

La simetria de l'estat fonamental i el trencament espontani de la simetria

Josep Planelles

7 de febrer de 2022

1 Trencament espontani de simetria

La ruptura espontània de simetria és invocada sovint en física, i en ciència en general, com la responsable d'importants fenòmens, amb articles amb títols tan cridaners com *Dinàmica de l'univers i trencament espontani de la simetria*. [1] Possiblement el trencament espontani de la simetria més famós de tots és el del potencial de Higgs, raó per la qual els quarks i els electrons adquireixen massa. Sembla ser que, en els primers moments de l'univers, les partícules no tenien massa i viatjaven a la velocitat de la llum en una *sopa primordial* molt calenta. En algun moment d'aquest període es va activar el camp de Higgs, impregnant l'univers i atorgant massa a les partícules elementals. [2] En aparèixer, el camp de Higgs va canviar l'entorn, alterant el comportament de les partícules, com un xarop que frena les partícules mentre viatgen. Podem fer un cert paral·lelisme amb la massa efectiva que adquireixen els electrons quan, en lloc d'estar al buit, viatgen per un semiconductor: l'acció del potencial periòdic del cristall sobre l'electró fa que aquest tinga una reacció enfront d'una força diferent de la que tindria en el buit (on no està *lligat* pel potencial periòdic del cristall) i, en integrar totes aquestes interaccions, l'electró passa a comportar-se *com si la seua massa quedara alterada* i aleshores parlem de *massa efectiva* de l'electró en el cristall.

De manera semblant als electrons en un semiconductor, les partícules elementals adquireixin major o menor massa depenent de la interacció amb el camp de Higgs. La massa dels neutrins, que interactuen dèbilment amb el camp de Higgs, és pràcticament nul·la. En canvi la massa de l'electró que interactua més fortament és més gran. El fotó no interactua i la seva massa és zero. És a dir, la massa de la partícula ens està indicant la intensitat d'interacció amb el camp del Higgs. Però com apareix de sobte aquest camp? El Higgs apareix massiu quan l'univers s'expandeix i comença el procés de refredament, generant-se una transició de fase, semblant a la transició de l'aigua de l'estat líquid a l'estat sòlid. Abans de la transició totes les partícules eren lliures i viatjaven a la velocitat de la llum. Podem imaginar que abans de la transició l'estat del potencial de Higgs era no nul però homogeni. Per tant, el seu gradient canviat de signe, és a dir la força, és zero i no hi ha interacció efectiva amb les partícules. Després de la transició les partícules interactuen amb un Higgs no uniform amb gradient no nul, adquireixen en conseqüència massa i deixen de viatjar a aquesta velocitat límit. A més, les noves partícules massives comencen a generar atracció gravitacional. Amb el refredament de l'Univers i l'atracció gravitacional, sumat milions i milions d'anys, es van formar les galàxies, estrelles, etc.

En aquest breu relat divulgatiu del complex fenomen d'adquisició de massa de quarks i electrons apareix una idea clau: la transició de fase amb el refredament. En minvar l'energia, el camp de Higgs passa d'un estat a un altre de menor simetria (i energia). Hom parla doncs de *trencament espontani de la simetria* com el procés espontani de ruptura de simetria en el que un sistema físic inicialment en

un estat simètric, acaba en un altre estat de menys simetria. En el breu relat anterior no hem entrat en massa detalls. Cal dir que l'estat més simètric del que parlàvem és invariant sota totes les simetries de les equacions de moviment (o, equivalentment, del Lagrangiana). És a dir, és base de la representació totalment simètrica del grup de simetria d'aquestes equacions de moviment. Tanmateix, l'estat al que espontàniament transita té menys simetria, i.e., trenca la simetria del Lagrangiana.[3] Açò però no ens hauria de causar una gran sorpresa, excepte si l'estat amb simetria trencada és el fonamental.¹ En efecte, la transició $3s \rightarrow 2p$ en l'àtom d'hidrogen minva l'energia i la simetria, mentre que amb les transicions $3p \rightarrow 2s$, $2p \rightarrow 3s$ accedim a un estat de màxima simetria amb decrement o creixement d'energia, respectivament.

Gordon Kane[4] ens ofereix un exemple elemental encara més sever que l'anterior de l'hidrogen per remarcar la *no* excepcionalitat del procés de trencament espontani de la simetria. Ens suggereix imaginar una teoria expressada per l'equació $x * y = 16$, on per simplificar imaginem x, y siguin enters definits positius. Aquesta equació té cinc solucions (x, y) : (1,16), (2,8), (4,4), (8,2) i (16,1). Mentre que l'equació dinàmica és invariant sota el bescanvi $x \leftrightarrow y$, quatre de les solucions no ho són. De fet, la teoria del sistema solar amb el sol al centre té simetria esfèrica, però les òrbites planetàries són el·lipses. Encara més, imaginem una segon equació per descriure la dinàmica del sistema, també invariant sota el bescanvi $x \leftrightarrow y$ com ara $x + y = 10$. Ara, el conjunt de les dues equacions sols presenta les solucions (2,8) (8,2) cap de les quals és invariant sota el bescanvi $x \leftrightarrow y$.

Per tant, l'únic dubte raonable és compaginar el trencament espontani de la simetria amb el fet generalment assumit que l'estat fonamental de qualsevol sistema és no degenerat i totalment simètric.

2 La simetria de l'estat fonamental

En sistemes unidimensional els estats quàntics són no degenerats, hi ha seqüenciació nodal i.e. un estat presenta un node més que l'immediatament inferior en energia i l'estat fonamental no té nodes (veure Apèndix) i és totalment simètric i.e., forma base de la representació totalment simètrica del grup de simetria geomètrica de l'Hamiltoniana.

El llibre de Konishi i Paffuti[5] inclou la següent generalització a sistemes generals: *En mecànica quàntica, amb un nombre finit de graus de llibertat, l'estat fonamental és invariant sota la simetria i és únic.*

En efecte, per una banda tenim que l'Hamiltoniana $\hat{H}$ òbviament commuta amb totes les transformacions del grup G de la seua simetria geomètrica (des de $\hat{H} = R\hat{H}R^{-1}$ se segueix $\hat{H}R = R\hat{H}$). Per tant, si $\hat{H}\Psi_0 = E_0\Psi_0$, aleshores $\hat{H}R(\Psi_0) = E_0R(\Psi_0)$, cosa que indica que Ψ_0 i $R(\Psi_0)$ són degenerades. Ara bé si no hi ha degeneració és perquè $\Psi_0 = R(\Psi_0)$ per a totes les transformacions R de G , cosa que implica que Ψ_0 és base de la representació totalment simètrica o trivial de G . Pot ocórrer però que hi hagi degeneració. En qualsevol sistema de mecànica quàntica amb un nombre finit de graus de llibertat, els efectes túnel donen lloc a elements no diagonals que connecten diferents estats fonamentals. Escrivim $\lambda V(\mathbf{r})$ la petita pertorbació que trenca la degeneració. Considerem per exemple el cas de doble degeneració, anomenem $|+\rangle$, $|-\rangle$ els estats degenerats en absència de degeneració i H_λ l'hamiltoniana *complet*:

$$H_\lambda = \begin{pmatrix} E_0 & \lambda V \\ \lambda V & E_0 \end{pmatrix}$$

¹S'assumeix en general que l'estat fonamental de qualsevol sistema és no degenerat i totalment simètric, sempre que el sistema no incloga coordenades, com ara l'espín, que no apareixen en l'equació de Schrödinger que descriu la seua dinàmica.

En diagonalitzar trobem les solucions $(|+\rangle \pm |-\rangle)/\sqrt{2}$. Considerem e.g. que el nou estat fonamental és $|\lambda\rangle = (|+\rangle + |-\rangle)/\sqrt{2}$. L'estat fonamental ha de ser estable, i.e., si fem que $\lambda \rightarrow 0$ cal que el nou estat fonamental $|\lambda\rangle \rightarrow \Psi_0$, però $|\lambda\rangle = (|+\rangle + |-\rangle)/\sqrt{2}$ no és una petita pertorbació del suposat estat fonamental $|+\rangle$ o $|-\rangle$. I no diu res més, però conclou dient que és tranquil·litzador que un teorema molt general diga que per als hamiltonians *raonables* amb els termes cinètics habituals i potencials d'interacció de dos cossos, si existeix un estat fonamental (és a dir, si tenim un espectre discret), aleshores aquest és únic, cosa que permet interpretar que $\hat{H}$ sense la pertorbació no és una bona representació del sistema físic i per això fa aparèixer degeneració on no hi ha. És clar que cal almenys perfilar la conclusió en el sentit que qualsevol sistema és no degenerat i totalment simètric, *sempre que el sistema no incloga coordenades, com ara l'espín, que no apareixen en l'equació de Schrödinger que descriu la seua dinàmica*. En tal cas pot haver la degeneració d'espín.

Hi ha però casos molt coneguts d'estat fonamental degenerat sense considerar espín, com ara el primer nivell de Landau d'un electró lliure en un plànol sotmès a un camp magnètic axial uniform, on els nivells d'energia són $E = \hbar\omega(2n + |m| + m + 1)$ amb $n = 0, 1, 2 \dots$ i $m = 0 \pm 1 \pm 2 \dots$, i la menor energia s'aconsegueix per a $n = 0$ i $m \leq 0$, essent aquest estat infinitament degenerat (si $m < 0$, aleshores $|m| + m = 0$).[6] Ara bé, la infinita degeneració desapareix en el moment que incloem el confinament espacial i el sistema deixa de ser infinit (és clar, un cristall macroscòpic és immens en comparació amb un electró, però també és cert que és finit i confina els electrons trencant la degeneració).

Cal senyalar que una hipòtesi aparentment inofensiva de l'enunciat anterior sobre la no degeneració i simetria de l'estat fonamental és l'existència d'una *petita* pertorbació que pot connectar els possibles estats fonamentals degenerats. En el cas de sistemes amb graus de llibertat infinits s'ha de parar especial atenció a aquesta restricció, atès que és precisament ací on la situació pot canviar en passar de graus de llibertat finits a infinits, com ara en el cas dels sòlids o les teories quàntiques de camps. En el cas de la magnetització espontània, es requereix una energia infinita per girar un nombre infinit d'espins i, a temperatures prou baixes, el sistema tria un estat fonamental on tots els espins s'orienten en la mateixa direcció, l'energia contraresta els efectes d'entropia en l'energia lliure, $G = U - TS$, i la simetria rotacional de l'Hamiltonià es violada o reduïda.

Podem afegir un altra propietat interessant: si l'energia potencial V és real i $\Psi(x, t)$ és una funció d'estat, i.e., $\Psi(x, t)$ dóna compliment l'equació de Schrödinger dependent del temps, aleshores la funció $\Psi(x, -t)^*$ és també solució de l'esmentada equació (aquesta simetria s'anomena invariància sota la inversió temporal). Per al cas d'estats estacionaris, la invariància sota la inversió temporal implica que si V és real i $\Psi(x, t)$ és pròpia amb energia E aleshores també $\Psi(x, t)^*$ també és pròpia i degenerada amb ella i, si no hi ha degeneració, la funció ha de ser real.[7]

En química hi ha un cas de reducció espontània de simetria que mereix ser comentar abans d'acabar. Em refereix a l'efecte Jahn-Teller que podem enunciar dient que *una molècula simètrica no lineal en un estat electrònic degenerat es distorsiona, reduint la seua simetria, fins a trencar la degeneració*. [8]

En aquest cas, per tal d'aconseguir una descripció satisfactòria del comportament molecular, cal anar més enllà de l'aproximació de Born-Oppenheimer i afegir a l'Hamiltonià electrònic, que depèn paramètricament de les coordenades nuclears, el terme acoblament vibrònic. Si els nuclis oscil·len al voltant de la seua posició d'equilibri perquè estan efectuant una vibració seguint un mode normal Q , podem escriure una primera aproximació (fins al terme lineal) del terme d'acoblament vibrònic en aquest hamiltonià: $H_e(r, R) = H_e(r, R)_0 + \left(\frac{\partial H_e(r, R)}{\partial Q}\right)_0 Q$, on $H_e(r, R)_0$ és l'hamiltonià electrònic

corresponent als nuclis en la posició d'equilibri ($Q = 0$) i Q és el mode normal actiu. Aleshores, el terme pertorbatu² $\left(\frac{\partial H_e(r, R)}{\partial Q}\right)_0$ provoca una reducció de simetria de $H_e(r, R)_0$ i trenca la degeneració de la solució de l'Hamiltonià aproximat i més simètric $H_e(r, R)_0$. Per a més detalls veure [8].

3 Resum

En mecànica quàntica, amb un nombre finit de graus de llibertat, l'estat fonamental és invariant sota la simetria i és únic. En cas de nombre infinit de graus de llibertat és possible un estat fonamental no simètric i.e., amb reducció espontània de simetria (en aquest segon cas, si es realitza en un sistema amb una simetria contínua, el sistema desenvolupa necessàriament algunes excitacions d'energia zero anomenades excitacions Nambu-Goldstone[9]).

4 Apèndix: Sistemes unidimensionals

Demostrarem primer, per reducció a l'absurd, que no hi ha degeneració. Considerem estats Ψ lligats ($\Psi(\pm\infty) = 0$), que són els de menor energia. Assumim que els estats Ψ_1 i Ψ_2 són degenerats amb energia E . Per tant, simultàniament se compleix que $\hat{H}\Psi_1 = E\Psi_1$ i $\hat{H}\Psi_2 = E\Psi_2$. Multiplicant a esquerres la primera equació per Ψ_2 i la segon per Ψ_1 tenim que: $\Psi_2\hat{H}\Psi_1 = E\Psi_2\Psi_1 = \Psi_1\hat{H}\Psi_2$. En sistemes unidimensionals $\hat{H} = -\frac{1}{2}\frac{d^2}{dx^2} + V(x)$, on sense detriment de generalitat hem assumit massa unitat. Tanmateix, en ser el producte commutatiu tenim que $\Psi_2V\Psi_1 = \Psi_1V\Psi_2$. En conseqüència $\Psi_2\Psi_1'' = \Psi_1\Psi_2''$, on ' indica derivada. Per tant, $0 = \Psi_2\Psi_1'' - \Psi_1\Psi_2'' = (\Psi_2\Psi_1' - \Psi_1\Psi_2')'$, cosa que vol dir que per a qualsevol x ha de succeir que $\Psi_2(x)\Psi_1'(x) - \Psi_1(x)\Psi_2'(x) = k$, on k és una constant, la qual val zero atès que $\Psi(\pm\infty) = 0$. En conseqüència, $\int \frac{d\Psi_2(x)}{\Psi_2(x)} = \int \frac{d\Psi_1(x)}{\Psi_1(x)}$ i.e., $\Psi_2 = C\Psi_1$ on C és la constant d'integració. Per tant, Ψ_1 i Ψ_2 no són independents. De fet, representen el mateix estat, és a dir, no hi ha degeneració.

Demostrarem ara que Ψ sempre pot ser real. Escrivim l'equació d'autovalors $-\frac{1}{2}\frac{d^2\Psi}{dx^2} + V(x)\Psi = E\Psi$ i imaginem el cas desfavorable que Ψ siga complexa: $\Psi(x) = a(x) + ib(x)$. Aleshores és immediat comprovar que $(\Psi^*)'' = (\Psi'')^*$ i, com E i $V(x)$ són reals, si calculem el complex conjugat de l'equació d'autovalors anterior trobem que $-\frac{1}{2}\frac{d^2\Psi^*}{dx^2} + V(x)\Psi^* = E\Psi^*$. Per tant, Ψ i Ψ^* estan degenerades. En conseqüència, també les funcions reals $\Psi_r = \frac{1}{2}(\Psi + \Psi^*)$ i $\Psi_i = \frac{1}{2i}(\Psi - \Psi^*)$ ho són amb la mateixa energia. Ara bé, com hem demostrat adès que no hi ha degeneració, tenim que la funció real no degenerada $\Psi_r (= C\Psi_i)$ representa l'estat Ψ no degenerat.

Finalment demostrarem la seqüenciació nodal i.e, si $E_1 < E_2$ aleshores Ψ_2 presenta un node més que Ψ_1 . Considerem que Ψ_1 té nodes en x_1 i x_2 . Sense detriment de generalitat considerem que entre x_1 i x_2 la funció és positiva. Aleshores $\Psi_1(x_1)' > 0$ i $\Psi_1(x_2)' < 0$. Escrivim les equacions d'autovalors de Ψ_1 i Ψ_2 multiplicades a esquerres respectivament per Ψ_2 i Ψ_1 : $\Psi_2\hat{H}\Psi_1 = E_1\Psi_2\Psi_1$ i $\Psi_1\hat{H}\Psi_2 = E_2\Psi_1\Psi_2$. Com adès, $\Psi_2V\Psi_1 = \Psi_1V\Psi_2$, per tant, restant les dues equacions trobem que $\Psi_2(-\frac{1}{2})\Psi_1'' - \Psi_1(-\frac{1}{2})\Psi_2'' = (E_1 - E_2)\Psi_1\Psi_2$. Tenint present que $\Psi_2\Psi_1'' - \Psi_1\Psi_2'' = (\Psi_2\Psi_1' - \Psi_1\Psi_2')'$ podem escriure:

$$(\Psi_2\Psi_1' - \Psi_1\Psi_2')' = 2(E_2 - E_1)\Psi_1\Psi_2 \rightarrow \int_{x_1}^{x_2} (\Psi_2\Psi_1' - \Psi_1\Psi_2')' dx = 2(E_2 - E_1) \int_{x_1}^{x_2} \Psi_1\Psi_2 dx$$

²Cal notar que l'estat vibrònic d'ordre zero (electrònic + vibracional) seria, en realitat, $|\Psi_{elec}\rangle|\Phi_{vib}\rangle$, i que la integral electrònica que apareix en la pertorbació implica les coordenades dels electrons, però no les dels nuclis, per la qual cosa Q pot eixir fora de l'integrand electrònic, de manera que allò que afecta la funció electrònica és $\left(\frac{\partial H_e(r, R)}{\partial Q}\right)_0$.

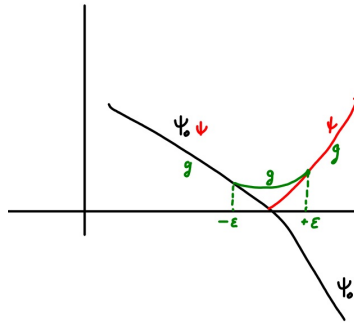
Com Ψ_1 té nodes en x_1 i x_2 tenim que $\Psi_1(x_1) = \Psi_1(x_2) = 0$ i la integració dóna:

$$\Psi_2(x_2)\Psi_1(x_2)' - \Psi_2(x_1)\Psi_1(x_1)' = 2(E_2 - E_1) \int_{x_1}^{x_2} \Psi_1\Psi_2 dx$$

Recordem que entre x_1 i x_2 la funció $\Psi_1(x) > 0$, $\Psi_1(x_1)' > 0$, $\Psi_1(x_2)' < 0$ i com $E_1 < E_2$ aleshores $2(E_2 - E_1) > 0$. Suposem el cas desfavorable que Ψ_2 no té nodes entre x_1 i x_2 . Aleshores la funció no canvia de signe en aquest interval. Sense detriment de generalitat considerarem que és positiva $\Psi_2(x) > 0$ (el raonament amb $\Psi_2(x) < 0$ és anàleg amb el mateix resultat). Amb tot açò el costat esquerre de la darrera equació és la resta d'un nombre negatiu i un positiu. Per tant, aquest membre és negatiu. El membre de la dreta és el producte d'un nombre positiu $2(E_2 - E_1)$ per una integral $\int_{x_1}^{x_2} \Psi_1\Psi_2 dx$ positiva (atès que l'integrand és positiu en tots els punts d'integració). El resultat és contradictori, *ergo* cal que Ψ_2 tinga almenys un node entre x_1 i x_2 .

Amb aquest raonament sabem que l'estat fonamental Ψ_0 és l'estat que menys nodes té. Demostrarem de fet que Ψ_0 no té nodes. Imaginem per un instant que Ψ_0 té un node, és a dir, que fa un canvi de signe a partir d'un cert valor x_n . Aleshores podria proposar $\psi = |\Psi_0|$ com funció variacional sempre positiva (excepte que és zero en la posició del node de Ψ_0). Per tant ψ dóna compliment en tots els punts a l'equació d'autovalors amb el *mateix* autovalor E_0 que Ψ_0 , excepte en el node de Ψ_0 , on les dues funcions són zero. Per tant, l'energia variacional calculada amb ψ resulta ser E_0 , cosa que sols és possible si ψ *també* és l'estat fonamental, que no pot ser perquè en no ser derivable en el node no pot ser autofunció de l'hamiltonià (a banda que tampoc podria ser *també* l'estat fonamental perquè hem demostrat que no hi ha degeneració). Per tant hem de concloure que Ψ_0 no té nodes.

Una forma alternativa d'aplegar a la mateixa conclusió és definir una nova funció g idèntica a ψ excepte en un interval infinitesimal $(-\epsilon, \epsilon)$ al voltant del node (vegeu figura) i calcular amb g l'energia variacional.



ψ i g són idèntiques excepte l'interval infinitesimal. En aquest interval $(\psi - g) \sim \epsilon$. La diferència entre les normes de ψ i g , $\int_{-\epsilon}^{\epsilon} (|\psi|^2 - |g|^2) dx \sim \int_{-\epsilon}^{\epsilon} \epsilon^2 dx \sim \epsilon^3$. Anàlogament, l'energia potencial variacional calculada amb ψ i g també diferiran en ϵ^3 .

Abans de calcular el terme cinètic considerem la identitat $(\psi\psi')' = (\psi')^2 - \psi\psi'' \rightarrow \psi\psi'' = (\psi\psi')' - (\psi')^2$. Si integrem la primera part tenim que:

$$\int_{-\epsilon}^{\epsilon} (\psi\psi')' dx = \psi(\epsilon)\psi'(\epsilon) - \psi(-\epsilon)\psi'(-\epsilon) = g(\epsilon)g'(\epsilon) - g(-\epsilon)g'(-\epsilon) = \int_{-\epsilon}^{\epsilon} (gg')' dx$$

per tant, la diferència cal mirar-la en el segon terme: $\int_{-\epsilon}^{\epsilon} [(\psi')^2 - (g')^2] dx$.

Contràriament a les funcions, en l'interval $(-\epsilon, \epsilon)$, les derivades, és a dir els pendents, de ψ i g són netament diferents. Per tant, la diferència és un nombre finit. Si anomenem k a la mitjana de les diferències, aleshores $\int_{-\epsilon}^{\epsilon} ((\psi')^2 - (g')^2) dx \sim \int_{-\epsilon}^{\epsilon} k dx \sim \epsilon$. I com en tot l'interval el pendent de ψ és major que el de g resulta que $\int (\psi')^2 dx > \int (g')^2 dx$.

En conseqüència, des de $-\frac{1}{2}\psi\psi'' = -\frac{1}{2}[(\psi\psi')' - (\psi')^2]$ concloem que l'energia cinètica variacional és menor si la calculem amb g i aquesta diferència és proporcional a ϵ (mentre que l'energia potencial i la norma eren proporcional a ϵ^3). En conseqüència, el terme cinètic és el dominant i resulta que l'energia variacional calculada amb g és menor que la calculada amb ψ i per tant que la calculada amb l'estat fonamental Ψ_0 (que, com hem dit adès, és la mateixa que la calculada amb ψ), cosa impossible, excepte si, contra la hipòtesi, $\Psi_0 = g$ i per tant, la funció de l'estat fonamental no presenta nodes.

Referències

- [1] D. Kazanas, *Astrophysical J. (ApJ)* 241 (1980) L59.
- [2] <https://www.symmetrymagazine.org/article/where-does-mass-come-from>
- [3] https://en.wikipedia.org/wiki/Spontaneous_symmetry_breaking
- [4] <https://www.edge.org/response-detail/27012>
- [5] K. Konishi and G. Paffuti, *Quantum Mechanics: A New Introduction*, Chapt. 5, Oxford University Press (2009)
- [6] R. Rosas, R. Riera and J. L. Marín, *Am. J. Phys* 68 (2000) 835
- [7] J. Planelles, *Problemes de Química Quàntica* Publicacions de la Universitat Jaume I (2011), pag. 81.
- [8] J. Planelles, *Teoria de Grups de Simetria* Publicacions de la Universitat Jaume I (1996), secció 12.5.
- [9] T. Brauner, *Symmetry* 2 (2010) 609-657