathbf{L}) + Z\, \frac{\mathbf{r}}{r} \tag{30}$$

Com $\mathbf{R}$ és l'operador associat amb una magnitud que es conserva ha der succeir que $[\mathbf{R}, \mathcal{H}] = 0$, com hom pot comprovar que succeeix.

Amb la finalitat de connectar amb la secció anterior, definim els següents operadors,

$$\begin{array}{lll} A_1 = -i\, L_x & A_2 = -i\, L_y & A_3 = -i\, L_z \\ B_1 = \frac{i}{\sqrt{-2E}}\, R_x & B_2 = \frac{i}{\sqrt{-2E}}\, R_y & B_3 = \frac{i}{\sqrt{-2E}}\, R_z \end{array} \tag{31}$$

on E representa l'energia de l'estat estacionari.

Actuant en el subespai $\{|n, \ell, m\rangle, \ell = 0, 1, \ldots (n-1), m = -\ell, \ldots, 0, \ldots, \ell\}$, A_i i B_i presenten les mateixes regles de commutació que els anàlegs operadors de $SO(4)$, equació (10). L'operador de Casimir resulta:

$$C = F_1 + F_2 = \ldots = -\frac{1}{4}(A_1^2 + A_2^2 + A_3^2 + B_1^2 + B_2^2 + B_3^2) = \ldots = \frac{1}{4}(L^2 - \frac{R^2}{2E}) \tag{32}$$

L'operador quàntic associat amb el quadrat del mòdul del vector de Runge-Lenz clàssic, equació (29), expressat en a.u. (on fem $\hbar = 1$), és:

$$R^2 = 2\, \mathcal{H}\, (L^2 + 1) + Z^2 \tag{33}$$

Fem notar que en l'equació (33) apareix la unitat ($\hbar^2$ si no usem a.u.) sumada a L^2, cosa que no ocurria en mecànica clàssica, equació (29). El motiu radica en el fet que en la derivació de la fórmula mecanoquàntica cal fer servir operadors i, per tant, magnituds que poden no commutar, i són els seus commutadors els que generen aquest terme extra.

Des de les equacions (32) i (33) obtenim finalment una relació entre l'operador de Casimir i l'Hamiltonià:

$$C = -\frac{Z^2}{8\,\mathcal{H}} - \frac{1}{4} \tag{34}$$

Com sabem que els autovalors de l'operador de Casimir són $\lambda = \frac{1}{4}(n^2 - 1)$ podem trobar els valors de l'energia a partir de l'equació (34):

$$\frac{1}{4}(n^2 - 1) = -\frac{Z^2}{8\,E} - \frac{1}{4} \rightarrow E = -\frac{Z^2}{2\,n^2} \tag{35}$$

En quant a la degeneració de l'energia, aquesta haurà de ser la mateixa que la degeneració de l'operador de Casimir: n^2.

Hem identificat doncs el grup $SO(4)$ com grup de degeneració de l'hidrogen. Per tal de trobar els autofuncions cal fer ús de la representació coordenada. Les coordenades naturals en problemes amb simetria $SO(3)$ són les esfèriques. La simetria $SO(4)$ es veu millor usant coordenades parabòliques,

$$x = \sqrt{\xi\eta}\cos\varphi \quad y = \sqrt{\xi\eta}\sin\varphi \quad z = \tfrac{1}{2}(\xi - \eta) \tag{36}$$

En aquestes coordenades, l'Hamiltonià resulta:

$$-\frac{1}{2}\left\{\frac{4}{\xi+\eta}\left[\frac{\partial}{\partial\xi}\left(\xi\frac{\partial}{\partial\xi}\right) + \frac{\partial}{\partial\eta}\left(\eta\frac{\partial}{\partial\eta}\right)\right] + \frac{1}{\xi\,\eta}\frac{\partial}{\partial\varphi}\right\}\Psi - \frac{2}{\xi+\eta}\Psi = E\,\Psi \tag{37}$$

Cal ara construir els operadors definits en (31) a partir de les components de moment angular L_i i del vector de Runge-Lenz R_i, expressades en coordenades parabòliques. A partir d'aquests operadors, poden obtenir els creadors/aniquiladors, equació (11), i fer actuar els creadors sobre els estats $|j\,m_1 m_2\rangle = |j\,m_1\rangle|j\,m_2\rangle$. En particular, aplicarem J_+ i K_+ sobre l'estat $|j\,j\,j\rangle$ i igualarem a zero. Així obtenim l'estat Ψ_{jjj} i, a partir d'ell, amb els aniquiladors, podem obtenir-ne la resta. El procediment està clarament detallat en un article de Torres i Navarro (G.F. Torres del Castillo and E. Navarro Morales, *Rev. Mex. Fís.* **54** (2008) 454) on remitim al lector per a més detalls.