

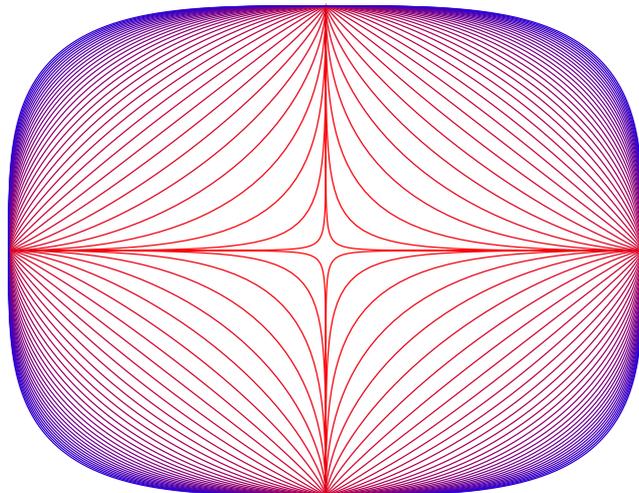
Notas sobre Teoría de Grupos en Química

Luis M. Tel

lmnt@usal.es

Encarnación Pérez-Romero

epromero@usal.es



October 13, 2009

Índice

Prefacio	v	7 Grupos y Mecánica Cuántica	93
1 Introducción	1	7.1 Niveles energéticos	94
1.1 Invariancias	1	7.1.1 Elementos matriciales	96
1.2 Simetrías	2	7.1.2 Reglas de Selección	100
2 Grupos: la herramienta	7	8 Permutaciones	103
2.1 Transformaciones	7	8.1 Grupo simétrico	103
2.2 Subgrupos	13	8.1.1 Permutaciones	103
2.3 Clases de equivalencia	14	8.1.2 Estructura cíclica	105
2.4 Producto directo	16	8.1.3 Orden	108
2.5 Ejercicios	16	8.1.4 Paridad	108
3 Grupos puntuales	21	8.1.5 Generadores	110
3.1 Operaciones de simetría	21	8.1.6 Unitariedad	111
3.1.1 Elementos	21	8.1.7 Clases	111
3.1.2 Operaciones	23	8.1.8 Subgrupos	114
3.2 Grupos	24	8.1.9 Subgr. alternante	115
3.3 Clases	27	8.1.10 Diagramas de Young	115
3.4 Un ejemplo	28	8.1.11 Representaciones irreducibles	118
3.5 Ejercicios	30	8.1.12 Matrices representación	122
4 Representaciones	33	8.1.13 Producto directo de representaciones	127
4.1 Repr. unitarias	38	8.1.14 Descensos en simetría	128
4.2 Repr. irreducibles	41	8.1.15 Operadores de proyección	129
4.3 Producto directo	43	8.2 Algunas aplicaciones a la Química Teórica	138
4.4 Ejercicios	44	8.2.1 Partículas idénticas: electrones	138
5 Repr. irreducibles	47	8.2.2 Partículas idénticas: Valores esperados	148
5.1 Gran Ortogonalidad	47	8.2.3 Productos externos	150
5.2 Caracteres	52	8.2.4 Invariancias de las matrices	153
5.3 Reducibilidad	53	8.2.5 Isómeros	155
5.4 Notación	56	8.3 Ejercicios	160
5.5 Ejemplo	58	9 Grupos continuos	163
5.6 Producto directo	64	9.1 Grupos de matrices	163
5.7 Ejercicios	65	9.2 Clasificación	164
6 Funciones adaptadas	67	9.3 Generadores	165
6.1 Proyectores	67	9.4 Densidad de operaciones	168
6.2 Vibraciones moleculares	70	10 Simetría axial	171
6.2.1 Ejemplo	73	10.1 Grupo $SO(2)$	172
6.3 Matrices de proximidad	83	10.1.1 Generadores	172
6.4 Ejercicios	87	10.1.2 Representaciones	175
		10.2 Otras simetrías axiales.	177
		10.3 Ejercicios	180

11 Simetría esférica	181	12.7 Reglas de selección	221
11.1 Introducción	181	12.8 Descensos en simetría	223
11.2 Operaciones de simetría	182	12.9 Ejercicios	227
11.3 Generadores	185	12.10 Ejercicios	229
11.4 Representaciones	187	13 Potencias de representaciones	231
11.4.1 Matrices	188	13.1 Aplicaciones.	243
11.4.2 Caracteres	190	13.1.1 Funciones de espín	243
11.4.3 Densidad de operaciones	191	13.1.2 Términos espectrales	244
11.5 Reducibilidad	195	13.1.3 Estados vibracionales	254
11.5.1 Producto directo	196	13.1.4 Propiedades eléctricas	262
11.6 Grupo SO(4)	197	13.2 Ejercicios	268
11.7 Grupo O(3)	198	14 Estados moleculares	269
11.8 Descensos en simetría	200	14.1 Biatómicas heteronucleares	269
11.9 Propiedades	205	14.2 Diatómicas homonucleares	272
11.10 Orbitales híbridos	207	14.3 Moléculas poliatómicas	274
11.11 Ejercicios	211	15 Estadística nuclear. Efecto isotópico.	275
12 Grupo SU(2)	213	15.1 Cuadrupolo nuclear	276
12.1 Generadores	215	15.2 Moléculas biatómicas	277
12.2 Clases	216	15.3 Moléculas poliatómicas.	280
12.3 SU(2) y SO(3)	216	16 Pendiente	281
12.4 Representaciones irreducibles	218	16.1 Reglas de Selección en átomos	281
12.5 Caracteres	220		
12.6 Reducción	221		

Prefacio

Estas notas corresponden a los cursos impartidos, años ha, sobre aplicaciones de la Teoría de Grupos a los problemas de la Química, en la Universidad de Barcelona y que, por múltiples motivos, nunca fueron puestos ordenadamente. Esto es un intento de hacerlo.

Las notas son el resultado de la reunión de trabajos escritos que se han ido elaborando independientemente por lo que es muy probable que, a lo largo del texto, se encuentren redundancias. Solo más tarde surgió la idea de juntar las notas dispersas. Pedimos disculpas por ello.

Queremos expresar nuestro reconocimiento a los que entonces se sentaban en el aula como alumnos y hoy son prestigiados profesores de Universidad. Ya entonces eramos conscientes de la excepcionalidad de la situación pues no es habitual en la vida de un docente encontrar grupos de alumnos como aquellos. La lista completa resultaría agobiante y tendría el peligro de olvidar a más de uno que el tiempo trata de borrar de la memoria. Las discusiones que suscitaron tuvieron en muchos casos un efecto incentivador y clarificador.

Capítulo 1

Introducción

1.1 Transformaciones e invariancias

Los científicos se han dedicado durante centurias a tratar de describir la Naturaleza a través de las Matemáticas. Las definiciones de las magnitudes físicas y las relaciones que las ligan hacen uso constantemente de los métodos matemáticos. Así, por ejemplo, la velocidad instantánea de un móvil se define mediante la relación $\vec{v} = \frac{d\vec{r}}{dt}$ y la fuerza que se ejerce sobre un punto material está relacionada, en la Mecánica newtoniana, con la aceleración que le imprime por medio de $\vec{F} = m \frac{d^2\vec{r}}{dt^2}$. Siempre que la teoría que hay detrás de esas ecuaciones sea aplicable al caso particular, las situaciones concretas de un móvil tienen que corresponder a soluciones particulares de las ecuaciones que ligan las magnitudes físicas. Las desviaciones entre el comportamiento real y el que predicen las ecuaciones son un indicio de la insuficiencia del modelo teórico.

Aceptando la teoría que sustenta las ecuaciones, cabe preguntarse por las soluciones particulares que han de corresponder a las situaciones reales. Encontrar soluciones particulares puede ser un trabajo laborioso, pero el análisis y el conocimiento *a priori* de las características de las posibles soluciones ayuda a comprender la estructura y evolución del sistema que se está estudiando e, indudablemente, facilita o simplifica el trabajo necesario para su obtención. Un ejemplo tomado de la aplicación de la Mecánica Cuántica al estudio de las estructuras electrónicas de los átomos servirá para ilustrarlo. En presencia de interacciones puramente electrostáticas, es posible clasificar los estados estacionarios de un átomo con un número par de electrones en singuletes, tripletes, quintetes, etc. Para llegar a esa clasificación no se requiere haber resuelto la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para todos los posibles estados estacionarios. Pero, una vez conocida esa clasificación, encontrar las soluciones particulares que corresponden a los estados singuletes es más sencillo que el estudio indiscriminado de todos ellos. Se pueden ilustrar las anteriores afirmaciones con una cita

I consider that I understand an equation when I can predict the properties of its solutions, without actually solving it.

P. A. M. Dirac.

Las características de las soluciones particulares de una ecuación, que pretenden describir las situaciones reales, están condicionadas por las invariancias de la propia ecuación frente a las transformaciones de las variables puestas en juego. Por ejemplo, la velocidad de un punto material tal como se ha definido más arriba es independiente de un desplazamiento del origen del sistema de coordenadas utilizado, $\vec{v} = \frac{d\vec{r}}{dt} = \frac{d(\vec{r} - \vec{r}_0)}{dt}$ donde se supone que \vec{r}_0 es un vector constante. Igualmente puede decirse que la misma velocidad es independiente del origen seleccionado para iniciar la escala de tiempos, es decir, es independiente de la transformación de la variable tiempo en la forma: $t \rightarrow t - t_0$. Las soluciones particulares de esas ecuaciones reflejan esas invariancias, lo que permite su clasificación.

El conjunto de todas las transformaciones que dejan invariante un problema constituyen lo que en Matemáticas se conoce como un *grupo*. La *Teoría de Grupos* es por tanto la herramienta que ha de ayudar a clasificar las soluciones de un problema y a resolverlo.

Las transformaciones anteriores son transformaciones continuas en el sentido de que el vector \vec{r}_0 o el tiempo t_0 pueden tomar cualquier valor continuo. Otras transformaciones son discretas. Por ejemplo, al plantear el problema de los estados estacionarios de un oscilador armónico en Mecánica Cuántica se buscan soluciones particulares de una función matemática que satisfaga la relación

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2} k x^2 \right] \varphi(x) = E \varphi(x)$$

El operador que va entre corchetes, el operador de Hamilton, es invariante frente a la transformación que sustituye x por $-x$. Es decir si vemos el problema desde el otro lado sigue siendo el mismo problema. La invariancia es, en este caso, una operación discreta que condiciona las propiedades de las soluciones particulares: las hay tales que $\varphi(x) = \varphi(-x)$ y las hay del tipo tal que $\varphi(x) = -\varphi(-x)$. Las soluciones particulares son pares o impares.

Ha de hacerse notar que estas transformaciones afectan a las variables espacio-temporales y, por tanto, pueden ser catalogadas como transformaciones *geométricas* para distinguirlas de otras, denominadas *internas*, que afectan a los espines de las partículas elementales que constituyen el sistema objeto de estudio. De entre las transformaciones *geométricas* relativas a las variables espaciales cabe distinguir aquellos casos en que dichas transformaciones dejan un punto del espacio inmóvil de los casos que implican traslaciones en el espacio. El conjunto de las primeras constituye un grupo *puntual*, mientras que las segundas, propias de las propiedades repetitivas en el espacio como las de las estructuras cristalinas, constituyen los grupos *espaciales*.

La otra característica de estas transformaciones es que no suponen un cambio de escala del sistema que se estudia. Son modificaciones que conservan las distancias y, como tales, se denominan *isometrías*. Las modificaciones en las funciones que describen matemáticamente un fenómeno no alteran su norma. Son debidas al efecto de operadores *unitarios*.

1.2 Simetrías

Estas invariancias se suelen denominar *simetrías* (del griego *συμμετρια* que tiene el sentido de proporcionado o adecuado y también el de conveniente u oportuno). Pero el sentido con el que aquí se pretende usar el término simetría es más amplio que el que puede encontrarse,

por ejemplo, en el Diccionario de la Real Academia Española (22^a ed.): *Correspondencia exacta en forma, tamaño y posición de las partes de un todo*. Esta definición puede ser aplicable a la simetría espacial de los cuerpos materiales: la simetría bilateral del cuerpo humano o la de una catedral gótica. Esta simetría espacial se encuentra en la naturaleza en múltiples manifestaciones: en la disposición de los pétalos de una flor, en la de las hojas a lo largo de una rama, en la estructura de una estrella de mar, en el crecimiento de las conchas de los moluscos, en el aspecto externo de los cristales que no es sino un reflejo de su estructura interna, etc. La simetría espacial está presente en la estética de los objetos y suele ser usada con fines ornamentales.

Pero esa definición deja fuera otros tipos de invariancias de las ecuaciones que también están incluidas en la acepción generalizada de simetría. Por ejemplo, las fuerzas electrostáticas son invariantes frente al intercambio de los signos de las cargas eléctricas, las positivas por negativas y viceversa. Las de distinto signo se atraen y las de signo opuesto se repelen. La asignación de unas como positivas y las otras como negativas es puramente arbitrario. Otra invariancia que tampoco queda englobada en aquella definición es la debida a la indistinguibilidad de las partículas elementales. En los sistemas en que participan un conjunto de electrones, las conclusiones físicas medibles deben ser independientes de que uno de ellos sea el primero del recuento y otro el segundo o al revés. Es la simetría de las permutaciones.

Asociado a una invariancia de las ecuaciones que describen un sistema o un fenómeno siempre hay un experimento imposible. No es posible saber desde la posición de un observador si lo que está viendo es el otro lado de la catedral gótica o si hay un espejo en el medio y lo que de hecho está viendo es la imagen especular del mismo lado en el que se encuentra. Eso quiere decir que muchos aspectos del comportamiento de la Naturaleza quedan ocultos a su estudio. Pero, cada vez que en la Historia de la Ciencia alguien ha descubierto un fenómeno que supone una violación de un principio de simetría ha sido como haber abierto una ventana por la que han entrado otros muchos estudiosos a explorar un campo nuevo del comportamiento de la Naturaleza. El principio de invariancia violado queda como mera impresión sensible del comportamiento de la Naturaleza o como una primera aproximación.

Pero acompañando a una simetría continua en las ecuaciones y a un experimento imposible hay una cantidad física que se mantiene invariante. Son las Leyes de Conservación que son otra manera de enunciar un principio de invariancia. El teorema fue enunciado por Emmy Noether a principios del siglo XX. Algunas Leyes de conservación son bien conocidas. La imposibilidad de asignar un origen fijo a las coordenadas de posición de los puntos materiales, invariancia frente a la traslación, va aparejada en la Mecánica Clásica por la conservación de la cantidad de movimiento. La imposibilidad de elegir una dirección preferente en el espacio, invariancia frente a las rotaciones del sistema de coordenadas, está asociada a la Ley de Conservación del momento angular. La invariancia frente al desplazamiento del origen de la escala de tiempo está vinculada a la conservación de la energía.

If the universal law of Nature should be discovered, invariance principles would become merely mathematical transformations which leave the law invariant.

E. P. Wigner.

Son dos puntos de vista del mismo fenómeno. Uno más matemático como invariancia de las ecuaciones y otro más físico en la forma de Leyes de Conservación y de experimento imposible. Queda por señalar que muchas de las leyes encontradas empíricamente, con gran

laboriosidad, por los pioneros de un campo concreto de la Física o de la Química han sido más tarde deducidas a partir de meras relaciones de simetría.

La simetría mencionada en los párrafos precedentes no es la de los fenómenos físicos en sí, sino la de las ecuaciones que pretenden reflejar la realidad física y describir dichos fenómenos aunque sea de forma tan solo aproximada.

It is good to emphasize at this point the fact that the laws of nature, that is, the correlations between events, are the entities to which the symmetry laws apply, not the events themselves.

E. P. Wigner.

El estudio de la Naturaleza suele iniciarse con un modelo simplista. Se estudia un estado absolutamente caótico de los gases o las estructuras cristalinas perfectamente ordenadas y repetidas hasta el infinito. Los cristales reales son finitos y suelen llevar imperfecciones o defectos en la cristalización. En muchos casos, y desde el punto de vista tecnológico, son precisamente los defectos los que encuentran mayores aplicaciones. Los modelos simplistas tienen mucha más simetrías que la realidad. Un modelo más perfeccionado, que refleje mejor la realidad suele tener un menor número de invariancias. Se dice que se ha roto la simetría. Basta, por ejemplo, incorporar algún tipo de interacción no contemplada en el modelo simplista idealizado para que se reduzca la simetría. Es la diferencia entre una mera observación superficial y una observación detallada. La simetría bilateral del cuerpo humano se pierde si analizamos la disposición de los órganos internos, la de una catedral gótica desaparece si nos fijamos en las tallas de los capiteles de este y de aquel lado.

Las invariancias de las ecuaciones nos hablan de un experimento imposible pero nada dicen de los experimentos posibles. Así ocurre con las *reglas de selección espectroscópicas*, todas las cuales se deducen por la simetría, que enuncian que ciertas transiciones no son posibles, pero nada dicen de las que son posibles y con qué probabilidad. Es decir, el análisis de las invariancias o simetrías de un problema no lo resuelve aunque represente una inestimable ayuda.

El conjunto de las invariancias de un modelo, y de las ecuaciones que lo describen, tienen la estructura de lo que en Matemáticas se conoce como *grupo*. En efecto, para cada transformación de las variables incluidas en las ecuaciones existe la transformación inversa que consiste en volver a las variables precedentes. El resultado de la aplicación sucesiva de dos de esas transformaciones de invariancia equivale a otra de las transformaciones que dejan invariantes las ecuaciones. Por tanto, se habla del *grupo* del correspondiente modelo: grupo de las transformaciones de Lorentz de la Mecánica relativista, grupo del Hamiltoniano de la Mecánica Cuántica, etc.

Dos sistemas de referencia son igualmente admisibles si en ambos todas las leyes físicas y geométricas universales tienen la misma expresión algebraica. Las transformaciones entre tales sistemas de referencia igualmente admisibles forman el grupo de los automorfismos; las leyes de la Naturaleza son invariantes frente a las transformaciones de este grupo.

H. Weyl.

En el campo concreto de la Mecánica Cuántica, la *Teoría de Grupos* fue introducida, entre otros, por H. Weyl desde el punto de vista matemático y por E. P. Wigner desde el físico. Mencionar a unos tiene el peligro de desdeñar otras contribuciones igualmente

valiosas, pero la lista se haría inacabable. Quizá habría que situar como punto de arranque la insinuación dada por J. von Neumann a Wigner de que los autoestados del Hamiltoniano forman base de las representaciones irreducibles del grupo de las transformaciones que dejan invariante ese operador de Hamilton.

Las aportaciones de la *Teoría de Grupos* no siempre fueron incorporadas de manera automática al acervo de los físicos de la época, como tampoco lo había sido unos pocos años antes la Teoría Cuántica de Heisenberg y Jordan. Tanto en un caso como en el otro se hacía uso de unos instrumentos matemáticos —*Teoría de grupos* en un caso y *Álgebra Matricial en el otro*— que estaban siendo desarrollados por los matemáticos, pero que no estaban incluidos en la formación habitual de los físicos. Fue más fácil aceptar la ecuación diferencial de Schrödinger y su “función de onda”.

Capítulo 2

Grupos: la herramienta

2.1 Transformaciones

Las transformaciones que dejan invariante un problema constituyen *grupo*. En este estudio se va a tratar el problema de los *grupos puntuales* dejando los *grupos espaciales* para otro estudio independiente. Los grupos espaciales incluyen la traslación en el espacio mientras que los grupos puntuales siempre dejan un punto del espacio inmóvil. De ahí su nombre.

De entre los grupos puntuales en este apartado se van a estudiar los grupos finitos de transformaciones discretas. Las transformaciones continuas son el resultado de una secuencia de transformaciones infinitesimales y, por tanto, hay un número infinito de ellas. El tratamiento de unos y otros es ligeramente distinto; el tratamiento de los *grupos continuos* aprovecha buena parte de las conclusiones alcanzadas con los *grupos finitos*.

Puesto que lo que se van a estudiar son transformaciones de una función que describe un fenómeno, es necesario establecer previamente una serie de convenios. Las transformaciones que se estudian son las de las variables que dan como resultado transformaciones en las funciones. Distingamos entre los dos tipos de transformación con una función de una sola variable: R para la transformación de la variable y O_R para la transformación de la función. La invariancia de la función quiere decir que la nueva función en la nueva variable toma el mismo valor que la función primitiva en la variable primitiva.

$$f'(x') = O_R f(Rx) = f(x) \quad (2.1)$$

De ahí se deduce fácilmente que

$$O_R f(x) = f'(x) = f(R^{-1}x) \quad (2.2)$$

donde R^{-1} es la transformación que deshace el efecto de R y vuelve a la variable anterior.

Un ejemplo servirá para ilustrar la diferencia. Sea la función $\cos \alpha$ y la transformación R el resultado de girar el sistema coordenado un cuarto de vuelta de manera que $R\alpha = \alpha + \frac{\pi}{2}$. La transformación inversa $R^{-1}\alpha = \alpha - \frac{\pi}{2}$. La transformada de la función coseno es entonces la función seno, pues se cumple que

$$\sin\left(\alpha + \frac{\pi}{2}\right) = \cos \alpha \quad \sin \alpha = \cos\left(\alpha - \frac{\pi}{2}\right)$$

Las operaciones R y O_R son distintas pero están obviamente vinculadas. Se dice que la relación entre las operaciones R y O_R es un *homomorfismo*. Dependiendo de las transformaciones de las variables R y de las funciones a las que se aplica O_R , la relación entre ambas puede no ser unívoca y coexistir múltiples transformaciones R a las que corresponda la misma transformación O_R .

Las transformaciones de las variables y de las funciones que interesan en este contexto son las llamadas *transformaciones lineales*. Estas cumplen una serie de condiciones:

- $O_R(kf) = k(O_R f)$ donde k es constante
- $O_R(f_1 + f_2) = O_R f_1 + O_R f_2$
- $(O_{R_1} + O_{R_2}) f = O_{R_1} f + O_{R_2} f$

⇒ En lo que sigue prestaremos atención a las transformaciones de las variables haciendo una llamada a las de las funciones cuando sea necesario.

Llamaremos R, S, T , etc. a esas transformaciones excepto la transformación que consiste en no modificar nada para la que reservaremos la notación E^1 , la operación identidad.

$$\Phi' = O_R \Phi \qquad E \Phi = \Phi$$

Se puede realizar una transformación sobre el resultado de haber realizado otra previa. Diremos que es un *producto* de transformaciones

$$O_R(O_S \Phi) = O_R O_S \Phi = (O_R O_S) \Phi$$

y hablaremos de *multiplicación* de transformaciones e, incluso, la notación será la de la multiplicación aunque pueda tener remota relación con el producto de números. El convenio exige que la primera transformación aplicada sea la que está más a la derecha en la notación. Esa transformación de la función corresponde a una transformación de las variables $T = RS$. El producto de dos transformaciones es otra transformación del problema.

La transformación inversa de una dada es la que retorna el problema a la situación anterior.

$$R^{-1} R = R R^{-1} = E \qquad O_R^{-1} O_R = O_R O_R^{-1} = O_E$$

donde $O_R^{-1} = O_{R^{-1}}$.

Desde el punto de vista matemático, un grupo es un conjunto, G , de objetos —en el caso que nos ocupa los “objetos” son operaciones de transformación— que tienen una ley de combinación interna a la que hemos llamado *producto*, no necesariamente conmutativo, con las siguientes propiedades:

- Existe en el conjunto el objeto (operación) identidad, E , que deja las cosas como están. $E \in G$.
- El producto de dos de esos objetos es otro objeto que también está contenido en el grupo. Es la relación de cierre. Si $RS = T$, entonces $T \in G$.

¹ La notación E deriva de la palabra alemana “Einheit”, unidad.

- Para cada objeto del grupo, R , existe en el propio grupo el elemento inverso de R , $R^{-1} \in G$, definido con la condición $R^{-1} R = E$.
- La operación producto tiene la propiedad asociativa: $RST = R(ST) = (RS)T$

Un elemento del grupo no se altera al multiplicarlo por la identidad: $RE = ER = R$. La operación identidad de un grupo es única. El inverso de un elemento R es único y es el mismo, bien por la derecha bien por la izquierda: $R^{-1}R = RR^{-1} = E$. El inverso de una operación es, por tanto, también único.

La notación de las potencias positivas o negativas de un elemento es análoga a la que se emplea en el álgebra elemental, aunque aquí el “producto” sea la aplicación sucesiva de transformaciones. La analogía en la notación puede extenderse en la forma $(R^m)^n = R^{mn}$ sean m y n enteros, positivos o negativos.

El inverso de un producto de varias transformaciones coincide con el producto de los inversos de las transformaciones individuales pero aplicados en orden inverso

$$(RST \dots)^{-1} = \dots T^{-1} S^{-1} R^{-1}$$

pues es de esa forma como se garantiza que el producto de una operación por su inversa sea la identidad. Haciendo uso de la propiedad asociativa de ese *producto*

$$(RS)(RS)^{-1} = R(SS^{-1})R^{-1} = RR^{-1} = E$$

el resultado es la operación identidad E .

El número de elementos de un grupo finito se conoce como *orden del grupo*, $|G|$.

Ejemplo: El conjunto de los números enteros constituye un grupo si la suma ordinaria se toma como la operación interna “producto”. El cero juega el papel de la “identidad”. El opuesto de un número es su “inverso”. Se trata de un grupo conmutativo.

Ejemplo: El conjunto de las matrices no singulares de dos filas y dos columnas forman un grupo. La ley de combinación interna llamada “producto” es aquí el producto matricial ordinario. El determinante de una matriz no singular es distinto de cero: su inverso existe. En ese grupo el elemento $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ juega el papel de elemento identidad. El producto matricial ordinario no es conmutativo. Es un grupo infinito.

La estructura de un grupo está dada por su *tabla de multiplicar*, también llamada *tabla de Cayley*, similar a la de la multiplicación de números aprendida en la escuela elemental con la diferencia de que este “producto” no es conmutativo.

Ejemplo: En el caso de funciones de una sola variable, además de la identidad, cabe la posibilidad de la operación que cambia $R = x \leftrightarrow -x$. Se trata de un grupo que solamente tiene dos elementos E y R . La tabla de multiplicar de ese grupo tan sencillo es simplemente

S_2	E	R
E	E	R
R	R	E

Una primera transformación cambia x por $-x$. La repetición de la misma transformación cambia $-x$ por $-(-x) = x$ con lo que $R^2 = E$.

Una tabla similar para un grupo de seis elementos puede ser

S_3	E	R	S	T	U	V
E	E	R	S	T	U	V
R	R	S	E	V	T	U
S	S	E	R	U	V	T
T	T	U	V	E	R	S
U	U	V	T	S	E	R
V	V	T	U	R	S	E

Los nombres particulares S_2 y S_3 están relacionados con los grupos de las permutaciones de dos y de tres objetos que se verán más adelante. Sirven ahora para poder hacer referencia a esas tablas de multiplicar.

En estas tablas de multiplicar adoptaremos el convenio de que el elemento que figura en la columna de la izquierda es el factor que va a la izquierda en una formulación habitual de la multiplicación, mientras que el que figura en la primera línea, en la cabecera, es el factor que va a la derecha y, por tanto, de acuerdo con el convenio mencionado anteriormente, es el primero en actuar sobre las variables del problema. Por ejemplo, el producto $TS = V$ mientras que $ST = U$. El producto de elementos en el ejemplo propuesto no es conmutativo. Los grupos cuya tabla de multiplicar es conmutativa se llaman *grupos abelianos*. Su tabla de multiplicar es simétrica respecto de la diagonal principal.

Varias cosas son dignas de destacar en esas tablas de multiplicar. El primer elemento es la identidad E . La primera fila y la primera columna indican el producto por E . En cada fila y en cada columna aparecen todos los elementos del grupo sin repetirse, simplemente reordenados. Es sencillamente el cumplimiento del teorema de la reordenación. Cada fila y cada columna son el resultado de una permutación de todos los elementos del grupo. El producto de elementos en el ejemplo propuesto no es conmutativo.

Orden de un elemento de un grupo es la potencia a la que hay que elevarlo para llegar a la identidad. En la tabla anterior $R^3 = E$. El elemento R es de orden tres. En cambio $TT = E$, el elemento T es de orden dos. El orden de un elemento es siempre un divisor del orden del grupo.

Los grupos como este con la siguiente tabla de multiplicar

	E	R	S	T	U	V
E	E	R	S	T	U	V
R	R	S	T	U	V	E
S	S	T	U	V	E	R
T	T	U	V	E	R	S
U	U	V	E	R	S	T
V	V	E	R	S	T	U

en que cada fila o columna es el resultado de una permutación cíclica de los mismos elementos (una línea y la siguiente están relacionadas porque el primer elemento pasa a la última posición sin perder el conjunto el orden relativo) se denominan *grupos cíclicos*. El orden de los elementos de un grupo cíclico coincide con el orden del grupo. Los grupos cíclicos son todos ellos abelianos (conmutativos).

Los grupos del mismo orden, que tienen la misma tabla de multiplicar, aunque se refieran a ámbitos muy dispares, tienen la misma estructura. En el primero de los grupos considerados, el de tan solo dos operaciones, la operación R puede referirse a girar el sistema de coordenadas 180° alrededor del eje Z en un problema tridimensional, o bien puede referirse a la operación $x \leftrightarrow -x$ del problema monodimensional anterior, o a la permutación de dos objetos, o a la inversión del sistema de coordenadas. Todos esos grupos tienen la misma tabla de multiplicar y, por ende, la misma estructura. Se dice que son *grupos isomorfos*. Entre dos grupos isomorfos hay una correspondencia elemento a elemento entre los de un grupo con los del otro. En esa correspondencia la identidad de un grupo está asociada a la identidad en el otro.

Entenderemos, por tanto, como grupos “distintos” los que tienen distinta tabla de multiplicar. Cuando se dice “distinta” no se refiere a un mero reordenamiento de los elementos. El número de grupos “distintos” crece con el número de elementos que contienen, con el *orden* del grupo. El grupo que solo contiene la identidad es un grupo trivial y solo puede tener una tabla de multiplicar si así se la quiere llamar. Con dos elementos solo hay una tabla de multiplicar. Para cada orden del grupo hay un grupo cíclico. La tabla 2.1 presenta el número de grupos “distintos” para valores pequeños del orden y, de ellos, cuantos son abelianos. Si el orden del grupo, $|G|$, es un número primo, no hay más que una tabla de multiplicar, la cíclica. Con sesenta y cuatro elementos hay un total de doscientos sesenta y siete grupos distintos, no isomorfos, y con ciento veinte elementos hay cuarenta y siete grupos distintos, entre los cuales se encuentra el grupo de todas las relaciones de simetría de un icosaedro regular.

A la vista de la tabla de multiplicar es posible seleccionar unos pocos elementos a partir de los cuales, por aplicación reiterada de la propia tabla de los productos, construir el resto de los elementos del grupo. En el ejemplo anterior del grupo S_3 con seis elementos, R y T

Table 2.1: Número de grupos no isomorfos de varios órdenes con indicación del número de los abelianos entre ellos

Orden	No isomorfos	Abelianos
2	1	1
3	1	1
4	2	1
5	1	1
6	2	1
7	1	1
8	5	3
9	2	1
10	2	1
11	1	1
12	5	3
13	1	1
14	2	1
15	1	1
16	14	5
...		

son suficientes para tener todos los demás: $R^2 = S$; $RT = V$, etc. Para dar cuenta de toda la estructura del grupo, además de estos elementos, ha de completarse la información con sus relaciones $R^3 = E$, $T^2 = E$. En este ejemplo se dice que R y T son *generadores* del grupo. A veces se usa también la notación $\langle R, T \rangle = S_3$. El conjunto de los generadores es el subconjunto de los elementos del grupo de manera que entre ellos y sus inversos, por meras multiplicaciones, se puedan tener todos los demás.

2.2 Subgrupos

Un subgrupo, H , de otro dado, G , está constituido por algunos de los elementos del anterior que, por sí mismos, cumplen todas las condiciones para ser un grupo. Puesto que es un subconjunto de "objetos", $H \subset G$.

Los subgrupos triviales son los que están formados tan solo por la operación identidad, o bien, por la totalidad de los elementos del grupo. Estos subgrupos se denominan *impropios*.

Más interés presentan los subgrupos *propios* pues suelen aparecer cada vez que un sistema objeto de estudio entra en una nueva interacción adicional reduciendo las invariancias del problema.

En el ejemplo anterior de un grupo formado por los elementos $\{E, R, S, T, U, V\}$, a la vista de la tabla de multiplicar, es fácil comprobar que, por sí mismo, el conjunto $\{E, T\}$ forma un grupo de orden dos, pues cumple la condición de cierre. Su tabla de multiplicar es idéntica a cualquier otra correspondiente a un grupo formado por solo dos elementos. Igualmente, el conjunto $\{E, R, S\}$ también forma un grupo. Ambos son subgrupos propios. Puede decirse, por tanto, que hay toda una jerarquía de los grupos puntuales.

El orden de un subgrupo (número de elementos que contiene) es siempre uno de los divisores del orden del grupo (Teorema de Lagrange). $|H|$ es uno de los divisores de $|G|$. El cociente $|G|/|H|$ se conoce como *índice* de H en G . La relación inversa no es cierta: los órdenes de todos los subgrupos no siempre cubren todos los posibles divisores del orden del grupo. Pero, si el divisor es un número primo, ha de haber un subgrupo de ese orden (Cauchy).

Si R es un elemento del grupo G , el conjunto de operaciones R^n , donde n es el índice de la operación R , constituye un subgrupo cíclico con un solo generador cuyo orden es el del elemento R .

Si H y K son dos subgrupos del grupo G , la intersección $H \cap K$, conjunto de elementos comunes a H y K , también es un subgrupo de G .

Algunos subgrupos reciben denominaciones especiales. Sea un subgrupo $H \subset G$ y un elemento $R \in G$. Se puede formar el conjunto de RHR^{-1} donde con H se quiere indicar el conjunto de todos los elementos que están en H . Si el resultado es de nuevo el conjunto H , cualquiera que sea el elemento R , se dice que H es un subgrupo *normal*, *autoconjugado*, o *invariante* de G , $H \triangleleft G$. Cualquier subgrupo de un grupo abeliano es un subgrupo normal.

Dado un grupo G que tienen un subgrupo invariante H , los elementos de G se pueden separar en subconjuntos multiplicando, por la derecha, todos los elementos $R \in H$ por uno particular S que esté en G pero no en H , ($S \in G$, $S \notin H$), es decir, el conjunto formado por $\{RS | \forall R \in H\}$. Estos subconjuntos de G basados en el subgrupo invariante H , denominados *cosets*, tienen, tomando cada subconjunto como una entidad independiente, sus propiedades como un grupo. Es el grupo factor G/N . El grupo $S_3 = \{E, R, S, T, U, V\}$, cuya tabla de

multiplicar es la de la página 10, tiene un subgrupo normal o invariante, cíclico formado por $\{E, R, S\}$. Es un subgrupo de índice dos. Al multiplicar todos ellos por la derecha por T, U o V se obtiene siempre el subconjunto $\{T, U, V\}$ con lo que se consigue descomponer el grupo en dos subconjuntos: $\{E, R, S\}$ y $\{T, U, V\}$. El producto de dos elementos cualesquiera del primer subconjunto produce un resultado que está en el primer subconjunto, el producto de dos cualesquiera del segundo subconjunto produce un elemento del primero y el producto de uno de un subconjunto por otro del otro subconjunto produce un elemento del segundo subconjunto. Es como la tabla de multiplicar del grupo S_2 vista anteriormente aceptando que cada subconjunto actúa como una entidad por sí mismo.

Los grupos que no tienen más subgrupos invariantes que los impropios se denominan *grupos simples*. Los grupos simples son importantes pues representan los bloques de construcción con los que se construyen otros grupos, son como los átomos de simetría. Los grupos cíclicos de orden primo son simples. Si un grupo admite una descomposición

$$\{E\} \triangleleft G_1 \triangleleft G_2 \cdots \triangleleft G_{j-1} \triangleleft G_j \cdots \triangleleft G$$

en que para cada pareja consecutiva G_{j-1} es subgrupo normal o invariante de G_j y el grupo factor G_j/G_{j-1} es conmutativo, se dice que es un grupo resoluble.

Los grupos que no tienen subgrupos normales abelianos se denominan *grupos semi-simples*.

El centralizador de un elemento en un grupo, $R \in G$, es el subgrupo formado por la colección de elementos del grupo que conmutan con R : $\mathcal{C}(R) = \{S \in G \mid RS = SR\}$. La intersección de los centralizadores de los elementos de un subgrupo H , es el centralizador del subgrupo, $\mathcal{C}(H)$. La intersección de los centralizadores de todos los elementos del grupo se denomina el *centro* del grupo, $Z(G)$. Está formado por los elementos que conmutan con todos los del grupo. Es un subgrupo normal de G .

Dado un grupo G , el conjunto formado por todos los elementos que se pueden construir en la forma $\{RSR^{-1}S^{-1} \mid \forall R, S \in G\}$ constituye otro subgrupo denominado *subgrupo conmutador* de G .

2.3 Clases de equivalencia

Una equivalencia es una relación entre objetos que permite establecer una clasificación entre ellos. La relación ha de ser reflexiva, simétrica y transitiva. Con ello se quiere indicar que cada elemento ha de estar en alguna clase, si el objeto a está en la misma clase que b , b ha de estar en la misma clase que a y, por último, si a está en la misma clase que b y b en la misma que c , entonces a estará en la misma clase que c ; es la relación transitiva. La taxonomía de los seres vivos los clasifica precisamente en clases, subclases, etc. mediante relaciones de equivalencia.

Una relación de ese tipo es la que se va a establecer entre los elementos del grupo. Sean R, S y T tres elementos del grupo G . Si se cumple la relación $RSR^{-1} = T$ para algún elemento R particular, decimos que S y T están en la misma *clase de equivalencia*, también llamada *clase de conjugación*. La denominación *conjugación* tiene su origen en que se dice que los elementos S y T son *conjugados* por R . Para obtener todos los elementos que están en la misma clase de equivalencia que uno dado, S , basta ir obteniendo los productos RSR^{-1} con

todos los elementos $R \in G$. Esta conjugación cumple con los tres requisitos de las relaciones de equivalencia.

El elemento identidad, E , no es equivalente a ningún otro elemento y, en consecuencia, constituye una clase. En los grupos abelianos (conmutativos), cada elemento también constituye una clase por sí mismo.

Todos los elementos de la misma clase tienen algunas propiedades comunes. Por ejemplo, todos ellos son elementos del mismo orden. El número de elementos presentes en una clase de equivalencia es un divisor del orden del grupo. Si R es un elemento del grupo y C_R su subgrupo centralizador, conjunto de todos los elementos de G que conmutan con R , el número de elementos en la misma clase que R coincide con el índice $|G|/|C_R|$ del centralizador en el grupo.

Un subgrupo normal está formado por clases completas de equivalencia: si R está en el subgrupo H , todos los elementos de la misma clase que R también están en el mismo subgrupo normal H .

Los productos de todos los elementos de una clase por todos los elementos de otra da lugar a un nuevo conjunto de elementos que es la reunión de clases completas.

Demostración: Sea C_U la clase de elementos conjugados con U y C_V la de los conjugados con V . Hay una operación T tal que, al ir operando sobre cada elemento de la clase C_U ,

$$T C_U T^{-1} = C_U$$

se obtienen los mismos elementos de la clase de conjugación.

Por otro lado, los productos de todos los elementos de una clase por los de otra da los elementos del grupo aunque puede que aparezcan repetidos varias veces.

$$C_U C_V = \sum_{R \in G} a_R R \quad (2.3)$$

El factor no negativo a_R da cuenta de las posibles repeticiones. En esa suma, algunos sumandos corresponden a elementos de la clase C_S que denominaremos como S_1, S_2 , etc.

$$\begin{aligned} T C_U C_V T^{-1} &= T C_U T^{-1} T C_V T^{-1} = C_U C_V \\ &= T \left(\sum_{R \in G} a_R R \right) T^{-1} = \sum_{R \in G} a_R (T R T^{-1}) \end{aligned}$$

En la suma, los elementos de la clase S se transforman en elementos de la misma clase S . Pero la suma total, de acuerdo con la ecuación (2.3), es invariante. Por tanto, los coeficientes a_R que afectan a elementos de la misma clase han de ser idénticos. En resumen,

$$C_U C_V = \sum_{C_S}^{n_c} c_{UV;S} C_S \quad (2.4)$$

donde los coeficientes $c_{UV;S}$ son reales y no negativos y la suma se extiende a todas las clases del grupo. \square

La operación identidad constituye una clase por sí misma. En esos productos de todos los elementos de una clase por los de otra, la identidad solamente aparece si una es la clase de los inversos de las operaciones de la otra. El coeficiente $c_{UV;E}$ vale cero si las dos clases no son inversas la una de la otra

$$c_{UV;E} = \begin{cases} 0 & \text{si } C_V \neq C_{U^{-1}} \\ n(C_U) & \text{si } C_V = C_{U^{-1}} \end{cases} \quad (2.5)$$

y vale $n(C_U)$, el número de elementos presentes en la clase, si lo son.

La relación de conjugación o de equivalencia puede extenderse a los subgrupos de un grupo. Dos subgrupos H y K de un grupo G son equivalentes (conjugados) si hay un elemento $R \in G$ tal que $RHR^{-1} = K$. Con esta notación se ha querido indicar que, aunque R es un elemento concreto, para cada elemento del subgrupo H se obtiene uno de los elementos del conjunto K que ha de ser necesariamente el mismo u otros subgrupo. Los subgrupos normales o invariantes son también autoconjugados, solo son conjugados consigo mismos, $RHR^{-1} = H$, $\forall R \in G$.

2.4 Producto directo de grupos

Es una operación inversa a la de la búsqueda de subgrupos. Se trata de generar *supergrupos* de unos dados.

Sean dos grupos G_1 y G_2 formados respectivamente por los elementos

$$G_1 : R_1, R_2, \text{ etc.}$$

$$G_2 : S_1, S_2, \text{ etc.}$$

que no tienen en común más que el elemento identidad, y tales que los elementos de uno de ellos conmutan con los del otro, $R_i S_j = S_j R_i$.

El conjunto de todos los elementos formados por $R_i S_j$, para todos los posibles valores de i y de j , constituye un nuevo grupo denominado *producto directo o externo* de los dos grupos G_1 y G_2

$$G = G_1 \otimes G_2$$

Dicho de otra manera, cualquier elemento de G puede ser escrito como el producto de elemento de G_1 por otro de G_2 . El orden de este nuevo grupo es simplemente el producto de los órdenes de los grupos individuales: $|G| = |G_1||G_2|$.

El nuevo grupo G es un supergrupo tanto de G_1 como de G_2 . Ambos son subgrupos invariantes, o normales, de G .

Todos los grupos abelianos finitos son el resultado de un producto externo de grupos cíclicos.

2.5 Ejercicios

Problema 2.5.1 *Comprobar que los siguientes conjuntos forman grupo:*

- *Todos los números racionales bajo la operación adición.*

- Todos los números racionales no nulos bajo la multiplicación.
- Todos los números complejos bajo la adición.
- Todos los números complejos no nulos bajo la multiplicación.
- Todos los números pares bajo la adición.
- Todos los números complejos de módulo 1 bajo la multiplicación.
- Todas las matrices cuadradas no singulares de dimensiones $n \times n$ bajo la multiplicación matricial.
- El conjunto de matrices $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$, $\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$, $\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$, $\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$, $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$, $\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$, $\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$, $\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$, bajo la operación producto matricial.

Problema 2.5.2 Comprobar que los siguientes conjuntos no forman grupo:

- Todos los números reales bajo la multiplicación.
- Todos los números reales no negativos bajo la adición.
- Todos los enteros noes bajo la adición.
- Todos los enteros noes bajo la multiplicación.
- El conjunto de números $\{1, 2, \dots, p-1\}$ bajo la multiplicación módulo p cuando p no es número primo.

Problema 2.5.3 Considerar el conjunto de las siguientes funciones:

- $f_1(z) = z$
- $f_2(z) = -z$
- $f_3(z) = z^{-1}$
- $f_4(z) = -z^{-1}$

Deducir si forman grupo en que la ley de composición interna sea la función de función en la forma $f_3(f_1(z)) = f_3(z) = z^{-1}$.

Problema 2.5.4 Considerar el conjunto de las siguientes funciones:

- $f_1(z) = z$
 - $f_2(z) = 1 - z$
 - $f_3(z) = z/(z - 1)$
 - $f_4(z) = 1/z$
 - $f_5(z) = 1/(1 - z)$
 - $f_6(z) = (z - 1)/z$
-

Deducir si forman grupo en que la ley de composición interna sea la función de función en la forma $f_5(f_3(z)) = f_5\left(\frac{z}{z-1}\right) = 1 - z = f_2(z)$. Si forman grupo, escribir la tabla de multiplicación y encontrar los inversos de cada elemento.

Problema 2.5.5 Sea el conjunto formado por los elementos

$$\{1, -1, i, -i, j, -j, k, -k\}$$

donde $i^2 = j^2 = k^2 = -1$; $ij = k$; $jk = i$; $ki = j$. Comprobar que forman grupo, escribir la tabla de multiplicación del grupo y agrupar los elementos en clases de equivalencia. Es el grupo de los cuaterniones.

Problema 2.5.6 Deducir si la siguiente tabla de multiplicación

	E	R	S	T	U
E	E	R	S	T	U
R	R	E	T	U	S
S	S	U	E	R	T
T	T	S	U	E	R
U	U	T	R	S	E

puede corresponder a un grupo.

Problema 2.5.7 Comprobar que las raíces n -ésimas de la unidad constituyen grupo cíclico bajo la multiplicación. Comprobar además que si m es un divisor de n , hay un subgrupo de orden m .

Problema 2.5.8 ¿Cómo son los generadores y las relaciones entre ellos en un grupo de orden primo?

Problema 2.5.9 ¿Qué subgrupos puede tener un grupo de orden primo?

Problema 2.5.10 Comprobar que, si todos los elementos de un grupo son de orden 2 (excepto la identidad E), el grupo es abeliano.

Problema 2.5.11 ¿Cómo es la tabla de multiplicación de un grupo abeliano?

Problema 2.5.12 Comprobar que el grupo obtenido por multiplicación de los elementos R y S con la condición $R^3 = S^2 = E$; $RS = SR$ es un grupo cíclico. Deducir el orden del grupo y encontrar un elemento generador del mismo.

Problema 2.5.13 Comprobar que un grupo cíclico es abeliano.

Problema 2.5.14 *Comprobar que un subconjunto F del grupo G es un sistema de generadores si y solo si no hay ningún subgrupo propio de G que contenga todos los elementos de F .*

Problema 2.5.15 *¿Qué son clases conjugadas de operaciones de simetría?*

Problema 2.5.16 *Un cierto grupo finito puede ser generado por un solo elemento R con la relación definitoria $R^n = E$. ¿Qué puede afirmarse de ese grupo? ¿Cuántas clases de conjugación tendrá?*

Problema 2.5.17 *Comprobar que todos los elementos que pertenecen a una misma clase de conjugación son del mismo orden.*

Problema 2.5.18 *Comprobar que un subgrupo H de G , que contiene clases completas, es un subgrupo normal o invariante de G .*

Problema 2.5.19 *Si el elemento R de un grupo es conjugado con S , ¿el inverso de R será conjugado con el inverso de S ?*

Problema 2.5.20 *Si el elemento R de un grupo es conjugado con S y con el inverso de S , ¿será también conjugado con el inverso de R ?*

Problema 2.5.21 *Comprobar que los elementos inversos de los que constituyen una clase forman otra clase.*

Problema 2.5.22 *Usar la propiedad de que el número de elementos de una clase ha de ser divisor del orden del grupo para concluir que cualquier grupo de orden primo ha de ser abeliano.*

Problema 2.5.23 *Escribir todos los elementos del grupo de matrices, dos de cuyos elementos son*

$$R = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \quad S = \begin{pmatrix} 0 & i \\ -i & 0 \end{pmatrix}$$

y el producto matricial es la operación interna del grupo. Si esos elementos pueden ser generadores, escribir sus relaciones definitorias. Clasificar sus elementos en clases conjugadas.

Problema 2.5.24 *Deducir si las matrices*

$$E = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad R = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad S = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

constituyen grupo bajo la operación producto matricial. Si no es así, añadir el número mínimo de otras matrices hasta completar un grupo.

Problema 2.5.25 Con seis elementos puede haber grupos de dos tipos no isomorfos (dos tablas de multiplicar), uno de ellos es abeliano. Escribir la tabla de multiplicar de este último.

Problema 2.5.26 Comprobar que el producto de los elementos de dos clases de conjugación puede expresarse como reunión de clases completas.

Problema 2.5.27 Construir la tabla de multiplicar del grupo formado por las matrices $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$, $\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$, $\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$, $\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$, $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$, $\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$, $\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$, $\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$, con el producto matricial como operación interna del grupo. Seleccionar un conjunto de generadores de ese grupo. Clasificar los elementos en clases de conjugación y encontrar sus subgrupos. Indicar cuáles de los subgrupos son normales o invariantes.

Problema 2.5.28 Utilizar los siguientes generadores y sus relaciones para construir las tablas de multiplicar de los grupos correspondientes. Clasificar los elementos en clases de equivalencia.

- $R^5 = S^2 = E; \quad (SR)^2 = E$
- $R^3 = S^2 = T^2 = E; \quad (SR)^2 = E; \quad RT = TR; \quad ST = TS$

Problema 2.5.29 Sea F un subconjunto del grupo G . Comprobar que la relación $F_i F_j^{-1} \in F$ es suficiente para afirmar que F es un subgrupo de G .

Problema 2.5.30 Sea H un subgrupo de G y F un subconjunto arbitrario de G . Definamos el conjunto

$$\mathcal{C}(F; H) = \{R \in H \mid RS = SR, \forall S \in F\}$$

Comprobar que el conjunto $\mathcal{C}(F; H)$ es un grupo. Se denomina el centralizador de F en H . Definamos el conjunto

$$\mathcal{N}(F; H) = \{R \in H \mid R^{-1}SR = S, \forall S \in F\}$$

Mostrar que $\mathcal{N}(F; H)$ es un grupo. Se denomina normalizador de F en H .

Problema 2.5.31 Comprobar que cualquier grupo finito de orden par contiene un elemento de orden 2.

Problema 2.5.32 Comprobar que cualquier subgrupo de índice 2 es un subgrupo normal.

Problema 2.5.33 ¿Qué se entiende por producto directo de grupos?

Capítulo 3

Grupos puntuales

Hasta aquí se ha planteado el concepto de grupo como estructura matemática, aparentemente desligada de sus aplicaciones a los problemas estructurales de la Química. Se trata de grupos de transformaciones de las variables en que se estudia un problema. Los átomos y moléculas están formados por los núcleos y los electrones. Las interacciones electrostáticas dependen de las posiciones relativas de unos y otros, de su distancia mútua. Las interacciones son, por tanto, invariantes frente a las transformaciones del sistema de coordenadas que deja una figura tridimensional indistinguible de la que tenía antes de transformarlo. Son operaciones de simetría espacial que dejan siempre un punto estático. El conjunto de las operaciones constituyen los grupos puntuales.

Esta sección está dedicada a la descripción de las operaciones de simetría y a los convenios de notación.

3.1 Operaciones de simetría

3.1.1 Elementos de simetría

Estableceremos en primer lugar una clara distinción entre lo que es un *elemento de simetría* y las operaciones de simetría. Elementos de simetría son las entidades geométricas, tales como líneas, planos, puntos, con respecto a las cuales pueden realizarse las operaciones de simetría. Una figura en el espacio puede presentar como elementos de simetría

- Ejes propios.
- Planos.
- Centro de inversión.
- Ejes impropios.

Los ejes de giro son relativamente fáciles de detectar en una figura geométrica. No es muy difícil apreciar que las pirámides de Egipto tienen un eje vertical de orden cuatro, un eje cuaternario. Cada cuarto de vuelta de la figura alrededor del eje deja la figura indistinguible

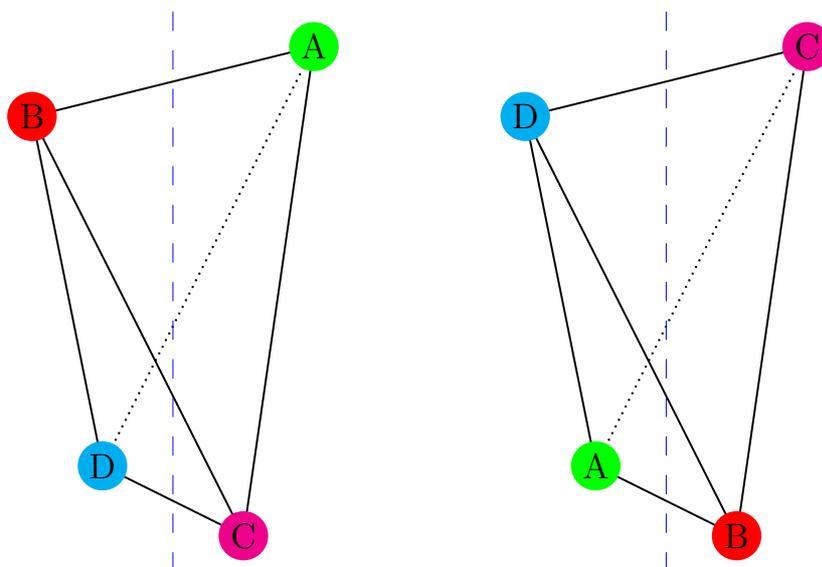
de la situación anterior. Una cosa es el eje cuaternario y otra es el giro de 90° alrededor de dicho eje.

Igualmente, una catedral gótica tiene un plano de simetría izquierda derecha. La operación que consiste en llevar lo de aquí allá y viceversa de manera que se llegue a una situación indistinguible de la anterior es una reflexión especular a través de un plano de simetría.

Los ejes propios dan lugar a operaciones que permiten transformar la figura sin necesidad de descomponerla en sus piezas más menudas. La reflexión especular, y el resto de las operaciones que siguen, por el contrario, para llevarlas a cabo físicamente requieren un despiece, átomo a átomo, y una reconstrucción. Son todos elementos impropios y las operaciones a que dan lugar se dicen, también, impropias.

Una figura tiene un centro de inversión si es posible llevar cada pieza en línea recta, pasando por el centro de inversión, a una nueva posición que dista lo mismo que antes del centro de manera que la nueva figura reproduzca la anterior.

Los ejes llamados impropios son un poco más difíciles de detectar en una figura tridimensional. La siguiente gráfica pretende ilustrarlos.



La transformación que lleva de la figura de la izquierda a la de la derecha puede ser interpretada como un giro de un cuarto de vuelta alrededor del eje vertical indicado, seguido de una reflexión especular a través de un plano horizontal perpendicular al propio eje. Ni el giro ni la reflexión son, *per se*, operaciones de simetría, aunque en otra figura más simétrica, no en el ejemplo, pudieran coincidir. Pero la secuencia de ambos sí lo es. Como elemento de simetría, el eje al que se suele hacer referencia es precisamente sobre el que inicia la transformación y que, en el ejemplo, es un eje vertical.

Alternativamente, esa misma operación puede ser vista, como la estudian habitualmente los cristalógrafos, como un giro también de un cuarto de vuelta alrededor del mismo eje pero en sentido contrario al anterior, seguido de una inversión del conjunto. Ni el giro ni la inversión, por separado, son operaciones de simetría pero uno seguido de la otra sí es una operación de simetría.

Ha de hacerse notar que, como consecuencia de las transformaciones impropias, es decir, todas excepto los giros alrededor de los ejes propios, cambia la quiralidad de la figura.

La notación de los distintos elementos de simetría sigue la misma pauta que las operaciones que sobre ellos se pueden realizar. La siguiente tabla recoge las notaciones de Schönflies, habitual en los trabajos de Química, y la de los cristalógrafos.

Elemento	Schönflies	Cristalografía
Ejes propios de orden n	C_n	n
Planos de simetría	σ	$\bar{2}$
Centro de inversión	i	$\bar{1}$
Ejes impropios de orden n	S_n	\bar{n}

En cada caso, el índice n marca el orden del eje. En el caso de los ejes propios indica que son posibles las operaciones giro de ángulo $\frac{2\pi}{n}$, en el caso de los ejes impropios indica que las posibles operaciones de simetría se inician con un giro de $\frac{2\pi}{n}$. En esa tabla se ha hecho notar que la inversión, en notación de los cristalógrafos es la operación impropia consistente en la sucesión de un giro de 360° seguido de inversión. De ahí la notación $\bar{1}$ mientras que en notación de Schönflies habría sido S_2 , es decir, un giro de 180° seguida de una reflexión en un plano perpendicular al eje. Igualmente, la reflexión en un plano equivale a la secuencia de girar 180° seguido de inversión, lo que justifica la notación $\bar{2}$. El orden del elemento "eje impropio" no coincide en ambos tipos de notaciones.

3.1.2 Operaciones

Aunque la notación pueda ser confusa, debe hacerse una clara distinción entre el elemento de simetría y las operaciones que sobre él se pueden realizar. Sobre un centro de inversión no hay más operación que la inversión; su cuadrado es la identidad. Igual ocurre con un plano de simetría: la única operación es la reflexión. Tanto la inversión como la reflexión son operaciones de orden dos: sus cuadrados respectivos son la identidad E .

Con un eje propio de orden n las posibilidades aumentan pues se pueden realizar las operaciones: $C_n, C_n^2, C_n^3, \dots, C_n^{n-1}$. La operación C_n^n coincide con la identidad. La primera de esas operaciones no necesita llevar exponente unidad. Si $n = 3$ las operaciones son C_3 y C_3^2 , es decir, giros de 120° o de 240° , que también se suelen indicar como C_3^+ y C_3^- pues el giro de $+240^\circ$ tiene el mismo efecto que el giro de -120° .

Con los ejes impropios ocurre algo similar. Si el orden es par, las operaciones posibles son $S_n, S_n^2, \dots, S_n^{n-1}$; para valores pares de n , $S_n^n = E$. Si el orden del eje es impar, se pueden realizar las operaciones $S_n, S_n^2, \dots, S_n^{n-1}$ pues, en este caso, $S_n^{2n} = E$. La presencia de un eje impropio implica la de otros elementos de simetría. Por ejemplo, las operaciones que se pueden realizar sobre un eje S_6 , es decir, $S_6, S_6^2 = C_3, S_6^3 = i, S_6^4 = C_3^2, S_6^5$, implican la existencia de un eje propio ternario y de un centro de inversión.

Para poder referenciar las distintas operaciones de simetría que se pueden llevar a cabo sobre un sistema molecular ha de establecerse una serie de convenios respecto de los ejes cartesianos de referencia.

- El origen se sitúa en el centro de masas del sistema, de la molécula.
- Si hay un eje propio de simetría de alto orden, C_n , es el eje principal y es el eje z.
- Si hay varios ejes principales del mismo orden, el eje z pasa por el mayor número de puntos notables, átomos de una molécula. Si aún persiste la ambigüedad, el eje z corta al mayor número de enlaces.
- En moléculas planas el eje x es perpendicular al plano molecular, a no ser que ya esté asignado por alguno de lo apartados precedentes.

Siguiendo con los convenios aceptados, C_n es el eje principal de orden n. Los ejes secundarios de orden 2 son C'_2 y C''_2 . El primero pasa por un mayor número de puntos notables que el segundo. Las operaciones C_n^k representan un giro de $\frac{2k\pi}{n}$ alrededor del eje principal. El sentido de giro debe ser especificado. El convenio establece que se toma como positivo el sentido del giro de un sacacorchos que avanza en la dirección positiva del eje correspondiente.

Los planos de simetría también requieren establecer el correspondiente convenio. La reflexión en un plano ecuatorial, horizontal, perpendicular al eje principal se etiqueta como σ_h . El resto de los planos contienen al eje principal y las operaciones correspondientes son σ_v y σ_d . Los primeros contienen a los ejes C'_2 mientras que los segundos bisecionan el ángulo formado por los C'_2 .

3.2 Grupos

El conjunto de todas las operaciones de simetría que se pueden realizar sobre un objeto material, una molécula, constituyen *grupo*, como ya se ha venido mencionando. La denominación de los grupos también está sujeta a convenios.

- C_n : Grupos que no tienen más operaciones que las que se pueden realizar alrededor de un eje C_n . Son grupos axiales. Son los más sencillos, tienen n elementos, son cíclicos, abelianos. Tienen un único generador C_n , $C_n^n = E$. La ausencia de simetría, el grupo que solo tiene la operación identidad, E, puede considerarse incluido en este conjunto con la denominación C_1 .
- S_{2n} : Grupos generados por la aplicación sucesiva de operaciones S_{2n} alrededor de un eje de rotación-reflexión de orden par $2n$. Tienen un único generador S_{2n} , $S_{2n}^{2n} = E$. El grupo S_2 es referenciado habitualmente como C_i pues no tiene más operaciones que la identidad y la inversión.
- C_{nv} : Grupos de operaciones que incluyen las rotaciones alrededor de un eje principal de orden n y las reflexiones a través de n planos verticales σ_v .
- C_{nh} : Además de las operaciones del grupo C_n presenta un plano de reflexión ecuatorial σ_h , perpendicular al eje principal. El grupo C_{1h} no tiene más operaciones que la identidad y la reflexión; su denominación habitual es la de C_s .

- D_n : Grupos que, además de las operaciones alrededor de un eje principal de orden n , presentan ejes secundarios C_2 ortogonales al anterior. Se denominan grupos diedros. Son los productos directos de los grupos $C_n \otimes C_2$.
- D_{nh} : Además de las operaciones del grupo D_n presentan la reflexión en el plano ecuatorial σ_h .
- D_{nd} : Además de las operaciones del grupo D_n presentan reflexiones a través de n planos verticales σ_d .

El resto de los grupos que siguen corresponden a figuras geométricas muy simétricas, tienen varios ejes principales del mismo orden. Las denominaciones son específicas para cada uno de los grupos.

- T : Grupo de operaciones la rededor de cuatro ejes ternarios además de los giros alrededor de ejes secundarios de orden 2. Son las puras rotaciones propias de un tetraedro regular.
- T_d : Incluye todas las operaciones de un tetraedro regular.
- T_h : Como el grupo T más la inversión.
- O : Grupo de las rotaciones en un hexaedro o cubo; tiene tres ejes cuaternarios perpendiculares entre sí.
- O_h : Incluye todas las operaciones de simetría de un cubo. Como el grupo O incluyendo además las operaciones impropias, la operación inversión y todas las que resultan de combinar esta con las rotaciones.
- I : Grupo de las rotaciones de un icosaedro.
- I_h : Grupo de todas las operaciones, propias e impropias, del icosaedro.

Los grupos que siguen no son finitos, tienen un número infinito de operaciones de simetría. Son grupos continuos, cada operación se puede etiquetar mediante variables continuas. Se incluyen en esta relación por ser generalizaciones de los anteriores cuando los ejes son continuos o $n = \infty$.

- C_∞ : Simetría cilíndrica. Grupo de las rotaciones alrededor de un eje continuo.
 - $C_{\infty h}$: Grupo de las rotaciones alrededor de un eje continuo y además la reflexión a través de un plano ecuatorial σ_h .
 - $C_{\infty v}$: Grupo de las operaciones de C_∞ más las reflexiones a través de infinitos planos verticales que contienen al eje principal.
 - $D_{\infty v}$: Como $C_{\infty v}$ incluyendo además la reflexión a través del plano ecuatorial y, por tanto, la inversión.
 - O_3^+ : Grupo de las rotaciones propias en una esfera.
 - O_3 : Grupo de todas las operaciones de simetría de una esfera.
-

El grupo O_3 , o también $O(3)$, es isomorfo al grupo de todas las matrices ortogonales, de dimensiones 3×3 , con el producto matricial como ley de combinación interna entre elementos del grupo. Matrices ortogonales en el campo real son aquellas cuya transpuesta coincide con su inversa. El determinante de tales matrices puede ser ± 1 . El subgrupo $O_3^+ = SO(3)$ engloba tan solo las matrices con determinante $+1$.

Los grupos $C_{\infty v}$ y C_{∞} , con la notación alternativa de $O(2)$ y $SO(2)$, son los subgrupos de los anteriores pero en dos dimensiones. El grupo $C_{\infty v}$ es isomorfo al de las matrices reales ortogonales, de dimensiones 2×2 con determinante ± 1 , mientras que el grupo C_{∞} es isomorfo al subgrupo del anterior que tan solo contiene las matrices con determinante $+1$.

Un grupo, G , que contiene a la vez operaciones propias e impropias es la reunión de unas y otras operaciones $G = \{H, M\}$. La identidad está en el conjunto, H , de las operaciones propias. Puesto que el producto de dos operaciones propias ha de ser otra operación propia, el conjunto H es un grupo, subgrupo de G . Además, el producto de dos operaciones impropias también ha de ser una operación propia y el producto de una propia por otra impropia ha de ser impropia. El subgrupo de las operaciones propias es, por tanto, un subgrupo normal o invariante de G .

Como el producto de todas las operaciones de G por uno de sus elementos genera los mismos elementos en otro orden, el grupo G se puede considerar como la reunión de H con RH , $G = \{H, RH\}$, siempre que R sea una de las operaciones impropias. Esa operación R puede ser considerada uno de los generadores del grupo pues su producto con todos los elementos de H ha generado la totalidad de las operaciones impropias. Si el grupo G contiene la operación inversión, esa es una adecuada operación impropia y se escribe que $G = \{H, iH\}$. Si el grupo G no contiene la inversión entonces el grupo $G' = \{H, (iR)H\}$ es un grupo de operaciones propias todas ellas, isomorfo al grupo G . Todos los grupos finitos que contienen tanto operaciones propias como impropias son isomorfos a otro grupo en que todas las operaciones son propias.

Una manera de construir grupos que contengan operaciones impropias, pero no la inversión, consiste en analizar qué grupos G' con todas las operaciones propias contienen un subgrupo H de índice 2, cuyo orden sea la mitad del orden del grupo. El grupo construido en la forma $G = \{H, i(G' \setminus H)\}$, donde el conjunto $G' \setminus H$ contiene todos los elementos de G' no contenidos en H , es un grupo isomorfo a G' con operaciones propias e impropias.

A medida que se ha ido ampliando la relación de los grupos puntuales de interés en el estudio de sistemas atómicos o moleculares, ha aumentado el número de operaciones que cada grupo contiene. Se ha mencionado que unos grupos son como otro anterior de orden inferior, incluyendo además ciertas operaciones adicionales. Es decir que, a partir de un grupo, se obtiene un *supergrupo*, del cual el primero es un subgrupo. Es decir, hay toda una jerarquía de grupos en la relación precedente. El supergrupo de todos ellos es el grupo de todas las transformaciones de simetría de la esfera, el grupo $O(3)$. Todos los demás son subgrupos de éste.

Una de las maneras de generar un supergrupo de otro dado, al incluir operaciones adicionales, es mediante el producto directo de grupos. La siguiente relación no pretende ser completa.

$$\begin{aligned} O(3) &= SO(3) \otimes C_i \\ D_{\infty h} &= C_{\infty v} \otimes C_i \end{aligned}$$

$$\begin{array}{ll}
& C_{\infty h} = C_{\infty} \otimes C_i \\
& O_h = O \otimes C_i \\
& T_h = T \otimes C_i \\
& T_d = T \otimes C_s \\
& D_n = C_n \otimes C_2 \\
\text{si } n \text{ es par} & C_{nh} = C_n \otimes C_i \\
& D_{nh} = D_n \otimes C_i \\
& D_{nd} = D_n \otimes C_s \\
\text{si } n \text{ es impar} & S_{2n} = C_n \otimes C_i \\
& C_{nh} = C_n \otimes C_s \\
& D_{nh} = D_n \otimes C_s \\
& D_{nd} = D_n \otimes C_i
\end{array}$$

Vista la manera en que se pueden generar supergrupos a partir de grupos de menor orden, no es extraño que hayan isomorfismos, es decir, grupos con la misma estructura de sus correspondientes tablas de multiplicar. Dicho de otra manera, hay una correspondencia *elemento a elemento* entre los de uno de los grupos y los del otro. Son isomorfos los grupos C_2 , C_s y C_i que no tienen más que dos operaciones. Otros isomorfismos se encuentran entre los siguientes grupos (se ha usado el símbolo \bowtie para indicar esta relación):

$$\begin{array}{ll}
O \bowtie T_d & \\
D_n \bowtie C_{nv} & \\
D_{2n} \bowtie D_{nd} & \\
D_{nh} \bowtie D_{nd} & (n \text{ impar}) \\
C_{nh} \bowtie C_{2n} \bowtie S_{2n} & (n \text{ impar}) \\
D_2 \bowtie C_{2h} &
\end{array}$$

3.3 Clases

Las operaciones de simetría de un grupo se agrupan en clases de equivalencia por el criterio de que los elementos R y S están en la misma clase si hay en el mismo grupo otra operación T tal que $TRT^{-1} = S$. Cada operación ha de estar en alguna clase y nunca en más de una. Hay operaciones que, si están presentes en el grupo, forman una clase por sí mismas. La identidad E , siempre presente, es una de ellas. Otras son la inversión i y la reflexión especular en un plano ecuatorial σ_h .

El resto de las operaciones suelen agruparse por tipos: los giros alrededor del eje principal entre ellos, las reflexiones σ_v y σ_d en clases distintas, las operaciones rotación-reflexión S_n independientes de las anteriores, etc. En un grupo abeliano, conmutativo, cada operación constituye una clase.

Las operaciones inversas de las que están contenidas en una clase constituyen otra clase de equivalencia. Si ambas clases de equivalencia coinciden, se dice que se trata de una

clase autoinversa. Los giros de 180° , las reflexiones especulares y la inversión son siempre operaciones autoinversas.

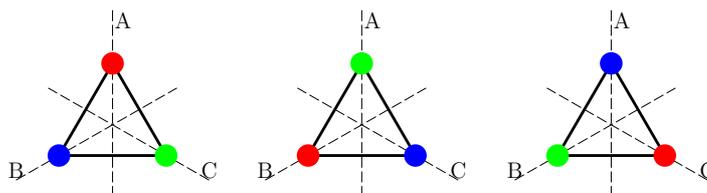
El número de clases de equivalencia crece con la complejidad del grupo. Los grupos isomorfos C_s , C_2 y C_i , que no tienen más que dos operaciones autoinversas, tienen dos clase de equivalencia.

Los grupos abelianos, C_n , S_n , con un solo generador del grupo tienen tantas clases de equivalencia como el orden del grupo.

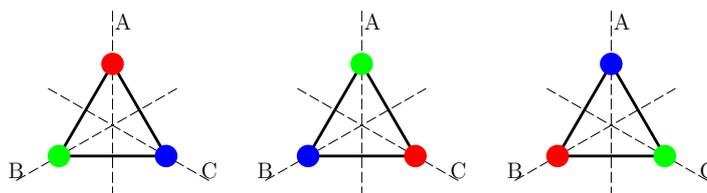
3.4 Un ejemplo

Las definiciones y relaciones vistas hasta aquí acerca de los grupos puntuales se pueden ilustrar con un ejemplo.

Sea un triángulo plano equilátero. Posee un eje ternario de simetría perpendicular al plano sobre el que se pueden realizar la operaciones C_3^+ y C_3^- . Posee además tres planos de simetría especular que por contener al eje de simetría son planos verticales σ_v y que identificaremos como σ_A , σ_B y σ_C . El grupo de operaciones se denomina, por tanto, C_{3v} . Estas gráficas corresponden a la identidad y a los dos giros de 180° , C_3^+ y C_3^- .



Las reflexiones son operaciones impropias: no se pueden realizar físicamente sin descomponer el triángulo o sin sacarlo del plano en que se encuentra.



Esas tres situaciones corresponden al resultado de haber realizado sobre la gráfica original respectivamente las reflexiones σ_A , σ_B y σ_C .

De esas gráficas es fácil deducir, por aplicación sucesiva de dos de esas transformaciones, que los productos $\sigma_A \cdot C_3^+ = \sigma_B$ y $C_3^+ \cdot \sigma_A = \sigma_C$ no son conmutativos. La tabla de multiplicar del grupo, detallada en la tabla 3.1, indica que es un grupo isomorfo al grupo etiquetado anteriormente como grupo de permutaciones de tres objetos S_3 . El orden del grupo es seis, $g = |G| = 6$.

El grupo tiene dos generadores, uno de los giros ternarios y una reflexión. Las relaciones definitorias $(C_3^+)^3 = E$; $\sigma_A^2 = E$; $(\sigma_A C_3^+) = E$.

La clasificación de todos los elementos del grupo indica que la operación identidad constituye una clase independiente, los giros ternarios otra y las reflexiones una tercera.

$$C_{3v} | E \quad 2C_3 \quad 3\sigma_v | g = 6$$

Table 3.1: Tabla de multiplicar del grupo C_{3v} .

C_{3v}	E	C_3^+	C_3^-	σ_A	σ_B	σ_C
E	E	C_3^+	C_3^-	σ_A	σ_B	σ_C
C_3^+	C_3^+	C_3^-	E	σ_C	σ_A	σ_B
C_3^-	C_3^-	E	C_3^+	σ_B	σ_C	σ_A
σ_A	σ_A	σ_B	σ_C	E	C_3^+	C_3^-
σ_B	σ_B	σ_C	σ_A	C_3^-	E	C_3^+
σ_C	σ_C	σ_A	σ_B	C_3^+	C_3^-	E

Hay, por tanto, tres clases de equivalencia, todas ellas son clases autoinversas, es decir, la operación inversa de cada una de ellas está contenida en la misma clase.

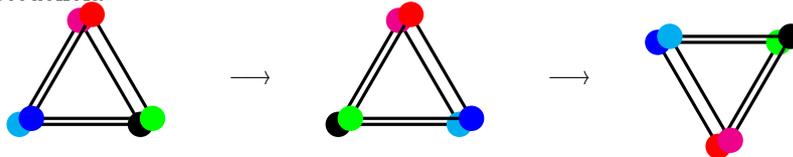
Los subgrupos improprios son el mismo grupo y el trivial que no contiene más que la operación identidad. Este grupo tiene como claro subgrupo propio el de las puras rotaciones, el de las operaciones propias, las que se pueden llevar a cabo físicamente sin descomponer el objeto en piezas, $C_3 : \{ E, C_3^+, C_3^- \}$ que es cíclico y abeliano. Es un subgrupo normal o invariante de índice dos pues contiene clases completas del grupo de partida. Si nos fijamos en la operación C_3^+ y analizamos qué operaciones conmutan con ésta, encontramos que son ella misma, la identidad y el otro giro ternario C_3^- . En total tres operaciones. Es el centralizador de C_3^+ en el grupo C_{3v} . El subgrupo cíclico coincide con el centralizador de uno de los giros. El índice de esta subgrupo, cociente entre el orden del grupo C_{3v} y el orden de esta subgrupo, es dos. La clase de equivalencia de los giros tiene, en consecuencia, dos operaciones.

También es subgrupo de éste el grupo C_s que no contiene más que la identidad y una reflexión a través de un plano que contiene al eje de simetría. Este no es un subgrupo normal pues no contiene las tres operaciones reflexión que estaban en la misma clase. El centralizador de una reflexión contiene la identidad y la propia reflexión. Consta, por tanto, de dos elementos. Su índice en G es tres. La clase de equivalencia de las reflexiones contiene tres elementos.

Los órdenes de los subgrupos son los divisores del orden del grupo origen que en este caso es seis. No puede afirmarse que el grupo C_{3v} sea el producto directo de esos dos subgrupos, C_3 y C_s , pues incumple una de las condiciones, que el producto de los elementos de uno y otro subgrupos sea conmutativo. Por lo mismo, tampoco los dos subgrupos mencionados son normales o invariantes.

La afirmación de que todos los grupos con operaciones propias e improprias son isomorfos a algún otro grupo en el que todas las operaciones sean propias puede ser ilustrado con este

mismo grupo C_{3v} aplicado a una pirámide triangular regular. Posee operaciones propias, la identidad y los giros, y operaciones impropias, las reflexiones. Las operaciones propias constituyen el subgrupo normal C_3 . De acuerdo con lo que se dice en la página 26, el grupo C_{3v} es la reunión de las operaciones $C_{3v} = \{C_3, \sigma_A C_3\}$. A su vez, es isomorfo al grupo generado reemplazando las reflexiones por las transformaciones $i\sigma_A C_3$. Al aplicar sucesivamente las operaciones σ_A y la inversión i a una de las posiciones del prisma, se obtiene la secuencia



cuyo resultado final es el de un giro C'_2 . Lo mismo se puede hacer con las otras operaciones de C_3 obteniendo los tres giros C'_2 . El grupo C_{3v} es isomorfo al grupo D_3 que no contienen más que operaciones propias.

3.5 Ejercicios

Problema 3.5.1 ¿A qué se denominan “operaciones propias de simetría”?

Problema 3.5.2 Los cristalógrafos prefieren tratar de los ejes de rotación-inversión \bar{n} en lugar de la rotación-reflexión S_n para clasificar los cristales. Establecer las correspondencias.

Problema 3.5.3 ¿Cuál es el convenio para distinguir las operaciones σ_v y σ_d ?

Problema 3.5.4 ¿Cuál es el orden de los siguientes grupos: C_1 , C_{40} , D_{40} , S_{40} ?

Problema 3.5.5 ¿Qué condición se ha de cumplir para afirmar que dos grupos de operaciones de simetría son isomorfos?

Problema 3.5.6 ¿A qué equivalen las operaciones S_6^2 y σ_v^{-1} ?

Problema 3.5.7 ¿A qué equivale el producto de operaciones iS_6 ?

Problema 3.5.8 ¿A qué equivalen los siguientes productos de operaciones: $\sigma_h C_6 C_6 C_6$, $C_4^2 i$ y iS_6^2 ?

Problema 3.5.9 ¿Qué elementos contiene y cómo se denomina el grupo generado por la operación S_3 ?

Problema 3.5.10 ¿Qué elementos contiene y cómo se denomina el grupo generado por la operación S_5 ? ¿Cómo se denomina el grupo?

Problema 3.5.11 ¿Qué elementos contiene y cómo se denomina el grupo generado por la operación S_6 ? ¿Cómo se denomina el grupo?

Problema 3.5.12 ¿Cuáles son los generadores del grupo S_3 y sus relaciones definitivas? ¿Qué elementos contiene?

Problema 3.5.13 *¿Cuáles son los generadores del grupo C_{4v} y sus relaciones definitorias? ¿Qué elementos contiene?*

Problema 3.5.14 *Las siguientes operaciones de simetría*

$$E, S_6, S_6^2, S_6^3, S_6^4, S_6^5, C_3, C_3^2, i$$

¿constituyen grupo?

Problema 3.5.15 *Las siguientes operaciones de simetría*

$$E, S_6, S_6^2, S_6^3, S_6^4, C_3, i, S_6^5$$

¿constituyen grupo? Si no constituyen grupo, quitar los que sobran o añadir el número mínimo de los que faltan hasta completar el grupo.

Problema 3.5.16 *¿Cuál es la denominación del grupo generado por la operación S_n cuando n es impar?*

Problema 3.5.17 *¿Cómo se denomina el grupo generado por S_4 y C_2' ? ¿Contiene la operación inversión? ¿Y la σ_h ?*

Problema 3.5.18 *¿Cómo se denomina el grupo generado por S_5 y C_2' ? ¿Contiene la operación inversión? ¿Y la σ_h ?*

Problema 3.5.19 *Construir la tabla de multiplicar de las operaciones del grupo D_{2h} .*

Problema 3.5.20 *Construir la tabla de multiplicar de las operaciones del grupo C_{3v} .*

Problema 3.5.21 *¿Para qué valores de n , la presencia de un eje S_n implica la existencia de un plano de simetría? ¿Para qué valores la de un centro de inversión?*

Problema 3.5.22 *¿Cuándo se dice que dos grupos de operaciones de simetría son isomorfos?*

Problema 3.5.23 *¿Qué otra simbología se usa para indicar los grupos C_{1h} , C_{1v} , D_1 , D_{1h} , D_{1d} ?*

Problema 3.5.24 *Comprobar que, si un grupo contiene un cierto elemento S tal que $S^2 = C_n^p$ donde p y n no tienen factores comunes, también habrá en el mismo grupo otro elemento R tal que $R^2 = C_n$.*

Problema 3.5.25 *De los grupos D_{nd} que incluyen operaciones de simetría S_{2n} , ¿cuáles contienen la operación inversión?*

Problema 3.5.26 *Anotar alguno de los subgrupos de D_{3d} y alguno de los supergrupos de C_4 .*

Problema 3.5.27 *Indicar todos los subgrupos de D_{5d} indicando cuáles de ellos son invariantes.*

Problema 3.5.28 *¿Qué grupos se obtienen añadiendo a cada uno de los siguientes*

grupos la operación de simetría indicada?

C_3	C_{3v}	C_{5v}	S_3	T_d	C_3
	i	i	σ_h	i	i
					S_6

Problema 3.5.29 *El $PbTiO_3$ cristaliza en una red cúbica en la que los átomos de Ti están en el centro del cubo, los de Pb en los vértices y los de O en el centro de cada cara. ¿Cuál es el grupo puntual de la celda elemental? ¿Cuál es la simetría local en las posiciones de los átomos de Ti, de Pb y de O?*

Problema 3.5.30 *¿Qué son clases conjugadas de operaciones de simetría?*

Problema 3.5.31 *Construir, para el grupo C_{4v} los productos de varias clases y expresarlos como reunión de clases completas.*

Problema 3.5.32 *¿Cuáles pueden ser los grupos de operaciones de simetría en moléculas ópticamente activas?*

Problema 3.5.33

Problema 3.5.34

Problema 3.5.35

Problema 3.5.36

Problema 3.5.37

Problema 3.5.38

Capítulo 4

Representaciones

Puesto que la utilidad química de la Teoría de Grupos está orientada a analizar cómo se transforman las funciones que describen una situación física concreta de un sistema (en lo que aquí se está tratando sistema atómico-molecular), es precisamente de este apartado de donde saldrán la mayor parte de las aplicaciones.

Una representación, Γ , de un grupo no es sino una colección de matrices cuadradas, no singulares, de manera que a cada elemento del grupo se le asocia una de las matrices. Hay tantas matrices como operaciones hay en el grupo. La única condición impuesta es que las matrices cumplan que su producto matricial satisfaga la misma tabla de multiplicar que la de los elementos del grupo.

Esa relación *operación del grupo-matriz cuadrada* es, en general, un homomorfismo y no un isomorfismo. Es decir, una misma matriz puede estar asociada a varias operaciones del grupo. Si la correspondencia es isomórfica y no homomórfica, es decir, distintas matrices están asociadas a distintas operaciones, la representación se dice *exacta (faithful)*. En caso contrario, la representación será *inexacta (unfaithful)*.

En todo homomorfismo varios elementos de un conjunto están en correspondencia con el mismo elemento del otro conjunto. El conjunto de los elementos del Grupo G que se asocian a la identidad se conoce como el *núcleo (kernel)* del homomorfismo.

Si las matrices han de satisfacer la misma tabla de multiplicar que las operaciones del grupo, la operación identidad estará siempre representada por la matriz unidad de las dimensiones pertinentes. Dos operaciones, inversas la una de la otra, estarán representadas por sendas matrices inversas la una de la otra. Este requisito limita las propiedades de las matrices representación: han de ser no singulares, su determinante no puede ser nulo, la matriz inversa de una dada debe existir y estar contenida entre las de la representación.

Si un conjunto de matrices cumple la tabla de multiplicar del grupo, es decir, forma una representación del mismo, las matrices cuyos elementos son los complejos conjugados de las anteriores, también satisfarán la misma tabla de multiplicar y, por ende, serán también representación del grupo.

El ejemplo trivial de representación es el conjunto de matrices de una sola fila y una sola columna, cuyo único elemento es la unidad. El producto de dichas matrices cumple cualquier tabla de multiplicar que podamos imaginar pues $(1) \cdot (1) = (1)$. Por tanto, esa

representación trivial está presente en todos los grupos.

Otra representación también presente en todos los grupos es la *representación regular* que hace uso de la propia tabla de multiplicar para generar las matrices. Utilicemos como ejemplo la tabla de multiplicar del grupo S_3 detallada anteriormente.

S_3	E	R	S	T	U	V
E	E	R	S	T	U	V
R	R	S	E	V	T	U
S	S	E	R	U	V	T
T	T	U	V	E	R	S
U	U	V	T	S	E	R
V	V	T	U	R	S	E

Tomamos un elemento como referencia, por ejemplo T, y construimos todos los productos de los elementos del grupo por T. La tabla de multiplicar del elemento T se puede expresar mediante el producto matricial

$$\begin{pmatrix} TE & TR & TS & TT & TU & TV \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E & R & S & T & U & V \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

La operación resultante del producto puede expresarse como una combinación lineal de las mismas operaciones. La matriz no tiene más que un elemento unidad en cada fila y columna. Esa matriz está asociada a la operación T.

$$D(T) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Siguiendo el mismo procedimiento se puede obtener la matriz representación de la operación V:

$$\mathbf{D}(V) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Si ha de ser una representación matricial del grupo, ha de cumplirse que

$$\mathbf{D}(T) \cdot \mathbf{D}(V) = \mathbf{D}(TV) = \mathbf{D}(S)$$

La sencilla comprobación

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

confirma que esas matrices cumplen la misma tabla de multiplicar que las operaciones del grupo. La matriz asociada a la identidad tiene todos los elementos unidad sobre la diagonal principal. En el resto de las matrices no hay más que ceros a lo largo de la diagonal principal. El conjunto de las matrices asociadas a cada una de las operaciones cumple la tabla de multiplicar del grupo y, por tanto, constituye su representación natural o regular. Las dimensiones de las matrices coinciden con el orden del grupo. El conjunto de las matrices constituye un isomorfismo del grupo. Es una representación exacta (*faithful*).

Las matrices de la representación regular forman un grupo cuya ley de combinación interna es el producto matricial ordinario. Es isomorfo al grupo G al que representan.

Otra manera de generar representaciones matriciales del grupo consiste en utilizar las tres coordenadas de posición de un punto en el espacio tridimensional.

$$\begin{pmatrix} Rx & Ry & Rz \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x & y & z \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} D_{xx}(R) & D_{xy}(R) & D_{xz}(R) \\ D_{yx}(R) & D_{yy}(R) & D_{yz}(R) \\ D_{zx}(R) & D_{zy}(R) & D_{zz}(R) \end{pmatrix}$$

Es fácil comprobar que las matrices $\mathbf{D}(R)$, asociadas a las operaciones R del grupo, cumplen la relación del producto de operaciones. Si $V = RT$,

$$\mathbf{D}(V) = \mathbf{D}(RT) = \mathbf{D}(R) \cdot \mathbf{D}(T)$$

por lo que el conjunto de matrices $\{\mathbf{D}(R) \mid \forall R \in G\}$ constituye una representación matricial del grupo con matrices de dimensiones 3×3 . Esta representación matricial del grupo se conoce como su *representación natural*.

Una manera más general de generar representaciones del grupo consiste en disponer de un espacio lineal de funciones, *estable bajo las operaciones del grupo*. Esto quiere decir que las transformadas por las operaciones del grupo, de cualquier función contenida en dicho espacio lineal, sigue estando en el mismo espacio lineal y, en consecuencia, puede ser escrita como combinación lineal de una base de dicho espacio. Sea un espacio lineal de funciones de dimensión n y un conjunto de n funciones linealmente independientes, $\{f_1, f_2, \dots, f_n\}$ base de dicho espacio. Cualquier función h que esté contenida en dicho espacio se escribe

$$h = \sum_{i=1}^n f_i c_i$$

como combinación lineal de las de base. Para analizar cómo se transforman bajo las operaciones del grupo las funciones contenidas en ese espacio, basta analizar el comportamiento de las que constituyen la base.

$$O_R f_j = \sum_{i=1}^n f_i D_{ij}(R) \quad \forall j = 1, \dots, n \quad (4.1)$$

La matriz de números está asociada a la operación R , al espacio lineal de funciones que ha servido para su generación y a la base de funciones $\{f_i\}$ en ese espacio. El conjunto de las matrices asociadas a todas las operaciones constituye la representación matricial Γ del grupo G .

$$\Gamma = \{\mathbf{D}(R) \mid \forall R \in G\} \quad (4.2)$$

Puesto que la única condición impuesta para formar una representación es el cumplimiento de la tabla de multiplicar del grupo, dada una representación Γ , es fácil encontrar otras representaciones, relacionadas con ésta. Por ejemplo, el conjunto de matrices cuyos elementos son los complejo-conjugados de los elementos de las matrices de esta representación, también constituyen representación del mismo grupo

$$\Gamma^* = \{\mathbf{D}(R)^* \mid \forall R \in G\} \quad (4.3)$$

pues

$$\mathbf{D}(R)^* \mathbf{D}(S)^* = \mathbf{D}(RS)^*$$

la conjugación compleja no altera el orden de los factores. No ocurre lo mismo con las matrices transpuestas pues el producto

$$\mathbf{D}(R)^T \mathbf{D}(S)^T = \mathbf{D}(SR)^T$$

exige invertir el orden y, salvo que el grupo sea conmutativo, no se cumple la tabla de multiplicar del grupo. El mismo argumento puede darse para las matrices inversas.

Distintas representaciones están vinculadas a distintos espacios lineales de funciones. En este caso se trata de una representación construida en un espacio lineal de dimensión m con funciones de base g_k , $k = 1, 2, \dots, m$. Las matrices representación son de dimensiones $m \times m$.

$$O_R g_l = \sum_{k=1}^m g_k D_{kl}(R) \quad \forall l = 1, \dots, m$$

La notación $\Gamma^{(\mu)}$, con matrices $D^{(\mu)}(R)$, sirve para distinguir, por el superíndice μ , una representación de otra.

Así pues, una representación matricial está generada por un espacio lineal de funciones. Las funciones base del espacio lineal se dice que son la *base de la representación*.

Pero, dentro del mismo espacio lineal de funciones, de dimensión n , puede haber una infinidad de distintas bases, conjuntos de n funciones linealmente independientes. Se transforma una base en otra mediante una simple transformación lineal.

$$\phi_k = \sum_{j=1}^n f_j A_{jk}$$

La matriz cuyos elementos son A_{ki} ha de tener determinante no nulo, es decir, ha de ser no singular para que los dos conjuntos de funciones sean linealmente independientes. En esas condiciones la transformación inversa

$$f_i = \sum_{l=1}^n \phi_l (A^{-1})_{li}$$

existe.

Cada conjunto de funciones de base da lugar a una nueva representación. Las representaciones que tienen su origen en distintos conjuntos de base del *mismo espacio lineal* se dicen *equivalentes*, reservando la denominación de *distintas* para las que tienen su origen en distintos espacios lineales de funciones. Las matrices de dos representaciones equivalentes están relacionadas mediante una transformación de semejanza, la del cambio de base.

$$\begin{aligned} O_R \phi_k &= \sum_{l=1}^n \phi_l D_{lk}(R, \phi) \\ &= \sum_{j=1}^n (O_R f_j) A_{jk} = \sum_{ij} f_i D_{ij}(R, f) A_{jk} \\ &= \sum_{l=1}^n \phi_l \sum_{ij} (A^{-1})_{li} D_{ij}(R, f) A_{jk} \end{aligned} \tag{4.4}$$

Por la independencia de las funciones de base es fácil deducir

$$D_{lk}(R, \phi) = \sum_{ij=1}^n (A^{-1})_{li} D_{ij}(R, f) A_{jk}$$

e igualmente se deduce que las matrices que tienen como base las funciones f se pueden obtener a partir de las que tienen como base las ϕ .

La relación que liga unas representaciones con otras por transformaciones de semejanza es una relación de *equivalencia* pues cumple las condiciones de ser reflexiva, simétrica y transitiva, como la relación que ha permitido agrupar los elementos del grupo en clases de operaciones. Cada espacio lineal de funciones da lugar a una sola representación *distinta* aunque puede presentarse en múltiples formas equivalentes por cambio de base. En el recuento de representaciones distintas, todas las ligadas por transformaciones de semejanza cuentan como una sola.

Pero si nos fijamos en la opción concreta de una base particular, las relaciones precedentes, ecuación (4.4), nos proporcionan una información mucho más rica pues nos indican que la primera función, $k = 1$, forma base de la primera columna de la representación matricial, la segunda función ϕ_2 forma base de la segunda columna e igualmente las demás funciones ϕ_k .

La representación *regular* mencionada anteriormente hace uso de la propia tabla de multiplicar del grupo. Es una representación generada por el *álgebra sobre el grupo*. El *álgebra sobre el grupo* está formada por todas las operaciones que pueden ponerse en la forma de una combinación lineal de las operaciones del grupo: $\sum_{R \in G} c_R R$.

El conjunto de los elementos situados en la misma posición en todas las matrices de una representación,

$$D_{ij}^{(\mu)}(R) \quad \forall R \in G$$

constituye el *vector representación* ij de la representación μ -ésima. Consta de tantos datos numéricos como el orden del grupo. Una representación matricial, con matrices de dimensiones $n_\mu \times n_\mu$, contiene n_μ^2 vectores representación.

4.1 Representaciones unitarias

Todas las representaciones matriciales son equivalentes, por cambio de base, a un conjunto de matrices unitarias. Matrices unitarias son aquellas cuyo inverso coincide con la matriz conjugada y transpuesta de la matriz original.

$$U^{-1} = U^\dagger$$

Basta para ello transformar la base a un conjunto de funciones ortonormales¹. Hay múltiples maneras de transformar linealmente un conjunto de funciones a otro conjunto ortonormal. El conjunto de n funciones ortonormales no es único y, en consecuencia, hay una infinidad de representaciones matriciales, todas ellas equivalentes, donde las matrices asociadas a cada una de las operaciones del grupo son matrices unitarias. En una base ortonormal, las matrices representación

$$D(R, \phi)^{-1} = D(R, \phi)^\dagger \quad \forall R \in G$$

son matrices unitarias.

¹Para que las funciones de base de un espacio lineal sean ortonormales se requiere que en ese espacio esté definido un producto interno, un procedimiento de asignar a cada pareja ordenada de funciones del espacio un escalar, en general del campo complejo, $\langle f_i | f_j \rangle = \alpha_{ij}$, con la condición de que, al invertir el orden de las funciones, se obtenga el complejo-conjugado, $\langle f_j | f_i \rangle = \langle f_i | f_j \rangle^*$.

⇒ En lo que sigue, al tratar de representaciones del grupo, se entenderá que se refiere precisamente a representaciones con matrices unitarias.

Las operaciones contempladas en los grupos puntuales son isometrías, que preservan las distancias. Son, por tanto, transformaciones unitarias que preservan las normas.

$$\langle O_R \phi_i | O_R \phi_i \rangle = \langle \phi_i | \phi_i \rangle = 1$$

Parece natural que se puedan representar mediante matrices unitarias.

De una representación unitaria a otra se pasa, como en cualquier otro caso, mediante un cambio de base

$$D_{lk}(R, \phi) = \sum_{ij=1}^n (A^{-1})_{li} D_{ij}(R, \varphi) A_{jk} = \sum_{ij=1}^n A_{il}^* D_{ij}(R, \varphi) A_{jk}$$

La matriz de cambio de base, A , además de tener determinante distinto de cero, es una matriz también unitaria. Las transformaciones de semejanza mediante matrices unitarias, transformaciones unitarias, preservan la unitariedad de la matriz que se transforma.

Matrices cuadradas relacionadas por una transformación unitaria, como las representaciones de una misma operación R en dos bases distintas, tienen muchas cosas en común:

- Los coeficientes del polinomio característico:

$$P_n(\lambda) = \det |\mathbf{D}(R) - \lambda \mathbf{1}|$$

- La traza, suma de los elementos situados a lo largo de la diagonal principal, $\sum_{i=1}^n D_{ii}(R)$. Coincide, salvo por el signo cuando n es par, con el coeficiente del término en λ^{n-1} en el polinomio característico. Se denomina *carácter* de una operación en una representación y tiene una especial relevancia en las aplicaciones por lo que será tratada en detalle más adelante.
- El determinante. Por ser matrices unitarias, ese determinante no puede tomar otros valores que no sean ± 1 : positivo para las operaciones que anteriormente se han denominado como *propias* y negativo para las *impropias*. También está contemplado en el polinomio característico pues coincide con su término independiente.
- Los valores propios. Al tratarse de matrices unitarias los autovalores son, en general, números complejos de módulo unidad.

Dado que el determinante del producto de dos matrices es igual al producto de los determinantes de cada uno de los factores, los determinantes de las matrices representación constituyen, por sí mismos, otra representación matricial, en este caso con matrices de dimensiones 1×1 , las operaciones propias representadas por la matriz (1) y las impropias por (-1) . De aquí se puede deducir un procedimiento sencillo de encontrar un subgrupo normal o invariante de otro. Según se vió en la página 26, un grupo G que tiene operaciones propias e impropias es isomorfo a otro G' que no contiene mas que operaciones propias. Ambos tienen las mismas representaciones por lo que la mera observación de las matrices representación de dimensión unidad, en el grupo que no contiene más que operaciones propias, G' , permite

identificar subgrupos invariantes de índice 2, es decir, con la mitad de los elementos. Son los elementos cuya matriz representación es (1). Los elementos del subgrupo están asociados a operaciones propias en G y el resto, aquellos cuya matriz representación es (-1), a operaciones impropias en G.

Puesto que la transformación unitaria que lleva de una base de representación a otra

$$\mathbf{D}(\mathbf{R}, \varphi) = \mathbf{A}^\dagger \cdot \mathbf{D}(\mathbf{R}, \phi) \cdot \mathbf{A}$$

es del mismo tipo que la transformación que sirve para clasificar los elementos de un grupo en clases de conjugación,

$$\mathbf{D}(\mathbf{R}, \varphi) = \mathbf{D}(\mathbf{T}, \varphi) \cdot \mathbf{D}(\mathbf{S}, \phi) \cdot \mathbf{D}^{-1}(\mathbf{T}, \varphi)$$

(R y S son elementos conjugados por T), todas esas cantidades invariantes toman valores comunes para todas las representaciones equivalentes y para todos los elementos de la misma clase. Se dice que son *función de clase*. De todos ellos, las trazas jugarán un papel relevante, con la denominación de *caracteres*, en las aplicaciones físicas de la Teoría de Grupos.

$$\chi^{(\mu)}(\mathbf{R}) = \sum_{i=1}^{n_\mu} D_{ii}^{(\mu)}(\mathbf{R})$$

En esa expresión, ha desaparecido la referencia explícita a la base de representación, pues es independiente de ella, pero se ha indicado que se trata de la representación μ -ésima con matrices de dimensión n_μ .

Las matrices representación cumplen la tabla de multiplicar del grupo. La matriz representación de la operación identidad es, en cualquiera de sus formas equivalentes, una matriz identidad o unidad de las dimensiones del espacio lineal que ha servido para construir la representación.

La matriz asociada la operación inversa de una dada, en una representación cualquiera de dimensión n, $\mathbf{D}(\mathbf{R}^{-1}) = \mathbf{D}(\mathbf{R})^{-1}$ es su matriz inversa y, como se trata de matrices unitarias,

$$D_{ij}(\mathbf{R}^{-1}) = (D(\mathbf{R})^{-1})_{ij} = (D(\mathbf{R})^\dagger)_{ij} = D_{ji}^*(\mathbf{R})$$

la matriz complejo-conjugada de su transpuesta. Si ahora se suman los elementos diagonales para calcular las trazas,

$$\sum_{i=1}^n D_{ii}(\mathbf{R}^{-1}) = \sum_{i=1}^n D_{ii}^*(\mathbf{R})$$

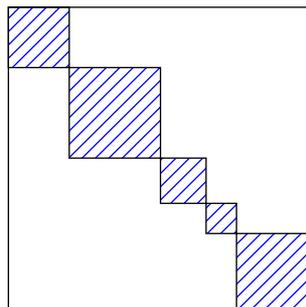
se deduce que el carácter de una operación y el de su inversa son complejos conjugados el uno del otro.

$$\chi^{(\mu)}(\mathbf{R}^{-1}) = (\chi^{(\mu)}(\mathbf{R}))^*$$

Como las operaciones inversas de las que forman una clase de equivalencia también forman clase, el carácter de una clase es complejo conjugado del carácter de la clase inversa. En representaciones unitarias, los caracteres asociados a clases autoinversas son números reales.

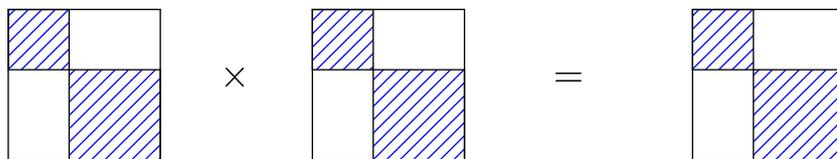
4.2 Representaciones irreducibles

Una transformación unitaria cambia la base de representación y transforma una representación matricial de un grupo en otra equivalente. Si es posible, mediante un cambio de base, transformar las matrices representación de un grupo de manera que todas y cada una de las matrices representación tengan la forma



en que los únicos elementos distintos de cero se encuentran en bloques a lo largo de la diagonal principal, entonces se dice que la representación es *reducible*. Si tal transformación no es posible, se dice que la representación es *irreducible*.

El producto de dos matrices que tengan esa estructura sigue conservando esa misma forma. Un bloque diagonal del producto es resultado del producto de los bloques homólogos de los factores.



Eso quiere decir que el conjunto de los primeros bloques, para todas las operaciones del grupo constituye por sí mismo e independientemente del resto una representación matricial del grupo. Igualmente se puede decir para los segundos bloques y para el resto de los bloques diagonales.

Desde el punto de vista de las funciones de base, la base que ha generado una representación con esa estructura en bloques diagonales, se separa en subconjuntos, cada uno de los cuales es base de un subespacio lineal independiente, estable bajo las operaciones del grupo. Cada subespacio da lugar a uno de los bloques diagonales. La dimensión total del espacio de funciones no ha variado, simplemente se ha redistribuido, de manera que

$$n = n_1 + n_2 + \dots$$

la dimensión total es la suma de las dimensiones de cada subespacio. Cualquier representación matricial de dimensión unidad es necesariamente irreducible.

Como resultado, una representación reducible se descompone en una reunión de otras de inferior dimensión y, si el proceso continúa, en una suma de representaciones irreducibles.

La descomposición de $\Gamma^{(\mu)}$ se representa por

$$\Gamma^{(\mu)} = \Gamma^{(\mu_1)} \oplus \Gamma^{(\mu_2)} \oplus \dots$$

donde el símbolo \oplus indica que no es una suma simple de números sino el resultado de la reunión de los subespacios lineales asociados a cada bloque diagonal. Puesto que puede haber bloques repetidos, una forma más general de expresar esa suma es

$$\Gamma^{(\mu)} = \sum_{\oplus i} \alpha_i \Gamma^{(\mu_i)}$$

donde el coeficiente α_i da cuenta de las repeticiones, es un número real, entero y no negativo, y la suma se extiende a representaciones distintas, no equivalentes.

En la descomposición hay una cantidad que se conserva: la traza de la matriz o *carácter* de la operación R en la representación μ -ésima. Es uno de los invariantes en toda transformación unitaria.

$$\chi^{(\mu)}(R) = \sum_i \alpha_i \chi^{(\mu_i)}(R) \quad (4.5)$$

El carácter es suma de los caracteres de las representaciones de órdenes inferiores en que se descompone una representación reducible. Esta suma no necesita una notación especial pues se trata de una sencilla suma de números.

El proceso que nos ha llevado a analizar una representación reducible como “suma” de las irreducibles puede llevarse a efecto al revés, componiendo una reducible como reunión de irreducibles construyendo, para todas las operaciones R del grupo, las matrices

$$\begin{pmatrix} \mathbf{D}^{(\mu)}(R) & 0 \\ 0 & \mathbf{D}^{(\nu)}(R) \end{pmatrix} \quad \forall R \in G$$

y llevando mediante una transformación de semejanza a otra representación equivalente a esta. Pero de esa forma no tenemos ninguna información adicional acerca de las estructura del grupo.

Las propiedades de un grupo y sus aplicaciones se manifiestan a través de las representaciones irreducibles. Por ejemplo, puede afirmarse que, si una función $f(\vec{r})$ forma base de una representación irreducible (μ) , la integral $\int f(\vec{r}) d\vec{r}$, extendida a todos los posibles valores de la variable, se anula siempre que la suma $\sum_{R \in G} \chi^{(\mu)}(R)$ valga cero. Los estados propios de un operador de Hamilton en Mecánica Cuántica forman base de una representación irreducible cuya dimensión coincide con la degeneración del nivel energético.

Pero es difícil adivinar, por el mero aspecto de las matrices, si la representación es reducible o irreducible a no ser que ya esté en una base en que las matrices tienen la forma diagonal por bloques. Tampoco es fácil recurrir a todas las posibles transformaciones de cambio de base hasta comprobar si es factible que en alguna base las matrices tengan la forma diagonal por bloques. Pero las representaciones irreducibles tienen una serie de propiedades que facilitan la tarea. Las propiedades de las representaciones irreducibles merecen un estudio detallado.

4.3 Producto directo de representaciones

El producto directo, producto Kronecker, o producto externo de dos representaciones es una manera de construir representaciones matriciales de las operaciones del grupo a partir de otras ya conocidas.

El producto directo de dos matrices,

$$\mathbf{C} = \mathbf{A} \otimes \mathbf{B},$$

de dimensiones respectivas n_A y n_B , se define mediante la relación

$$C_{ij;kl} = A_{ik} B_{jl} \quad ij = (i-1) * n_B + j \quad kl = (k-1) * n_B + l$$

donde los índices de fila ij y de columna kl son los resultados de la composición con los índices de fila y columna de las matrices individuales. El siguiente ejemplo de un producto externo de una matriz de dimensiones 2×2 por otra de dimensiones 3×3

$$\begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} \\ A_{21} & A_{22} \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} B_{11} & B_{12} & B_{13} \\ B_{21} & B_{22} & B_{23} \\ B_{31} & B_{32} & B_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_{11}B_{11} & A_{11}B_{12} & A_{11}B_{13} & A_{12}B_{11} & A_{12}B_{12} & A_{12}B_{13} \\ A_{11}B_{21} & A_{11}B_{22} & A_{11}B_{23} & A_{12}B_{21} & A_{12}B_{22} & A_{12}B_{23} \\ A_{11}B_{31} & A_{11}B_{32} & A_{11}B_{33} & A_{12}B_{31} & A_{12}B_{32} & A_{12}B_{33} \\ A_{21}B_{11} & A_{21}B_{12} & A_{21}B_{13} & A_{22}B_{11} & A_{22}B_{12} & A_{22}B_{13} \\ A_{21}B_{21} & A_{21}B_{22} & A_{21}B_{23} & A_{22}B_{21} & A_{22}B_{22} & A_{22}B_{23} \\ A_{21}B_{31} & A_{21}B_{32} & A_{21}B_{33} & A_{22}B_{31} & A_{22}B_{32} & A_{22}B_{33} \end{pmatrix}$$

pretende ilustrar la anterior relación.

Como resultado de la operación se ha construido una nueva matriz cuyas dimensiones son el producto de las dimensiones de los factores.

En el ejemplo expuesto se aprecia que el orden de los factores es importante. El producto no es conmutativo.

Una representación matricial del grupo obtenida como producto externo de otra dos representaciones está formada por el conjunto de matrices asociadas a cada operación del grupo, cada una de las cuales es el producto externo de las matrices en las dos representaciones individuales.

$$\begin{aligned} \Gamma^{(\mu \otimes \nu)} &= \Gamma^{(\mu)} \otimes \Gamma^{(\nu)} \\ &= \left\{ \mathbf{D}^{(\mu \otimes \nu)}(\mathbf{R}) = \mathbf{D}^{(\mu)}(\mathbf{R}) \otimes \mathbf{D}^{(\nu)}(\mathbf{R}) \mid \forall \mathbf{R} \in \mathbf{G} \right\} \end{aligned} \tag{4.6}$$

En la representación así construida, las operaciones del grupo están representadas por matrices de dimensiones $n_\mu \cdot n_\nu$.

Si nos fijamos en los espacios lineales de funciones que han servido para generar las representaciones y en las bases de dichos espacios lineales

$$\begin{aligned} O_R f_j &= \sum_{i=1}^{n_\mu} f_i D_{ij}^{(\mu)}(R) & j = 1, 2, \dots, n_\mu \\ O_R g_l &= \sum_{k=1}^{n_\nu} g_k D_{kl}^{(\nu)}(R) & l = 1, 2, \dots, n_\nu \end{aligned}$$

encontramos que la base que ha servido para generar la nueva representación

$$O_R (f_j \cdot g_l) = \sum_{i=1}^{n_\mu} \sum_{k=1}^{n_\nu} (f_i \cdot g_k) D_{ij;kl}^{(\mu \otimes \nu)}(R)$$

es el producto cartesiano de las bases de los dos espacios independientes. Es decir, la nueva representación está obtenida en el espacio lineal producto directo o externo de los dos espacios lineales independientes.

Como en otros casos, la representación está vinculada al espacio lineal que ha servido para su generación. Distintas bases en ese espacio dan lugar a representaciones equivalentes, reservando la denominación de “distintas” a las representaciones que tienen su origen en diferentes espacios lineales. Las bases ortonormales dan lugar a representaciones con matrices unitarias. Las transformaciones de semejanza por cambio de base preservan muchas cantidades, entre otras las trazas de las matrices, los caracteres.

Los caracteres de la nueva representación son, simplemente, el producto de los caracteres de los factores.

$$\chi^{(\mu \otimes \nu)}(R) = \chi^{(\mu)}(R) \cdot \chi^{(\nu)}(R) \quad (4.7)$$

El producto directo de dos representaciones irreducibles puede dar lugar a una nueva representación que sea reducible.

4.4 Ejercicios

Problema 4.4.1 *¿Qué condición deben cumplir un conjunto de matrices de n filas y n columnas para ser representación de un grupo?*

Problema 4.4.2 *Las matrices representación de un grupo, ¿constituyen por sí mismas un grupo con la operación producto matricial como ley de combinación interna?*

Problema 4.4.3 *Sea un grupo y una representación matricial del mismo con matrices de dimensiones 2×2 . ¿Puede una misma matriz representar a más de una operación del grupo?*

Problema 4.4.4

Problema 4.4.5

Problema 4.4.6

Problema 4.4.7 *Demostrar que, si Γ es el conjunto de las matrices de una representación del grupo G , Γ^* , conjunto de matrices cuyos elementos son complejo-conjugado de las anteriores, también es una representación del mismo grupo.*

Problema 4.4.8 *Demostrar que, si Γ es el conjunto de las matrices de una representación del grupo G , Γ^{-1} , conjunto de las matrices inversas de las anteriores, no es una representación del grupo a no ser que G sea abeliano. Ese conjunto de matrices puede ser una representación si se asocian a otras operaciones del grupo.*

Problema 4.4.9 *Demostrar que, si Γ es el conjunto de las matrices unitarias de una representación del grupo G , Γ^\dagger , conjunto de las matrices hermítico conjugadas de las anteriores, no es una representación del grupo G a no ser que el grupo sea conmutativo.*

Problema 4.4.10 *¿Cuándo se puede decir que dos representaciones son equivalentes?*

Problema 4.4.11**Problema 4.4.12****Problema 4.4.13****Problema 4.4.14****Problema 4.4.15****Problema 4.4.16****Problema 4.4.17****Problema 4.4.18****Problema 4.4.19****Problema 4.4.20****Problema 4.4.21**

Capítulo 5

Representaciones irreducibles

5.1 Gran Ortogonalidad

Una serie de teoremas deducidos por Schur dan lugar a la identificación de otras propiedades de las representaciones irreducibles hasta llegar la *Gran Teorema de la Ortogonalidad* (GOT). Los primeros suelen ser enunciados como Lemas.

El primer *Lema de Schur* hace referencia a una representación irreducible.

Sea una representación irreducible $\Gamma^{(\mu)}$ formada por el conjunto de las matrices asociadas a cada una de las operaciones del grupo

$$\Gamma^{(\mu)} = \{\mathbf{D}^{(\mu)}(R), \forall R \in G\}$$

y sea también una matriz cuadrada M , de las mismas dimensiones que las matrices $\mathbf{D}^{(\mu)}$, con la condición de que conmute con todas ellas

$$\mathbf{D}^{(\mu)}(R) M = M \mathbf{D}^{(\mu)}(R) \quad \forall R \in G$$

El teorema enuncia que la matriz M no puede ser más que una matriz escalar, un múltiplo de la matriz unidad, un múltiplo de la matriz que, en esa representación irreducible, representa a la operación identidad.

Una consecuencia inmediata del primer Lema de Schur es que las representaciones irreducibles de los grupos abelianos o conmutativos han de ser todas ellas de dimensión unidad. En efecto, si tomamos un elemento S del grupo, por ser conmutativo el grupo se ha de cumplir que

$$\mathbf{D}(S) \mathbf{D}(R) = \mathbf{D}(R) \mathbf{D}(S) \quad \forall R \in G$$

pero, de acuerdo con el primer lema de Schur, eso solamente puede ocurrir si $\mathbf{D}(S)$ es una matriz escalar. El argumento se puede extender a cualquier otra operación S con lo que llegaríamos a la conclusión de que todas las matrices representación son matrices escalares, producto de un número, en general complejo, por la matriz unidad. Esos números forman representaciones de dimensión unidad pues cumplen la tabla de multilicar del grupo.

El segundo *Lema de Schur* hace referencia a parejas de representaciones irreducibles.

Sean dos representaciones $\Gamma^{(\mu)}$ y $\Gamma^{(\nu)}$ formadas respectivamente por los conjuntos de matrices $\mathbf{D}^{(\mu)}(\mathbf{R})$ y $\mathbf{D}^{(\nu)}(\mathbf{R})$ de dimensiones n_μ y n_ν respectivamente. Sea también una matriz rectangular \mathbf{M} de dimensiones $n_\mu \times n_\nu$ con la condición de que se cumpla

$$\mathbf{D}^{(\mu)}(\mathbf{R}) \mathbf{M} = \mathbf{M} \mathbf{D}^{(\nu)}(\mathbf{R}) \quad \forall \mathbf{R} \in \mathbf{G}$$

Esa expresión indica la igualdad entre dos matrices de dimensiones $n_\mu \times n_\nu$. El teorema enuncia que:

- Si las dimensiones coinciden, $n_\mu = n_\nu$, o la matriz \mathbf{M} es idénticamente nula, $\mathbf{M} = \mathbf{0}$, o su determinante es distinto de cero, $\det(\mathbf{M}) \neq 0$, y las dos representaciones irreducibles son equivalentes, es decir, están relacionadas por una transformación de semejanza de cambio de base.
- Si las dimensiones no coinciden, $n_\mu \neq n_\nu$, entonces la única posibilidad es que la matriz \mathbf{M} sea nula, $\mathbf{M} = \mathbf{0}$.

Con el auxilio de los lemas de Schur se puede deducir el *Gran Teorema de la ortogonalidad*.

$$\sum_{\mathbf{R} \in \mathbf{G}} \mathbf{D}_{ik}^{(\mu)}(\mathbf{R}) \mathbf{D}_{lj}^{(\nu)}(\mathbf{R}^{-1}) = \frac{|\mathbf{G}|}{n_\mu} \delta_{ij} \delta_{lk} \delta^{\mu\nu} \quad (5.1)$$

En esa expresión hay dos formas de presentar las deltas de Kronecker pues el sentido es ligeramente distinto. En la forma δ_{ij} vale la unidad si los dos índices son iguales y vale cero si son distintos, pero los índices toman valores enteros y positivos pues indican fila y/o columna en una matriz. En la forma $\delta^{\mu\nu}$ los índices no tienen que ser necesariamente números, sirven para identificar una u otra representación irreducible. La delta vale cero si μ y ν hacen referencia a dos representaciones irreducibles distintas, no relacionadas por transformaciones de semejanza, y vale la unidad si las dos representaciones son la misma.

Demostración: *Construyamos una matriz \mathbf{Z} en la forma*

$$\mathbf{Z} = \sum_{\mathbf{R}} \mathbf{D}^{(\mu)}(\mathbf{R}) \mathbf{X} \mathbf{D}^{(\nu)}(\mathbf{R}^{-1})$$

donde la matriz \mathbf{X} es arbitraria y comprobemos que \mathbf{Z} conmuta con cualquier matriz $\mathbf{D}(\mathbf{S})$ asociada a una operación \mathbf{S} del grupo.

$$\begin{aligned} \mathbf{D}^{(\mu)}(\mathbf{S}) \mathbf{Z} &= \sum_{\mathbf{R}} \mathbf{D}^{(\mu)}(\mathbf{S}) \mathbf{D}^{(\mu)}(\mathbf{R}) \mathbf{X} \mathbf{D}^{(\nu)}(\mathbf{R}^{-1}) \mathbf{D}^{(\nu)}(\mathbf{S}^{-1}) \mathbf{D}^{(\nu)}(\mathbf{S}) \\ &= \sum_{\mathbf{R}} \mathbf{D}^{(\mu)}(\mathbf{SR}) \mathbf{X} \mathbf{D}^{(\nu)}(\mathbf{R}^{-1} \mathbf{S}^{-1}) \mathbf{D}^{(\nu)}(\mathbf{S}) \\ &= \sum_{\mathbf{T}} \mathbf{D}^{(\mu)}(\mathbf{T}) \mathbf{X} \mathbf{D}^{(\nu)}(\mathbf{T}^{-1}) \mathbf{D}^{(\nu)}(\mathbf{S}) \\ &= \mathbf{Z} \mathbf{D}^{(\nu)}(\mathbf{S}) \end{aligned}$$

Se ha tenido en cuenta que la inversa de un producto de operaciones es el producto de las operaciones inversas de los factores puestas en orden

inverso. También se ha tenido en cuenta que los productos SR , para una operación S concreta y todas las operaciones R , dan lugar a las mismas operaciones en un orden permutado. La suma con respecto a R es lo mismo que la suma con respecto a SR .

Todo indica que, de acuerdo con el segundo Lema de Schur, si las dos representaciones irreducibles son distintas, no equivalentes, la matriz \mathbf{Z} ha de ser idénticamente nula. Por el contrario, por el primer Lema de Schur, si ambas representaciones coinciden, son la misma representación, entonces la matriz \mathbf{Z} es una matriz escalar.

En el primer caso, eligiendo como matriz \mathbf{X} que sea toda ella nula excepto uno de sus elementos, $X_{kl} = 1$,

$$\sum_{R \in G} D_{ik}^{(\mu)}(R) D_{lj}^{(\nu)}(R^{-1}) = 0 \quad (5.2)$$

se obtiene la relación de ortogonalidad correspondiente a dos representaciones distintas.

En el segundo caso, con la misma elección de la matriz \mathbf{X} ,

$$\sum_{R \in G} D_{ik}^{(\mu)}(R) D_{lj}^{(\mu)}(R^{-1}) = Z_{ij}$$

Calculando ahora la traza de esta matriz

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^{n_\mu} Z_{ii} &= \sum_{R \in G} \sum_{i=1}^{n_\mu} D_{li}^{(\mu)}(R^{-1}) D_{ik}^{(\mu)}(R) \\ &= \sum_{R \in G} D_{lk}^{(\mu)}(E) = \sum_{R \in G} \delta_{lk} \\ &= |G| \delta_{lk} \end{aligned}$$

Pero la matriz \mathbf{Z} es una matriz escalar de dimensiones $n_\mu \times n_\mu$,

$$\mathbf{Z} = c\mathbf{I} \quad Z_{ij} = c\delta_{ij}$$

por lo que su traza es $c n_\mu$. Igualando ambos resultados se obtiene que

$$c = \frac{|G|}{n_\mu} \delta_{lk}$$

con lo que se llega a la relación de ortogonalidad para una misma representación irreducible

$$\sum_{R \in G} D_{ik}^{(\mu)}(R) D_{lj}^{(\mu)}(R^{-1}) = \frac{|G|}{n_\mu} \delta_{lk} \delta_{ij} \quad (5.3)$$

La ecuación 5.1 no hace sino recoger en una misma expresión las ecuaciones 5.2 y 5.3.

□

La relación 5.1 puede escribirse de múltiples formas. No hay más que recordar que las matrices representación son matrices unitarias, que a la operación inversa de una dada le corresponde la matriz inversa y que ésta es igual a la complejo-conjugada de su transpuesta.

$$\sum_{R \in G} D_{ik}^{(\mu)}(R) \left(D^{(\nu)}(R) \right)_{lj}^{-1} = \frac{|G|}{n_\mu} \delta_{ij} \delta_{lk} \delta^{\mu\nu} \quad (5.4)$$

$$\sum_{R \in G} D_{ik}^{(\mu)}(R) \left(D^{(\nu)}(R) \right)_{lj}^\dagger = \frac{|G|}{n_\mu} \delta_{ij} \delta_{lk} \delta^{\mu\nu} \quad (5.5)$$

$$\sum_{R \in G} D_{ik}^{(\mu)}(R) D_{jl}^{(\nu)}(R)^* = \frac{|G|}{n_\mu} \delta_{ij} \delta_{lk} \delta^{\mu\nu} \quad (5.6)$$

La razón para la denominación de ortogonalidad se aprecia si, en lugar de las matrices representación, se identifica el conjunto de valores

$$D_{ik}^{(\mu)}(R) \quad \forall R \in G$$

como el vector ik de la representación irreducible μ -ésima. Es un vector en un espacio de dimensión $|G|$. Ese vector se normaliza al multiplicar por $\sqrt{\frac{|G|}{n_\mu}}$. La relación de ortogonalidad se escribe entonces

$$\sum_{R \in G} \left(\sqrt{\frac{|G|}{n_\mu}} D_{ik}^{(\mu)}(R) \right) \left(\sqrt{\frac{|G|}{n_\nu}} D_{jl}^{(\nu)}(R)^* \right) = \delta_{ij} \delta_{lk} \delta^{\mu\nu} \quad (5.7)$$

poniendo el énfasis en los vectores representación más que en las matrices. Si han de ser ortogonales, el número máximo de vectores representación linealmente independientes no puede ser mayor que la dimensión del espacio $|G|$.

Hay muchas más relaciones útiles entre las matrices unitarias de una representación irreducible. La suma de todas las matrices representación extendida a todos los elementos de una clase es una matriz escalar.

Demostración: *Fijémonos en la clase de operaciones conjugadas con R , C_R , que contiene $n(C_R)$ elementos y calculemos la matriz suma*

$$\Xi_{ij}^{(\mu)}(C_R) = \sum_{R \in C(R)}^{n(C_R)} D_{ij}^{(\mu)}(R)$$

de todas las de la misma clase de equivalencia. Si las operaciones R y S están en la misma clase es porque hay en el grupo G otra operación T tal que $S = TRT^{-1}$. El índice mudo de la suma es indiferente que sea R o S .

$$\begin{aligned} \Xi^{(\mu)}(C_R) &= \sum_{R \in C(R)}^{n(C_R)} \mathbf{D}^{(\mu)}(TRT^{-1}) \\ &= \mathbf{D}^{(\mu)}(T) \left(\sum_{R \in C(R)}^{n(C_R)} \mathbf{D}^{(\mu)}(R) \right) \mathbf{D}^{(\mu)}(T^{-1}) \\ &= \mathbf{D}^{(\mu)}(T) \Xi^{(\mu)}(C_R) \mathbf{D}^{(\mu)}(T)^{-1} \end{aligned}$$

La matriz así construida conmuta con cualquier otra matriz de la misma representación irreducible. Es, en consecuencia, de acuerdo con el primer Lema de Schur, una matriz escalar, un múltiplo de la matriz asociada a la operación identidad.

$$\sum_{R \in \mathcal{C}(\mathcal{R})}^{\mathfrak{n}(\mathcal{C}_{\mathcal{R}})} \mathbf{D}_{ij}^{(\mu)}(R) = c^{(\mu)}(\mathcal{C}_{\mathcal{R}}) \mathbf{D}_{ij}^{(\mu)}(E) = c^{(\mu)}(\mathcal{C}_{\mathcal{R}}) \delta_{ij} \quad (5.8)$$

La matriz Ξ es escalar, $\Xi^{(\mu)}(\mathcal{C}_{\mathcal{R}}) = c^{(\mu)}(\mathcal{C}_{\mathcal{R}}) \mathbf{I}$. \square

El producto de dos matrices asociadas a dos clases de conjugación es suma de las asociadas a distintas clases.

Demostración: Empezamos expresando el producto de dos de las matrices escalares Ξ .

$$\begin{aligned} \Xi^{(\mu)}(\mathcal{C}_{\mathcal{U}}) \Xi^{(\mu)}(\mathcal{C}_{\mathcal{V}}) &= \sum_{\mathcal{U} \in \mathcal{C}(\mathcal{U})}^{\mathfrak{n}(\mathcal{C}_{\mathcal{U}})} \mathbf{D}^{(\mu)}(\mathcal{U}) \sum_{\mathcal{V} \in \mathcal{C}(\mathcal{V})}^{\mathfrak{n}(\mathcal{C}_{\mathcal{V}})} \mathbf{D}^{(\mu)}(\mathcal{V}) \\ &= \sum_{\mathcal{U} \in \mathcal{C}(\mathcal{U})}^{\mathfrak{n}(\mathcal{C}_{\mathcal{U}})} \sum_{\mathcal{V} \in \mathcal{C}(\mathcal{V})}^{\mathfrak{n}(\mathcal{C}_{\mathcal{V}})} \mathbf{D}^{(\mu)}(\mathcal{UV}) \end{aligned}$$

Pero, de acuerdo con la relación 2.4, el producto de todos los elementos de una clase por los de otra es una reunión de clases completas.

$$\Xi^{(\mu)}(\mathcal{C}_{\mathcal{U}}) \Xi^{(\mu)}(\mathcal{C}_{\mathcal{V}}) = \sum_{\mathcal{C}_S}^{\mathfrak{n}_c} c_{\mathcal{UV};S} \sum_{S \in \mathcal{C}(\mathcal{S})}^{\mathfrak{n}(\mathcal{C}_S)} \mathbf{D}^{(\mu)}(S)$$

donde los coeficientes $c_{\mathcal{UV};S}$ son los mismos que aparecen en la ecuación (2.4). En consecuencia,

$$\Xi^{(\mu)}(\mathcal{C}_{\mathcal{U}}) \Xi^{(\mu)}(\mathcal{C}_{\mathcal{V}}) = \sum_{\mathcal{C}_S}^{\mathfrak{n}_c} c_{\mathcal{UV};S} \Xi^{(\mu)}(\mathcal{C}_S) \quad (5.9)$$

es una relación entre matrices escalares y, por tanto, entre números.

$$c^{(\mu)}(\mathcal{C}_{\mathcal{U}}) c^{(\mu)}(\mathcal{C}_{\mathcal{V}}) = \sum_{\mathcal{C}_S}^{\mathfrak{n}_c} c_{\mathcal{UV};S} c^{(\mu)}(\mathcal{C}_S) \quad (5.10)$$

\square

Los grupos simples son los que no poseen otro subgrupo normal o invariante que los triviales de la identidad o el propio grupo. Los grupos cíclicos de orden impar lo son. En los grupos simples todas las representaciones irreducibles, excepto la totalmente simétrica presente en todos los grupos, son exactas (*faithful*), las matrices representación son isomorfismos del grupo, a cada operación del grupo le corresponde una matriz distinta.

5.2 Caracteres

Los caracteres de las representaciones matriciales han sido definidos anteriormente como las trazas de las matrices representación. Se ha hecho notar que las trazas son invariantes frente a transformaciones de semejanza y, por tanto, son independientes de la particular elección de la base de representación. El carácter de una operación tiene el mismo valor para todas las representaciones equivalentes.

Se ha indicado también con anterioridad que, puesto que las relaciones entre elementos de un grupo que constituyen una clase de equivalencia corresponden a transformaciones de semejanza de sus matrices representación, los caracteres son propiedad de clase de equivalencia.

Cabe ahora señalar las especiales propiedades de los caracteres cuando la representación es irreducible.

Hagamos uso de nuevo del *Gran Teorema de la Ortogonalidad*, en la formulación de la ecuación (5.6)

$$\sum_{R \in G} D_{ik}^{(\mu)}(R) D_{jl}^{(\nu)}(R)^* = \frac{|G|}{n_\mu} \delta^{\mu\nu} \delta_{ij} \delta_{kl}$$

y calculemos las trazas de las matrices de la misma representación irreducible

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^{n_\mu} \sum_{j=1}^{n_\mu} \sum_{R \in G} D_{ii}^{(\mu)}(R) D_{jj}^{(\mu)}(R)^* &= \frac{|G|}{n_\mu} \sum_{i,j} \delta_{ij} \delta_{ij} = \frac{|G|}{n_\mu} n_\mu \\ \sum_{R \in G} \chi^{(\mu)}(R) \chi^{(\mu)}(R)^* &= |G| \end{aligned}$$

Si se hace la misma contracción en el caso de dos representaciones irreducibles distintas, el resultado es cero. Por tanto, ambas posibilidades se pueden recoger en las siguientes expresiones alternativas

$$\sum_{R \in G} \chi^{(\mu)}(R) \chi^{(\nu)}(R)^* = |G| \delta^{\mu\nu} \quad (5.11a)$$

$$\sum_{R \in G} \chi^{(\mu)}(R) \chi^{(\nu)}(R^{-1}) = |G| \delta^{\mu\nu} \quad (5.11b)$$

denominadas *relaciones de ortogonalidad de los caracteres*.

Esas relaciones se pueden simplificar si se tiene en cuenta que los caracteres son propiedad de clase y se agrupan los sumandos iguales en la suma. Llamando \mathcal{C}_R la clase de los elementos conjugados con R , $n(\mathcal{C}_R)$ el número de operaciones que hay en dicha clase y n_C el número total de clases en el grupo, se pueden reescribir las mismas relaciones en la forma

$$\sum_{\mathcal{C}_R}^{n_C} n(\mathcal{C}_R) \chi^{(\mu)}(\mathcal{C}_R) \chi^{(\nu)}(\mathcal{C}_R)^* = |G| \delta^{\mu\nu} \quad (5.12a)$$

$$\sum_{\mathcal{C}_R}^{n_C} n(\mathcal{C}_R) \chi^{(\mu)}(\mathcal{C}_R) \chi^{(\nu)}(\mathcal{C}_{R^{-1}}) = |G| \delta^{\mu\nu} \quad (5.12b)$$

donde se ha tenido en cuenta que las operaciones inversas de las de una clase también constituyen una clase de equivalencia, ambas con el mismo número de elementos. En aquellos casos en que ambas clases coinciden, clases autoinversas, los caracteres son números reales.

La razón de la denominación de *ortogonalidad* de las precedentes relaciones se pone de manifiesto en la forma

$$\sum_{\mathcal{C}_R}^{n_c} \left(\sqrt{\frac{n(\mathcal{C}_R)}{|G|}} \chi^{(\mu)}(\mathcal{C}_R) \right) \left(\sqrt{\frac{n(\mathcal{C}_R)}{|G|}} \chi^{(\nu)}(\mathcal{C}_R)^* \right) = \delta^{\mu\nu} \quad (5.13a)$$

$$\sum_{\mathcal{C}_R}^{n_c} \left(\sqrt{\frac{n(\mathcal{C}_R)}{|G|}} \chi^{(\mu)}(\mathcal{C}_R) \right) \left(\sqrt{\frac{n(\mathcal{C}_R)}{|G|}} \chi^{(\nu)}(\mathcal{C}_{R^{-1}}) \right) = \delta^{\mu\nu} \quad (5.13b)$$

pues las cantidades que aparecen entre paréntesis son vectores ortonormales en un espacio de dimensión igual al número de distintas clases de equivalencia del grupo.

 Las ecuaciones (5.11), o (5.12), proporcionan criterios de irreducibilidad de una representación sin necesidad de escribir las matrices completas y comprobar que se desdoblan, por transformación unitaria, en bloques a lo largo de la diagonal principal. Los caracteres de la representación tienen información suficiente.

De la ecuación (5.8), calculando las trazas, se deduce que

$$\sum_{R \in \mathcal{C}(R)}^{n(\mathcal{C}_R)} \sum_{i=1}^{n_\mu} D_{ii}^{(\mu)}(R) = \sum_{R \in \mathcal{C}(R)}^{n(\mathcal{C}_R)} \chi^{(\mu)}(\mathcal{C}_R) = n(\mathcal{C}_R) \chi^{(\mu)}(\mathcal{C}_R) = c^{(\mu)}(\mathcal{C}_R) n_\mu$$

el producto del carácter de una clase en una representación irreducible por el número de elementos en esa clase es un múltiplo de la dimensión de la representación.

Llevando esta última relación a la ecuación (5.10) se obtiene

$$\begin{aligned} \left(\chi^{(\mu)}(\mathcal{C}_U) \frac{n(\mathcal{C}_U)}{n_\mu} \right) \left(\chi^{(\mu)}(\mathcal{C}_V) \frac{n(\mathcal{C}_V)}{n_\mu} \right) &= \\ &= \sum_{\mathcal{C}_S}^{n_c} c_{UV;S} \left(\chi^{(\mu)}(\mathcal{C}_S) \frac{n(\mathcal{C}_S)}{n_\mu} \right) \end{aligned}$$

que en forma simplificada se escribe como

$$\begin{aligned} n(\mathcal{C}_U) \chi^{(\mu)}(\mathcal{C}_U) n(\mathcal{C}_V) \chi^{(\mu)}(\mathcal{C}_V) &= \\ &= n_\mu \sum_{\mathcal{C}_S}^{n_c} c_{UV;S} n(\mathcal{C}_S) \chi^{(\mu)}(\mathcal{C}_S) \end{aligned} \quad (5.14)$$

Las ecuaciones (2.4), (5.10) y (5.14) son relaciones análogas acerca de los productos de clases completas de operaciones.

5.3 Reducibilidad

Se ha visto anteriormente que una representación reducible se puede presentar, por mera transformación de cambio de base, de manera que todas las matrices aparezcan en forma de

bloques a lo largo de sus diagonales principales. En esa transformación las trazas de las matrices son cantidades invariantes. Además, como se indica en la ecuación(4.5)

$$\chi(\mathbf{R}) = \sum_{\mu}^{\text{irred}} a_{\mu} \chi^{(\mu)}(\mathbf{R}) \quad (5.15)$$

el carácter de una operación en una representación reducible es suma de los caracteres de las irreducibles en que se desdobra. Los coeficientes a_{μ} sirven para tener en cuenta las posibles repeticiones.

Las relaciones de ortogonalidad de los caracteres, ecuación(5.11), permiten fácilmente calcular los valores de los coeficientes a_{μ} . En efecto, multiplicando los dos miembros de la ecuación(5.15) por $\chi^{(\nu)}(\mathbf{R}^{-1})$ y sumando para todas las operaciones \mathbf{R} se obtiene

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{R} \in \mathbf{G}} \chi(\mathbf{R}) \chi^{(\nu)}(\mathbf{R}^{-1}) &= \sum_{\mu}^{\text{irred}} a_{\mu} \sum_{\mathbf{R} \in \mathbf{G}} \chi^{(\mu)}(\mathbf{R}) \chi^{(\nu)}(\mathbf{R}^{-1}) \\ &= |\mathbf{G}| \sum_{\mu}^{\text{irred}} a_{\mu} \delta^{\mu\nu} = |\mathbf{G}| a_{\nu} \end{aligned}$$

de donde se deduce que

$$a_{\nu} = \frac{1}{|\mathbf{G}|} \sum_{\mathbf{R} \in \mathbf{G}} \chi(\mathbf{R}) \chi^{(\nu)}(\mathbf{R}^{-1}) = \frac{1}{|\mathbf{G}|} \sum_{\mathbf{R} \in \mathbf{G}} \chi(\mathbf{R}) \chi^{(\nu)}(\mathbf{R})^* \quad (5.16)$$

o bien, puesto que los caracteres son propiedad de clase, agrupando términos de la suma

$$a_{\nu} = \frac{1}{|\mathbf{G}|} \sum_{\mathcal{C}_{\mathbf{R}}}^{n_{\mathcal{C}}} n(\mathcal{C}_{\mathbf{R}}) \chi(\mathcal{C}_{\mathbf{R}}) \chi^{(\nu)}(\mathcal{C}_{\mathbf{R}^{-1}}) \quad (5.17a)$$

$$= \frac{1}{|\mathbf{G}|} \sum_{\mathcal{C}_{\mathbf{R}}}^{n_{\mathcal{C}}} n(\mathcal{C}_{\mathbf{R}}) \chi(\mathcal{C}_{\mathbf{R}}) \chi^{(\nu)}(\mathcal{C}_{\mathbf{R}})^* \quad (5.17b)$$

El coeficiente a_{ν} ha de ser un número real, entero y no negativo.

Otras relaciones de completitud se pueden obtener calculando las cantidades

$$\sum_{\mathbf{R} \in \mathbf{G}} \chi(\mathbf{R}) \chi(\mathbf{R}^{-1}) = \sum_{\mu}^{\text{irred}} \sum_{\nu}^{\text{irred}} a_{\mu} a_{\nu} \sum_{\mathbf{R} \in \mathbf{G}} \chi^{(\mu)}(\mathbf{R}) \chi^{(\nu)}(\mathbf{R}^{-1})$$

donde, de acuerdo con la relación de ortogonalidad de los caracteres de las representaciones irreducibles,

$$\sum_{\mathbf{R} \in \mathbf{G}} \chi(\mathbf{R}) \chi(\mathbf{R}^{-1}) = |\mathbf{G}| \sum_{\mu}^{\text{irred}} \sum_{\nu}^{\text{irred}} a_{\mu} a_{\nu} \delta^{\mu\nu} = |\mathbf{G}| \sum_{\mu}^{\text{irred}} a_{\mu}^2$$

Es decir, la suma extendida a todas las operaciones del grupo

$$\frac{1}{|\mathbf{G}|} \sum_{\mathbf{R} \in \mathbf{G}} \chi(\mathbf{R}) \chi(\mathbf{R}^{-1}) = \frac{1}{|\mathbf{G}|} \sum_{\mathcal{C}_{\mathbf{R}}}^{n_{\mathcal{C}}} n(\mathcal{C}_{\mathbf{R}}) \chi(\mathcal{C}_{\mathbf{R}}) \chi(\mathcal{C}_{\mathbf{R}^{-1}}) = \sum_{\mu}^{\text{irred}} a_{\mu}^2 \quad (5.18)$$

ha de dar lugar a una suma de cuadrados perfectos de números naturales.

⇒ Ha de hacerse incapié en que todas las relaciones hasta aquí recogidas se refieren a representaciones irreducibles.

La representación regular descrita anteriormente en pág. 34, basada en el álgebra sobre el grupo, para cuya construcción ha bastado la tabla de multiplicar del grupo, tiene el valor $|G|$ como carácter de la operación identidad. En dicha representación el carácter del resto de las operaciones es nulo.

$$\chi^{\text{reg}}(\mathcal{C}_R) = \begin{cases} 0 & \text{si } \mathcal{C}_R \neq E \\ |G| & \text{si } \mathcal{C}_R = E \end{cases}$$

Al analizar cómo se descompone en suma de irreducibles resulta, por aplicación de la relación (5.18), que

$$\sum_{\mu}^{\text{irred}} a_{\mu}^2 = \frac{1}{|G|} |G|^2 = |G|.$$

Es, en consecuencia, una representación reducible. Los coeficientes de la descomposición se calculan fácilmente a partir de las ecuaciones (5.17)

$$a_{\mu} = \frac{1}{|G|} (|G| n_{\mu} + 0 + \dots) = n_{\mu}.$$

En la representación *regular* participan todas las representaciones irreducibles con factores que igualan a la dimensión de cada representación.

$$\chi^{\text{reg}}(\mathcal{C}_R) = \sum_{\mu}^{\text{irred}} n_{\mu} \chi^{(\mu)}(\mathcal{C}_R)$$

De aquí se deduce otra relación acerca de las representaciones irreducibles de un grupo finito. Puesto que en cualquier representación, el carácter correspondiente a la identidad es siempre igual a la dimensión de la representación,

$$\sum_{\mu}^{\text{irred}} n_{\mu}^2 = |G| \tag{5.19}$$

☞ la suma de los cuadrados de las dimensiones de las representaciones irreducibles de un grupo finito es igual al orden del grupo.

La ecuación (5.7) enuncia que el número de vectores representación irreducibles independientes no puede ser mayor que el orden del grupo $|G|$. Cada representación irreducible aporta un número de vectores igual al cuadrado de su dimensión, n_{μ}^2 . El orden del grupo debe coincidir con el número de vectores independientes y, en consecuencia, se puede escribir otra relación de ortogonalidad

$$\sum_{\mu}^{\text{irred}} \sum_{ij} \left(\sqrt{\frac{|G|}{n_{\mu}}} D_{ik}^{(\mu)}(R) \right) \left(\sqrt{\frac{|G|}{n_{\mu}}} D_{ij}^{(\nu)}(S)^* \right) = \delta_{RS} \tag{5.20}$$

Los elementos de los vectores representación asociados a las representaciones irreducibles de un grupo finito, forman una matriz cuadrada unitaria. Llamando \mathbf{Z} a dicha matriz, las relaciones (5.7) y (5.20) indican que \mathbf{Z} es una matriz unitaria: $\mathbf{Z}\mathbf{Z}^{\dagger} = \mathbf{Z}^{\dagger}\mathbf{Z} = \mathbf{I}$.

Sumando la ecuación (5.14) para todas las representaciones irreducibles, en el lado derecho de la igualdad aparecen los caracteres de la representación regular.

$$n(\mathcal{C}_U) n(\mathcal{C}_V) \sum_{\mu}^{\text{irred}} \chi^{(\mu)}(\mathcal{C}_U) \chi^{(\mu)}(\mathcal{C}_V) = \sum_{\mathcal{C}_S}^{n_C} c_{UV;S} n(\mathcal{C}_S) \chi^{\text{reg}}(\mathcal{C}_S)$$

El único valor distinto de cero en $\chi^{\text{reg}}(\mathcal{C}_S)$ es el de la clase de la identidad. Los valores de los coeficientes $c_{UV;E}$ están recogidos en la ecuación (2.5). Con toda esa información se obtienen las relaciones

$$\sum_{\mu}^{\text{irred}} \chi^{(\mu)}(\mathcal{C}_U) \chi^{(\mu)}(\mathcal{C}_{U^{-1}}) = \frac{|G|}{n(\mathcal{C}_U)} \quad (5.21a)$$

$$\sum_{\mu}^{\text{irred}} \chi^{(\mu)}(\mathcal{C}_U) \chi^{(\mu)}(\mathcal{C}_U)^* = \frac{|G|}{n(\mathcal{C}_U)} \quad (5.21b)$$

La misma suma se anula si las dos clases de equivalencia que se multiplican no son una la inversa de la otra. Normalizando esos vectores se puede agrupar en la forma

$$\sum_{\mu}^{\text{irred}} \left(\sqrt{\frac{n(\mathcal{C}_U)}{|G|}} \chi^{(\mu)}(\mathcal{C}_U) \right) \left(\sqrt{\frac{n(\mathcal{C}_V)}{|G|}} \chi^{(\mu)}(\mathcal{C}_{V^{-1}}) \right) = \delta^{\mathcal{C}_U \mathcal{C}_V} \quad (5.22a)$$

$$\sum_{\mu}^{\text{irred}} \left(\sqrt{\frac{n(\mathcal{C}_U)}{|G|}} \chi^{(\mu)}(\mathcal{C}_U) \right) \left(\sqrt{\frac{n(\mathcal{C}_V)}{|G|}} \chi^{(\mu)}(\mathcal{C}_V)^* \right) = \delta^{\mathcal{C}_U \mathcal{C}_V} \quad (5.22b)$$

Las ecuaciones (5.12) indican que los caracteres de las distintas representaciones irreducibles son tratados como vectores ortogonales, linealmente independientes, de dimensión igual al número de clases de equivalencia

Las ecuaciones (5.22) indican que los mismos caracteres pueden ser tratados como vectores ortogonales de dimensión igual al número de representaciones irreducibles.

 *El número de representaciones irreducibles de un grupo finito coincide con el número de clases de equivalencia.*

De todo ello se deduce que la *Tabla de Caracteres* de un grupo finito, forma una matriz cuadrada que, normalizada adecuadamente, resulta unitaria. Las ecuaciones (5.13) reflejan la ortonormalidad por las representaciones irreducibles mientras que las ecuaciones (5.22) lo hacen por clases de equivalencia.

5.4 Notación

El conjunto de todas las matrices unitarias que constituye una representación del grupo se indica habitualmente por la letra griega Γ . Un modificador de la notación suele ser necesario para distinguir una representación de otra no equivalente. En este trabajo se ha venido usando una letra griega μ, ν, σ , etc. colocada como superíndice.

Entrando en grupos particulares una notación más específica se hace necesaria. Los convenios internacionales recomiendan la siguiente notación para las representaciones irreducibles de los grupos puntuales finitos:

- Las representaciones de orden uno se indican por las letra A o B. La distinción entre una y otra tiene su origen en la operación principal giro C_n , o giro seguido de reflexión S_n . Si el carácter correspondiente a esa operación es positivo, la representación se indica con A; si es negativo con B.
- Las representaciones de orden dos se indican con E. También se suele indicar por la letra E colectivamente a una pareja de representaciones unidimensionales, compleja conjugada la una de la otra, aún cuando sean distintas, no equivalentes.
- Las representaciones de orden superior, 3, 4, 5 se indican con las letras F, G, H. En los textos de Química Inorgánica se suele sustituir F por T para evitar confusión con estados electrónicos atómicos.

Además de esta notación básica se han de incluir modificadores, subíndices y superíndices, para tener en cuenta el resto de las operaciones presentes.

- Subíndice 1 si la representación es simétrica para la operación C_2' , giro de 180° alrededor de un eje secundario perpendicular al eje principal, o también si es simétrica frente a la reflexión σ_v a través de un plano que contiene al eje principal.
- Superíndice ' o '' si indica simetría o antisimetría frente a la reflexión en un plano ecuatorial σ_h .
- Subíndice g o u si el carácter asociado a la operación inversión es positivo o negativo respectivamente.

La notación se complementa con el tipo de letra empleado. Se usan letra minúsculas para indicar el estudio de un subproblema, un electrón en un sistema polieletrónico, un modo normal de vibración independientemente del resto, etc. Las letras mayúsculas suelen indicar que se estudia el problema en su conjunto, todos los electrones de un átomo o molécula, estados vibracionales globales, etc.

Siguiendo esas notaciones encontramos representaciones irreducibles etiquetadas como A_{1g}' , B_{2u} , E_{2u} , F_{1g} , etc.

A pesar de las normas precedentes, en algunos grupos puntuales persisten ambigüedades en la notación de las representaciones irreducibles. Parte de dicha ambigüedad se resuelve por estricta aplicación del convenio de orientación de los ejes cartesianos expuesto en la página 24. En el grupo D_{2h} , cuya tabla de caracteres se recogen en la Tabla 5.1, la asignación de los subíndices 1, 2, o 3 a las representaciones de tipo B sigue, por convenio, la pauta indicada en dicha tabla. Una situación análoga aparece en la asignación de los subíndices 1 o 2 de las representaciones irreducibles de tipo F en los grupos T_d , O y O_h .

En la misma tabla de caracteres del grupo D_{2h} se aprecia otra peculiaridad común a los grupos que pueden ser escritos como producto directo de otros dos. El grupo D_{2h} es el producto directo $D_2 \otimes C_i$. El grupo C_i no tiene más que dos operaciones y, por tanto, dos representaciones irreducibles, la simétrica y la antisimétrica con respecto a la inversión. La tabla del grupo D_{2h} tiene cuatro cuadrantes: el superior izquierdo es la tabla de caracteres del grupo D_2 , los otros tres cuadrantes son la repetición del primero con mismo signo para dar lugar a las representaciones etiquetadas como g y con el signo invertido en las representaciones de tipo u.

Table 5.1: Caracteres de las representaciones irreducibles del grupo D_{2h}

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	$ G = 8$
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	-1	
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	

5.5 Ejemplo

Un ejemplo sirve para ilustrar esas relaciones. De nuevo el ejemplo es el grupo C_{3v} , cuya tabla de multiplicar está presentada en la Tabla 3.1. La operación identidad es, como en cualquier otro grupo, una clase de equivalencia. Las dos operaciones de giro ternario constituyen otra clase y las tres reflexiones una tercera. El grupo tiene seis operaciones agrupadas en tres clases. Los productos entre clases completas de operaciones, mencionados en la relación (2.4), son reunión de clases completas de operaciones. La tabla de multiplicar entre clases completas de operaciones correspondiente a este grupo es

C_{3v}	C_E	C_{C_3}	C_{σ_v}
C_E	C_E	C_{C_3}	C_{σ_v}
C_{C_3}	C_{C_3}	$2C_E + C_{C_3}$	$2C_{\sigma_v}$
C_{σ_v}	C_{σ_v}	$2C_{\sigma_v}$	$3C_E + 3C_{C_3}$

donde también se confirma el cumplimiento de la relación (2.5).

Las matrices representación irreducibles del grupo están recogidas en la Tabla 5.2. Se trata, obviamente, de una de las infinitas maneras equivalentes de presentar la representación

de dimensiones 2×2 . Una alternativa, esta vez en el campo complejo, está recogida en la Tabla 5.3. Aunque, en general, una representación matricial es un homomorfismo del grupo, la representación mediante matrices 2×2 es un isomorfismo pues todas las matrices son distintas. Se puede comprobar que es irreducible porque no conmutan entre sí. Si una misma transformación de semejanza puede llevar dos matrices a la forma diagonal, las matrices conmutan y, al revés, si conmutan son diagonalizables por la misma transformación de semejanza. Puesto que las matrices de esa representación no conmutan, no hay una transformación de semejanza que lleve simultáneamente las seis matrices a forma diagonal. Se trata de una representación irreducible.

Table 5.2: Representaciones irreducibles del grupo C_{3v}

C_{3v}	E	C_3^+	C_3^-	σ_A	σ_B	σ_C
A ₁	1	1	1	1	1	1
A ₂	1	1	1	-1	-1	-1
E	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$

Table 5.3: Representaciones irreducibles del grupo C_{3v} (Forma alternativa)

C_{3v}	E	C_3^+	C_3^-	σ_A	σ_B	σ_C
A ₁	1	1	1	1	1	1
A ₂	1	1	1	-1	-1	-1
E	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \varepsilon & 0 \\ 0 & \varepsilon^* \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \varepsilon^* & 0 \\ 0 & \varepsilon \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & \varepsilon^* \\ \varepsilon & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & \varepsilon \\ \varepsilon^* & 0 \end{pmatrix}$

$$\varepsilon = \exp \frac{2\pi i}{3} \quad \varepsilon^2 = \varepsilon^*$$

Table 5.4: Vectores representación del grupo C_{3v}

C_{3v}	E	C_3^+	C_3^-	σ_A	σ_B	σ_C
v_1	1	1	1	1	1	1
v_2	1	1	1	-1	-1	-1
v_3	1	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	1	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$
v_4	0	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$	0	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$
v_5	0	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	0	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$
v_6	1	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	-1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$

La Tabla 5.4 tiene la misma información que las matrices de las representaciones irreducibles, separando las matrices en vectores tomando en el mismo vector los elementos homólogos de las matrices. Las matrices de dimensiones 2×2 dan lugar a los últimos cuatro vectores. Por último, la Tabla 5.5 recoge los mismos vectores pero ya normalizados, de manera que, para cada vector, la suma de los cuadrados de sus módulos sea la unidad. En esta última forma, el conjunto de los seis vectores línea, cada uno de los cuales tiene seis datos numéricos, forma una matriz cuadrada \mathbf{Z} que aquí se transcribe.

$$\mathbf{Z} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} \\ \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & -\frac{1}{2\sqrt{3}} & -\frac{1}{2\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & -\frac{1}{2\sqrt{3}} & -\frac{1}{\sqrt{3}} \\ 0 & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \\ 0 & -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & -\frac{1}{2\sqrt{3}} & -\frac{1}{2\sqrt{3}} & -\frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{2\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} \end{pmatrix} \quad (5.23)$$

Lo que la ecuación 5.7, el *Gran Teorema de la Ortogonalidad*, enuncia es que la matriz \mathbf{Z} es una matriz unitaria, ortogonal en el caso del ejemplo por ser todos sus datos reales, y que, por tanto, $\mathbf{Z} \cdot \mathbf{Z}^\dagger = \mathbf{I}$. Las líneas de la matriz \mathbf{Z} están normalizadas y son ortogonales. La matriz \mathbf{Z} cumple las relaciones (5.7).

Pero también se cumple que $\mathbf{Z}^\dagger \cdot \mathbf{Z} = \mathbf{I}$. Es decir, se cumplen las relaciones (5.20).

Table 5.5: Vectores representación del grupo C_{3v} normalizados

C_{3v}	E	C_3^+	C_3^-	σ_A	σ_B	σ_C
v_1	$\frac{1}{\sqrt{6}}$	$\frac{1}{\sqrt{6}}$	$\frac{1}{\sqrt{6}}$	$\frac{1}{\sqrt{6}}$	$\frac{1}{\sqrt{6}}$	$\frac{1}{\sqrt{6}}$
v_2	$\frac{1}{\sqrt{6}}$	$\frac{1}{\sqrt{6}}$	$\frac{1}{\sqrt{6}}$	$-\frac{1}{\sqrt{6}}$	$-\frac{1}{\sqrt{6}}$	$-\frac{1}{\sqrt{6}}$
v_3	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$-\frac{1}{2\sqrt{3}}$	$-\frac{1}{2\sqrt{3}}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$-\frac{1}{2\sqrt{3}}$	$-\frac{1}{\sqrt{3}}$
v_4	0	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$
v_5	0	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$
v_6	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$-\frac{1}{2\sqrt{3}}$	$-\frac{1}{2\sqrt{3}}$	$-\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\frac{1}{2\sqrt{3}}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$

Table 5.6: Caracteres de las representaciones irreducibles del grupo C_{3v} (cada operación por separado)

C_{3v}	E	C_3^+	C_3^-	σ_A	σ_B	σ_C
A_1	1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1	-1
E	2	-1	-1	0	0	0

Otra de las relaciones mencionadas anteriormente y que puede ser observada en la Tabla 5.2, o en la Tabla 5.3, es la que enuncia que la suma de las matrices representación, correspondientes a operaciones de la misma clase, es una matriz escalar. La suma de las matrices asociadas a los dos giros ternarios, C_3^+ y C_3^- , es $\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$. La matriz suma de las correspondientes a las tres reflexiones especulares es, en cualquiera de las infinitas formas equivalentes, $\begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$.

El mismo ejemplo utilizado anteriormente sirve para ilustrar las relaciones de ortogonalidad de los caracteres. De la Tabla 5.2 (o de su alternativa Tabla 5.3) se deducen los caracteres recogidos en la Tabla 5.6.

Puesto que los caracteres se pueden agrupar por clases de equivalencia, la forma habitual de presentar esa *Tabla de caracteres* es la que se recoge en la Tabla 5.7. En esa tabla, la clase de los giros ternarios tiene dos elementos mientras que la de las reflexiones especulares

Table 5.7: Caracteres de las representaciones irreducibles del grupo C_{3v}

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0

Table 5.8: Caracteres normalizados de las representaciones irreducibles del grupo C_{3v}

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
A_1	$\frac{1}{\sqrt{6}}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$
A_2	$\frac{1}{\sqrt{6}}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$
E	$\frac{2}{\sqrt{6}}$	$-\frac{1}{\sqrt{3}}$	0

tiene tres. La ortogonalidad se aprecia más fácilmente si se normaliza cada línea de esa tabla de manera que la suma de los cuadrados de sus módulos tome el valor unidad. Los caracteres normalizados aparecen en la Tabla 5.8.

Los datos que aparecen en esta última tabla recogidos en forma de una matriz

$$Z = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{2}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{3}} & 0 \end{pmatrix}$$

constituyen una matriz unitaria, ortogonal en este caso pues las clases son autoinversas y los caracteres reales. Las relaciones 5.13a y 5.13b indican que las filas de la matriz Z están normalizadas y son ortogonales unas con respecto a las demás, $Z \cdot Z^\dagger = I$.

Las relaciones de ortogonalidad (5.22) indican, en cambio, que las columnas de la matriz Z también son ortogonales, $Z^\dagger \cdot Z = I$.

5.6 Producto directo

El producto directo, o producto Kronecker, de dos representaciones ha sido definido en la ecuación (4.6). Es una manera de obtener una representación de orden $n_\mu \cdot n_\nu$ a partir de dos representaciones de dimensiones individuales n_μ y n_ν . Los caracteres de la nueva representación, para cada una de las operaciones del grupo, se obtienen, ecuación (4.7), como producto de los caracteres de cada operación en las dos representaciones por separado.

$$\chi^{(\mu \otimes \nu)}(R) = \chi^{(\mu)}(R) \cdot \chi^{(\nu)}(R) \quad \forall R \in G$$

La representación así generada, como producto directo de dos irreducibles, puede ser reducible y, por tanto, separable como “suma” de las irreducibles. Los caracteres de la nueva representación son suma de los caracteres de las representaciones en que se desdobla.

$$\chi^{(\mu \otimes \nu)}(R) = \sum_{\tau}^{\text{irred}} a_{\tau}(\mu\nu) \chi^{(\tau)}(R)$$

Los coeficientes reales y positivos a_{τ} se calculan por aplicación de las relaciones (5.17)

$$a_{\tau}(\mu\nu) = \frac{1}{|G|} \sum_{R \in G} \chi^{(\mu)}(R) \cdot \chi^{(\nu)}(R) \cdot \chi^{(\tau)}(R)^*$$

$$a_{\tau}(\mu\nu) = \frac{1}{|G|} \sum_{C_R}^{n_C} n(C_R) \cdot \chi^{(\mu)}(C_R) \cdot \chi^{(\nu)}(C_R) \cdot \chi^{(\tau)}(C_R)^*$$

En esas ecuaciones hay presente una simetría entre los coeficientes de los productos Kronecker de las representaciones irreducibles.

$$a_{\tau}(\mu\nu) = a_{\mu^*}(\nu\tau^*) = a_{\nu^*}(\tau^*\mu)$$

Con el asterisco se ha querido indicar la representación irreducible cuyas matrices tienen todos sus elementos complejo-conjugados de los de la representación de referencia. Los caracteres son, por tanto, complejo-conjugados de los de aquella.

De todas las representaciones irreducibles en que puede desdoblarse la representación $\mu \otimes \nu$ hay una que tiene, por sus aplicaciones, un particular interés. Es la representación irreducible trivial totalmente simétrica, presente en todos los grupos, en que todas las matrices representación son de dimensión unidad, una fila y una columna, todas las matrices iguales a la matriz (1) y cuyos caracteres son la unidad para cualquiera de las operaciones. Es la representación generada por un espacio lineal de funciones de dimensión unidad, cuyas funciones tienen la simetría completa del grupo, son totalmente simétricas. Puesto que está presente en todos los grupos la indicaremos por $\Gamma^{(1)}$. El coeficiente a_1 vale

$$a_1 = \frac{1}{|G|} \sum_{C_R}^{n_C} n(C_R) \cdot \chi^{(\mu)}(C_R) \cdot \chi^{(\nu)}(C_R)$$

La suma que aparece en el lado derecho de esa relación es precisamente la misma que en la relación de ortogonalidad de los caracteres de la ecuación (5.11). En consecuencia, el coeficiente a_1 es distinto de cero si las dos representaciones μ y ν son una de ellas complejo-conjugada de la otra, $\Gamma^{(\nu)} = (\Gamma^{(\mu)})^*$, y en tal caso vale la unidad.

 La única posibilidad de obtener la representación totalmente simétrica, por producto directo de representaciones irreducibles, consiste en multiplicar una representación por su complejo-conjugada. Al desdoblar ese producto, la representación totalmente simétrica aparece una sola vez.

Esta importante conclusión juega un papel crucial en las aplicaciones de la Teoría de Grupos en Química, pues sirve para simplificar problemas de Mecánica Cuántica, para concluir *a priori* qué propiedades pueden ser distintas de cero en un estado de un sistema, para deducir reglas de selección espectroscópicas, y en tantas otras.

5.7 Ejercicios

Problema 5.7.1 ¿Por qué se dice que los caracteres de una representación de un grupo son “propiedad de clase”?

Problema 5.7.2 Las representaciones irreducibles de un grupo pueden ser elegidas de manera que las matrices de la representación sean unitarias. ¿Cuántas representaciones irreducibles unitarias no equivalentes tiene un grupo puntual finito? ¿Cuántos vectores representación?

Problema 5.7.3 Comprobar que si el conjunto de matrices $\mathbf{D}(\mathbf{R}) \forall \mathbf{R} \in \mathbf{G}$ es una representación del grupo \mathbf{G} , el conjunto de las matrices $(\mathbf{D}(\mathbf{R})^T)^{-1}$ es otra representación del mismo grupo y además ambas son reducibles o ambas irreducibles.

Problema 5.7.4 Escribir las relaciones de ortogonalidad entre los vectores representación de un grupo puntual finito.

Problema 5.7.5 Escribir las relaciones de ortogonalidad entre los caracteres de las representaciones irreducibles de un grupo puntual finito.

Problema 5.7.6 Utilizar las relaciones de ortogonalidad de las representaciones irreducibles para obtener la tabla de caracteres del grupo C_{8v} .

Problema 5.7.7 El grupo D_5 consta de las siguientes operaciones agrupadas en clases:

$$E \quad 2C_5 \quad 2C_5^2 \quad 5C_2'$$

¿Cuántas y de qué órdenes son sus representaciones irreducibles?

Problema 5.7.8 Comprobar que la suma de las potencias m -ésimas de los caracteres de una representación de un grupo, $\sum_{\mathbf{R} \in \mathbf{G}} (\chi(\mathbf{R}))^m$, es un múltiplo del orden del grupo y, en general,

$$\frac{1}{|\mathbf{G}|} \sum_{\mathbf{r} \in \mathbf{G}} f(\chi(\mathbf{R})) = \text{entero}$$

siempre que f sea una función polinómica con coeficientes enteros.

Problema 5.7.9 *Determinar la tabla de caracteres de las representaciones irreducibles de un grupo finito cuyas clases continen 1, 2, 1, 4, 2, 2, 4 elementos utilizando las relaciones de su ortogonalidad.*

Problema 5.7.10 *¿Pueden los caracteres de las representaciones servir para distinguir las no equivalentes? ¿Y dos que sean equivalentes?*

Problema 5.7.11 *¿Cómo se puede saber, con la única información de los caracteres, si una representación dada de un grupo finito es reducible o irreducible?*

Problema 5.7.12 *¿Cómo se puede saber si dos representaciones reducibles, al descomponerse como suma de irreducibles, tienen alguna en común?*

Problema 5.7.13 *Comprobar que dos representaciones reducibles $\Gamma^{(1)}$ y $\Gamma^{(2)}$ no tienen ninguna representación en común si sus caracteres son ortogonales.*

$$\sum_{R \in G} \chi^{(1)}(R) \chi^{(1)*}(R) = 0$$

Problema 5.7.14 *Comprobar que el producto directo $\Gamma^{(\mu)} \otimes \Gamma^{(\nu)}$ será irreducible si una de las representaciones es irreducible y la otra de dimensión unidad.*

Problema 5.7.15 *Comprobar que el producto directo de dos representaciones irreducibles $\Gamma^{(\mu)} \otimes (\Gamma^{(\nu)})^*$ unitarias, $\mu \neq \nu^*$, no contiene a la representación totalmente simétrica. En cambio, el producto directo de una representación irreducible por su complejo-conjugada contiene a la totalmente simétrica una sola vez.*

Problema 5.7.16 *¿Qué condición han de cumplir dos representaciones irreducibles de un grupo para que su producto Kronecker contenga a la totalmente simétrica?*

Problema 5.7.17 *Comprobar que el producto Kronecker de dos representaciones irreducibles $\Gamma^{(\mu)}$ y $\Gamma^{(\nu)}$ de dimensiones respectivas n_μ y n_ν ($n_\mu > n_\nu$) no contiene ninguna representación irreducible de dimensión inferior a n_μ/n_ν .*

Problema 5.7.18 *Obtener los caracteres de las representaciones obtenidas como producto Kronecker de las irreducibles del grupo C_{3v} y descomponerlas en suma de irreducibles. En otras palabras, escribir la tabla de multiplicar de las representaciones irreducibles del grupo C_{3v} .*

Problema 5.7.19

Problema 5.7.20

Problema 5.7.21

Problema 5.7.22

Problema 5.7.23

Problema 5.7.24

Problema 5.7.25

Capítulo 6

Funciones adaptadas a la simetría

6.1 Proyectores

En general un espacio estable bajo las operaciones del grupo da lugar a una representación.

$$O_R \phi_n = \sum_m \phi_m D_{mn}(R)$$

Por un cambio de base el espacio se desdobra en subespacios independientes.

$$O_R \varphi_l^{(\mu)} = \sum_k \varphi_k^{(\mu)} D_{kl}^{(\mu)}(R) \quad (6.1)$$

Poder disponer de una base adaptada a la simetría del problema es importante por las simplificaciones que puede aportar. Por ejemplo, en el caso de los estados estacionarios en Mecánica Cuántica, quien marca la simetría del problema es el conjunto de las invariancias de operador de Hamilton. Los estados estacionarios tienen, en general, una simetría inferior a la del problema. Las funciones que forman base de las distintas columnas de las distintas representaciones irreducibles son ortogonales y además no interaccionantes con respecto al Hamiltoniano. El producto interno

$$\langle f_k^{(\mu)} | \hat{H} | f_l^{(\nu)} \rangle = \int (f_k^{(\mu)}(\mathbf{x}))^* \hat{H} f_l^{(\nu)}(\mathbf{x}) dx$$

se anula siempre que la representación μ sea distinta de la ν y que las columnas k y l no coincidan. En consecuencia, la representación matricial del operador de Hamilton en dicha base es automáticamente diagonal por bloques con la obvia simplificación del problema que eso conlleva.

Es, por tanto, sumamente interesante disponer de un procedimiento sencillo que permita transformar una base de funciones en otra adaptada que, por separado, forme base de las representaciones irreducibles.

El problema que se plantea es el de encontrar esa transformación de cambio de base que lleva la representación matricial de las operaciones del grupo a forma diagonal por bloques. Dicho de otra manera, se trata de encontrar los subespacios lineales de funciones que son

estables, e irreducibles, bajo las operaciones del grupo. Una base así está formada por *funciones adaptadas a la simetría*.

Para conseguir ese objetivo empezaremos por definir los operadores

$$P_{ij}^{(\nu)} = \frac{n_\nu}{|G|} \sum_{R \in G} D_{ij}^{(\nu)}(R^{-1}) O_R \quad (6.2)$$

Hay un operador de este tipo por cada vector representación irreducible del grupo. Es decir, cada representación irreducible ν , da lugar a un operador por cada fila y cada columna (i, j) , tantos como n_ν^2 . En total, $\sum_{\nu}^{\text{irred}} n_\nu^2$ que coincide con el orden, $|G|$, número de operaciones, del grupo.

La importancia de estos operadores se puede apreciar por sus efectos sobre las funciones que han servido de base para generar las representaciones.

$$\begin{aligned} P_{ij}^{(\nu)} \varphi_l^{(\mu)} &= \frac{n_\nu}{|G|} \sum_{R \in G} D_{ij}^{(\nu)}(R^{-1}) \left(O_R \varphi_l^{(\mu)} \right) \\ &= \frac{n_\nu}{|G|} \sum_{R \in G} \left(\sum_k^{n_\mu} \varphi_k^{(\mu)} D_{kl}^{(\mu)}(R) \right) D_{ij}^{(\nu)}(R^{-1}) \\ &= \frac{n_\nu}{|G|} \sum_k^{n_\mu} \varphi_k^{(\mu)} \sum_{R \in G} D_{kl}^{(\mu)}(R) D_{ij}^{(\nu)}(R^{-1}) \end{aligned}$$

por la ortonormalidad de los vectores representación

$$\begin{aligned} &= \sum_k^{n_\mu} \varphi_k^{(\mu)} \delta^{\mu\nu} \delta_{ki} \delta_{lj} \\ &= \delta^{\mu\nu} \delta_{lj} \varphi_i^{(\mu)} \end{aligned}$$

Si el operador asociado a la representación irreducible ν se aplica a una función que forma base de otra representación irreducible μ distinta, $\delta^{\nu\mu} = 0$, el resultado es nulo. Si se aplica a una función que forma base de la columna j -ésima, es decir, si l coincide con j , $\delta_{jl} = 1$, de la misma representación irreducible, $\delta^{\nu\mu} = 1$, lo que se obtiene es la función $\varphi_i^{(\nu)}$, una función que está contenida en el mismo subespacio lineal estable bajo las operaciones del grupo pero que forma base de otra columna de la representación matricial. Los operadores $P_{ij}^{(\nu)}$ con $i \neq j$ son operadores de desplazamiento (*shift operators*).

$$P_{ij}^{(\nu)} \varphi_j^{(\nu)} = \varphi_i^{(\nu)} \quad (6.3)$$

En cambio, los operadores asociados a elementos diagonales de las matrices representación,

$$P_{ii}^{(\nu)} = \frac{n_\nu}{|G|} \sum_{R \in G} D_{ii}^{(\nu)}(R^{-1}) O_R \quad (6.4)$$

son operadores de proyección

$$P_{ii}^{(\nu)} \varphi_i^{(\nu)} = \varphi_i^{(\nu)}$$

sobre el subespacio asociado a una columna de la representación matricial, La confirmación de que se trata de operadores de proyección requiere la condición de idempotencia que es fácil de comprobar.

El conjunto de los $|G|$ operadores del tipo señalado, ecuación (6.2), constituye la base del álgebra sobre el grupo, son sus unidades básicas. Otro de los operadores del conjunto es

$$P_{kl}^{(\mu)} = \frac{n_\mu}{|G|} \sum_{S \in G} D_{kl}^{(\mu)}(S^{-1}) O_S$$

Por aplicación sucesiva de este nuevo operador sobre el resultado, ecuación (6.3), del anterior

$$P_{kl}^{(\mu)} \phi_i^{(\nu)} = P_{kl}^{(\mu)} P_{ij}^{(\nu)} \phi_j^{(\nu)} = \delta^{\nu\mu} \delta_{il} P_{kj}^{(\mu)} \phi_j^{(\mu)}$$

se deduce la relación fundamental entre estos operadores.

$$P_{kl}^{(\mu)} P_{ij}^{(\nu)} = \delta^{\mu\nu} \delta_{il} P_{kj}^{(\mu)} \quad (6.5)$$

Otra condición que han de cumplir los operadores de proyección sobre subespacios distintos es que sean mutuamente excluyentes, su producto ha de ser nulo. La relación de mutua exclusión

$$P_{ii}^{(\nu)} P_{kk}^{(\mu)} = \delta^{\nu\mu} \delta_{ik} P_{kk}^{(\mu)}$$

es un caso particular de la anterior que incluye la condición de idempotencia.

Los operadores $P_{ij}^{(\nu)}$ son combinaciones lineales de las operaciones O_R donde los coeficientes de la combinación lineal son los elementos de los vectores representación. Al revés, las operaciones O_R son combinaciones lineales de aquellos.

$$O_R = \sum_{\nu}^{\text{irred}} \sum_{ij}^{n_\nu} P_{ij}^{(\nu)} D_{ij}^{(\nu)}(R)$$

pues $D_{ij}^{(\nu)}(R^{-1}) D_{ij}^{(\nu)}(R) = D_{ij}^{(\nu)}(E) = \delta_{ij}$. Es la transformación inversa de la definición de los operadores $P_{ij}^{(\nu)}$.

Puesto que todos estos operadores aquí definidos son operadores lineales, la aplicación de los operadores de proyección a una función arbitraria, no necesariamente adaptada a la simetría del problema, da como resultado una función que forma base del subespacio monodimensional vinculado a una columna de una representación irreducible.

Esos operadores de proyección requieren que se disponga de una de las formas equivalentes de las matrices de las representaciones irreducibles. Más habitual es que tan solo se conozcan los invariantes de las representaciones irreducibles, relacionadas por una transformación unitaria, y, en especial, los caracteres.

Si tan solo se dispone de los caracteres de las representaciones irreducibles, los operadores

$$P^{(\nu)} = \sum_{i=1}^{n_\nu} P_{ii}^{(\nu)} = \frac{n_\nu}{|G|} \sum_{R \in G} \chi^{(\nu)}(R^{-1}) O_R \quad (6.6)$$

$$= \frac{n_\nu}{|G|} \sum_{R \in G} \chi^{(\nu)}(R)^* O_R \quad (6.7)$$

aplicados sobre una función arbitraria dan como resultado una función que está contenida en el espacio lineal, estable bajo las operaciones del grupo, que está en la base de la representación ν -ésima, independientemente de las columnas de la representación.

Estos operadores cumplen las relaciones de idempotencia y mutua exclusión

$$P^{(\nu)} P^{(\mu)} = \delta^{\nu\mu} P^{(\nu)}$$

y son completos en el sentido de que su suma, extendida a todas las representaciones irreducibles

$$\sum_{\nu} P^{(\nu)} = \sum_{\nu} \sum_i^{n_{\nu}} P_{ii}^{(\nu)} = E$$

es la identidad.

Si las funciones de base están adaptadas a la simetría, es decir, forman base de las representaciones irreducibles del grupo, de acuerdo con la ecuación (6.1), en sus transformaciones solo participan las funciones del mismo subespacio asociado a la misma representación irreducible.

6.2 Vibraciones moleculares

Como ejemplo práctico de aplicación de la simetría a la simplificación de problemas de interés químico y la ordenación y clasificación de sus resultados, abordamos el estudio de los movimientos de deformación en moléculas.

Una molécula estable, en un estado estacionario concreto, es un conjunto de puntos materiales con masa ligados, los átomos. Su energía aumenta al desplazar los núcleos de sus posiciones de equilibrio, modificando distancias internucleares, ángulos de valencia o de torsión, etc. Para pequeños desplazamientos, la energía del sistema puede expresarse por un desarrollo en serie de potencias.

$$\begin{aligned} V = V_{eq} + \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial V}{\partial a_i} \right)_{eq} a_i + \frac{1}{2!} \sum_{ij}^{3N} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial a_i \partial a_j} \right)_{eq} a_i a_j \\ + \frac{1}{3!} \sum_{ijk}^{3N} \left(\frac{\partial^3 V}{\partial a_i \partial a_j \partial a_k} \right)_{eq} a_i a_j a_k + \dots \end{aligned} \quad (6.8)$$

En esa expresión las variables a_i representan los desplazamientos cartesianos de las posiciones de los núcleos desde las de equilibrio

$$a_i = x_i - x_{i,eq} \quad (i = 1, \dots, 3N)$$

y las sucesivas derivadas están calculadas todas ellas justamente en la conformación de equilibrio. El número total es $3N$; los tres primeros datos, $i = 1, 2, 3$, hacen referencia respectivamente a los desplazamientos en las direcciones x, y, z del primer núcleo, los tres datos siguientes se refieren al segundo de los núcleos, y de la misma forma hasta el total de N núcleos.

El primer término del desarrollo en serie puede ponerse a cero y ser tomado como un origen arbitrario de la escala energética y el segundo de los términos es nulo si las derivadas están tomadas en la conformación de equilibrio. El término dominante es, por tanto, el tercero, el de las derivadas segundas. La aproximación armónica despreja los términos de

orden superior.

$$V = \frac{1}{2} \sum_{ij}^{3N} a_i F_{ij} a_j \quad (6.9)$$

La matriz \mathbf{F} , matriz de las segundas derivadas, también denominada matriz de Hess o hessiana, es simétrica y, dado que la conformación de equilibrio es estable, ha de ser semidefinida positiva¹. Para el estudio de las deformaciones moleculares, \mathbf{F} es la matriz de las constantes de fuerza.

Al mismo tiempo los núcleos están en movimiento con una energía cinética de traslación

$$T = \frac{1}{2} \sum_i^{3N} \dot{a}_i m_i \dot{a}_i \quad (6.10)$$

donde m_i son las masas atómicas, las tres primeras, $i = 1, 2, 3$, son las del primer núcleo, las siguientes, $i = 4, 5, 6$ son tres datos iguales a la masa del segundo de los núcleos, etc., hasta completar los N núcleos. La notación con el punto es la habitual para indicar derivada temporal, velocidad. La notación matricial simplifica las ecuaciones:

$$T = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{a}}^t \mathbf{m} \dot{\mathbf{a}} \quad (6.11)$$

$$V = \frac{1}{2} \mathbf{a}^t \mathbf{F} \mathbf{a} \quad (6.12)$$

De estas energías cinética y potencial se deducen las ecuaciones del movimiento.

$$0 = m_i \ddot{a}_i + \sum_j^{3N} F_{ij} a_j \quad i = 1, 2, \dots, 3N \quad (6.13a)$$

$$\mathbf{0} = \mathbf{m} \ddot{\mathbf{a}} + \mathbf{F} \mathbf{a} \quad (6.13b)$$

Ese conjunto de ecuaciones enuncia que el movimiento de la variable i -ésima depende de las posiciones de las otras $3N - 1$ variables a través de los elementos no diagonales de la matriz hessiana \mathbf{F} . Se dice entonces que los movimientos, las evoluciones de cada una de las variables, están acoplados.

Si esta matriz fuese diagonal se podría descomponer el problema en $3N$ problemas independientes pues cada variable no dependería más que de cantidades relacionadas con la propia variable. Es decir, los distintos movimientos se podrían desacoplar.

Puesto que la matriz \mathbf{F} es simétrica, un cambio de variables puede llevarla a forma diagonal

$$T = \frac{1}{2} \sum_i^{3N} \dot{\xi}_i \lambda_i \dot{\xi}_i$$

$$V = \frac{1}{2} \sum_i^{3N} \xi_i \lambda_i \xi_i$$

¹Una matriz \mathbf{A} es definida positiva si se cumple que $\mathbf{v}^\dagger \mathbf{A} \mathbf{v} > 0$ cualquiera que sea el vector columna \mathbf{v} . Sus valores propios son reales y positivos. Es semidefinida positiva si la relación anterior puede ser ≥ 0 en lugar de mayor que cero. Entre sus valores propios puede haber algunos nulos.

Las nuevas variables independientes ξ_i son combinaciones lineales de las anteriores α_i . En esta formulación las ecuaciones de movimiento

$$0 = \ddot{\xi}_i + \lambda_i \xi_i \quad i = 1, 2, \dots, 3N \quad (6.14a)$$

$$\mathbf{0} = \ddot{\xi} + \Lambda \xi \quad (6.14b)$$

permiten estudiar la evolución en el tiempo de cada una de ellas por separado. La evolución de cada variable es independiente y corresponde a uno de los movimientos desacoplados.

Los posibles valores de λ_i son todos reales, positivos o nulos, nunca negativos pues la conformación de partida era de equilibrio. Las variables asociadas a los valores nulos evolucionan

$$\lambda_i = 0 \longrightarrow \xi_{i,t} = \xi_{i,0} + v_i t$$

alejándose indefinidamente de la posición de partida en movimiento uniforme. Esa solución corresponde a la traslación o a la rotación en el espacio del conjunto molecular como un todo rígido sin deformar. La velocidad v_i puede ser, por tanto, lineal o angular.

El resto de las soluciones del problema

$$\lambda_i > 0 \longrightarrow \begin{cases} \xi_{i,t} = \xi_{i,0} \cos(\omega_i t + \gamma_i) \\ \lambda_i = \omega_i^2 = 4\pi\nu_i^2 = 4\pi c^2 \tilde{\nu}_i^2 \end{cases}$$

indica que, al evolucionar esas variables en el tiempo, se vuelve cíclicamente a pasar por la posición original en un movimiento oscilatorio armónico con frecuencias ν_i . Las variables ξ_i correspondientes se denominan *coordenadas normales de vibración*. Su evolución en el tiempo son los *modos normales de vibración* de la molécula.

Desde el punto de vista de los cálculos numéricos, todo lo que se necesita conocer es la forma del campo potencial V , o su equivalente, la matriz de constantes de fuerza \mathbf{F} . Todo consiste en encontrar la transformación lineal que lleva de las variables α_i , desplazamientos cartesianos desde la posición de equilibrio, a las variables ξ_i , coordenadas normales. Al hacerlo, se descompone el problema global en un conjunto de problemas individuales. Es precisamente en ese paso en el que la simetría del problema, por medio de la Teoría de Grupos ayuda a simplificar el problema y clasificar sus soluciones, sin llegar nunca a resolverlo. El problema mecánico no se puede obviar.

La simplificación del problema aparece al utilizar variables adaptadas a la simetría s_i de la molécula, en lugar de los desplazamientos cartesianos de los núcleos, pues de esa forma las segundas derivadas

$$\left(\frac{\partial^2 V}{\partial s_i \partial s_j} \right)_{e_q}$$

se anulan cuando las variables s_i y s_j forman base de distinta representación irreducible e incluso de distinta columna de la misma representación. La matriz hessiana tiene entonces la forma diagonal por bloques en que cada bloque está asociado a una representación irreducible distinta.

Las ecuaciones de movimiento (6.13) se transforman en

$$0 = \ddot{s}_p + \sum_q^{3N} d_{pq} s_q \quad p = 1, 2, \dots, 3N \quad (6.15a)$$

$$\mathbf{0} = \ddot{\mathbf{s}} + \mathbf{d}\mathbf{s} \quad (6.15b)$$

con la particularidad de que la matriz de constantes de fuerza, \mathbf{d} , es ahora diagonal por bloques; los elementos matriciales situados fuera de esos bloques son nulos. La resolución de ese sistema de ecuaciones, que da lugar al desacoplamiento de los movimientos, no puede combinar más que variables del mismo bloque, de la misma simetría. Las llamadas *coordenadas normales* son necesariamente adaptadas a la simetría del problema.

6.2.1 Ejemplo

Para ilustrar el procedimiento, nada mejor que hacer uso de un caso particular. Sea la molécula de trifluorometano CHF_3 en su estado fundamental electrónico cuya conformación de equilibrio tiene la simetría C_{3v} con un eje trigonal. La tabla de las operaciones de simetría de ese grupo está mencionada en la Tabla 3.1 y una de las posibles formas equivalentes de sus representaciones irreducibles en la Tabla 5.2.

Las deformaciones de esa molécula desde la conformación de equilibrio implican quince desplazamientos cartesianos. Es, por tanto, un problema de movimiento con quince variables a_i . Para ordenarlas aceptaremos que las tres primeras son los desplazamientos en las direcciones x, y, z del átomo de carbono situado en el origen de un sistema de coordenadas, las siguientes tres variables son las del átomo de hidrógeno situado a lo largo de la dirección positiva del eje z . En esa ordenación le siguen las tres variables del átomo de fluor situado sobre el plano xz y las seis restantes hacen referencia a los otros dos átomos de fluor.

La simetría del problema es la del campo potencial V en el que se mueven los núcleos. El potencial es invariante frente a las seis operaciones de simetría del grupo C_{3v} . Al realizar una de las operaciones de simetría, giro o reflexión, el desplazamiento en una cierta dirección de uno de los átomos se convierte en una combinación lineal de los desplazamientos del conjunto de los átomos. Por tanto, los desplazamientos de los átomos en las tres direcciones del espacio forman base de un espacio lineal de funciones estable bajo las operaciones del grupo y que, en consecuencia, sirve para construir una representación matricial del grupo. La dimensión del espacio lineal es quince y quince serán las dimensiones de las matrices representación.

Antes de continuar, y para evitar arrastrar las distintas masas de los átomos a lo largo de la resolución del problema, las consideraremos incluidas en la propia variable, definiendo unas nuevas variables ponderadas en la forma

$$q_i = \sqrt{m_i} a_i$$

lo cual no modifica las relaciones de simetría del problema.

Las matrices representación correspondientes a los dos generadores del grupo, las operaciones C_3^+ y σ_A están recogidas en la Tabla 6.1. Estas matrices representación de dimensiones quince son, en realidad, el resultado de un producto externo de la representación debida a la permutación de núcleos a que da lugar la operación giro o reflexión, por la representación natural del grupo. Esta manera de generar las matrices de la representación aparece desarrollada en la tabla 6.2. Para cada operación de simetría, uno de los factores indica cómo se reemplazan unos núcleos por otros al llevar a cabo la correspondiente transformación mientras que el otro factor indica la transformación de los desplazamientos cartesianos de un punto genérico. Los caracteres de la representación así obtenida son los correspondientes productos de los caracteres de los factores.

Table 6.2: Matrices representación como producto externo

$$D(C_3^+) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$D(\sigma(xz)) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Para obtener las matrices representación de las demás operaciones del grupo basta un mero producto matricial, siguiendo la tabla de multiplicar del grupo presentada en la Tabla 3.1.

Los caracteres, las trazas de las matrices, de esta representación de dimensión quince están recogidos en la siguiente tabla:

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	$g = 6$
Γ_{perm}	5	2	3	$3A_1 \oplus E$
Γ_{nat}	3	0	1	$A_1 \oplus E$
Γ	15	0	3	

Las representaciones irreducibles de este grupo son de dimensiones uno o dos. Una representación de orden quince tiene que ser reducible. Por transformaciones de semejanza puede ser llevada a forma diagonal por bloques. Las relaciones (5.17) indican que esta representación es la suma $\Gamma = 4A_1 \oplus A_2 \oplus 5E$. La suma de los cuadrados de los coeficientes es cuarenta y dos que es lo que predice la ecuación (5.18).

Quiere esto decir que el problema de quince variables es descomponible en un problema de cuatro variables, otro de una sola variable y, como la representación E es de dimensión dos, un tercero de dimensión diez. Pero si se escoge el cambio de variable de manera que cinco variables formen base de la primera columna de la representación E y otras cinco de

Table 6.3: Transformación de adaptación a la simetría

$$\begin{pmatrix} s_1 & s_2 & s_3 & s_4 & s_5 & s_6 & s_7 & s_8 & s_9 & s_{10} & s_{11} & s_{12} & s_{13} & s_{14} & s_{15} \end{pmatrix} = \\
 = \begin{pmatrix} q_1 & q_2 & q_3 & q_4 & q_5 & q_6 & q_7 & q_8 & q_9 & q_{10} & q_{11} & q_{12} & q_{13} & q_{14} & q_{15} \end{pmatrix} \cdot \\
 \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{3}} & 0 & 0 & 0 & \frac{2}{\sqrt{6}} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{3}} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{2}{\sqrt{6}} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{3}} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{2}{\sqrt{6}} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{2\sqrt{3}} & \frac{1}{2} & 0 & 0 & \frac{1}{2\sqrt{6}} & \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}} & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2\sqrt{2}} & -\frac{1}{2\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2\sqrt{3}} & 0 & 0 & \frac{1}{2\sqrt{2}} & -\frac{1}{2\sqrt{2}} & 0 & 0 & 0 & \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}} & \frac{1}{2\sqrt{6}} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{3}} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{\sqrt{6}} & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{2\sqrt{3}} & -\frac{1}{2} & 0 & 0 & \frac{1}{2\sqrt{6}} & \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}} & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{2\sqrt{2}} & \frac{1}{2\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2\sqrt{3}} & 0 & 0 & -\frac{1}{2\sqrt{2}} & \frac{1}{2\sqrt{2}} & 0 & 0 & 0 & \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}} & \frac{1}{2\sqrt{6}} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{3}} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{\sqrt{6}} & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix}$$

la segunda columna, el problema de diez variables se desdobra en realidad en dos problemas de cinco variables cada uno y que además son idénticos.

Por aplicación de los operadores de proyección, operadores diagonales en la ecuación (6.2), sobre los desplazamientos cartesianos, se obtiene una serie de combinaciones lineales de los mismos. Las nuevas variables forman base de las representaciones irreducibles del grupo. Solamente hay cuatro combinaciones lineales que forman base de la representación irreducible A_1 , una sola función distinta de cero base de la representación A_2 y dos conjuntos de cinco combinaciones lineales que forman base respectivamente de las columnas primera y segunda de la representación E tal y como aparece en la tabla 5.2. Es cierto que en esa operación aparecen más funciones distintas de cero pero el resto no son independientes. En la tabla 6.3 se ha recogido una de las posibles opciones normalizada de manera que la matriz de transformación sea ortogonal. De esa forma las coordenadas $\{s_6, s_{11}\}$ dan lugar a una representación de tipo E como la de la tabla 5.2, la pareja $\{s_7, s_{12}\}$ otra y así el resto de las variables adaptadas a la simetría. Obviamente hay otras posibilidades pero siempre se conservarán las dimensiones de los subespacios asociados a cada una de las representaciones irreducibles.

Las representaciones matriciales de las operaciones de simetría que se obtienen con las nuevas variables s_i están dadas en la tabla 6.4. En ellas se aprecia claramente la descomposición en bloques de dimensiones cuatro, uno y diez a lo largo de la diagonal principal. Incluso el primer bloque, correspondiente a la representación A_1 , ha resultado por sí mismo diagonal.

La matriz de constantes de fuerza en esta base es diagonal por bloques: un primer bloque de dimensión cuatro correspondiente a la representación A_1 , otro de dimensión uno y dos idénticos de dimensiones cinco. La elección de la base de manera que forme base de las distintas columnas de la representación E facilita que estos dos últimos bloques sean idénticos. Los valores de λ_i que resulten de ellos son iguales y como los distintos de cero están vinculados a las frecuencias de los modos de vibrar, habrá pares de modos normales de vibración con las mismas frecuencias. Son modos normales de vibración *degenerados* sin que esta denominación sea equivalente a la degeneración de los niveles energéticos que se obtienen en un tratamiento cuántico. Este tratamiento es de la Mecánica Clásica para puntos materiales ligados.

Las posibilidades que ofrece la Teoría de Grupos no acaban con la simplificación de los cálculos numéricos. Es capaz de predecir, sin necesidad de calcularlos, cuántos valores nulos de λ_i se van a obtener en cada bloque de simetría, los que corresponden a la traslación y rotación del conjunto como un todo rígido. El desplazamiento del conjunto en la dirección del eje z forma base de la representación A_1 pues es invariante frente a los giros y reflexiones del grupo C_{3v} . Los desplazamientos en las direcciones x e y forman conjuntamente base de la representación E de orden dos. El estudio de la rotación es el de las componentes del momento angular. La componente axial, componente z , del momento angular, giro alrededor del eje ternario de simetría, forma base de la representación A_2 . Las otras dos componentes, transversales, de la rotación forman base de la representación E . Las tablas publicadas de caracteres de las representaciones irreducibles suelen aportar esta información.

En consecuencia, de los cuatro valores de λ_i del primer bloque uno de ellos será nulo. Solo hay tres modos normales de genuina vibración, con sus respectivas frecuencias, de simetría A_1 , totalmente simétricos. Del bloque A_2 de dimensión uno, la única solución corresponde a $\lambda_i = 0$. Es la rotación alrededor del eje z . En los dos bloques idénticos de representación E habrá dos valores nulos de λ_i en cada uno de ellos. Quedan tan solo tres dobles modos normales de vibración. Son seis modos pero las frecuencias son iguales dos a dos. La representación construida con los desplazamientos cartesianos de los núcleos se desdobra en la parte que corresponde a la traslación del conjunto más la de rotación como un sólido rígido más la parte de las deformaciones, vibraciones armónicas. Los caracteres de una representación reducible son la suma de los de las irreducibles en que se descompone. La tabla 6.5 presenta las distintas contribuciones a los caracteres debidas a los movimientos de traslación, rotación y vibración por separado. Como resumen, tres coordenadas normales se transforman como la representación totalmente simétrica A_1 , con tres frecuencias distintas. Los movimientos correspondientes a la evolución en el tiempo de estas variables conservan en todo momento la simetría C_{3v} de la posición de equilibrio. Los otros seis movimientos independientes presentan solo tres frecuencias distintas. Al evolucionar, la molécula se deforma y pierde la simetría que tiene en la posición de equilibrio de partida.

La tabla 6.7 da cuenta de la representaciones en que forman base las *coordenadas normales* de moléculas sencillas clasificadas por los grupos de operaciones de simetría.

Si se analiza con un poco de detalle las matrices representación de los generadores, C_3^+ y $\sigma(xz)$ que aparecen en la tabla 6.1, se aprecia que en ningún caso los desplazamientos en la dirección z , alineados con el eje ternario de simetría, se combinan con los desplazamientos transversales. Si no lo hacen con los generadores no lo hacen con ninguna de las operaciones de simetría del grupo. Por tanto, en el ejemplo propuesto, los desplazamientos en la dirección

Table 6.5: Descomposición de los caracteres

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	$g = 6$
Γ	15	0	3	$4A_1 \oplus A_2 \oplus 5E$
Γ_{tras}	3	0	1	$A_1 \oplus E$
Γ_{rot}	3	0	-1	$A_2 \oplus E$
Γ_{vib}	9	0	3	$3A_1 \oplus 3E$

z por sí mismos forman un espacio lineal estable, base de una representación matricial del grupo. Los caracteres de la correspondiente representación son:

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	$g = 6$
$\Gamma(z)$	5	2	3	$3A_1 \oplus E$

De estos cinco movimientos independientes, hay uno de tipo A_1 que es sencillamente la traslación del conjunto sin deformar a lo largo del eje z y los dos movimientos de simetría E corresponden a las rotaciones alrededor de los ejes x e y que involucran desplazamientos en la dirección z .

Como consecuencia, si se pudiese restringir el movimiento de los núcleos a sus desplazamientos a lo largo de la dirección z se encontraría que solamente hay dos modos de deformar y hacer vibrar la molécula. Ambos modos son totalmente simétricos, conservan en todo momento la simetría que tiene la molécula en su conformación de equilibrio.

La separación entre los desplazamientos longitudinales y transversales que permite la simetría no significa que la Dinámica también los separe. La posibilidad de esta separación adicional no está propiamente en la simetría sino en el campo de fuerzas que mantiene los átomos ligados. Es decir, esta separación no implica que la matriz \mathbf{d} de constantes de fuerza que aparece en las ecuaciones (6.15) se haya desdoblado adicionalmente en bloques diagonales más pequeños. Hay, en el cómputo global, otros movimientos de deformación que también son de simetría A_1 .

En cambio, este análisis adicional en movimientos a lo largo del eje de mayor simetría y el resto de los movimientos es posible en moléculas cuya conformación de equilibrio sea plana. En tales casos la matriz de constantes de fuerza separa los movimientos de deformación-vibración en el plano molecular de los que tienen lugar perpendicularmente al plano molecular. Un ejemplo muy sencillo es el de la molécula de etileno, C_2H_4 , cuyo estado fundamental electrónico presenta una geometría de equilibrio plana con simetría D_{2h} . La tabla de caracteres de este grupo es la que aparece en la tabla 5.1.

Un estudio análogo al que se ha realizado en el ejemplo anterior da los resultados recogidos en la tabla 6.6. En este grupo de operaciones de simetría hay tres ejes binarios equivalentes. La elección particular de dichos ejes al orientar la molécula cambia las denominaciones de

Table 6.6: Descomposición por los caracteres de los movimientos en la molécula C_2H_4

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	$g = 8$
Γ	18	-2	0	0	0	0	2	6	
Γ_{tras}	3	-1	-1	-1	-3	1	1	1	
Γ_{rot}	3	-1	-1	-1	3	-1	-1	-1	
Γ_{vib}	12	0	2	2	0	0	2	6	
$\Gamma(x)$	6	-2	0	0	0	0	2	-6	
$\Gamma_{\text{tras}}(x)$	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	
$\Gamma_{\text{rot}}(yz)$	2	0	0	-2	2	0	0	-2	
$\Gamma_{\text{vib}}(x)$	3	-1	1	1	-1	-1	1	-3	

las representaciones de tipo B. En lo que sigue se ha procurado seguir las recomendaciones de IUPAC tomando el origen de coordenadas en el centro de masas, en el punto medio del enlace C—C, alineando el eje z con el enlace C—C pues el que pasa por el mayor número de átomos, el eje x perpendicular al plano molecular y el eje y perpendicular a los otros dos y, en consecuencia contenido en el plano molecular.

Con ese convenio de notación, la representación generada por las coordenadas normales de vibración es la suma

$$\Gamma_{\text{vib}} = 3A_g \oplus A_u \oplus 2B_{1u} \oplus B_{2g} \oplus 2B_{2u} \oplus 2B_{3g} \oplus B_{3u}$$

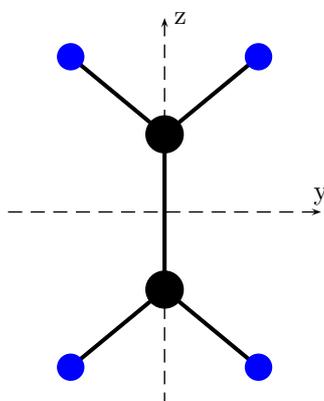
que incluye todos los movimientos de vibración armónica. De entre estos, los que implican desplazamientos fuera del plano molecular son los que aparecen en la suma

$$\Gamma_{\text{vib}}(x) = A_u \oplus B_{2g} \oplus B_{3u}$$

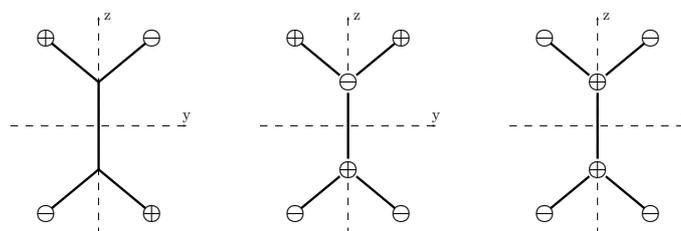
Obviamente, otra elección para la orientación de los ejes da lugar a otras denominaciones de las coordenadas normales y de los modos normales de vibración de esta molécula. No cambia la posibilidad de separación de los movimientos, solo su etiquetado.

En este problema, las coordenadas normales correspondientes a los tres desplazamientos vibracionales fuera del plano aparecen como únicas en la relación del conjunto de todas ellas. En la relación general solo hay una coordenada A_u , una sola de tipo B_{2g} y una sola B_{3u} . Por tanto, en este problema hay una separación clara entre los movimientos de vibración en el plano y fuera de él.

Desde la posición de equilibrio representada en la gráfica



las deformaciones fuera del plano del papel están representadas por los siguientes esquemas



que corresponden respectivamente a las vibraciones de simetría A_u , B_{2g} y B_{3u} . Los esquemas simplemente indican que el movimiento de unos átomos en un sentido es simultáneo al desplazamiento de otros átomos en las direcciones indicadas.

⇒ *Toda esta descomposición de un movimiento complicado de deformación, de vibración, ha sido posible con ayuda de la Teoría de Grupos para una forma cuadrática del campo potencial, ecuación (6.8). La aproximación armónica es aceptable para pequeñas deformaciones. La inclusión de términos correctivos superiores impide la separación y el estudio individualizado de los posibles movimientos del conjunto molecular.*

Table 6.7: Simetría de las coordenadas normales de moléculas sencillas

Molécula	Grupo	Clases
XY ₂	C _{2v}	2A ₁ ⊕ B ₂
XY ₃	C _{3v}	2A ₁ ⊕ 2E
XY ₄	C _{4v}	2A ₁ ⊕ 2B ₁ ⊕ B ₂ ⊕ 2E
XY ₃	D _{3h}	A ₁ ' ⊕ A ₂ ' ⊕ 2E'
X ₄	D _{4h}	A _{1g} ⊕ B _{1g} ⊕ B _{2g} ⊕ E _u
XY ₄	D _{4h}	A _{1g} ⊕ B _{1g} ⊕ B _{2g} ⊕ A _{2u} ⊕ B _{2u} ⊕ 2E _u
X ₂ Y ₄	D _{2h}	3A _g ⊕ A _u ⊕ 2B _{1g} ⊕ B _{1u} ⊕ B _{2g} ⊕ 2B _{2u} ⊕ 2B _{3u}
X ₂ Y ₄ Plana ¹	D _{2h}	3A _g ⊕ A _u ⊕ 2B _{1u} ⊕ B _{2g} ⊕ 2B _{2u} ⊕ 2B _{3g} ⊕ B _{3u}
X ₂ Y ₆	D _{3d}	3A ₁ ' ⊕ A ₁ ' ⊕ 2A ₂ ' ⊕ 3E' ⊕ 3E''
XY ₃ Z	C _{3v}	3A ₁ ⊕ 3E
X ₆ Y ₆	D _{6h}	2A _{1g} ⊕ A _{2g} ⊕ A _{2u} ⊕ 2B _{1u} ⊕ 2B _{2g} ⊕ 2B _{2u} ⊕ E _{1g} ⊕ 3E _{1u} ⊕ 4E _{2g} ⊕ 2E _{2u}
X ₄	T _d	A ₁ ⊕ E ⊕ F ₂
XY ₄	T _d	A ₁ ⊕ E ⊕ 2F ₂
XY ₂	D _{∞h}	Σ _g ⁺ ⊕ Σ _u ⁺ ⊕ Π _u
X ₂ Y ₂	D _{∞h}	2Σ _g ⁺ ⊕ Σ _u ⁺ ⊕ Π _g ⊕ Π _u
XYZ	C _{∞v}	2Σ ⁺ ⊕ Π

¹ En moléculas con simetría D_{2h}, distintas orientaciones de los ejes dan lugar a cambios de etiquetas en las representaciones irreducibles B. El convenio internacional asigna el eje z de manera que sea el de más alta simetría y, si no es suficiente, el que pasa por el máximo número de átomos y, si aún no es suficiente, el que corta al mayor número de enlaces; en moléculas planas el eje x perpendicular al plano molecular si no ha sido asignado por las condiciones anteriores.

6.3 Matrices de proximidad

Son muchos los problemas en Física o en Química en que han de tratarse con matrices de proximidad, adyacencia o contigüedad (*Adjacency matrix*). Un ejemplo práctico lo constituye el estudio de estructuras electrónicas moleculares por el método de orbitales moleculares en su versión naif de Hückel. A pesar de la sencillez del procedimiento es asombrosa la cantidad de información útil que puede obtenerse acerca de la estructura molecular.

Dado un conjunto de n puntos, nodos, unidos entre sí por aristas, la matriz de contigüedad, \mathbf{A} , es una matriz cuadrada, $n \times n$, de tantas filas y columnas como el número de nodos y cuyos elementos valen todos ellos cero con la excepción de que un elemento no diagonal $A_{pq} = 1$ si los nodos p y q están unidos por una arista. En Química los nodos se pueden identificar con átomos y las aristas con enlaces. La matriz de adyacencia informa tan solo de qué átomos están unidos entre sí, lo que se suele representar mediante un trazo entre ambos átomos.

Una matriz de proximidad puede estar modificada para dar cuenta de la importancia relativa de unas aristas frente a otras; en Química se indica de esa manera la mayor o menor importancia de ciertos enlaces. En estos casos se dice que se trata de una *matriz de proximidad ponderada*.

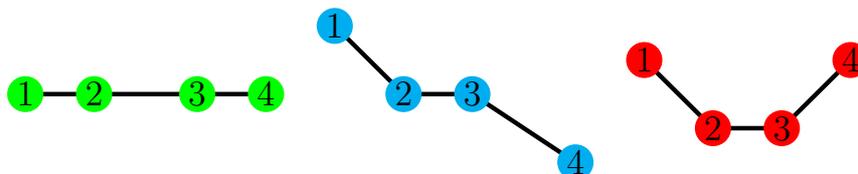
Es una matriz real simétrica cuyos elementos diagonales son todos nulos. Las potencias de las matrices de contigüedad se interpretan en el sentido de que los elementos no diagonales de la matriz al cuadrado, $(A^2)_{pq}$, indican el número de posibles caminos entre los nodos p y q que recorren dos aristas, los del cubo los que requieren pasar por tres aristas y así las demás. En ese recuento está incluida la posibilidad de rehacer el camino adelante y atrás pasando una y otra vez por la misma arista.

Al ser una matriz real simétrica, los valores propios de la matriz de proximidad son números reales que pueden ser obtenidos por un procedimiento de diagonalización mediante una transformación ortogonal. Los valores propios son los elementos diagonales de la matriz diagonalizada.

$$\mathbf{O}^T \mathbf{A} \mathbf{O} = \mathbf{D}$$

La búsqueda de esa matriz de transformación \mathbf{O} es laboriosa. Es precisamente aquí donde la simetría facilita los cálculos llevando a cabo una transformación intermedia que lleva a una forma que, si no es completamente diagonal, al menos es diagonal por bloques; los bloques fuera de la diagonal se anulan. Basta para ello cambiar de base y pasar a una base adaptada a la simetría del problema.

El ejemplo siguiente pretende ilustrar el procedimiento. Sea el grafo que consta de cuatro nodos enlazados de la manera indicada.



Se han dibujado tres opciones de presentar el grafo. La matriz de proximidad es la misma para cualquiera de las opciones en que se dibuje el conjunto de nodos y aristas. Incluso los

trazos que marcan los vínculos pueden entrecruzarse. Las conclusiones que pueden obtenerse del grafo no dependen de que esté dibujado de una u otra manera. Si se refiere a un problema químico de cálculo de estructuras moleculares, ese grafo puede corresponder a los orbitales π de una molécula conjugada como butadieno. La segunda gráfica corresponde a una conformación *trans* mientras que la última se puede citar como la conformación *cis*. El método de orbitales moleculares en su versión sencilla de Hückel no es capaz de distinguir entre ambas conformaciones al no hacer uso más que de la matriz de adyacencia.

La matriz de contigüedad correspondiente a ese grafo

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

indica que hay un enlace entre los nodos 1 – 2, 2 – 3 y 3 – 4. Al revés, dada esa matriz se puede reconstruir el grafo. La construcción de esa matriz ha respetado la ordenación, numeración, de los nodos.

El cuadrado y el cubo de esa matriz

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 2 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} 0 & 2 & 0 & 1 \\ 2 & 0 & 3 & 0 \\ 0 & 3 & 0 & 2 \\ 1 & 0 & 2 & 0 \end{pmatrix}$$

indican que hay una sola manera de ir desde el nodo 1 hasta el nodo 3 en dos pasos pero que hay tres maneras distintas de ir desde el nodo 2 hasta el nodo 3 en tres etapas. Estas últimas pasando y repasando por la misma arista varias veces.

Al haber cuatro nodos, la matriz de proximidad es de dimensiones 4×4 . El cálculo de los valores propios de esa matriz requiere resolver la ecuación que anula su polinomio característico de grado cuarto. La simetría permite simplificar el problema desdoblándolo en subproblemas de órdenes inferiores. Una base adaptada a la simetría del grafo introduce muchos más elementos nulos en la matriz de adyacencia. Los elementos matriciales que combinan bases de distintas representaciones irreducibles, o distintas columnas de la misma representación irreducible si la representación es de orden mayor que la unidad, valen cero.

La simetría del grafo propuesto en cualquiera de sus imágenes consta de tan solo dos operaciones: la identidad y la operación que permuta simultáneamente los nodos 1 con 4 y 2 con 3. Esta forma de verlo como permutaciones de nodos es común a cualquier imagen del grafo. Si se adopta la imagen puesta en segundo lugar la figura presenta una simetría

espacial correspondiente al grupo C_2 mientras que la imagen presentada en tercer lugar tiene un plano de simetría izquierda-derecha cuyo grupo de operaciones es C_s . Todos esos grupos son isomorfos y, en consecuencia, puede tomarse cualquiera de ellos pues darán lugar a las mismas conclusiones. De todas formas, la presentación como grupo de las permutaciones de nodos parece más general.

Las dos operaciones forman clases independientes y son autoinversas. Ese grupo no tiene más que dos representaciones irreducibles cuyos caracteres reales son:

	(1)(2)(3)(4)	(12)(34)
Γ_1	1	1
Γ_2	1	-1

Son las representaciones simétrica y antisimétrica respecto de la permutación de los nodos.

Los nodos se transforman por las operaciones y dan lugar a una representación de dimensión cuatro cuyos caracteres son

	(1)(2)(3)(4)	(12)(34)
Γ	4	0

Esa representación se ha generado por aplicación de las operaciones permutación sobre el conjunto de los nodos. El método de Hückel de orbitales moleculares supone que los nodos son núcleos y que en cada núcleo hay centrado un orbital atómico. La representación matricial es generada por la aplicación de las operaciones del grupo (giros o reflexiones) sobre el conjunto de los orbitales atómicos.

Esta representación reducible es la suma $\Gamma = 2\Gamma_1 \oplus 2\Gamma_2$. Habrá dos combinaciones de los nodos simétricas y otras dos antisimétricas. Los proyectores sobre ambas representaciones irreducibles son:

$$P_{\Gamma_1} = \frac{1}{2} (E + R)$$

$$P_{\Gamma_2} = \frac{1}{2} (E - R)$$

Por sencillez de notación se han indicado las operaciones con E y R.

La aplicación del primero de esos proyectores sobre los nodos del grafo da lugar a las siguientes combinaciones:

$$P_{\Gamma_1} n_1 = \frac{1}{2} (n_1 + n_4)$$

$$P_{\Gamma_1} n_2 = \frac{1}{2} (n_2 + n_3)$$

$$P_{\Gamma_1} n_3 = \frac{1}{2} (n_2 + n_3)$$

$$P_{\Gamma_1} n_4 = \frac{1}{2} (n_1 + n_4)$$

Solo hay dos combinaciones linealmente independientes que son $(n_1 + n_4)$ y $(n_2 + n_3)$ salvo factores de normalización. Igual ocurre con la proyección sobre el subespacio de la representación antisimétrica. En resumen, y puesta en forma matricial, la nueva base adaptada a la simetría del problema corresponde a la transformación ortogonal

$$\begin{pmatrix} n_1 & n_2 & n_3 & n_4 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \end{pmatrix}$$

Las dos primeras columnas corresponden a la representación Γ_1 y las dos últimas a la antisimétrica.

La matriz de adyacencia transformada queda en la forma

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \end{pmatrix} =$$

$$= \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & -1 \end{pmatrix}$$

en que claramente se aprecia que se ha desdoblado en dos bloques independientes de dimensiones ambos 2×2 a lo largo de la diagonal principal sin que hayan cambiado ninguno de los invariantes de la matriz, entre ellos sus valores propios. Simplemente es más fácil calcular los valores propios de esta matriz que de la primitiva pues se pueden calcular los valores propios de cada bloque por separado. Es precisamente una de las ventajas que aporta la simetría.

El polinomio característico está descompuesto en dos factores

$$P(\lambda) = \det |\mathbf{A} - \lambda \mathbf{1}| = (\lambda^2 - \lambda - 1) (\lambda^2 + \lambda - 1)$$

el primero de los cuales corresponde a la parte simétrica, al primero de los bloques, y el segundo a la parte antisimétrica. Los valores de λ que anulan ese polinomio característico

son $\frac{1+\sqrt{5}}{2}$, $\frac{1-\sqrt{5}}{2}$, $\frac{-1+\sqrt{5}}{2}$, $\frac{-1-\sqrt{5}}{2}$. Los dos primeros proceden del factor simétrico y los otros dos del antisimétrico.

Pero en esos valores propios se pone de manifiesto otra forma de simetría no contemplada hasta aquí. Los valores propios de la parte antisimétrica son los opuestos de los de la parte simétrica. El grafo de cuatro nodos que se viene usando como ejemplo es especial en el sentido de que los nodos se pueden separar en dos subconjuntos de manera que los nodos de un subconjunto enlacen con los del otro subconjunto pero no entre ellos. Es un grafo alternante. Si se ponen marcas para distinguir los de un subconjunto de los del otro, por ejemplo, los nodos de un subconjunto marcados con un asterisco y los del otro con una cruz o con distintos colores,



nada impide permutar las marcas sin que cambie el problema. El resultado es que los valores propios se agrupan por parejas, un valor y su opuesto. La simetría frente a la permutación de las marcas corresponde a la simetría de cambio de signo de los valores propios. El polinomio $P(\lambda)$ es el mismo que $P(-\lambda)$. Si el número de nodos de un grafo alternante es impar, $P(\lambda) = -P(-\lambda)$, al menos uno de los valores propios de su matriz de proximidad es cero.

Otras matrices relacionadas con las de adyacencia son las matrices laplacianas. Se definen como $\mathbf{G} - \mathbf{A}$ en que la matriz \mathbf{G} es una matriz diagonal en que los elementos diagonales indican el número aristas que tienen conectan un nodo con el resto. En el estudio de estructuras moleculares, ese número señala con cuántos enlaces está unido un átomo. Las matrices laplacianas son semidefinidas positivas, sus valores propios reales tienen el valor cero como cota inferior.

6.4 Ejercicios

Problema 6.4.1 ¿Qué relaciones hay entre los operadores de proyección sobre subespacios asociados con representaciones irreducibles?

Problema 6.4.2 En el estudio por el método general de Orbitales Moleculares de la especie OF_2 , (C_{2v}), se utilizó una base de orbitales atómicos consistente en los orbitales $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ centrados en cada uno de los tres átomos. Transformar la base para que sea adaptada a la simetría.

Problema 6.4.3 En un ion como $\text{Ni}(\text{CN}_4)^{2-}$, (D_{4h}), determinar los caracteres de la representación que tiene como base los cinco orbitales tipo d del átomo central. Comprobar si es reducible. Si lo es, encontrar las combinaciones lineales necesarias para que la nueva base lo sea de las representaciones irreducibles.

Problema 6.4.4

Problema 6.4.5

Problema 6.4.6 Determinar la simetría de las coordenadas normales y modos de vibración de la molécula de H_2CO en su estado electrónico fundamental.

Problema 6.4.7 La molécula de etileno tiene la simetría D_{2h} en su estado electrónico fundamental. Sin embargo, en algunos de sus estados electrónicos excitados la simetría corresponde al grupo D_{2d} . Determinar la simetría de las coordenadas normales y modos de vibración de esta molécula en esos estados excitados.

Problema 6.4.8 Determinar la simetría de los modos normales de vibración de $[PtCl_4]^{2-}$ en su conformación cuadrangular plana.

Problema 6.4.9 Determinar la simetría de los modos normales de vibración de $cis-[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ en su conformación plana en el grupo central.

Problema 6.4.10 A veces una determinada representación irreducible no aparece entre los modos normales de vibración de una molécula. Tal ocurre con la representación A_2 en el caso de la molécula NH_3 piramidal regular. Es una peculiaridad de la molécula pero no del grupo puntual. Encontrar otra molécula, también con el grupo puntual C_{3v} , más complicada que NH_3 , que tenga algún modo normal de vibración de simetría A_2 .

Problema 6.4.11 Determinar la simetría de los modos normales de vibración de la conformación molecular $(C=CH_2)_3$ plana con un eje ternario de simetría. Determinar cuales de esos modos normales implican deformaciones fuera del plano molecular.

Problema 6.4.12 Determinar la simetría de los modos normales de vibración del ácido $C_2O_4^{2-}$.

Problema 6.4.13 Determinar la simetría de los modos normales de vibración de octa-ciclo-octano en dos de sus posibles conformaciones: La que tienen todos los átomos de H en posición ecuatorial y la que tiene sus átomos de H alternativamente axial y ecuatorial.

Problema 6.4.14 La matriz de contigüedad de una cadena lineal, abierta en sus extremos, de nodos presenta la estructura

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & \dots \\ 1 & 0 & 1 & 0 & \dots \\ 0 & 1 & 0 & 1 & \dots \\ 0 & 0 & 1 & 0 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}$$

Comprobar que sus valores propios obedecen la relación $\lambda_k = -2 \cos \frac{k\pi}{n+1}$ siendo n el número de nodos

Problema 6.4.15 La matriz de contigüedad de una cadena lineal, cerrada sobre sí misma, de nodos presenta la estructura

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & \cdots & 1 \\ 1 & 0 & 1 & \cdots & 0 \\ 0 & 1 & 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 1 & 0 & 0 & \cdots & 0 \end{pmatrix}$$

Comprobar que sus valores propios obedecen la relación $\lambda_k = 2 \cos \frac{2k\pi}{n}$ siendo n el número de nodos

Problema 6.4.16 Encontrar la matriz inversa de

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} a & c & b & c & d \\ c & a & b & d & c \\ b & b & a & b & b \\ c & d & b & a & c \\ d & c & b & c & a \end{pmatrix}$$

Ayuda: Puede tomarse como la matriz de adyacencia ponderada de un grafo. Por transformación de semejanza se puede llevar a forma diagonal por bloques, obtener los inversos de los bloques y deshacer la transformación.

Problema 6.4.17 Calcular los valores propios de la matriz

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Problema 6.4.18 Calcular los valores propios de la matriz

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 1 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

Problema 6.4.19 Calcular los valores propios de la matriz

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 1 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

Problema 6.4.20 Estudiar por el método simple de Hückel de orbitales moleculares el sistema π de los electrones del hidrocarburo cuyos átomos de C presentan la siguiente matriz de adyacencia:

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Problema 6.4.21 Estudiar por el método simple de Hückel de orbitales moleculares el sistema π de los electrones del hidrocarburo cuyos átomos de C presentan la siguiente

matriz de adyacencia:

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

Problema 6.4.22

Problema 6.4.23

Problema 6.4.24

Problema 6.4.25

Capítulo 7

Grupos y Mecánica Cuántica

La Mecánica Cuántica se ha revelado como el instrumento más eficaz en el estudio de átomos, moléculas o cristales y, en general, de sistemas constituidos por partículas elementales. Para los estudios de la Química esas partículas elementales son núcleos y electrones. Se acepta que las partículas elementales poseen masa, carga eléctrica y momento angular intrínseco de espín. La descripción del estado de un sistema en un momento determinado se hace por medio de una función matemática de variable compleja que debe cumplir una serie de requisitos, y que depende de las coordenadas de posición de las partículas que forman el sistema, de sus momentos angulares de espín, si son relevantes en un problema concreto, y del tiempo.

La interpretación habitual de la función matemática es estadística, el cuadrado de su módulo, $|\Psi|^2 = \Psi\Psi^*$, se asocia a densidades de probabilidad, pero su evolución en el tiempo es plenamente determinista.

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) = \hat{H} \Psi(\vec{r}, t) \quad (7.1)$$

Es la conocida ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo. El operador \hat{H} corresponde a la función Hamiltoniana de la Mecánica Clásica.

Las transformaciones de las variables de un problema que se pueden estudiar pueden ser clasificadas como

- Traslación o inversión del tiempo. Es una operación aplicable a la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo.
- Traslación en el espacio.
- Simetría espacial: giros, reflexiones, inversión y giros impropios del sistema coordinado.
- Permutación de coordenadas de posición de partículas idénticas.
- Simetrías dinámicas.

Cada una de esas invariancias da lugar a un grupo de operaciones. El grupo de todas las invariancias del Hamiltoniano es el producto directo de todos los grupos anteriores.

La invariancia de las ecuaciones frente a la traslación del tiempo está asociada a la conservación de la energía total del sistema. El operador traslación en el tiempo en cuantía τ modifica las funciones que describen el sistema en la forma

$$O(\tau)\Psi(\vec{r}, t) = \Psi'(\vec{r}, t) = \Psi(\vec{r}, t - \tau)$$

El desarrollo en serie de $\Psi(\vec{r}, t - \tau)$ a partir del punto en que $\tau = 0$ conduce a la expresión

$$O(\tau)\Psi(\vec{r}, t) = \left(1 - \tau \frac{\partial}{\partial t} + \frac{\tau^2}{2!} \frac{\partial^2}{\partial t^2} - \frac{\tau^3}{3!} \frac{\partial^3}{\partial t^3} + \dots\right) \Psi(\vec{r}, t) = e^{-\tau \frac{\partial}{\partial t}} \Psi(\vec{r}, t)$$

La expresión precedente resulta particularmente sencilla cuando el operador de Hamilton no depende explícitamente del tiempo, pues en tal caso, con la ayuda de la ecuación (7.1), se deduce que $O(\tau) = e^{i\tau\hat{H}/\hbar}$.

Un razonamiento similar permite escribir el operador asociado a la traslación continua en el espacio tridimensional, $\vec{\rho}$, del sistema de coordenadas.

$$O_{\vec{\rho}}\Psi(\vec{r}, t) = \Psi(\vec{r} - \vec{\rho}, t) = e^{-\vec{\rho} \cdot \nabla} \Psi(\vec{r}, t) = e^{-i\vec{\rho} \cdot \hat{\vec{p}}/\hbar} \Psi(\vec{r}, t)$$

El operador traslación en el espacio está, en consecuencia, vinculado a la cantidad de movimiento, al impulso lineal. Así escrito es un operador unitario pues $\hat{\vec{p}}$ es un operador hermítico.

7.1 Niveles energéticos

Si el operador de Hamilton es independiente del tiempo, es posible encontrar soluciones particulares de la ecuación anterior en que las variables posición y tiempo aparezcan en factores independientes.

$$\Psi(\vec{r}, t) = \Phi(\vec{r}) e^{iEt/\hbar} \quad (7.2)$$

Son los *estados estacionarios* con un contenido concreto de la energía total. La denominación indica que el cuadrado de su módulo es independiente del tiempo, $\Psi\Psi^* = \Phi\Phi^*$. La cantidad E que ahí aparece, y que ha permitido la separación de variables, es uno de los posibles valores propios del operador de Hamilton.

$$\hat{H}\Phi(\vec{r}) = E\Phi(\vec{r}) \quad (7.3)$$

Los posibles valores de E se identifican con los posibles *niveles energéticos* del sistema en cada estado estacionario descrito por la respectiva función Φ .

La existencia de varias funciones Φ linealmente independientes, asociadas al mismo valor de E , es la *degeneración* del correspondiente nivel energético. Si un índice señala un nivel energético E_i , otro u otros índices se necesitan para identificar las distintas soluciones degeneradas. De momento, las distintas funciones degeneradas, Φ_{ik} se distinguirán por el índice k que puede tomar g_i valores distintos, tantos como la degeneración del nivel energético.

Como en cualquier otra área de la Física y de la Química, las invariancias de las ecuaciones condicionan sus soluciones. La Teoría de Grupos permite clasificar las soluciones estacionarias antes de resolver el problema. La ecuación de valores y funciones propias es una igualdad entre funciones matemáticas. Se transforman si hay un cambio en las variables

de la siguiente manera: si R transforma las variables, O_R transforma las funciones que de ellas dependen

$$O_R \hat{H} \Phi_{ik} = E_i O_R \Phi_{ik}$$

e insertando el operador identidad entre \hat{H} y Φ

$$\underbrace{O_R \hat{H} O_R^{-1}} \underbrace{O_R \Phi_{ik}} = E_i \underbrace{O_R \Phi_{ik}}$$

la nueva ecuación indica que la función transformada ($O_R \Phi_{ik}$) es función propia del operador transformado $O_R \hat{H} O_R^{-1}$ correspondiente al mismo valor propio E_i .

Esa relación es más general pues indica cómo se transforman las funciones por la transformación de las variables y también cómo se transforman los operadores que actúan sobre esas funciones.

Especial interés tienen las operaciones O_R que dejan invariante el operador de Hamilton

$$O_R \hat{H} O_R^{-1} = \hat{H} \quad O_R \hat{H} = \hat{H} O_R$$

o que, dicho de otra manera, que conmutan con él. Si hay otra transformación que también conmuta con \hat{H} , $O_S \hat{H} = \hat{H} O_S$, tal que el producto de ambas operaciones, aplicación sucesiva de dos de esas transformaciones, es otra transformación que también conmuta con \hat{H} ,

$$\begin{array}{cc} \underbrace{O_S O_R} \hat{H} \underbrace{O_R^{-1} O_S^{-1}} = \hat{H} & \underbrace{O_S O_R} \hat{H} = \hat{H} \underbrace{O_R O_S} \\ O_T \hat{H} O_T^{-1} = \hat{H} & O_T \hat{H} = \hat{H} O_T \end{array}$$

estamos ante el grupo de las operaciones que conmutan con \hat{H} . Existe la operación identidad que consiste en no transformar, existe la operación inversa de otra y faltaría por comprobar que el producto posee la propiedad asociativa para confirmar que el conjunto de las transformaciones forma un grupo. Es el grupo del operador de Hamilton.

Puede decirse que el operador de Hamilton forma base de un espacio lineal de operadores de dimensión unidad que es base de la representación irreducible totalmente simétrica de su propio grupo. Las funciones propias de este operador poseen, en general, inferior simetría. La relación de funciones propias también se cumple con las funciones transformadas

$$\hat{H} (O_R \Phi_{ik}) = E_i (O_R \Phi_{ik})$$

de donde se deduce que ($O_R \Phi_{ik}$) no puede ser linealmente independiente del conjunto de las funciones Φ_{ik} ; ha de ser una combinación lineal de ellas.

$$O_R \Phi_{ik} = \sum_l^{g_i} \Phi_{il} D_{lk}(R)$$

Si el nivel energético es no degenerado, el efecto de la transformación se reduce a la multiplicación por un factor de fase, por un número complejo de módulo unidad, $e^{i\varphi}$.

Las g_i funciones propias del operador de Hamilton, asociadas al mismo valor propio de la energía, y que describen los g_i estados degenerados, forman base de un espacio lineal de funciones estable bajo las operaciones que dejan invariante al operador de Hamilton y, por tanto, forman base de una representación matricial del grupo cuya dimensión coincide con la degeneración del nivel energético. Habitualmente es una representación irreducible

del grupo por lo que las soluciones particulares degeneradas entre sí se etiquetan con la representación irreducible μ -ésima en la que forman base.

$$O_R \Phi_{ik}^{(\mu)} = \sum_l^{g_i} \Phi_{il}^{(\mu)} D_{lk}^{(\mu)}(R)$$

Las transformaciones, cuyo efecto sobre las funciones propias de \hat{H} se analiza, suelen ser isometrías que preservan las distancias entre los puntos. Por ello, y para funciones Φ_{ik} ortonormales, las matrices representación $D^{(\mu)}(R)$ son matrices unitarias. Todas las propiedades de las representaciones matriciales irreducibles del grupo mediante matrices unitarias son aplicables a las representaciones generadas por las funciones propias del operador de Hamilton asociadas a cada nivel energético discreto. En particular, son aplicables todas las relaciones deducidas a partir del *Gran Teorema de la Ortogonalidad*.

En el caso poco frecuente en que las matrices correspondan a una representación reducible se dice que hay una *degeneración accidental*, niveles energéticos que coinciden “por casualidad”. Sin embargo, esas casualidades no se suelen dar en la Ciencia y, para la mayor parte de los casos analizados, ha acabado por encontrarse que la simetría empleada, el grupo de operaciones, no refleja la simetría completa del problema, del operador de Hamilton, sino que hay otro supergrupo del que este es un subgrupo de manera que los estados degenerados asociados a un nivel energético forman base de una representación irreducible.

La clasificación de los estados estacionarios, soluciones de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, de un operador Hamiltoniano hace uso de la simetría para establecer una correspondencia entre los números cuánticos y las representaciones irreducibles del grupo de las invariancias.

El operador de Hamilton consta de contribuciones debidas a las energías cinéticas de las partículas que constituyen el sistema y de otros términos de energía potencial en que se recogen las interacciones mutuas y con campos externos. Las primeras implican operadores en forma de laplacianas. Las laplacianas son invariantes frente a todas las operaciones giros propios e impropios, reflexiones y la inversión del sistema de coordenadas. Se denominan *simetrías espaciales o geométricas* para distinguirlas de las *simetrías dinámicas* que afectan no solo a las coordenadas de posición sino que incluyen transformaciones de los impulsos o cantidades de movimiento. Por tanto, para establecer qué transformaciones conmutan con el operador de Hamilton ha de prestarse atención a la energía potencial.

La otra cuestión a considerar es que habitualmente se buscan soluciones particulares aproximadas dentro de un espacio lineal finito, subespacio del espacio de Hilbert en que se ha planteado el problema. Es el resultado de la proyección de la ecuación de Schrödinger, ecuación (7.3), sobre ese subespacio. La simetría pertinente para ese problema no es, por tanto, la del operador de Hamilton sino la de su proyección sobre el espacio lineal de trabajo.

7.1.1 Elementos matriciales

Los valores propios del operador de Hamilton se obtienen diagonalizando su representación matricial en el espacio lineal de trabajo. Para ello se busca una base en ese espacio lineal, χ_i , y se resuelve el sistema de ecuaciones lineales

$$\sum_l H_{kl} c_{li} = E_i \sum_l S_{kl} c_{li} \quad \forall k, i \quad (7.4)$$

donde

$$H_{kl} = \langle \chi_k | \hat{H} | \chi_l \rangle \quad S_{kl} = \langle \chi_k | \chi_l \rangle$$

El resultado equivale a haber desarrollado las soluciones aproximadas, Ψ_i , de la ecuación de Schrödinger en el espacio de trabajo como combinaciones lineales de una base de ese espacio, $\Psi_i = \sum_k \chi_k c_{ki}$. La matriz cuadrada \mathbf{S} recoge la “métrica” de esa base en ese espacio lineal y la matriz \mathbf{H} es la representación matricial de \hat{H} en la misma base. Ambas son matrices hermíticas y la matriz \mathbf{S} es además definida positiva.

El procedimiento habitual consiste en transformar la base de manera que tanto la representación matricial del hamiltoniano como la matriz \mathbf{S} queden en forma diagonal. Nuevamente este es un problema de cambio de base en un espacio lineal. Aquí es donde la simetría y la Teoría de Grupos juega un papel relevante pues permite simplificar el problema y clasificar sus soluciones.

Si, en vez de tomar una base arbitraria como base del espacio lineal de trabajo, se escoge una base adaptada a la simetría del problema, tanto la matriz \mathbf{S} como la matriz \mathbf{H} quedan diagonalizadas parcialmente en bloques diagonales, cada uno de los cuales está relacionado con una de las representaciones irreducibles del grupo correspondiente. En efecto, las funciones que forman base de distintas representaciones irreducibles son ortogonales entre sí. Solamente son distintos de cero los elementos de la matriz \mathbf{S} tales que uno de sus índices señala una función base de una representación irreducible y el otro índice señala una función base de la representación complejo-conjugada de la anterior.

La razón es muy sencilla. Para que el resultado de una integración sea distinto de cero se requiere que el integrando sea totalmente simétrico, o bien contenga una parte totalmente simétrica. Según se apuntó en la página 65, eso solo se alcanza cuando ese elemento matricial es el resultado del producto de una función base de una representación irreducible por otra que sea base de la representación irreducible complejo-conjugada de la anterior¹.

En el caso de representaciones irreducibles de órdenes superiores a la unidad, se puede ir un poco más adelante e indicar que esa condición no solo afecta a funciones que formen base de representaciones irreducibles distintas sino que incluso a las que forman base de distintas columnas de la misma representación.

Demostración: *Si cada uno de los factores forman base de una columna de una representación irreducible ha de ser porque es el resultado de una proyección sobre el subespacio asociado a esa columna de la representación matricial.*

$$\begin{aligned} \langle \chi_k^{(\nu)} | \chi_l^{(\mu)} \rangle &= \langle P_{kk}^{(\nu)} \phi_a | P_{ll}^{(\mu)} \phi_b \rangle = \int (P_{kk}^{(\nu*)} \phi_a^*) (P_{ll}^{(\mu)} \phi_b) d\tau \\ &= \int \phi_a^* (P_{kk}^{(\nu*)})^\dagger (P_{ll}^{(\mu)}) \phi_b d\tau \end{aligned}$$

En esa expresión se ha indicado con τ el conjunto de las variables del problema sobre las que se realiza la integración. De acuerdo con la definición

¹ En la mayor parte de los grupos puntuales de interés en Química una representación y su complejo-conjugada son equivalentes, los elementos matriciales de la representación son reales. Ambas representaciones son la misma. Por ello se puede decir que ambos factores en S_{kl} han de ser base de la misma representación irreducible y así aparece a veces enunciado

de la ecuación (6.2), el operador de proyección sobre una columna hace uso de las matrices representación y no solo de sus caracteres. El operador

$$P_{kk}^{(\nu^*)} = \frac{n_\nu}{|G|} \sum_{R \in G} \left(D_{kk}^{(\nu)}(R^{-1}) \right)^* O_R$$

indica la proyección sobre el subespacio asociado a la columna k -ésima de la representación complejo-conjugada de la ν -ésima. Su operador adjunto

$$\begin{aligned} \left(P_{kk}^{(\nu^*)} \right)^\dagger &= \frac{n_\nu}{|G|} \sum_{R \in G} D_{kk}^{(\nu)}(R^{-1}) O_R^\dagger \\ &= \frac{n_\nu}{|G|} \sum_{R \in G} D_{kk}^{(\nu)}(R^{-1}) O_{R^{-1}} \\ &= \frac{n_\nu}{|G|} \sum_{R \in G} D_{kk}^{(\nu^*)}(R) O_{R^{-1}} = P_{kk}^{(\nu^*)} \end{aligned}$$

coincide con el mismo operador. El producto de los proyectores

$$P_{kk}^{(\nu^*)} P_{ll}^{(\mu)} = \delta^{\nu^* \mu} \delta_{kl} P_{ll}^{(\mu)}$$

se anula a no ser que la representación ν^* en la que forma base el factor de la izquierda coincida con la representación μ en la que forma base el factor situado a la derecha en el producto escalar y si ambos factores no forman base de la misma columna de sus respectivas representaciones irreducibles. Si las matrices representación son reales, puede decirse que los únicos elementos matriciales del producto escalar no nulos son aquellos en que ambos factores forman base de la misma representación irreducible. \square

Una base adaptada a la simetría del problema da lugar a una matriz S en bloques a lo largo de la diagonal, cada bloque asociado a una representación irreducible y su complejo-conjugada. Si la adaptación a la simetría llega a separar por columnas de una misma representación irreducible de dimensiones superiores a la unidad, su bloque asociado está, a su vez, descompuesto en subbloques diagonales independientes asociados a las distintas columnas de la representación; todos los subbloques idénticos. Los elementos exteriores a estos bloques diagonales son todos nulos.

La utilización de una base adaptada a la simetría del problema no solo da lugar a una matriz S en bloques sino que también aparece en bloques diagonales la matriz representación del Hamiltoniano. Dicho de otra manera, las funciones adaptadas a la simetría del problema no solo son ortogonales sino que también son no interaccionantes con respecto al Hamiltoniano.

Basta para demostrarlo modificar ligeramente la demostración anterior insertando el operador de Hamilton entre las funciones de la izquierda y de la derecha del producto escalar. Los operadores de simetría conmutan con el Hamiltoniano pues son precisamente los elementos del grupo de las operaciones que lo hacen, son elementos del grupo del Hamiltoniano.

Un par de ejemplos permiten aclarar lo expuesto. El problema de una partícula de masa m encerrada en un "caja" de potencial monodimensional que se extiende desde $x = 0$ hasta $x = L$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \quad (0 \leq x \leq L)$$

tiene soluciones exactas bien conocidas y presentadas en cualquier texto elemental de Mecánica Cuántica.

$$\Psi_n = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L} \quad (0 \leq x \leq L)$$

Pero busquemos soluciones aproximadas en el espacio lineal desarrollado por las siguientes funciones linealmente independientes que se anulan en los extremos de la “caja”:

$$\begin{aligned} \varphi_1(x) &= N_1 x (x - L) \\ \varphi_2(x) &= N_2 x \left(x - \frac{L}{2}\right) (x - L) \\ \varphi_3(x) &= N_3 x \left(x - \frac{L}{3}\right) \left(x - \frac{2L}{3}\right) (x - L) \\ \varphi_4(x) &= N_4 x \left(x - \frac{L}{4}\right) \left(x - \frac{L}{2}\right) \left(x - \frac{3L}{4}\right) (x - L) \\ \varphi_5(x) &= N_5 x \left(x - \frac{L}{5}\right) \left(x - \frac{2L}{5}\right) \left(x - \frac{3L}{5}\right) \left(x - \frac{4L}{5}\right) (x - L) \\ \varphi_6(x) &= N_6 x \left(x - \frac{L}{6}\right) \left(x - \frac{L}{3}\right) \left(x - \frac{L}{2}\right) \left(x - \frac{2L}{3}\right) \left(x - \frac{5L}{6}\right) (x - L) \\ &\dots = \dots \end{aligned}$$

El operador de Hamilton tiene una clara simetría: es invariante frente a la transformación de la variable $x \leftrightarrow L - x$. El grupo de operaciones de simetría no contiene más que dos operaciones: la identidad y esa operación reflexión en el centro de la “caja”. Tiene, en consecuencia, dos representaciones irreducibles.

	E	$x \leftrightarrow L - x$
Γ_1	1	1
Γ_2	1	-1

Una de ellas corresponde a las funciones que no cambian de signo al efectuar la reflexión en el centro de la caja y la otra a las que cambian de signo. Las soluciones exactas son unas simétricas y otras antisimétricas frente a esa operación de simetría. La base de funciones que se ha escogido ya es adaptada a la simetría del problema, pues las funciones φ_i escritas más arriba son alternativamente simétricas y antisimétricas, es decir, forman base de una u otra representación irreducible. Una mera reordenación de la base, las de índice impar que son simétricas separadas de las de índice par, antisimétricas, hace que tanto la matriz \mathbf{S} como la matriz \mathbf{H} aparezcan descompuestas en bloques diagonales, el que corresponde a las funciones simétricas separado e independiente del que corresponde a las antisimétricas. Los bloques no diagonales mixtos son nulos. El problema se ha descompuesto en dos subproblemas independientes: el de las funciones simétricas y el de las antisimétricas. Las soluciones aproximadas simétricas no pueden ser expresadas más que como combinación lineal de las funciones de base simétricas y lo mismo puede decirse de las antisimétricas. La mejor o peor

aproximación a las soluciones exactas está condicionada por la selección de las funciones de base del espacio lineal de trabajo. De hecho, puesto que las soluciones exactas son funciones armónicas, esta aproximación no es sino un desarrollo de Fourier inverso.

El otro ejemplo está relacionado con el estudio de los estados estacionarios del conjunto de los electrones en un átomo o en una molécula. Si el operador de Hamilton no incluye términos de interacción en que participen los espines de los electrones, el espín total del sistema es una constante de movimiento, sus operadores asociados conmutan con el de Hamilton. Los estados propios del Hamiltoniano pueden ser catalogados con estados singuletes, tripletes, quintetes, etc. si el número de electrones es par y como dobletes, cuartetos, etc. si es impar. Si la base de representación es adaptada a la simetría del problema, son funciones las unas correspondientes a singuletes, otras a tripletes, etc. la representación matricial del Hamiltoniano aparecerá en bloques, el bloque de los estados singuletes separado e independiente del de los tripletes, etc. Un estado singulete, expresado en esa base, no puede ser más que combinación lineal de funciones singuletes y lo mismo puede decirse para otros tipos de estados.

7.1.2 Reglas de Selección

La interacción entre la materia, átomos, moléculas o cristales, con la radiación electromagnética da lugar a toda una pléyade de fenómenos que sirven, entre otras aplicaciones, con fines analíticos para identificar la especie y también para el estudio de la propia estructura de la materia. De entre todos los distintos modos de interaccionar tiene especial importancia la posibilidad de que, como resultado de la interacción, la materia haya pasado de un estado estacionario a otro ganando o perdiendo la energía correspondiente. Son las transiciones espectroscópicas. Si la materia ha ganado en energía se dice que ha absorbido parte de la radiación electromagnética. Si, por el contrario, ha perdido energía se dice que ha habido un proceso de emisión. Procesos también relacionados son los de la dispersión de la luz, sin o con cambio en la longitud de onda o su frecuencia. Estos últimos fenómenos se conocen como dispersión Raman. En cualquier caso estos fenómenos no agotan los posibles resultados de esa interacción.

Si se presta atención a los fenómenos de absorción y emisión de luz se encuentra que no es posible una transición de cualquier estado estacionario a cualquier otro estado; tan solo son posibles transiciones que cumplan una serie de requisitos. Todos los requisitos se pueden condensar en la necesidad de que el resultado

$$\langle \Psi_{\text{inicial}} | \hat{O} \Psi_{\text{final}} \rangle$$

sea distinto de cero. El operador \hat{O} indica el tipo de interacción que se estudia.

En la espectroscopía que se estudió hasta la puesta en servicio los láseres, el operador \hat{O} es el operador asociado al momento dipolar eléctrico. Puesto de manera más completa lo que se requiere que sea distinto de cero es el resultado del producto escalar

$$\langle \Psi_{\text{inicial}} | \hat{\mathbf{p}} \Psi_{\text{final}} \rangle \cdot \vec{\mathcal{E}}$$

donde el vector $\vec{\mathcal{E}}$ es el campo eléctrico de la radiación electromagnética e indica la dirección de su polarización. Es decir, se requiere que el resultado de la integración sea distinto de

cero y, como vector, que no sea ortogonal a la dirección de polarización de la luz que induce la transición.

Como en el caso de los elementos matriciales del hamiltoniano, para que el resultado de la integración sea distinto de cero, el integrando ha de ser o ha de contener una parte totalmente simétrica. La diferencia fundamental estriba en que el grupo de operaciones de simetría que se está considerando es justamente el grupo que deja invariante el hamiltoniano. En ese grupo el operador de Hamilton forma base de la representación irreducible trivial totalmente simétrica. La separación en bloques de la representación matricial del hamiltoniano coincide con los bloques de la matriz de la “métrica”. En el problema de las transiciones espectroscópicas, las tres componentes del momento dipolar eléctrico forman base de una representación del grupo reducible o irreducible. En el análisis de las posibilidades de que sea o no sea nula la integral han de tenerse también en cuenta las transformaciones del operador bajo las operaciones del grupo.

En el grupo C_{3v} , cuya tabla de caracteres de sus representaciones irreducibles está recogida en la tabla 5.7, la componente p_z del momento dipolar forma base de la representación A_1 mientras que las componentes $\{p_x, p_y\}$ forman base conjuntamente de la representación irreducible E . Si la radiación electromagnética está polarizada en la dirección z son posibles transiciones $A_1 \leftrightarrow A_1$, $A_2 \leftrightarrow A_2$, $E \leftrightarrow E$, pero son transiciones prohibidas $A_1 \leftrightarrow A_2$, $A_1 \leftrightarrow E$, $A_2 \leftrightarrow E$, pues el producto directo $A_2 \otimes A_1 \otimes E = E$ ni es ni contiene parte totalmente simétrica. Son las transiciones que habitualmente se indican como \parallel , pues su polarización es paralela al eje principal de simetría. En cambio, las transiciones con polarización transversa se indican con el símbolo \perp . Son las que permiten las componentes $\{p_x, p_y\}$ del momento dipolar. Con esta polarización la transición $A_1 \leftrightarrow E$ es permitida pues el producto directo de las representaciones irreducibles $A_1 \otimes E \otimes E = A_1 \oplus A_2 \oplus E$ presenta una componente totalmente simétrica A_1 .

Las transiciones por momento dipolar eléctrico son uno de los posibles mecanismos de la interacción entre la materia y la radiación electromagnética. Otros mecanismos incluyen interacciones a través de momentos cuadrupolares eléctricos o de orden superior así como momentos multipolares magnéticos.

Las transiciones espectroscópicas permitidas se recogen en reglas mnemotécnicas conocidas como *Reglas de Selección*. Estas reglas incorporan habitualmente en su enunciado el mecanismo de interacción a no ser que se deduzca del contexto. Por ejemplo, “Reglas de Selección por momento dipolar eléctrico”.

Capítulo 8

Simetría de las permutaciones

8.1 Grupo simétrico

Permutar los objetos es ordenarlos de otra forma. Los objetos pueden ser reales como los comensales sentados a una mesa, o los electrones de un sistema de interés físico o los núcleos idénticos en una molécula. Pueden también ser las variables de una función o las coordenadas espaciales de un punto material. El estudio de las permutaciones de n objetos es importante, entre otras razones, porque hay un Principio General de Simetría/Antisimetría para las funciones que describen bosones/fermiones frente a la permutación de las coordenadas — espacio-espín— de dos de esas partículas o, si se prefiere, hay un Principio de Exclusión de Pauli que condiciona la forma de las funciones de onda que describen un conjunto de electrones. Además, según el teorema de Cayley, cualquier grupo de orden n , n elementos en el grupo, es isomórfico a un subgrupo del grupo de las permutaciones de n objetos.

8.1.1 Permutaciones

Las permutaciones de n objetos forman *grupo*. Lo vemos con un ejemplo de cinco objetos etiquetados siguiendo una pauta concreta como el orden alfabético.

$$\begin{pmatrix} A & B & C & D & E \\ D & B & E & C & A \end{pmatrix}$$

Los objetos de la fila superior han sido sustituidos por los que se encuentran inmediatamente debajo en la fila inferior. El objeto A, ha sido sustituido por el que lleva la etiqueta D, el de la D, por el de la etiqueta C, etc. La misma permutación puede ponerse en la forma

$$\begin{pmatrix} C & E & D & A & B \\ E & A & C & D & B \end{pmatrix}$$

además de otras varias pues, de esas formas, se quieren indicar las mismas sustituciones de los objetos. Son los objetos los que se reemplazan unos a otros independientemente de cómo se hayan etiquetado para su identificación. Las permutaciones han de verse como una serie de operaciones que actúan sobre un conjunto de objetos. Esta independencia de la naturaleza de los objetos permite un estudio de las operaciones permutación haciendo abstracción del conjunto de objetos al que se aplica.

No todas las permutaciones reemplazan todos los objetos; en el ejemplo el objeto B no ha sido reemplazado por ningún otro. El conjunto de las $n!$ operaciones permutación que actúan sobre n objetos cumple los postulados que definen un *grupo*.

- Hay una ley de combinación interna —producto de operaciones permutación— que consiste en la permutación sucesiva de los objetos de acuerdo con dos operaciones distintas. En principio, este producto no es conmutativo y su resultado es independiente de la naturaleza de los objetos, sean éstos electrones o asistentes a una reunión, que son reemplazados unos por otros.

$$P_1 = \begin{pmatrix} A & B & C & D & E \\ D & B & E & C & A \end{pmatrix} \quad P_2 = \begin{pmatrix} A & B & C & D & E \\ C & E & A & D & B \end{pmatrix}$$

$$P_2 P_1 = \begin{pmatrix} A & B & C & D & E \\ D & E & B & A & C \end{pmatrix}$$

El resultado es otra permutación de los mismos objetos. Por la primera permutación, el objeto A es reemplazado por D y, por la segunda permutación, D no es reemplazado por ningún otro. En resumen, como resultado de la aplicación de ambas permutaciones, A es reemplazado por D. Al mismo tiempo el objeto D es reemplazado sucesivamente por C y éste, a su vez, por A. Como convenio, en general se acepta que la primera permutación que se aplica a los objetos es la que figura más a la derecha aunque otras opciones también aparecen en la literatura científica.

- Existe la operación identidad que consiste en dejar los objetos como están.

$$e = \begin{pmatrix} A & B & C & D & E \\ A & B & C & D & E \end{pmatrix}$$

Como tal operación identidad ha de cumplir que

$$eP = Pe = P$$

sea cuál sea la operación P.

- Para cada permutación de los objetos existe la permutación inversa que consiste en volver los objetos a como estaban en la situación precedente.

$$P = \begin{pmatrix} A & B & C & D & E \\ D & B & E & C & A \end{pmatrix} \quad P^{-1} = \begin{pmatrix} A & B & C & D & E \\ E & B & D & A & C \end{pmatrix}$$

$$P^{-1}P = PP^{-1} = e$$

La operación inversa de una dada lo es igualmente por la izquierda que por la derecha. El producto de una permutación por su inversa es la identidad.

- El producto de las permutaciones tiene la propiedad asociativa,

$$P_3 = \begin{pmatrix} A & B & C & D & E \\ D & E & A & C & B \end{pmatrix}$$

$$P_3 P_2 = \begin{pmatrix} A & B & C & D & E \\ A & B & D & C & E \end{pmatrix}$$

$$P_3 P_2 P_1 = (P_3 P_2) P_1 = P_3 (P_2 P_1) = \begin{pmatrix} A & B & C & D & E \\ C & B & E & D & A \end{pmatrix}$$

El llamado *Grupo Simétrico* está formado por las $n!$ permutaciones distintas de n objetos y, habitualmente, es indicado por el símbolo S_n .

8.1.2 Estructura cíclica de las permutaciones

Las permutaciones poseen una estructura cíclica. Para ponerlo de manifiesto volvemos a reescribir la permutación anterior de otra forma:

$$P = \begin{pmatrix} A & D & C & E & B \\ D & C & E & A & B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A & D & C & E \\ D & C & E & A \end{pmatrix} \begin{pmatrix} B \\ B \end{pmatrix}$$

El objeto A ha sido sustituido por el D, éste por el C, el C por el objeto E y, finalmente, el E por A cerrando el ciclo. El objeto B no ha cambiado de posición. En esa estructura en ciclos no hay objetos comunes a dos o más ciclos. Son ciclos independientes que ataen

a distintos objetos, a subconjuntos disjuntos de objetos. El producto de permutaciones que actúan sobre subconjuntos disjuntos de objetos es conmutativo.

$$\begin{pmatrix} A & D & C & E \\ D & C & E & A \end{pmatrix} \begin{pmatrix} B \\ B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} B \\ B \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A & D & C & E \\ D & C & E & A \end{pmatrix}$$

El ciclo

$$\begin{pmatrix} A & D & C & E \\ D & C & E & A \end{pmatrix}$$

también se puede escribir como

$$\begin{pmatrix} D & C & E & A \\ C & E & A & D \end{pmatrix}$$

o en otras múltiples formas que mantengan la misma relación entre los objetos de la fila superior y los de la segunda. Escribiendo la primera sustitución, el resto de la notación es obligada si no se quiere que se trate de otra permutación distinta.

Se puede simplificar la notación de las permutaciones si se anotan solamente la secuencia de reemplazamientos. La misma permutación se puede escribir de múltiples formas pues solamente se tiene en consideración qué objeto reemplaza a otro dado.

$$P = (ADCE)(B) = (EADC)(B) = (B)(CEAD) = \dots$$

En esa notación cada objeto es reemplazado por el que viene a continuación hasta llegar al último del ciclo que es reemplazado por el que figura en primer lugar. De esta manera también se pone de manifiesto que la permutación de los cinco objetos se puede descomponer en *producto* de una permutación cíclica de cuatro objetos, por otro ciclo que no afecta más que al quinto objeto que no ha sido reemplazado. El número de elementos en un ciclo es su *longitud*. Los ciclos de longitud uno, que indican que un objeto no ha sido sustituido por ningún otro pueden suprimirse si no da lugar a equívocos pues no afecta al resultado de la permutación. Por ejemplo, la permutación (CD) indica que los objetos C y D se han intercambiado entendiéndose que sin modificar el resto de los objetos.

Las permutaciones indicadas como P_1 y P_2 en el apartado anterior se escriben en esta notación en la forma

$$P_1 = (ADCE)(B) \quad P_2 = (AC)(D)(BE)$$

y su producto

$$P_2 P_1 = (AD)(BEC)$$

consta de un ciclo de dos objetos por otro ciclo de tres.

Una misma permutación puede escribirse como producto de ciclos de múltiples formas equivalentes pues el producto de ciclos independientes es conmutativo y un mismo ciclo

puede también escribirse de varias maneras. Es la *estructura cíclica de la permutación*, es decir, en cuántos ciclos independientes se descompone una permutación y cuáles son sus longitudes respectivas.

La identidad será representada por

$$e = (A) (B) (C) (D) (E)$$

tantos ciclos de un objeto como objetos hay presentes.

El operador inverso de una permutación consta de los mismos ciclos con los mismos objetos pero escritos en orden inverso o en alguna de sus formas equivalentes.

$$P = (ADCE) (B) \quad P^{-1} = (ECDA) (B) = (CDAE) (B)$$

Una permutación y su inversa tienen, por tanto, la misma estructura cíclica.

En cada grupo S_n hay una sola permutación que conste de n ciclos de longitud unidad, la identidad, y $(n-1)!$ permutaciones que constan de un solo ciclo de n objetos, además de otras permutaciones con un número de ciclos intermedio. El número medio de ciclos independientes en que se descomponen las $n!$ permutaciones viene dado por

$$1 + \frac{1}{2} + \frac{1}{3} + \cdots + \frac{1}{n}$$

relacionado con la media armónica H_n de los números del 1 al n .

$$\frac{1}{H_n} = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n \frac{1}{k}$$

Cualquier permutación que solamente altera las posiciones de dos objetos $(AB) = (BA)$ se denomina una *transposición* y es autoinversa.

Todas las permutaciones pueden expresarse como una aplicación sucesiva de transposiciones.

$$(ABC) = (CA) (AB) = (AB) (BC) = (BC) (AC) = \dots$$

En este ejemplo, los factores afectan a objetos comunes. Al afectar a objetos comunes el orden de aplicación de esas transposiciones es importante. Esos productos no son conmutativos. La descomposición de una permutación en producto de transposiciones no es única. En general, un ciclo de p objetos puede ser expresado como producto de $p-1$ transposiciones

$$(ABCD) = (AD) (AC) (AB) = (AB) (BC) (CD) = \dots$$

pero también por $p+1$, $p+3$, $p+5$, etc. transposiciones.

$$(ABCD) = (AC) (AD) (BD) (CD) (AC)$$

El valor de $p-1$ es el mínimo. Como en todos los productos de operaciones, se entiende que la primera transposición aplicada es la que se encuentra más a la derecha de la cadena.

La multiplicación de dos ciclos que tienen un elemento en común es sencilla; basta llevar el objeto común a la última posición del factor de la izquierda y a la primera posición en el factor de la derecha y combinar ambos ciclos.

$$(DBC) (AEB) = (CDB) (BAE) = (CDBAE)$$

Otras multiplicaciones que afectan a un objeto común como

$$(ABG)^{-1} (BCDE\dots) (ABG) = (ACDE\dots)$$

en que el primer factor es el inverso del tercero, tienen por único efecto reemplazar B por A en la segunda de las permutaciones.

8.1.3 Orden de una permutación

Como ocurre con otros grupos de transformaciones, el orden de una permutación es la potencia mínima a la que hay que elevarla para alcanzar la identidad.

El orden de una mera transposición es dos pues su cuadrado es la operación identidad. El orden de una permutación que consta de un solo ciclo de p objetos coincide con su longitud p .

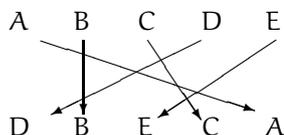
$$(BDE)^2 = (BDE)(BDE) = (BED) \quad (BDE)^3 = e$$

El orden de una permutación arbitraria, productos de varios ciclos independientes, es el mínimo común múltiplo de las longitudes de los ciclos en que se descompone. Por ejemplo, una permutación como $(A)(BCD)(EF)$ que consta de un ciclo de orden uno, otro de orden tres y el último de orden dos, es de orden sexto, pues hay que multiplicarla por sí misma seis veces para obtener la identidad. Seis es el mínimo común múltiplo de 1, 2, 3.

8.1.4 Paridad de una permutación

Si el número de transposiciones en que se descompone una permutación es par, se dice que la permutación es par. Si, por el contrario, ese número es non, se dice que la permutación es impar. Aunque la descomposición en producto de transposiciones no es única, su paridad sí lo es.

La *paridad* de una permutación también puede ponerse de manifiesto mediante un procedimiento gráfico. Si representamos la permutación por el esquema



No hay ahora más que contar el número de cruzamientos en las líneas que unen los distintos objetos antes y después de la permutación. Si el número de cruces es par, la permutación es par. Si es un número impar —siete en el ejemplo precedente—, la permutación es impar.

La paridad de una permutación puede ser también estudiada con el álgebra matricial. Si construimos la matriz asociada a una permutación de manera que sea toda de ceros excepto en la fila y columna en que un objeto es reemplazado por otro como

	A	B	C	D	E
A	0	0	0	0	1
B	0	1	0	0	0
C	0	0	0	1	0
D	1	0	0	0	0
E	0	0	1	0	0

que representa la permutación anterior, el determinante de esa matriz es ± 1 , el signo positivo para la permutaciones pares y el negativo para las impares. La matriz asociada a un producto de permutaciones es simplemente el producto matricial, no conmutativo, de las matrices asociadas a cada una de ellas.

La paridad está relacionada con la estructura cíclica. Un ciclo de un número par de objetos es una permutación impar, mientras que los ciclos con número impar de objetos indican permutaciones pares. La paridad de la permutación coincide con la combinación de las paridades de los ciclos independientes en que se descompone.

Hay otra manera incluso más sencilla de analizar la paridad de una permutación. El *decremento* de una permutación es la diferencia entre el número n de objetos y el de ciclos independientes en que se descompone. La permutación $(A)(BCD)$ afecta a cuatro objetos y se estructura en dos ciclos independientes. Su diferencia, el decremento de esa permutación, es dos. Si el decremento es par, la permutación es par y viceversa.

Si bien se mira, las distintas maneras de determinar la paridad de una permutación son todas ellas distintas formas de presentar una sola relación.

La identidad es siempre par. Una permutación y su inversa tienen la misma estructura cíclica y, por tanto, la misma paridad. En el grupo hay tantas permutaciones pares como impares.

La paridad de una permutación P también se suele indicar por ε_P

$$\varepsilon_P = (-1)^p = \begin{cases} +1 & \text{para las permutaciones pares.} \\ -1 & \text{para las permutaciones impares.} \end{cases}$$

donde p el número de transposiciones, par o impar, en que se descompone la permutación P .

La paridad de un producto de permutaciones es el producto de sus respectivas paridades.

$$\varepsilon_{P_2 P_1} = (-1)^{p_2} (-1)^{p_1} = (-1)^{p_1 + p_2}$$

Esa tabla de multiplicar de las paridades es la misma que aparece en muchos otros contextos

$$\begin{aligned} + \cdot + &= + \\ + \cdot - &= - \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} - \cdot + &= - \\ - \cdot - &= + \end{aligned}$$

e indica que el grupo \mathcal{S}_n de las $n!$ permutaciones de n objetos es homomórfico del grupo \mathcal{S}_2 que no contiene más que dos elementos $\{e, a\}$, con la tabla de multiplicar

$$\begin{aligned} e \cdot e &= e \\ e \cdot a &= a \\ a \cdot e &= a \\ a \cdot a &= e \end{aligned}$$

de manera que las permutaciones pares estén asociadas a la identidad y las impares a la otra operación a .

Vista la paridad como el determinante de la matriz asociada, la paridad del producto de dos permutaciones es el producto de sus respectivas paridades como el determinante de un producto de matrices es el producto de sus determinantes.

8.1.5 Generadores del grupo

Es el conjunto mínimo de operaciones a partir de las cuales, por aplicaciones sucesivas, productos de operaciones, se pueden generar el resto de los elementos del grupo. En el caso del grupo simétrico, una manera sencilla, aunque no la única, de seleccionar los generadores es la de las transposiciones entre los objetos cuyas etiquetas sean correlativas. Son las llamadas *transposiciones adyacentes*.

Siguiendo con el ejemplo de cinco objetos, todas sus permutaciones se pueden obtener por aplicación sucesiva de las siguientes transposiciones adyacentes:

$$\begin{aligned} g_1 &= (AB) \\ g_2 &= (BC) \\ g_3 &= (CD) \\ g_4 &= (DE) \end{aligned}$$

El número de generadores coincide con el de objetos menos uno

$$g_1, g_2, \dots, g_{n-1}$$

Todos los generadores así escogidos son de orden dos, su cuadrado es la operación identidad.

$$g_i^2 = e \quad (i = 1, 2, \dots, n-1)$$

Otras relaciones entre los generadores están dadas por las siguientes expresiones

$$\begin{aligned} (g_i g_{i+1})^3 &= e & (i = 1, 2, \dots, n-2) \\ g_i g_{i+1} g_i &= g_{i+1} g_i g_{i+1} & (i = 1, 2, \dots, n-2) \\ g_k g_l &= g_l g_k & (k = 1, 2, \dots, n-3; l = k+2, \dots, n-1) \end{aligned}$$

De esas expresiones, las dos primeras son redundantes y la última no hace sino reflejar el hecho de que dos permutaciones que afectan a distintos objetos conmutan entre sí.

Cualquier otro grupo cuyos generadores satisfagan estas mismas relaciones ha de ser necesariamente isomorfo al grupo \mathcal{S}_n .

8.1.6 Las permutaciones como operaciones unitarias

El operador adjunto \hat{O}_s de otro dado \hat{O}_r es aquél que cumple la relación

$$\langle \hat{O}_s \Phi | \Psi \rangle = \langle \Phi | \hat{O}_r \Psi \rangle$$

y se indica como $\hat{O}_s = \hat{O}_r^\dagger$. Indudablemente $(\hat{O}_r^\dagger)^\dagger = \hat{O}_r$, el operador adjunto del adjunto es el propio operador. Los operadores que cumplen $\hat{O}_r^\dagger = \hat{O}_r$ se dicen autoadjuntos o hermíticos.

Los operadores unitarios \hat{U} son los que preservan las normas.

$$\langle \hat{U}\Psi | \hat{U}\Psi \rangle = \langle \Psi | \Psi \rangle$$

Haciendo uso del operador adjunto

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{U}^\dagger \hat{U} \Psi \rangle$$

Para que sea verdad independientemente de la naturaleza de Ψ se ha de cumplir que $\hat{U}^\dagger = \hat{U}^{-1}$, es decir, el operador adjunto de uno unitario ha de ser su inverso.

Sea una operación que permuta las variables de una función $f(\mathbf{x})$ donde \mathbf{x} representa el conjunto de variables. Sea $\hat{r}\mathbf{x}$ el conjunto de las variables permutadas por la permutación r , es decir, en otro orden. De acuerdo con la transformación de las variables y de las funciones,

$$\begin{aligned} f'(\mathbf{x}') &= \hat{O}_r f(\hat{r}\mathbf{x}) = f(\mathbf{x}) \\ f'(\mathbf{x}) &= \hat{O}_r f(\mathbf{x}) = f(\hat{r}^{-1}\mathbf{x}) \\ f(\mathbf{x}) &= \hat{O}_r^{-1} f(\hat{r}^{-1}\mathbf{x}) \end{aligned}$$

donde se ha hecho distinción entre el operador que actúa sobre las variables y el operador \hat{O}_r que modifica la función. Como el resultado de la integración de funciones no depende de la denominación de las variables sino, tan solo, de la forma analítica de la función y de los límites de integración

$$\begin{aligned} \langle f(\mathbf{x}) | f(\mathbf{x}) \rangle &= \langle f(\hat{r}^{-1}\mathbf{x}) | f(\hat{r}^{-1}\mathbf{x}) \rangle \\ &= \langle \hat{O}_r f(\mathbf{x}) | \hat{O}_r f(\mathbf{x}) \rangle \\ &= \langle f(\mathbf{x}) | \hat{O}_r^\dagger \hat{O}_r f(\mathbf{x}) \rangle \end{aligned}$$

De ahí se deduce que $\hat{O}_r^{-1} = \hat{O}_r^\dagger$ confirmando que se trata de operadores unitarios.

8.1.7 Clases de equivalencia de las operaciones

Las relaciones de equivalencia son una manera de clasificar los elementos de un conjunto, en el caso presente los elementos de un grupo, con la condición de que todos los elementos estén en alguna de las clases y que las clases sean disjuntas, es decir, que no haya un mismo elemento en más de una clase. Estas relaciones tienen las propiedades de ser reflexivas, transitivas y simétricas.

Dos elementos de un grupo de las permutaciones, P y Q , se dicen *conjugados*, y son de la misma clase, si están relacionados por

$$R^{-1} P R = Q$$

donde R es alguna de las permutaciones del grupo \mathcal{S}_n y R^{-1} es su inversa.

En el grupo de las permutaciones de n objetos, las relaciones de equivalencia no modifican la estructura cíclica de la permutación. Esto quiere decir que las operaciones de permutación P y Q anteriores necesariamente se descomponen de la misma forma en ciclos independientes. Por ejemplo, para cinco objetos, las permutaciones $(A)(BC)(DE)$ y $(C)(BD)(AE)$ están clasificadas en la misma clase de equivalencia o de conjugación. Ambas constan de dos ciclos de dos objetos y un ciclo de un solo objeto. Como una operación y su inversa tienen la misma estructura cíclica, las clases de equivalencia son *autoinversas*, una permutación y su inversa están en la misma clase.

Para ordenar las clases de elementos del grupo basta, por tanto, analizar las posibles estructuras cíclicas de las permutaciones. En general, una permutación se descompone en ciclos independientes con la siguiente estructura:

$$\begin{aligned} & \nu_1 \text{ ciclos de 1 objeto} \\ & \nu_2 \text{ ciclos de 2 objetos} \\ & \dots\dots \\ & \nu_m \text{ ciclos de } m \text{ objetos} \end{aligned}$$

Naturalmente, $\sum_m (1\nu_1 + 2\nu_2 + \dots + m\nu_m) = n$, todos los objetos han de estar en alguno de los ciclos. El conjunto de números no negativos $\{\nu\} = \{\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_m\}$ es una partición del número n . Las clases de equivalencia se identifican por las distintas particiones de n .

Con cuatro objetos, las únicas posibilidades son:

$$\begin{array}{lllll} \nu_1 = 4 & \nu_2 = 0 & \nu_3 = 0 & \nu_4 = 0 & \{4, 0, 0, 0\} \\ \nu_1 = 2 & \nu_2 = 1 & \nu_3 = 0 & \nu_4 = 0 & \{2, 1, 0, 0\} \\ \nu_1 = 0 & \nu_2 = 2 & \nu_3 = 0 & \nu_4 = 0 & \{0, 2, 0, 0\} \\ \nu_1 = 1 & \nu_2 = 0 & \nu_3 = 1 & \nu_4 = 0 & \{1, 0, 1, 0\} \\ \nu_1 = 0 & \nu_2 = 0 & \nu_3 = 0 & \nu_4 = 1 & \{0, 0, 0, 1\} \end{array}$$

Las particiones de un número natural n han sido ampliamente estudiadas a lo largo de la historia. Muchas de las relaciones que aquí se mencionan ya eran conocidas por Euler. El interés por dichas particiones en este contexto es porque catalogan las distintas clases de equivalencia y, como se verá más adelante, las representaciones irreducibles del grupo \mathcal{S}_n . El número de posibles particiones de n , y de clases de equivalencia de \mathcal{S}_n , coincide con el coeficiente de x^n en el desarrollo de la función generatriz

$$\begin{aligned} P(x) &= \prod_{k=1}^{\infty} (1 - x^k)^{-1} = \prod_{k=1}^{\infty} (1 + x^k + x^{2k} + x^{3k} + \dots) \\ &= (1 + x + x^2 + x^3 + \dots)(1 + x^2 + x^4 + \dots)(1 + x^3 + \dots)\dots \\ P(x) &= 1 + x + 2x^2 + 3x^3 + 5x^4 + 7x^5 + 11x^6 + 15x^7 + 22x^8 + 30x^9 + \dots \end{aligned}$$

El término $11x^6$ indica que las $6! = 720$ permutaciones de seis objetos están clasificadas en alguna de las once clases de equivalencia.

La estructura cíclica, y las clases de equivalencia, son habitualmente identificadas por la notación:

$$(1^{\nu_1} 2^{\nu_2} \dots m^{\nu_m})$$

evitando los ceros. Los $4!$ elementos del grupo S_4 están catalogados en alguna de las cinco clases de equivalencia

$$(1^4), (1^2 2), (2^2), (13), (4)$$

donde también se ha omitido el superíndice cuando es la unidad.

El número de permutaciones que se incluyen en cada una de las clases constituye un problema de combinatoria. A la partición $\{\nu\}$ están asociadas

$$n_{\{\nu\}} = \frac{n!}{\nu_1! 1^{\nu_1} \nu_2! 2^{\nu_2} \dots \nu_m! m^{\nu_m}}$$

permutaciones. La identidad, como en todos los grupos, constituye por sí misma una clase de equivalencia (1^n) vinculada a la partición $\{n, 0, 0, \dots\}$. La suma, extendida a todas las clases de equivalencia, del número de permutaciones en cada clase coincide con el número total de permutaciones $n!$.

El número de permutaciones en una clase de equivalencia puede también ser obtenido a partir del desarrollo de la función generatriz

$$\left(\sum_{k=1}^{\infty} \frac{x_k}{k} t^k \right)^m = m! \sum_{n=m}^{\infty} \frac{t^n}{n!} \sum n_{\{\nu\}} x_1^{\nu_1} x_2^{\nu_2} \dots x_n^{\nu_n}$$

$$(\nu_1 + \nu_2 + \dots + \nu_n = m)$$

y aparecen en el desarrollo del determinante

$$\begin{vmatrix} x_1 & x_2 & x_3 & x_4 & \dots & x_{n-1} & x_n \\ 1 & x_1 & x_2 & x_3 & \dots & x_{n-2} & x_{n-1} \\ 0 & 2 & x_1 & x_2 & \dots & x_{n-3} & x_{n-2} \\ 0 & 0 & 3 & x_1 & \dots & x_{n-4} & x_{n-3} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & n-1 & x_1 \end{vmatrix} = \sum (-1)^{n-\sum \nu_i} n_{\{\nu\}} x_1^{\nu_1} x_2^{\nu_2} x_3^{\nu_3} \dots x_n^{\nu_n}$$

Para el caso particular de $n = 4$ las veinticuatro permutaciones se catalogan en clases de

acuerdo con la siguiente distribución:

Clase (1^4)	1 operación
Clase $(1^2 2)$	6 operaciones
Clase (2^2)	3 operaciones
Clase $(1 3)$	8 operaciones
Clase (4)	6 operaciones

en las cinco clases de equivalencia. De estas, la primera, con un solo elemento, es la identidad, la segunda engloba las transposiciones simples, las permutaciones incluidas en las particiones $(1^2 2)$ y (4) son las doce permutaciones impares.

8.1.8 Subgrupos

El producto de dos permutaciones pares, o de dos permutaciones impares, da lugar a otra permutación también par. En cambio, el producto de una par por otra impar es impar. En consecuencia, el conjunto de las permutaciones pares, que incluye a la identidad, constituye por sí mismo un *grupo*.

Dentro del grupo S_n hay permutaciones que pueden presentarse como descompuestas en ciclos independientes, todos ellos de la misma longitud. Con cuatro objetos podemos tener las siguientes permutaciones:

$$(A)(B)(C)(D); (AB)(CD); (AC)(BD); (AD)(BC)$$

Estas cuatro permutaciones constituyen, por sí mismas un grupo, subgrupo de S_4 . Con los mismos cuatro objetos se pueden también seleccionar el subgrupo formado por

$$(A)(B)(C)(D); (ABCD); (AC)(BD); (ADCB)$$

con elementos que tienen ciclos independientes de la misma longitud. Este último grupo en particular es un grupo cíclico pues sus elementos pueden obtenerse como las sucesivas potencias de un solo generador, por ejemplo, $(ABCD)$.

$$\begin{aligned} g &= (ABCD) \\ g^2 &= (ABCD)^2 = (AC)(BD) \\ g^3 &= (ABCD)^3 = (ADCB) \\ g^4 &= (ABCD)^4 = (A)(B)(C)(D) = e \end{aligned}$$

Si el número n de objetos es primo, este subgrupo consta tan solo de la identidad y de $n - 1$ permutaciones cíclicas de n objetos. El grupo que resulta es un grupo cíclico.

Estas permutaciones, y los subgrupos que ellas constituyen, se denominan *regulares*. Los subgrupos regulares constan de tantas operaciones permutación como objetos a permutar.

En estos subgrupos, aparte de la identidad que no modifica ninguno de los objetos, el resto de las permutaciones los modifican todos, no dejan ningún objeto sin ser sustituido por otro. Dicho de otra manera, en estos subgrupos, que constan de tantos elementos como objetos sobre los que actúan, ninguna de las permutaciones, aparte de la operación identidad, puede ser descompuesta de manera que aparezca un ciclo de un solo objeto.

Otros obvios subgrupos de \mathcal{S}_n son \mathcal{S}_{n-1} , \mathcal{S}_{n-2} , etc.

8.1.9 Subgrupo alternante

Las permutaciones de un número finito de objetos n se dicen pares si se expresan como un producto de un número par de transposiciones y se dicen impares si son el resultado de un número impar de transposiciones. El producto de una permutación par por otra par da una nueva permutación también par, por lo que las permutaciones pares de n objetos constituyen grupo.

Se trata de un subgrupo del grupo simétrico \mathcal{S}_n que tiene exactamente la mitad del número de elementos, $n!/2$, y que se denomina *grupo alternante*, \mathcal{A}_n . Es un subgrupo *normal* de \mathcal{S}_n pues contiene clases completas de permutaciones. De la misma manera que los elementos de un grupo \mathcal{S}_n se pueden generar a partir de transposiciones, ciclos de orden dos, los elementos del grupo alternante, \mathcal{A}_n , se pueden generar a partir de las más sencillas permutaciones pares, los ciclos de orden tres siempre que el número de objetos a permutar sea al menos tres. Con tres objetos, el grupo alternante es un grupo cíclico de tres operaciones isomorfo a cualquier grupo de orden tres.

Los grupos alternantes de n objetos son *grupos simples* en el sentido de que no pueden ser descompuestos en grupos de orden inferior. El grupo alternante \mathcal{A}_4 , con doce elementos, además de simple es cíclico. Es isomorfo al grupo de las rotaciones propias del tetraedro. Si $n \geq 5$ son simples pero no cíclicos. El grupo \mathcal{A}_5 con sesenta elementos es el grupo simple no cíclico de menor orden. Es isomorfo al grupo de las rotaciones propias del dodecaedro o del icosaedro.

En el grupo alternante, las permutaciones cíclicas que afectan a k objetos (k tiene que ser un número impar para que la permutación sea par) son conjugadas y están en la misma clase de equivalencia siempre que $k < n - 1$. Esta afirmación es aplicable para n igual a cinco o superior. Para $n = 4$, la única posibilidad es $k = 1$ que se reduce a la identidad.

El número de clases de equivalencia de los grupos alternantes crecen con el valor de n según la secuencia 1, 3, 4, 5, 7, 9, 14, 18, \dots . Es decir, las doce permutaciones del grupo \mathcal{A}_4 se clasifican en alguna de las cuatro clases de equivalencia, las sesenta permutaciones pares de cinco objetos se catalogan en cinco clases, etc.

8.1.10 Diagramas de Young

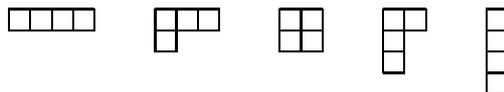
Puesto que el número de representaciones irreducibles no equivalentes de un grupo coincide con el número de clases de equivalencia, es lógico que las particiones de n sirvan a la vez para etiquetar las clases de operaciones y las representaciones irreducibles.

Una manera alternativa de particionar n consiste en una serie de valores de λ_i de manera que

$$\lambda_1 \geq \lambda_2 \geq \dots \geq \lambda_m \quad \lambda_1 + \lambda_2 + \dots + \lambda_m = n$$

donde algunos valores de λ_i pueden coincidir.

Hay un método gráfico de describir las particiones de n , las representaciones irreducibles del grupo. Consiste en disponer un total de n casillas en filas y columnas de manera que, en cada fila haya λ_i casillas, es decir, que el número de casillas en una fila no sea mayor que en la fila superior. Para $n = 4$ los cinco posibles diagramas son



Estos diagramas, conocidos como *diagramas de Young*, tienen aplicaciones en múltiples campos además de ser de gran ayuda en el estudio del grupo simétrico. Suelen etiquetarse mediante la partición de n por el conjunto de valores de λ_i en la forma $\{\lambda\} = \{\lambda_1 \lambda_2 \cdots \lambda_m\}$.

Hay múltiples maneras de referirse a esos diagramas y, por tanto, a las particiones $\{\lambda\}$ de un número n . En el diagrama se pueden identificar las p casillas “diagonales” situadas a la largo de la “diagonal principal”.



El diagrama está completamente identificado contando el número de casillas a la derecha, a_i , y por debajo, b_i , de cada una de las p casillas “diagonales”.

$$\{\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_m\} \longrightarrow \begin{pmatrix} a_1 & a_2 & \cdots & a_p \\ b_1 & b_2 & \cdots & b_p \end{pmatrix}$$

El número p se denomina *rango* de la partición. La suma $p + a_1 + a_2 + \cdots + a_p + b_1 + b_2 + \cdots + b_p = n$ ha de coincidir con el número total de casillas. Para el diagrama del ejemplo, esta forma de notación se reduce a $\left(\begin{smallmatrix} 3 & 1 \\ 3 & 2 \end{smallmatrix}\right)$.

Hay distintas particiones $\{\lambda\}$ relacionadas entre sí porque corresponden a diagramas de Young en que se han intercambiado filas por columnas. Son diagramas duales el uno del otro. Las particiones se suelen indicar por $\{\lambda\}$ y $\{\tilde{\lambda}\}$. En la notación ahora indicada, para referirse a ese diagrama dual basta intercambiar los papeles de a_i y b_i .

$$\{\tilde{\lambda}\} \longrightarrow \begin{pmatrix} b_1 & b_2 & \cdots & b_p \\ a_1 & a_2 & \cdots & a_p \end{pmatrix}$$

Dos particiones distintas $\{\lambda\}$ y $\{\lambda'\}$ se pueden comparar y establecer un orden entre ellas siempre que haya un criterio de prelación. Se dice que la partición $\{\lambda\}$ es mayor o prioritaria sobre la partición $\{\lambda'\}$ si la primera de las diferencias $\lambda_i - \lambda'_i$ es positiva.

A los anteriores diagramas de la partición de $n = 4$ les corresponde las siguientes particiones $\{\lambda\}$ ordenadas en orden decreciente según el criterio anterior.

$$\{4, 0, 0, 0\}$$

- {3, 1, 0, 0}
- {2, 2, 0, 0}
- {2, 1, 1, 0}
- {1, 1, 1, 1}

Las particiones $\{\lambda\}$ de n sirven para etiquetar las representaciones irreducibles del grupo simétrico S_n . Las representaciones irreducibles correspondientes al ejemplo precedente, $n = 4$, se indican con la notación $[4]$, $[31]$, $[2^2]$, $[21^2]$ y $[1^4]$ respectivamente, evitando, también en este caso, los valores nulos y los superíndices unidad. Las filas de igual longitud se han agrupado en el superíndice. Esta notación se similar a la utilizada para identificar las clases de equivalencia.

El número de particiones $\{\lambda\}$ en que todos los valores de λ_i distintos de cero son impares es igual al número de particiones en que todos los valores de λ_i distintos de cero son distintos entre sí. Con $n = 4$ hay dos particiones en que los λ_i son impares: son las particiones $\{1, 1, 1, 1\}$ y $\{3, 1, 0, 0\}$. También hay dos particiones, $\{3, 1, 0, 0\}$ y $\{4, 0, 0, 0\}$, en que todos los λ_i son distintos entre sí. Para $n = 5$ hay tres de cada uno de los tipos: $\{1, 1, 1, 1, 1\}$, $\{3, 1, 1, 0, 0\}$ y $\{5, 0, 0, 0, 0\}$ para el primer tipo y $\{3, 2, 0, 0, 0\}$, $\{4, 1, 0, 0, 0\}$ y $\{5, 0, 0, 0, 0\}$ para el segundo.

Es fácil encontrar una correspondencia entre la partición de n en un conjunto de $\{\nu\}$ y en otro conjunto de $\{\lambda\}$.

$$\begin{array}{rcl}
 \lambda_1 & = & \nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + \dots + \nu_m \\
 \lambda_2 & = & \nu_2 + \nu_3 + \dots + \nu_m \\
 \dots & & \dots \dots \dots \\
 \lambda_m & = & \nu_m
 \end{array}$$

$$\nu_i = \lambda_i - \lambda_{i+1}$$

Para $n = 5$, a la partición en $\{\nu\}$ dada por los números $\{0, 1, 1, 0, 0\}$ le corresponde una partición en $\{\lambda\}$ dada por $\{2, 2, 1, 0, 0\}$. De acuerdo con lo expuesto anteriormente, como clase de equivalencia se clasifica con el símbolo (23) mientras que como representación irreducible corresponde a $[2^21]$ con el diagrama



Desde el punto de vista gráfico, la diferencia entre haber analizado la partición de n en forma de $\{\nu\}$ o de $\{\lambda\}$ consiste en intercambiar las filas y columnas. Por tanto, los mismos diagramas sirven para etiquetar las clases de operaciones y las representaciones irreducibles.

8.1.11 Representaciones irreducibles

Una representación de un grupo es un conjunto de matrices cuadradas, en general del campo complejo, que cumplen, bajo el producto matricial, la misma tabla de multiplicar que los elementos del grupo. Se trata de un homomorfismo y no de un isomorfismo pues no todas las matrices han de ser distintas.

Como soporte de una representación hay un espacio lineal de funciones que se transforman entre sí por las operaciones del grupo, es decir, es un espacio lineal estable bajo las operaciones del grupo. Una base de ese espacio lineal se transforma de acuerdo con la relación

$$\hat{O}_P f_j = \sum_{i=1}^{n_\mu} f_i D_{ij}^{(\mu)}(P)$$

donde P es una operación del grupo, \hat{O}_P es el operador que transforma las funciones f_i y n_μ es la dimensión del espacio. La matriz cuyos elementos son $D_{ij}^{(\mu)}(P)$ es la representación de P en el espacio de dimensión n_μ . El conjunto de todas las matrices

$$\{\mathbf{D}^{(\mu)}(P)\} \quad \forall P \in \mathcal{S}_n$$

constituye una representación $\Gamma^{(\mu)}$ del grupo de las permutaciones \mathcal{S}_n . La dimensión del espacio lineal pasa a indicar la dimensión u orden de la representación.

En general, distintos espacios lineales de funciones dan lugar a distintas representaciones matriciales del grupo. Excepcionalmente, si las funciones de dos espacios lineales, de idénticas dimensiones aunque se trate de distintas funciones, ambos estables bajo el grupo, se transforman bajo las operaciones del grupo de la misma manera pueden dar lugar a la misma representación irreducible.

Se pueden obtener distintas representaciones del grupo tomando otras bases del mismo espacio lineal estable bajo el grupo; en este caso, no se habla de representaciones *distintas* sino *equivalentes*, sus matrices están relacionadas por la transformación de semejanza asociada al cambio de base. Son, por tanto, los espacios lineales de funciones, y no una base concreta de ellos, los que identifican las representaciones *distintas*.

Una representación se dice *irreducible* si no es posible encontrar dentro del espacio de funciones un subespacio de dimensión inferior a n_μ que también sea estable bajo las operaciones del mismo grupo. El número de representaciones irreducibles distintas, no equivalentes, coincide con el número de clases de equivalencia.

Las representaciones equivalentes, constituídas por conjuntos de matrices relacionadas mediante transformaciones de semejanza, tienen muchas cosas en común. Las matrices asociadas a la misma operación en distintas bases, tienen en común, entre otras cosas, los determinantes, los coeficientes del polinomio característico, los autovalores y las trazas, suma de los elementos diagonales. Estas trazas se conocen como *caracteres* de la representación. El conjunto de los caracteres de una representación es, por tanto, independiente de la base seleccionada en el espacio de funciones. Las representaciones equivalentes tienen el mismo conjunto de caracteres. Los caracteres distinguen una representación de otra distinta, no equivalente, asociada a otro espacio de funciones. Los caracteres de las representaciones son propiedad de la clase de equivalencia: los elementos que se agrupan en la misma clase tienen los mismos caracteres. En particular, en cualquier representación irreducible, el carácter del

elemento identidad del grupo, que forma una clase por sí mismo, coincide con la dimensión del espacio lineal de funciones.

Para determinar las dimensiones de las distintas representaciones irreducibles se hace uso una vez más de los diagramas de Young. Una aplicación *regular* consiste en colocar números del uno hasta n en las n casillas del diagrama de Young de manera que, en una fila, crezcan hacia la derecha y, en una columna, crezcan hacia abajo. Estas aplicaciones regulares permiten que, al suprimir la casilla con el índice más alto n , el diagrama que resulte sigue siendo un diagrama válido de Young correspondiente al grupo S_{n-1} . La representación $[2^2 1]$ del grupo S_5 tiene las siguientes posibilidades



La dimensión de la representación irreducible coincide con el número de estas aplicaciones regulares o *cuadros de Young estándar*. Las cinco aplicaciones regulares del ejemplo indican que se trata de una representación irreducible de dimensión cinco. Esos *cuadros de Young* sirven también para identificar no solo la dimensión del espacio, sino incluso una base concreta, f_i , en ese espacio lineal.

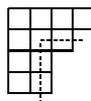
Hay un criterio usado para ordenar esos cuadros de Young en función de una desviación creciente del orden natural entendiendo por este la ordenación que sitúa los números más bajos en la primera fila, los más bajos del resto en la segunda, etc. Los cuadros anteriores están ordenados según ese criterio. El cuadro del orden natural figura en primer lugar; es el *cuadro fundamental* o, también llamado *normal*. El resto de los cuadros estándar pueden verse como resultado de ciertas permutaciones sobre el cuadro fundamental.

Esos cuadros de Young también indican la manera en que se van descomponiendo las representaciones irreducibles a medida que se desciende de simetría desde el grupo S_n sucesivamente a S_{n-1} , S_{n-2} , hasta S_2 por el sencillo procedimiento de ir eliminando, en cada caso, el objeto con el número de identificación más alto.

$$\begin{aligned}
 f_1 : & [2^2 1] \longrightarrow [2^2] \longrightarrow [21] \rightarrow [2] \\
 f_2 : & [2^2 1] \rightarrow [21^2] \rightarrow [21] \rightarrow [2] \\
 f_3 : & [2^2 1] \rightarrow [2^2] \rightarrow [21] \rightarrow [1^2] \\
 f_4 : & [2^2 1] \rightarrow [21^2] \rightarrow [21] \rightarrow [1^2] \\
 f_5 : & [2^2 1] \rightarrow [21^2] \rightarrow [21] \rightarrow [1^2]
 \end{aligned}$$

Ese análisis informa que, al descender en simetría desde el grupo S_5 al grupo S_4 la representación irreducible $[2^2 1]$ de dimensión cinco se desdobra en las representaciones irreducibles $[21^2]$ de dimensión tres y $[2^2]$ de dimensión dos.

Alternativamente, se puede llegar al mismo resultado de la dimensión de la representación irreducible poniendo en cada casilla la suma del número de casillas que se encuentran a su derecha y hacia abajo incluyendo ella misma. En el diagrama de Young de once casillas,



la línea punteada atraviesa cuatro casillas. En consecuencia, en la casilla en que esa línea cambia de dirección debe ir el número cuatro.



En este otro diagrama de cinco casillas se han anotado los números que corresponden a cada casilla.



La dimensión de la representación irreducible caracterizada por ese diagrama es el resultado de dividir $n!$ por todos los números que aparecen en las casillas. En el ejemplo anterior de cinco casillas, grupo S_5 ,

$$\frac{5!}{4 \cdot 3 \cdot 1 \cdot 2 \cdot 1} = 5$$

como por el procedimiento descrito anteriormente. La expresión general

$$\chi^{[2^2 1]}(1^5) = 5$$

indica que el carácter de la identidad (1^5) en la representación $[2^2 1]$ es cinco.

Hay otros procedimientos prácticos de calcular las dimensiones de las representaciones irreducibles del grupo S_n sin necesidad de escribir todas las aplicaciones regulares, todos los *cuadros estándar de Young*. Esta es otra alternativa. Denominaremos m el número de filas del diagrama de Young, el número de valores de λ_i distintos de cero en la partición de n . Se definen unas nuevas cantidades

$$h_i = \lambda_i + m - i$$

que coinciden con los valores anotados anteriormente en las casillas de la primera columna. La dimensión de la representación irreducible coincide con

$$\frac{n!}{h_1! h_2! h_3! \dots} \prod_{i < j} (h_i - h_j)$$

Ese producto de las diferencias está relacionado con el determinante de Vandermonde

$$(-1)^{\frac{m(m-1)}{2}} \begin{vmatrix} 1 & h_1 & h_1^2 & \dots & h_1^{m-1} \\ 1 & h_2 & h_2^2 & \dots & h_2^{m-1} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 1 & h_m & h_m^2 & \dots & h_m^{m-1} \end{vmatrix} = \prod_{i < j} (h_i - h_j)$$

Para el mismo ejemplo anterior del grupo S_5 y representación irreducible $[2^2 1]$, el número de filas en el diagrama de Young es $m = 3$, los valores de h_i son 4, 3 y 1. La dimensión de la representación irreducible es

$$\frac{5!}{4! 3! 1!} (4 - 3)(4 - 1)(3 - 1) = 5$$

la misma que con los procedimientos anteriores.

De todas las representaciones irreducibles hay algunas que tienen especial importancia por lo que se verá más adelante. Se trata de las representaciones irreducibles cuyos diagramas de Young asociados no tengan más de dos filas: $\{\lambda\} = \{\lambda_1, \lambda_2, 0, 0, \dots\}$. La dimensión de la correspondiente representación irreducible es

$$\frac{\lambda_1 - \lambda_2 + 1}{\lambda_1 + \lambda_2 + 1} \binom{\lambda_1 + \lambda_2 + 1}{\lambda_2}$$

La dimensión de esta representación irreducible coincide con el número de funciones de espín electrónico de un conjunto de $n = \lambda_1 + \lambda_2$ electrones con un número cuántico de espín $S = \frac{\lambda_1 - \lambda_2}{2}$.

Dos representaciones irreducibles cuyos diagramas de Young asociados sean *duales* el uno del otro, resultado de intercambiar filas y columnas, son de las mismas dimensiones. Además, de acuerdo con teorema de Burnside, la suma de los cuadrados de las dimensiones de las representaciones irreducibles

$$\sum_{\mu} \left(\chi^{(\mu)}(e) \right)^2 = n!$$

coincide con el número de operaciones del grupo.

Para determinar el resto de los caracteres de las distintas representaciones irreducibles hay que tener en cuenta que

- todos los caracteres son reales, pues las clases son autoinversas. Una operación y su inversa tienen la misma estructura cíclica y están en la misma clase.
- dos representaciones *conjugadas*, cuyos diagramas de Young se relacionan por el intercambio de filas y columnas, diagrama dual uno del otro, tienen los mismos caracteres para las operaciones pares y de signo opuesto para las operaciones impares. Las representaciones *autoconjugadas* tienen caracteres nulos para las operaciones impares. El término *conjugado* utilizado en este contexto hace referencia a los diagramas de Young y no debe ser confundido con la conjugación compleja. En el caso de las permutaciones, la representación complejo-conjugada de una dada es equivalente a ella misma con caracteres reales.

Para encontrar el valor de los caracteres se va a seguir el procedimiento propuesto por A. J. Coleman¹. Anteriormente se ha colocado en cada casilla de un diagrama de Young un número que se identifica con todas las casillas que quedan a la derecha y debajo de una dada. El diagrama de Young está perfectamente identificado por el conjunto de números de la primera columna. En el ejemplo presentado más arriba, el diagrama $[2^2 \ 1]$ está identificado por $|431|$. Esta secuencia de números puestos entre barras puede manejarse con algunas de las reglas aplicables a los determinantes. Los números negativos no tienen sentido. Dos números idénticos anulan el “determinante”. La permutación de dos números cambia el signo del “determinante”.

Con esas reglas tan sencillas se obtienen los caracteres de las distintas clases de equivalencia en esa representación irreducible. Calculamos a continuación el carácter de la clase

¹A. J. Coleman, *Adv. in Quantum Chemistry*, 4, 83 (1968)

$(1^2 3)$: La aplicación $(1^2 3)$ al “determinante” $|431|$ consiste en ir restando sucesivamente 1, otra vez 1 y, por último 3 de cada una de las posiciones de $|431|$.

$$\begin{aligned}(1^2 3) |431| &= (1 3)\{|421| + |430|\} \\ &= (3)\{|321| + |420| + |420|\} \\ &= |021| + 2|120| = |210| - 2|210| = -1|210|\end{aligned}$$

Al final, el “determinante” ha de quedar como una secuencia decreciente de números consecutivos. De ahí se deduce que

$$\chi^{[2^2 1]}(1^2 3) = -1$$

Puesto que se trata de una clase de operaciones pares, el carácter en la representación conjugada con la anterior, $[32]$, ha de ser el mismo.

$$\begin{aligned}(1^2 3) |42| &= (1 3)\{|32| + |41|\} \\ &= (3)\{|31| + |31| + |40|\} \\ &= 2|01| + |10| = -2|10| + |10| = -1|10|\end{aligned}$$

$$\chi^{[3 2]}(1^2 3) = -1$$

En todos los grupos de permutaciones \mathcal{S}_n hay dos representaciones irreducibles de especial relevancia. Ambas son de dimensión unidad. La primera es la representación trivial, presente en todos los grupos, que consta de matrices de dimensiones 1×1 , todas ellas iguales a la unidad. Se trata de la representación *totalmente simétrica*, identificada con el diagrama $[n]$



De acuerdo con el principio de simetría/antisimetría, las funciones que describen un conjunto de bosones deben transformarse por la permutación de sus coordenadas como esta representación irreducible.

La otra representación irreducible de especial interés es la conjugada de la anterior asociada a un diagrama $[1^n]$ como



cuyos caracteres son -1 para las permutaciones impares. Es la representación *totalmente antisimétrica*. Un conjunto de fermiones deben estar descritos por funciones que formen base de esta representación.

8.1.12 Matrices representación

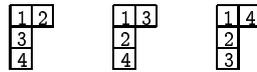
Disponer de las matrices representación de un grupo es un poco más complicado que calcular sus caracteres. Las primeras dependen de una base. En el caso de representaciones equivalentes, distintos conjuntos de matrices representación están relacionados mediante

transformaciones de semejanza siguiendo el cambio de base. En cambio, los caracteres son invariantes frente a esos cambios de base.

A pesar de la multiplicidad de representaciones matriciales que se pueden tener incluso construídas sobre el mismo espacio lineal de funciones, hay procedimientos sencillos de obtener una forma de representación a partir de la cual otras representaciones equivalentes pueden obtenerse por rotación de la base. En cualquier caso, solamente es necesario disponer de las representaciones matriciales de los generadores del grupo. El resto de las matrices asociadas a otras operaciones se calculan de acuerdo con la misma tabla de multiplicar de las operaciones del grupo. En el grupo de las permutaciones los $n - 1$ generadores se pueden escoger en la forma $(O_i O_j)$ donde O_i y O_j son dos de los objetos cuyas permutaciones se estudian y el índice $j = i + 1$. Los generadores que así se indican corresponden a las transposiciones (AB) , (BC) , (CD) , etc.

Representación ortogonal estándar

Los diagramas de Young sirven para identificar las representaciones irreducibles. El número de las aplicaciones *regulares*, colocación de los números $1, 2, \dots, n$ en las casillas del diagrama en orden creciente hacia la derecha y hacia abajo, cuadros de Young estándar, indica la dimensión de la representación. Además, cada una de esas aplicaciones *regulares* identifica una de las funciones de base del espacio lineal que sustenta esa representación irreducible. Para la representación $[2\ 1^2]$ del grupo S_4



hay tres aplicaciones regulares indicando que la dimensión del espacio de funciones, y de la representación irreducible, es tres. Las matrices representación serán de dimensiones 3×3 . Incluso, se vió anteriormente que esas aplicaciones regulares, cuadros estándar de Young, pueden ser ordenados con el criterio de desviación creciente respecto de la aplicación fundamental.

Pero los mismos cuadros de Young también hacen referencia a las tres funciones linealmente independientes de manera que permiten escribir las matrices de la representación sin llegar a conocer de forma explícita esas funciones. Si los objetos a los que se refieren las permutaciones son las variables de las funciones, cada uno de esos diagramas indica una función que no cambia de signo al permutar las variables cuyos índices consecutivos están en la misma fila y sí cambian al permutar dos variables cuyos índices consecutivos estén en la misma columna. Por ejemplo, el primero de los diagramas indica la función

$$\begin{aligned}
 &+f(x_1, x_2, x_3, x_4) - f(x_1, x_2, x_4, x_3) + f(x_2, x_1, x_3, x_4) - f(x_2, x_1, x_4, x_3) \\
 &- \frac{1}{2}f(x_1, x_3, x_2, x_4) + \frac{1}{2}f(x_1, x_3, x_4, x_2) + \frac{1}{2}f(x_1, x_4, x_2, x_3) - \frac{1}{2}f(x_1, x_4, x_3, x_2) \\
 &- \frac{1}{2}f(x_2, x_3, x_1, x_4) + \frac{1}{2}f(x_2, x_3, x_4, x_1) + \frac{1}{2}f(x_2, x_4, x_1, x_3) - \frac{1}{2}f(x_2, x_4, x_3, x_1) \\
 &- \frac{1}{2}f(x_3, x_1, x_2, x_4) + \frac{1}{2}f(x_3, x_1, x_4, x_2) - \frac{1}{2}f(x_3, x_2, x_1, x_4) + \frac{1}{2}f(x_3, x_2, x_4, x_1) \\
 &+ \frac{1}{2}f(x_4, x_1, x_2, x_3) - \frac{1}{2}f(x_4, x_1, x_3, x_2) + \frac{1}{2}f(x_4, x_2, x_1, x_3) - \frac{1}{2}f(x_4, x_2, x_3, x_1)
 \end{aligned}$$

que no cambia de signo por la permutación $(x_1 x_2)$ pero que cambia por la permutación $(x_3 x_4)$. Las otras dos funciones a que hacen referencia los cuadros de Young anteriores,

cambian de signo por la permutación (12).

Las matrices representación de los generadores del grupo se obtienen con facilidad siguiendo unas sencillas reglas prácticas. Para la matriz asociada a la transposición (ij) , $j = i + 1$ se analizan las posiciones relativas de i y j en en las sucesivas aplicaciones regulares.

- Si j está en la misma fila que i , se escribe 1 en la diagonal y 0 en el resto de la fila y columna.
- Si j está en la misma columna que i , se escribe -1 en la diagonal y 0 en el resto de la fila y columna.
- Si no se cumple ninguna de las dos condiciones anteriores, ha de haber necesariamente dos aplicaciones regulares que se diferencian tan solo en el intercambio de i y j . Los cuatro elementos que corresponden a esas dos funciones en la matriz se escriben en la forma

$$\begin{pmatrix} \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & -s & \dots & (1-s^2)^{1/2} & \dots \\ & \vdots & & \vdots & \\ \dots & (1-s^2)^{1/2} & \dots & s & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}$$

donde s es el inverso de la “distancia” entre las casillas ocupadas por i y j siguiendo el movimiento de la torre en el juego del ajedrez, es decir, por la fila y la columna de casillas y no en diagonal.

Para la matriz asociada a la transposición (12), la primera de las funciones tiene los índices 1 y 2 en la misma fila.

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & . & . \\ 0 & . & . \end{pmatrix}$$

En la segunda de las funciones ambos índices están en la misma columna.

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & . \end{pmatrix}$$

En la tercera función también están en la misma columna.

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

La matriz asociada a la transposición (23) se obtiene por el mismo procedimiento. En las dos primeras funciones, ambos índices están separados por dos casillas, $s = 1/2$. La matriz correspondiente será

$$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & \cdot \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$$

En la tercera función los índices 2 y 3 están en la misma columna.

$$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Siguiendo el mismo procedimiento la matriz asociada a la permutación (34) resulta

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{3} & \frac{\sqrt{8}}{3} \\ 0 & \frac{\sqrt{8}}{3} & \frac{1}{3} \end{pmatrix}$$

Las tres son matrices ortogonales con determinante +1, y con la traza, el carácter de la operación en la representación irreducible, -1.

Una vez determinadas la matrices representación de los generadores del grupo, los productos de estas matrices generan las matrices asociadas al resto de las operaciones siguiendo las tablas de multiplicar del grupo.

Si en lugar de elegir como ejemplo la representación irreducible $[21^2]$ se hubiese elegido su representación conjugada $[31]$, las funciones de base hubiesen sido

$$\begin{array}{|c|c|c|} \hline 1 & 2 & 3 \\ \hline 4 & & \\ \hline \end{array} \quad \begin{array}{|c|c|c|} \hline 1 & 2 & 4 \\ \hline 3 & & \\ \hline \end{array} \quad \begin{array}{|c|c|c|} \hline 1 & 3 & 4 \\ \hline 2 & & \\ \hline \end{array}$$

ordenadas según el mismo criterio indicado anteriormente. Las matrices representación de los generadores (12), (23), (34) resultan respectivamente

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} -\frac{1}{3} & \frac{\sqrt{8}}{3} & 0 \\ \frac{\sqrt{8}}{3} & \frac{1}{3} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

También son matrices ortogonales pero con determinante -1 y traza $+1$. En efecto, puesto que los generadores son operaciones impares, sus caracteres han de ser de signos opuestos en dos representaciones conjugadas.

El conjunto de matrices que se han obtenido por este procedimiento, para uno o para el otro ejemplo, utilizando los cuadros estándar de Young, constituyen la *representación ortogonal estándar de Young* o, simplemente *representación estándar*, no son más que una opción de las infinitas posibles, todas ellas equivalentes, de escribir las representaciones irreducibles. Las unas están relacionadas con las otras mediante transformaciones de semejanza, de cambio de base de la representación.

Representaciones no estándar

Una de las infinitas representaciones irreducibles no estándar asociada al diagrama de Young $\begin{array}{|c|c|c|} \hline \square & \square & \square \\ \hline \square & & \\ \hline \end{array}$ se puede obtener con unas reglas sencillas, ligeras modificaciones de las que se usaron para obtener las matrices correspondientes a los generadores en la representación estándar.

- Ordenando las aplicaciones regulares, los cuadros estándar de Young, en orden inverso.

$$\begin{array}{|c|c|c|} \hline 1 & 3 & 4 \\ \hline 2 & & \\ \hline \end{array} \quad \begin{array}{|c|c|c|} \hline 1 & 2 & 4 \\ \hline 3 & & \\ \hline \end{array} \quad \begin{array}{|c|c|c|} \hline 1 & 2 & 3 \\ \hline 4 & & \\ \hline \end{array}$$

- Conservando el resto de las reglas para construir la representación irreducible estándar excepto en el caso de dos cuadros de Young que difieren tan solo en una permutación (ij) , $j = i + 1$ de los índices. En este caso, cambian de signo los cuatro elementos matriciales.

Como en cualquier otra opción, si se dispone de las matrices asociadas a los generadores, las asociadas al resto de las operaciones se obtienen siguiendo la tabla de multiplicar del grupo.

La representación $[3\ 1]$ que así se obtiene presenta las siguientes matrices para los generadores (12), (23), (34) respectivamente

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{3} & -\frac{\sqrt{8}}{3} \\ 0 & -\frac{\sqrt{8}}{3} & -\frac{1}{3} \end{pmatrix}$$

Esta representación irreducible no es la estándar [3 1] sino una equivalente a ella. La representación estándar y la no estándar están relacionadas por una transformación de cambio de base dada, en este ejemplo, por la matriz ortogonal $\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$ que coincide con su inversa. Esta representación irreducible no estándar [3 1] es la representación conjugada de la estándar [2 1²].

8.1.13 Producto directo de representaciones

Las n_μ funciones f_i son base de un espacio lineal estable bajo las operaciones del grupo. Ese espacio lineal ha dado lugar a la representación μ -ésima cuyos caracteres son $\chi^{(\mu)}(P)$ para las distintas operaciones del grupo, $P \in \mathcal{S}_n$. Otro espacio lineal de funciones de dimensión n_ν , y en él una base de funciones g_j , da lugar a otra representación cuyos caracteres son $\chi^{(\nu)}(Q)$; $\forall Q \in \mathcal{S}_n$.

El producto externo de ambos espacios es otro espacio lineal también estable bajo las operaciones del mismo grupo, cuyas funciones de base son los productos $(f_i \cdot g_j)$ y que da lugar a una representación del grupo de dimensión $n_\mu \cdot n_\nu$ cuyos caracteres se obtienen

$$\chi^{(\mu \otimes \nu)}(P) = \chi^{(\mu)}(P) \cdot \chi^{(\nu)}(P) \quad \forall P \in \mathcal{S}_n$$

como producto de los caracteres de los factores. La nueva representación así obtenida probablemente no es irreducible y, en tal caso, se expresa como suma directa de las representaciones irreducibles.

$$\chi^{(\mu \otimes \nu)}(P) = \sum_{\sigma} a_{\sigma} \chi^{(\sigma)}(P) \quad \forall P \in \mathcal{S}_n$$

siendo σ las representaciones irreducibles y a_{σ} la frecuencia, el número de veces que la representación irreducible σ participa en $(\mu \otimes \nu)$. Las propiedades de ortogonalidad de los caracteres de las representaciones irreducibles permiten calcular con facilidad los coeficientes a_{σ}

$$a_{\sigma} = \frac{1}{n!} \sum_{P \in \mathcal{S}_n} \chi^{(\sigma)}(P) \chi^{(\mu \otimes \nu)}(P^{-1})$$

En el caso del grupo simétrico, la anterior expresión se abrevia por ser las clases autoinversas y los caracteres reales.

En general, el producto directo de una representación irreducible por su compleja conjugada contiene una sola vez a la representación totalmente simétrica. Pero si la representación compleja conjugada es equivalente a ella misma con caracteres reales, el producto de una representación por sí misma o es la representación irreducible totalmente simétrica o la contiene una sola vez. Un ejemplo tomado del grupo \mathcal{S}_3 sirve para ilustrar lo anterior

$$\begin{array}{|c|c|} \hline \square & \square \\ \hline \square & \square \\ \hline \end{array} \otimes \begin{array}{|c|c|} \hline \square & \square \\ \hline \square & \square \\ \hline \end{array} = \begin{array}{|c|c|c|} \hline \square & \square & \square \\ \hline \square & \square & \square \\ \hline \end{array} \oplus \begin{array}{|c|} \hline \square \\ \hline \square \\ \hline \end{array} \oplus \begin{array}{|c|c|} \hline \square & \square \\ \hline \square & \square \\ \hline \end{array}$$

$$[21] \otimes [21] = [3] \oplus [1^3] \oplus [21]$$

En la suma directa de representaciones aparece la representación irreducible [3] con un factor unidad. Pero, si lo que se multiplica es una representación irreducible por su conjugada, la

representación irreducible que resulta con coeficiente unidad es la representación irreducible totalmente antisimétrica. El siguiente ejemplo está tomado del grupo S_5

$$\begin{array}{|c|c|c|} \hline \square & \square & \square \\ \hline \square & & \\ \hline \end{array} \otimes \begin{array}{|c|c|} \hline \square & \square \\ \hline \square & \\ \hline \square & \\ \hline \square & \\ \hline \end{array} = \begin{array}{|c|} \hline \square \\ \hline \end{array} \oplus \dots$$

$$[32] \otimes [2^2 1] = [1^5] \oplus \dots$$

Ese producto contiene una sola vez a la representación irreducible totalmente antisimétrica además de otras representaciones irreducibles hasta completar un espacio de funciones de dimensión veinticinco. El espacio lineal de funciones de dimensión veinticinco, obtenido como producto externo de los dos espacios de dimensión cinco, tiene un subespacio de dimensión uno que también es estable bajo las permutaciones del grupo; es el subespacio de las funciones antisimétricas.

Si la representación irreducible que se multiplica por sí misma es autoconjugada, en la descomposición del producto aparecen con coeficientes unidad tanto la representación irreducible totalmente simétrica como la totalmente antisimétrica. Esta vez el ejemplo está tomado del grupo S_4 .

$$\begin{array}{|c|c|} \hline \square & \square \\ \hline \square & \square \\ \hline \end{array} \otimes \begin{array}{|c|c|} \hline \square & \square \\ \hline \square & \square \\ \hline \end{array} = \begin{array}{|c|c|c|c|} \hline \square & \square & \square & \square \\ \hline \end{array} \oplus \begin{array}{|c|} \hline \square \\ \hline \square \\ \hline \square \\ \hline \square \\ \hline \end{array} \oplus \begin{array}{|c|c|} \hline \square & \square \\ \hline \square & \square \\ \hline \end{array}$$

$$[2^2] \otimes [2^2] = [4] \oplus [1^4] \oplus [2^2]$$

Desde el punto de vista práctico, es importante hacer notar que los procedimientos anteriormente expuestos son las únicas posibilidades de obtener las representaciones irreducibles totalmente simétrica o totalmente antisimétrica a partir del producto externo de otras dos dentro del mismo grupo de permutaciones de n objetos. La descripción de un conjunto de fermiones mediante funciones antisimétricas puede descomponerse en funciones que dependen de las coordenadas de posición por funciones que dependen de los espines. Con dos partículas esa factorización siempre es posible. Con un número mayor de partículas esa descomposición es posible si uno de los factores es totalmente simétrico y el otro antisimétrico. En el resto de los casos esa factorización no es posible; el producto de una función espacial por otra de espín necesita ser proyectada al subespacio de las funciones antisimétricas pues hay también contribuciones de otras representaciones irreducibles.

8.1.14 Descensos en simetría

Se produce un descenso en simetría cuando se pasa de un grupo a alguno de sus subgrupos. Ello puede ser debido a la aparición de alguna forma de interacción no contemplada previamente. Esa ruptura de la simetría suele llevar aparejado un desdoblamiento de las generaciones.

En el caso de las permutaciones de n objetos esas interacciones hacen que alguno de los objetos no pueda ser intercambiado con el resto, el objeto ha desaparecido o ha sido fijado. En definitiva, hay operaciones de permutación que han dejado de formar parte del grupo. Se ha pasado a otro subgrupo con un número menor de elementos.

Eliminando un objeto se pasa del grupo S_n al subgrupo S_{n-1} . Un espacio de funciones de dimensión m estable bajo S_n que da lugar a una representación irreducible, puede ser

reducible bajo las operaciones de S_{n-1} . Es decir, las representaciones irreducibles se desdoblán en otras varias al descender en simetría. El análisis del desdoblamiento se facilita con la ayuda de los mismos diagramas de Young que se han utilizado para etiquetar las representaciones irreducibles.

El procedimiento gráfico es sencillo. Basta ir suprimiendo en el diagrama una casilla de todas las formas posibles respetando que no tengan otra más a su derecha ni por debajo. En el siguiente ejemplo que hace referencia a la reducción del grupo S_6 al S_5 ,

$$\begin{array}{c}
 \begin{array}{|c|c|c|} \hline \square & \square & \square \\ \hline \square & & \\ \hline \square & & \\ \hline \end{array}
 \longrightarrow
 \begin{array}{|c|c|} \hline \square & \square \\ \hline \square & \\ \hline \square & \\ \hline \end{array}
 \oplus
 \begin{array}{|c|c|c|} \hline \square & \square & \square \\ \hline \square & & \\ \hline \square & & \\ \hline \end{array}
 \oplus
 \begin{array}{|c|c|} \hline \square & \square \\ \hline \square & \\ \hline \square & \\ \hline \end{array}
 \end{array}$$

$$[321] \longrightarrow [2^21] \oplus [31^2] \oplus [32]$$

el espacio de funciones de dimensión dieciséis se ha desdoblado en tres subespacios de dimensiones cinco, seis y cinco respectivamente. En este otro ejemplo,

$$\begin{array}{c}
 \begin{array}{|c|c|} \hline \square & \square \\ \hline \square & \\ \hline \square & \\ \hline \square & \\ \hline \end{array}
 \longrightarrow
 \begin{array}{|c|c|} \hline \square & \square \\ \hline \square & \\ \hline \square & \\ \hline \end{array}
 \oplus
 \begin{array}{|c|} \hline \square \\ \hline \square \\ \hline \square \\ \hline \square \\ \hline \end{array}
 \end{array}$$

$$[2^21^2] \longrightarrow [2^21] \oplus [21^3]$$

el desdoblamiento ha sido de un espacio de dimensión nueve a dos subespacios de dimensiones cinco y cuatro.

Los espacios de dimensión unidad no se desdoblán. Indudablemente, el proceso de paso a un subgrupo se puede continuar hasta llegar al grupo S_1 que afecta a un único objeto.

8.1.15 Operadores de proyección

Una representación reducible bajo las operaciones de un grupo se descompone en suma directa de las irreducibles. Las funciones que forman base del espacio lineal reducible tienen contribuciones de los distintos subespacios irreducibles en los que aquél se desdobra. Los operadores de proyección asociados a los subespacios irreducibles permiten extraer la componente de una función dada en cada uno de los subespacios irreducibles.

El procedimiento es general. Estos operadores se definen por los resultados de su aplicación a una función arbitraria f de n variables.

$$\hat{Q}^{[\lambda]} f = \frac{n_\lambda}{n!} \sum_{P \in S_n} \chi^{[\lambda]}(P^{-1}) O_P f = \frac{n_\lambda}{n!} \sum_{P \in S_n} \left(\chi^{[\lambda]} \right)^* (P) O_P f$$

En esa expresión $[\lambda]$ indica una partición de n y, por ende, una representación irreducible, cada sumando incluye el resultado de aplicar una permutación P a la función, la suma se extiende a todas las operaciones P del grupo y, por tratarse de clases autoinversas y caracteres reales, puede suprimirse la referencia a la operación inversa o al complejo conjugado.

$$\hat{Q}^{[\lambda]} f = \frac{n_\lambda}{n!} \sum_{P \in S_n} \chi^{[\lambda]}(P) O_P f$$

Puesto que los caracteres de una representación son propiedad de clase de equivalencia, la suma anterior puede agruparse por clases de permutaciones con el mismo carácter.

Como tales operadores de proyección son

$$\begin{array}{ll} \text{idempotentes} & \hat{Q}^{[\lambda]} \hat{Q}^{[\lambda]} = \hat{Q}^{[\lambda]} \\ \text{mútuamente excluyentes} & \hat{Q}^{[\lambda]} \hat{Q}^{[\lambda]'} = 0 \quad [\lambda]' \neq [\lambda] \\ \text{y totalizan la identidad} & \sum_{[\lambda]} \hat{Q}^{[\lambda]} = e \end{array}$$

Dos de estos operadores de proyección tienen especial relevancia. Son los que proyectan sobre los subespacios totalmente simétrico y totalmente antisimétrico.

$$\begin{aligned} \hat{Q}^{[n]} f &= \hat{S} f = \frac{1}{n!} \sum_{P \in \mathcal{S}_n} O_P f \\ \hat{Q}^{[1^n]} f &= \hat{A} f = \frac{1}{n!} \sum_{P \in \mathcal{S}_n} (-1)^P O_P f \end{aligned}$$

Son, respectivamente, el simetrizador y el antisimetrizador frente a las permutaciones de n objetos. Para el primero de ellos, todos los caracteres son iguales a la unidad mientras que, para el segundo, los caracteres alternan signos de acuerdo con la paridad de la permutación. Uno es aplicable para obtener funciones que describan conjuntos de bosones y el otro para fermiones. Tanto uno como otro son operadores hermíticos obtenidos como combinaciones lineales de operaciones unitarias de permutación.

Estos operadores no son sino casos particulares de una opción más general. No solamente se puede proyectar sobre el subespacio asociado a una representación irreducible, sino incluso sobre una de las funciones de base de la representación, una de las columnas de la representación matricial. Ello implica haber adoptado una base concreta en el espacio de funciones. La diferencia está en que, en un caso basta conocer los caracteres de la representación, las trazas de las matrices, mientras que en el otro se requieren todos los elementos de las mismas matrices representación. En general, para un grupo \mathcal{G}

$$\hat{Q}_{rs}^{(i)} = \frac{n_i}{g} \sum_{R \in \mathcal{G}} D_{rs}^{(i)}(R^{-1}) O_R$$

donde (i) hace referencia a una representación irreducible, n_i es su dimensión, g es el número de operaciones R contenidas en el grupo. Para las representaciones en forma de matrices unitarias

$$\hat{Q}_{rs}^{(i)} = \frac{n_i}{g} \sum_{R \in \mathcal{G}} \left(D_{sr}^{(i)}(R) \right)^* O_R$$

Hay un total de g operadores de este tipo \hat{Q} que satisfacen la condición

$$\hat{Q}_{rs}^{(i)} \hat{Q}_{tu}^{(j)} = \delta_{ij} \delta_{ru} \hat{Q}_{ts}^{(i)}$$

Los operadores *diagonales*, ($r = s$), son proyectores idempotentes sobre la función r -ésima que sirvió para construir la matriz representación. Los no diagonales son operadores de desplazamiento, es decir, aplicados a una función que se transforma como la función r -ésima de una representación irreducible

$$\hat{Q}_{rs}^{(i)} f_r^{(i)} = f_s^{(i)}$$

da lugar a otra función que se transforma como la s -ésima. Expresado en forma más general

$$\hat{Q}_{rs}^{(i)} f_t^{(j)} = \delta_{ij} \delta_{rt} f_s^{(i)}$$

en cuya deducción se ha hecho uso de las relaciones de ortogonalidad de las matrices representación presentadas en forma unitaria.

Los operadores $\hat{Q}_{rs}^{(i)}$ son las piezas básicas del grupo pues cualquiera de las operaciones del grupo puede ser escrita como una combinación lineal de estos operadores

$$O_R = \sum_{(i)} \sum_{rs} \hat{Q}_{rs}^{(i)} D_{sr}^{(i)}(R)$$

y son, ellos mismos, base de las representaciones irreducibles del grupo de que se trate

$$O_R \hat{Q}_{rs}^{(i)} = \sum_t \hat{Q}_{rt}^{(i)} D_{ts}^{(i)}(R)$$

con independencia de las funciones sobre las que actúan las operaciones del grupo.

Para el caso particular del grupo de las permutaciones, las representaciones irreducibles se identifican por la partición $[\lambda]$, $g = n!$ y las matrices son reales.

$$\hat{Q}_{rs}^{[\lambda]} = \frac{n_\lambda}{n!} \sum_{P \in S_n} D_{rs}^{(i)}(P) O_P$$

La suma de los proyectores sobre el conjunto de funciones de base de una misma representación irreducible

$$\sum_r \hat{Q}_{rr}^{[\lambda]} = \sum_r \frac{n_\lambda}{n!} \sum_{P \in S_n} D_{rr}^{(i)}(P) O_P = \frac{n_\lambda}{n!} \sum_{P \in S_n} \chi^{(i)}(P) O_P = \hat{Q}^{[\lambda]}$$

es el proyector mencionado anteriormente sobre una representación irreducible $[\lambda]$.

Otra manera de definir operadores de proyección hace uso de los diagramas de Young asociados a las particiones $\{\lambda\}$ de n . Los cuadros estándar de Young se obtienen al colocar los números del 1 hasta el n en las casillas del diagrama de Young de manera que crezcan hacia la derecha y hacia abajo. De entre los cuadros estándar de Young correspondientes al mismo diagrama, hay uno especial denominado *normal* o *fundamental*. El resto de los cuadros se obtienen por las permutaciones de los números en el cuadro fundamental. No todas las permutaciones dan lugar a cuadros estándar. Si se toma el cuadro fundamental de la partición $[2\ 1^2]$

$$\Upsilon_{[2\ 1^2]} = \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 2 \\ \hline 3 & \\ \hline 4 & \\ \hline \end{array}$$

otros cuadros se pueden expresar

$$\Upsilon_{[2\ 1^2]}^{(23)} = \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 3 \\ \hline 2 & \\ \hline 4 & \\ \hline \end{array} \quad \Upsilon_{[2\ 1^2]}^{(243)} = \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 4 \\ \hline 2 & \\ \hline 3 & \\ \hline \end{array}$$

como resultado de permutaciones de los números.

Para cada partición λ hay un diagrama de Young y varios cuadros de Young identificados por $\Upsilon_{[\lambda]}^P$. Sobre esos cuadros se pueden definir los operadores

$$\hat{s}_{[\lambda]}^P = \frac{1}{\lambda_1! \lambda_2! \lambda_3! \dots} \sum_f f_{[\lambda]}^P$$

$$\hat{a}_{[\lambda]}^P = \frac{1}{\lambda_1! \lambda_2! \lambda_3! \dots} \sum_c \varepsilon_c c_{[\lambda]}^P$$

$$\hat{e}_{[\lambda]}^P = \frac{1}{\lambda_1! \lambda_2! \lambda_3! \dots} \frac{1}{\lambda'_1! \lambda'_2! \lambda'_3! \dots} \sum_{fc} \varepsilon_c f_{[\lambda]}^P c_{[\lambda]}^P = \hat{s}_{[\lambda]}^P \hat{a}_{[\lambda]}^P$$

donde, en el primer caso y con el símbolo f , solo se suma para todas las permutaciones que intercambian números dentro de cada fila. Las permutaciones incluidas en el segundo caso con el símbolo c son las que intercambian números dentro de las columnas con la paridad correspondiente; el factor numérico da cuenta del número de términos en la suma y corresponde a la partición $\{\lambda'\}$ conjugada de $\{\lambda\}$. En el tercer caso, se incluyen ambos conjuntos de permutaciones. Los conjuntos de permutaciones f y c constituyen diferentes subgrupos del grupo \mathcal{S}_n . Los operadores $\hat{s}_{[\lambda]}$ y $\hat{a}_{[\lambda]}$ son respectivamente el simetrizador y antisimetrizador totales de los correspondientes subgrupos.

Para $\Upsilon_{[2\ 1^2]}$ los operadores $\hat{s}_{[2\ 1^2]}$, $\hat{a}_{[2\ 1^2]}$ y $\hat{e}_{[2\ 1^2]}$ tienen contribuciones de los siguientes conjuntos de permutaciones

$$f_{[2\ 1^2]} = \{e, (12)\}$$

$$c_{[2\ 1^2]} = \{e, (13), (14), (34), (134), (143)\}$$

De manera análoga se pueden deducir las permutaciones dentro de las filas y dentro de las columnas de los otros cuadros de Young $\Upsilon_{[2\ 1^2]}^P$. Los operadores correspondientes son respectivamente el simetrizador, el antisimetrizador y simetrizador irreducible o simetrizador de Young del cuadro asociado a la partición λ . Todos ellos son idempotentes. El conjunto de los simetrizadores irreducibles de todos los cuadros estándar de Young son linealmente independientes y constituyen una base del grupo pues cualquier operación puede ser escrita como combinación lineal de tales operadores.

Table 8.1: Tablas de caracteres de los primeros grupos simétricos

S_2		(1^2)	(2)
[2]		1	1
[1 ²]		1	-1

S_3		(1^3)	$3(12)$	$2(3)$
[3]		1	1	1
[21]		2	0	-1
[1 ³]		1	-1	1

S_4		(1^4)	$6(1^2 2)$	$8(13)$	$3(2^2)$	$6(4)$
[4]		1	1	1	1	1
[31]		3	1	0	-1	-1
[2 ²]		2	0	-1	2	0
[21 ²]		3	-1	0	-1	1
[1 ⁴]		1	-1	1	1	-1

Table 8.1: Tablas de caracteres de los primeros grupos simétricos (cont.)

S_5	(1^5)	$10(1^3 2)$	$20(1^2 3)$	$15(1 2^2)$	$30(1 4)$	$20(2 3)$	$24(5)$
 [5]	1	1	1	1	1	1	1
 [41]	4	2	1	0	0	-1	-1
 [32]	5	1	-1	1	-1	1	0
 [31 ²]	6	0	0	-2	0	0	1
 [2 ² 1]	5	-1	-1	1	1	-1	0
 [21 ³]	4	-2	1	0	0	1	-1
 [1 ⁵]	1	-1	1	1	-1	-1	1

Table 8.1: Tablas de caracteres de los primeros grupos simétricos (cont.)

S_6	(1^6)	$15(1^4 2)$	$45(1^2 2^2)$	$15(2^3)$	$40(1^3 3)$	$120(123)$	$40(3^2)$	$90(1^2 4)$	$90(24)$	$144(15)$	$120(6)$
 [6]	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
 [51]	5	3	1	-1	2	0	-1	1	-1	0	-1
 [42]	9	3	1	3	0	0	0	-1	1	-1	0
 [41 ²]	10	2	-2	-2	1	-1	1	0	0	0	1
 [3 ²]	5	1	1	-3	-1	1	2	-1	-1	0	0
 [321]	16	0	0	0	-2	0	-2	0	0	1	0
 [2 ³]	5	-1	1	3	-1	-1	2	1	-1	0	0
 [31 ³]	10	-2	-2	2	1	1	1	0	0	0	-1
 [2 ² 1 ²]	9	-3	1	-3	0	0	0	1	1	-1	0
 [21 ⁴]	5	-3	1	1	2	0	-1	-1	-1	0	1
 [1 ⁶]	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1

Table 8.2: Matrices de la representación ortogonal estándar para los generadores.

S_3	(12)	(23)
[3]	1	1
[21]	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$
[1 ³]	-1	-1

S_4	(12)	(23)	(34)
[4]	1	1	1
[31]	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{3} & \frac{\sqrt{8}}{3} & 0 \\ \frac{\sqrt{8}}{3} & \frac{1}{3} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
[2 ²]	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$
[21 ²]	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{3} & \frac{\sqrt{8}}{3} \\ 0 & \frac{\sqrt{8}}{3} & \frac{1}{3} \end{pmatrix}$
[1 ⁴]	-1	-1	-1

Table 8.2: Matrices de la representación ortogonal estándar para los generadores (cont.).

S_5	(12)	(23)	(34)	(45)
[5]	1	1	1	1
[41]	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ 0 & 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{3} & \frac{\sqrt{8}}{3} & 0 \\ 0 & \frac{\sqrt{8}}{3} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{4} & \frac{\sqrt{15}}{4} & 0 & 0 \\ \frac{\sqrt{15}}{4} & \frac{1}{4} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
[32]	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{2} & 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{3} & \frac{\sqrt{8}}{3} & 0 & 0 & 0 \\ \frac{\sqrt{8}}{3} & \frac{1}{3} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ 0 & 0 & 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$
[31 ²]	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{3} & \frac{\sqrt{8}}{3} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \frac{\sqrt{8}}{3} & \frac{1}{3} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{3} & \frac{\sqrt{8}}{3} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{\sqrt{8}}{3} & \frac{1}{3} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{4} & \frac{\sqrt{15}}{4} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\sqrt{15}}{4} & \frac{1}{4} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{4} & \frac{\sqrt{15}}{4} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{\sqrt{15}}{4} & \frac{1}{4} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
[2 ² 1]	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 & \frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{3} & \frac{\sqrt{8}}{3} \\ 0 & 0 & 0 & \frac{\sqrt{8}}{3} & \frac{1}{3} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 & 0 & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$
[21 ³]	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{3} & \frac{\sqrt{8}}{3} & 0 \\ 0 & \frac{\sqrt{8}}{3} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{4} & \frac{\sqrt{15}}{4} \\ 0 & 0 & \frac{\sqrt{15}}{4} & \frac{1}{4} \end{pmatrix}$
[1 ⁵]	-1	-1	-1	-1

8.2 Algunas aplicaciones a la Química Teórica

8.2.1 Partículas idénticas: electrones

Los electrones son fermiones. Su espín individual está dado por el número cuántico $s = 1/2$ con dos opciones para el número cuántico $m_s = 1/2, -1/2$ que dan cuenta de los posibles valores de la proyección del momento angular sobre un determinado eje y que habitualmente se suelen indicar por α y β respectivamente.

Las funciones de onda que describen un conjunto de electrones han de ser antisimétricas frente a la permutación de las variables que identifican dos electrones cualesquiera. Dichas variables son tres coordenadas espaciales y la especificación del estado de espín de cada electrón.

El producto de una función que dependa de las coordenadas espaciales por otra función que indique los espines, de manera que uno de los factores forme base de una representación irreducible y el otro de la representación irreducible conjugada de la anterior, da lugar a una función antisimétrica. De una manera más general, una función antisimétrica se obtiene de las combinaciones lineales de tales productos.

Si para un electrón las posibles funciones de espín, autofunciones del operador \hat{S}_z , son

$$\alpha(1) \quad \beta(1)$$

para dos electrones las autofunciones de \hat{S}_z son el resultado de todos los productos posibles de las funciones de base del espacio de un electrón por las del segundo

$$\alpha(1)\alpha(2) \quad \alpha(1)\beta(2) \quad \beta(1)\alpha(2) \quad \beta(1)\beta(2)$$

Son linealmente independientes, base de un espacio de funciones de dimensión cuatro, que da lugar a la representación Γ del grupo de las permutaciones de los índices de los dos electrones cuyos caracteres son

S_2	$1(1^2)$	$1(2)$
Γ	4	2

Esta representación es reducible. La representación Γ se descompone en suma directa

$$\Gamma = 3[2] \oplus [1^2]$$

en tres veces la representación simétrica y una vez la antisimétrica. Un mero cambio de base conduce a un nuevo conjunto de funciones igualmente independientes pero adaptadas a la simetría de la permutación

$$\begin{aligned} & \alpha(1)\alpha(2) \\ & \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)) \\ & \beta(1)\beta(2) \\ & \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)) \end{aligned}$$

Ordenadas de esa forma, las tres primeras son simétricas frente a la permutación, forman base de la representación irreducible [2], $\square\square$. Se identifican respectivamente con los tres valores, 1, 0, -1 del número cuántico M_S . Son las tres componentes de un estado triplete, $S = 1$.

Por el contrario, la última es antisimétrica, forma base de la representación irreducible $[1^2]$, cuyo diagrama de Young es \square . Esta función está asociada a los valores $M_S = 0$ y $S = 0$ de los números cuánticos.

Analizando en el gráfico el comportamiento de estas funciones se observa que siguen la pauta habitual de ser simétricas para la permutación de objetos que están en la misma fila y antisimétricas para los que están en la misma columna.

Para un sistema de tres electrones, las ocho posibles funciones de espín forman base de un espacio de dimensión ocho que da lugar a la representación Γ cuyos caracteres son

S_3	$1(1^3)$	$3(12)$	$2(3)$
Γ	8	4	2

Esta representación es reducible y se descompone en la forma

$$\Gamma = 4 [3] \oplus 2 [21]$$

Las cuatro funciones

$$\begin{aligned} \varphi_1 &= \alpha(1)\alpha(2)\alpha(3) \\ \varphi_2 &= \frac{1}{\sqrt{3}} (\alpha(1)\alpha(2)\beta(3) + \alpha(1)\beta(2)\alpha(3) + \beta(1)\alpha(2)\alpha(3)) \\ \varphi_3 &= \frac{1}{\sqrt{3}} (\alpha(1)\beta(2)\beta(3) + \beta(1)\alpha(2)\beta(3) + \beta(1)\beta(2)\alpha(3)) \\ \varphi_4 &= \beta(1)\beta(2)\beta(3) \end{aligned}$$

que forman base de la representación irreducible [3] constituyen las cuatro componentes $M_S = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}$ de un estado cuartete, $S = \frac{3}{2}$.

Las cuatro funciones restantes, una de cuyas posibles expresiones es

$$\begin{aligned} \varphi_5 &= \frac{1}{\sqrt{6}} (2 \alpha(1)\alpha(2)\beta(3) - \alpha(1)\beta(2)\alpha(3) - \beta(1)\alpha(2)\alpha(3)) \\ \varphi_6 &= \frac{1}{\sqrt{6}} (\alpha(1)\beta(2)\beta(3) + \beta(1)\alpha(2)\beta(3) - 2 \beta(1)\beta(2)\alpha(3)) \\ \varphi_7 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha(1)\beta(2)\alpha(3) - \beta(1)\alpha(2)\alpha(3)) \\ \varphi_8 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha(1)\beta(2)\beta(3) - \beta(1)\alpha(2)\beta(3)) \end{aligned}$$

constituyen dos parejas cada una de las cuales está asociada a los valores $M_S = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$ de sendos estados dobles, $S = \frac{1}{2}$ pero por la permutación de índices la pareja (φ_5, φ_7) forma base de la representación irreducible [21] e igual ocurre con la pareja (φ_6, φ_8) .

En resumen, las funciones de espín de tres electrones se clasifican como un cuartete y dos dobletes.

$$\Gamma = 4 \begin{array}{|c|c|c|c|} \hline \square & \square & \square & \square \\ \hline \end{array} \oplus 2 \begin{array}{|c|c|} \hline \square & \square \\ \hline \end{array}$$

Los factores 4 y 2 engloban las cuatro/dos posibilidades para los valores de los números M_S . En el caso de los dos dobletes hay dos funciones con $M_S = \frac{1}{2}$ que forman base de la representación irreducible [21] de dimensión dos y otras dos funciones con $M_S = -\frac{1}{2}$ que, independientemente, también son base de una representación irreducible [21].

En esa descomposición no aparece la representación irreducible $[1^3]$, $\begin{array}{|c|c|c|} \hline \square & \square & \square \\ \hline \end{array}$, totalmente antisimétrica. Con dos únicas funciones individuales α y β para cada electrón no hay manera de escribir una función de más de dos electrones que sea antisimétrica frente a la permutación de cualquiera de las parejas entre ellos. Las únicas representaciones irreducibles que aparecen en esa descomposición son las que corresponden a diagramas de Young con no más de dos filas de casillas.

Esta idea es fácil de generalizar. Para un número arbitrario n de electrones, las funciones de espín forman base, frente a la permutación de los índices, de representaciones cuyo diagrama de Young tenga una o dos filas de casillas —nunca más de dos— asociadas a particiones de n en la forma

$$\{\lambda\} = \{\lambda_1, \lambda_2, 0, 0, \dots\} \quad \lambda_1 + \lambda_2 = n$$

La diferencia de casillas entre la primera y segunda filas, $\lambda_1 - \lambda_2$, está relacionada con el valor del momento angular de espín total de manera que

$$\frac{1}{2} (\lambda_1 - \lambda_2) = S$$

Si las dos filas tienen igual longitud, $S = 0$, se trata de estado singulete, si la primera excede en dos casillas a la segunda, $S = 1$, se trata de un triplete, etc. El número de los estados de espín independientes se puede calcular mediante la relación

$$f(n, S) = \binom{n}{\frac{1}{2}n - S} - \binom{n}{\frac{1}{2}n - S - 1} = \frac{2S + 1}{n + 1} \binom{n + 1}{\frac{1}{2}n - S}$$

conocida como fórmula de Heisenberg. Como cada uno de esos estados comprende $2S + 1$ componentes distintas con distintos valores de M_S , el número total de estados de espín

$$\sum_S (2S + 1) f(n, S) = 2^n$$

donde la suma se extiende a todos los posibles valores de S desde $S = 0$ hasta $S = \frac{1}{2}n$.

Alternativamente, se puede seguir un método gráfico por vía de recurrencia para llegar a las mismas conclusiones. También se utilizan diagramas formados por casillas pero con un sentido ligeramente distinto. En este esquema gráfico las dos posibilidades α y β de un electrón se identifican con una casilla \square , el espacio de funciones de dos electrones es el producto externo del espacio de un electrón por sí mismo $\square \otimes \square$, y en general $\square^{\otimes n}$. Estos productos no deben ser confundidos con otros vistos anteriormente. Allí se referían a productos de representaciones irreducibles del mismo grupo \mathcal{S}_n mientras que estos implican el paso del grupo \mathcal{S}_{n-1} al grupo \mathcal{S}_n . Obtenidos de esta manera, los coeficientes que en la

versión anterior indicaban los $2S+1$ posibles valores de M_S no aparecen pues están implícitos en el propio grafo. Los diagramas caracterizan ahora al conjunto de las $2S+1$ funciones correspondientes a los distintos valores del número cuántico M_S .

El análisis de las representaciones irreducibles en que se descompone la n -ésima potencia se puede seguir de forma gráfica añadiendo una casilla extra a los resultados de la potencia $n-1$ de manera que siga siendo un diagrama válido de Young pero que no tenga más de dos filas. Del diagrama de un electrón

$$\square$$

se pasa al de dos añadiendo una casilla

$$\square \otimes \square = \square\square \oplus \begin{array}{c} \square \\ \square \end{array}$$

del de dos electrones al de tres

$$(\square\square \oplus \begin{array}{c} \square \\ \square \end{array}) \otimes \square = \square\square\square \oplus \begin{array}{c} \square\square \\ \square \end{array} \oplus \begin{array}{c} \square \\ \square\square \end{array}$$

y al de cuatro electrones

$$(\square\square\square \oplus 2 \begin{array}{c} \square\square \\ \square \end{array}) \otimes \square = \square\square\square\square \oplus \begin{array}{c} \square\square\square \\ \square \end{array} \oplus 2 \left(\begin{array}{c} \square\square \\ \square\square \end{array} \oplus \begin{array}{c} \square \\ \square\square\square \end{array} \right)$$

que indica que las dieciséis funciones se agrupan en un quintete, tres triplete y dos singuletes.

Un quintete quiere decir que cada una de las cinco funciones asociadas respectivamente a los cinco valores de $M_S = 2, 1, 0, -1, -2$ da lugar a una representación irreducible [4] totalmente simétrica de dimensión unidad. Los tres triplete indican que hay tres funciones linealmente independientes con $M_S = 1$ que forman la representación irreducible [31] de dimensión tres e igualmente las tres funciones de $M_S = 0$ y las tres de $M_S = -1$. Decir que hay dos singuletes quiere decir que hay dos posibles funciones con $M_S = 0$ que conjuntamente forman base de la representación irreducible de dimensión dos [2²].

En definitiva, las funciones de espín de un conjunto de n electrones se pueden poner como

$$\Xi(n, S, M_S, k)$$

con el índice k , que puede tomar los valores desde el 1 hasta $f(n, S)$, y que sirve para identificar los posibles estados de espín con los mismos números cuánticos S y M_S . Las funciones de espín forman base de una representación del grupo de las permutaciones de n objetos de dimensión $f(n, S)$, identificada por la partición $\{\lambda\}$ de n .

$$\hat{P}^\sigma \Xi(n, S, M_S, l) = \sum_{k=1}^{f(n, S)} \Xi(n, S, M_S, k) D_{kl}^S(P^\sigma)$$

Aquí la permutación P^σ afecta solamente a las variables de espín de los electrones y la representación irreducible se ha indicado por el superíndice S en lugar de hacerlo por la partición $\{\lambda\}$ pues, según se ha visto, hay una correspondencia entre ambas. La forma de las matrices representación $D^S(P^\sigma)$ depende de la opción adoptada para escribir las funciones Ξ . Una de las posibles opciones es la representación ortogonal estándar de Young descrita en párrafos anteriores. Esta es la opción que se va a seguir en los ejemplos que se incluyen a continuación.

Una función que describe un conjunto de electrones no consta solamente de la parte que especifica los estados de espín de los electrones. Necesita también especificar la dependencia espacial. De acuerdo con el principio de antisimetría la función debe formar base de la representación irreducible totalmente antisimétrica frente a las permutaciones simultáneas de las variables posición y espín de dos electrones cualesquiera.

La única manera de obtener funciones antisimétricas consiste en multiplicar un factor que forme base de una representación irreducible por otro factor que forme base de la representación irreducible conjugada de la anterior. Si el factor que engloba los espines forma base de una representación irreducible cuyo diagrama de Young tiene, a lo sumo, dos filas de casillas, el factor espacial ha de formar base de una representación irreducible cuyo diagrama de Young tenga, a lo sumo, dos columnas de casillas. Esos productos de representaciones irreducibles contienen a la representación irreducible totalmente antisimétrica una sola vez. Las dimensiones de los espacios de funciones que han servido para obtener las representaciones irreducibles individuales están identificadas por la partición $\{\lambda\}$ y su conjugada, ambas de dimensión $n_{\{\lambda\}}$. El espacio de las funciones dependientes de las variables de espacio y espín es de dimensión $n_{\{\lambda\}}^2$ en el cual solamente hay un subespacio de dimensión unidad realmente antisimétrico. De las $n_{\{\lambda\}}^2$ funciones, salvo factores numéricos, solo una es antisimétrica.

$$\begin{array}{|c|c|c|} \hline \square & \square & \square \\ \hline \square & & \\ \hline \end{array} \otimes \begin{array}{|c|c|} \hline \square & \square \\ \hline \square & \\ \hline \end{array} = \begin{array}{|c|} \hline \square \\ \hline \square \\ \hline \square \\ \hline \square \\ \hline \end{array} \oplus \dots$$

En consecuencia, las $n_{\{\lambda\}}^2$ funciones linealmente independientes han de ser proyectadas sobre el subespacio antisimétrico.

Hay una excepción en el caso en que $n_{\{\lambda\}} = 1$. Esto ocurre siempre que se estudie un sistema de no más de dos electrones y también, en el resto de los casos, para los estados de máxima multiplicidad de espín en que la partición $\{\lambda\}$ es precisamente $\{n, 0, 0, \dots\}$, la representación irreducible es la totalmente simétrica $[n]$ y su representación conjugada es $[1^n]$. En estos casos especiales, la función que describe el conjunto de electrones es realmente separable en factor de espacio por factor de espín.

El procedimiento de escribir una función de las variables espacio-espín de n electrones consiste en multiplicar las funciones de espín mencionadas anteriormente por una función que dependa de las coordenadas espaciales y antisimetrizando el producto así obtenido.

$$\Psi_l = \hat{A} \{ \Phi(\mathbf{r}) \cdot \Xi(n, S, M_S, l) \} \quad (l = 1, \dots, f(n, S))$$

La función $\Phi(\mathbf{r})$ quiere indicar una dependencia con respecto a las posiciones de todos los electrones presentes en el sistema, $\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n)$. El índice l es necesario para distinguir los posibles estados de la misma degeneración de espín. En párrafos anteriores se ha visto que con tres electrones puede haber dos dobletes distintos, con cuatro electrones tres tripletes y dos singuletes, etc. que han de ser estudiados independientemente.

En el operador antisimetrizador idempotente

$$\hat{A} = \frac{1}{n!} \sum_{P \in S_n} (-1)^P P^r P^\sigma$$

los dos operadores P^r y P^σ son la misma permutación pero se han separado para indicar la permutación de las variables espaciales y la de los espines. La notación se simplificará

cuando no haya ambigüedad.

$$\Psi_l = \frac{1}{n!} \sum_{P \in \mathcal{S}_n} (-1)^P P^r \Phi \cdot P^\sigma \Xi(n, S, M_S, l)$$

Las funciones de espín dan lugar a la representación irreducible identificada por S .

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{n!} \sum_{P \in \mathcal{S}_n} (-1)^P P^r \Phi \cdot \sum_{k=1}^{f(n,S)} \Xi(n, S, M_S, k) D_{kl}^S(P^\sigma) \\ &= \sum_{k=1}^{f(n,S)} \Xi(n, S, M_S, k) \cdot \frac{1}{n!} \sum_{P \in \mathcal{S}_n} (-1)^P D_{kl}^S(P) P \Phi \\ \Psi_l &= \sum_{k=1}^{f(n,S)} \Xi(n, S, M_S, k) \cdot \Phi_{kl}^S(\mathbf{r}) \quad (l = 1, \dots, f(n, S)) \end{aligned}$$

Las funciones Ψ_l son antisimétricas. Hay tantas como indica $f(n, S)$. Para cada valor del índice l hay una función distinta, combinación lineal de otras varias. Esa combinación lineal consta de un solo término cuando la representación irreducible asociada al número cuántico S es monodimensional y eso ocurre si $n = 2$ o si S coincide con su valor máximo $\frac{1}{2} n$. Para cada valor de l hay un número $f(n, S)$ de funciones distintas de espín señaladas por el índice k y el mismo número de funciones espaciales, pero solamente una función es antisimétrica.

A partir de una función $\Phi(\mathbf{r})$ se han construido $f(n, S)^2$ funciones $\Phi_{kl}^S(\mathbf{r})$ con ayuda de las matrices representación $D^S(P)$ de las funciones de espín.

$$\Phi_{kl}^S(\mathbf{r}) = \frac{1}{n!} \sum_{P \in \mathcal{S}_n} (-1)^P D_{kl}^S(P) P \Phi$$

Analicemos cómo se transforman estas funciones $\Phi_{kl}^S(\mathbf{r})$ frente a una permutación Q de sus variables espaciales.

$$Q \Phi_{kl}^S(\mathbf{r}) = \frac{1}{n!} \sum_{P \in \mathcal{S}_n} (-1)^P D_{kl}^S(P) Q P \Phi$$

El producto de dos permutaciones es otra permutación $QP = R$

$$= \sum_{m=1}^{f(n,S)} (-1)^q D_{km}^S(Q^{-1}) \cdot \underbrace{\frac{1}{n!} \sum_{R \in \mathcal{S}_n} (-1)^r D_{ml}^S(R) R \Phi}$$

La suma es la misma sea el índice de suma P o R .

$$Q \Phi_{kl}^S(\mathbf{r}) = \sum_{m=1}^{f(n,S)} (-1)^q D_{km}^S(Q^{-1}) \cdot \Phi_{ml}^S(\mathbf{r})$$

Por ser ortogonales las matrices representación

$$D_{km}^S(Q^{-1}) = (D_{km}^S(Q))^{-1} = D_{mk}^S(Q)$$

$$Q \Phi_{kl}^S(\mathbf{r}) = \sum_{m=1}^{f(n,S)} \Phi_{ml}^S(\mathbf{r}) D_{mk}^S(Q) (-1)^q \quad \forall Q \in \mathcal{S}_n$$

Las $f(n, S)$ funciones $\Phi_{kl}^S(\mathbf{r})$ con valor de l constante forman base de una representación irreducible relacionada con aquella en que forman base las $f(n, S)$ funciones de espín $\Xi(n, S, M_S, k)$. Por aparecer la paridad en esa última expresión, los caracteres de ambas representaciones irreducibles son opuestos para las operaciones impares; ambas representaciones irreducibles son conjugadas la una de la otra, sus diagramas de Young son el resultado de intercambiar filas por columnas.

Sea un sistema de tres electrones. Sus ocho funciones de espín se catalogan en forma de un cuartete y dos dobletes. El cuartete no ofrece demasiadas dificultades. Las cuatro funciones de espín están asociadas a distintos valores de M_S y son simétricas frente a las permutaciones, forman base de la representación [4].

$$\begin{aligned}\Xi(3, \frac{3}{2}, \frac{3}{2}, 1) &= \alpha(1)\alpha(2)\alpha(3) \\ \Xi(3, \frac{3}{2}, \frac{1}{2}, 1) &= \frac{1}{\sqrt{3}} (\alpha(1)\alpha(2)\beta(3) + \alpha(1)\beta(2)\alpha(3) + \beta(1)\alpha(2)\alpha(3)) \\ \Xi(3, \frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, 1) &= \frac{1}{\sqrt{3}} (\alpha(1)\beta(2)\beta(3) + \beta(1)\alpha(2)\beta(3) + \beta(1)\beta(2)\alpha(3)) \\ \Xi(3, \frac{3}{2}, -\frac{3}{2}, 1) &= \beta(1)\beta(2)\beta(3)\end{aligned}$$

La única función que dependa de las coordenadas espaciales será totalmente antisimétrica. Suponiendo normalizada la función Φ y una vez normalizada su proyección, sobre la representación [1⁴], la función espacial es

$$\Phi_{11}^{3/2} = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{pmatrix} +\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) + \Phi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \mathbf{r}_1) + \Phi(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \\ -\Phi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3) - \Phi(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) - \Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3, \mathbf{r}_2) \end{pmatrix}$$

Basta ahora multiplicar el factor espacial por cada uno de los factores de espín

$$\begin{aligned}M_S = \frac{3}{2} & \quad \Phi_{11}^{3/2} \cdot \Xi(3, \frac{3}{2}, \frac{3}{2}, 1) \\ M_S = \frac{1}{2} & \quad \Phi_{11}^{3/2} \cdot \Xi(3, \frac{3}{2}, \frac{1}{2}, 1) \\ M_S = -\frac{1}{2} & \quad \Phi_{11}^{3/2} \cdot \Xi(3, \frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, 1) \\ M_S = -\frac{3}{2} & \quad \Phi_{11}^{3/2} \cdot \Xi(3, \frac{3}{2}, -\frac{3}{2}, 1)\end{aligned}$$

para tener las cuatro funciones del cuartete $S = \frac{3}{2}$.

Las funciones de espín de los dobletes forman base de la representación irreducible [2 1].

La representación ortogonal estándar está formada por el conjunto de matrices

$$\begin{array}{ccc}
 e & (123) & (132) \\
 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \\
 (12) & (13) & (23) \\
 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}
 \end{array}$$

y las funciones de espín que han servido para construir esa representación son

$$\begin{aligned}
 \Xi(3, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1) &= \frac{1}{\sqrt{6}} (2 \alpha(1)\alpha(2)\beta(3) - \alpha(1)\beta(2)\alpha(3) - \beta(1)\alpha(2)\alpha(3)) \\
 \Xi(3, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha(1)\beta(2)\alpha(3) - \beta(1)\alpha(2)\alpha(3)) \\
 \Xi(3, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, 1) &= \frac{1}{\sqrt{6}} (\alpha(1)\beta(2)\beta(3) + \beta(1)\alpha(2)\beta(3) - 2 \beta(1)\beta(2)\alpha(3)) \\
 \Xi(3, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, 2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha(1)\beta(2)\beta(3) - \beta(1)\alpha(2)\beta(3))
 \end{aligned}$$

Hay dos funciones de $M_S = \frac{1}{2}$ que forman base de esa representación y otras dos de $M_S = -\frac{1}{2}$ que, independientemente, también dan lugar a las mismas matrices representación.

Las relaciones anteriores permiten escribir las funciones espaciales adaptadas a la simetría, una vez normalizadas, en la forma

$$\begin{aligned}
 \Phi_{11}^{1/2} &= \frac{1}{2\sqrt{3}} \begin{pmatrix} +2\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) - \Phi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \mathbf{r}_1) - \Phi(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \\ -2\Phi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3) + \Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3, \mathbf{r}_2) + \Phi(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) \end{pmatrix} \\
 \Phi_{21}^{1/2} &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} -\Phi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \mathbf{r}_1) + \Phi(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \\ -\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3, \mathbf{r}_2) + \Phi(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) \end{pmatrix} \\
 \Phi_{12}^{1/2} &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} +\Phi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \mathbf{r}_1) - \Phi(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \\ -\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3, \mathbf{r}_2) + \Phi(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) \end{pmatrix}
 \end{aligned}$$

$$\Phi_{22}^{1/2} = \frac{1}{2\sqrt{3}} \begin{pmatrix} +2\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) - \Phi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \mathbf{r}_1) - \Phi(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \\ +2\Phi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3) - \Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3, \mathbf{r}_2) - \Phi(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) \end{pmatrix}$$

Las dos primeras dan lugar al primero de los dobletes con dos componentes de $M_S = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$.

$$\begin{aligned} M_S = \frac{1}{2} & \quad \Phi_{11}^{1/2} \cdot \Xi(3, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1) + \Phi_{21}^{1/2} \cdot \Xi(3, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 2) \\ M_S = -\frac{1}{2} & \quad \Phi_{11}^{1/2} \cdot \Xi(3, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, 1) + \Phi_{21}^{1/2} \cdot \Xi(3, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, 2) \end{aligned}$$

Las dos funciones espaciales restantes sirven para escribir las funciones del otro doblete.

$$\begin{aligned} M_S = \frac{1}{2} & \quad \Phi_{12}^{1/2} \cdot \Xi(3, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1) + \Phi_{22}^{1/2} \cdot \Xi(3, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 2) \\ M_S = -\frac{1}{2} & \quad \Phi_{12}^{1/2} \cdot \Xi(3, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, 1) + \Phi_{22}^{1/2} \cdot \Xi(3, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, 2) \end{aligned}$$

Desde el punto de vista de su comportamiento frente a las permutaciones, las dos funciones $\Phi_{11}^{1/2}$ y $\Phi_{21}^{1/2}$ forman base de la representación irreducible [2 1] que es conjugada de aquella en que forman base las funciones de espín; sus diagramas de Young son el dual el uno del otro, resultado de intercambiar filas por columnas. Ambas representaciones coinciden en este ejemplo sencillo por ser una representación irreducible autoconjugada. Pero las matrices representación no son las mismas. Ambas representaciones no son idénticas sino equivalentes. Las matrices representación para las funciones espaciales son

$$\begin{array}{ccc} e & (123) & (132) \\ \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \\ (12) & (13) & (23) \\ \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \end{array}$$

Estas matrices representación se distinguen de las anteriores no solo en que han cambiado de signo para las permutaciones impares, sino que, además ha habido una reordenación de la base. Se puede pasar de una a otra representación irreducible equivalente mediante la transformación de semejanza que corresponde al cambio de base dado por la matriz $\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$ cuya inversa es $\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$. Para la representación ortogonal estándar se eligió una ordenación de la base de los cuadros de Young de manera que fuesen desviándose de modo creciente del orden natural, del cuadro fundamental. Las matrices representación generadas por las funciones espaciales suponen una elección inversa del orden de las funciones de base. En el

ejemplo, las bases de las funciones espaciales que ha dado lugar a las matrices se corresponden con una elección

$$\begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 3 \\ \hline 2 & \\ \hline \end{array} \quad \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 2 \\ \hline 3 & \\ \hline \end{array}$$

mientras que las funciones de espín estaban ordenadas en la forma

$$\begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 2 \\ \hline 3 & \\ \hline \end{array} \quad \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 3 \\ \hline 2 & \\ \hline \end{array}$$

es decir, al revés.

Las dos funciones $\Xi(3, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1)$ y $\Xi(3, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 2)$ forman base de un espacio de dimensión dos; las dos funciones $\Phi_{11}^{1/2}$ y $\Phi_{21}^{1/2}$ también forman base de otro espacio de dimensión dos. Los productos de unas por otras forman base de un espacio de dimensión cuatro

$$\left(\Xi(3, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1), \Xi(3, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 2) \right) \otimes \left(\Phi_{11}^{1/2}, \Phi_{21}^{1/2} \right)$$

en el cual hay un subespacio antisimétrico de dimensión uno. Es, salvo factores de normalización, la función $M_S = \frac{1}{2}$ del primer doblete. Lo mismo puede decirse de las otras componentes

$$\begin{aligned} & \left(\Xi(3, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1), \Xi(3, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 2) \right) \otimes \left(\Phi_{11}^{1/2}, \Phi_{21}^{1/2} \right) \\ & \left(\Xi(3, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, 1), \Xi(3, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, 2) \right) \otimes \left(\Phi_{11}^{1/2}, \Phi_{21}^{1/2} \right) \\ & \left(\Xi(3, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1), \Xi(3, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 2) \right) \otimes \left(\Phi_{12}^{1/2}, \Phi_{22}^{1/2} \right) \\ & \left(\Xi(3, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, 1), \Xi(3, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, 2) \right) \otimes \left(\Phi_{12}^{1/2}, \Phi_{22}^{1/2} \right) \end{aligned}$$

En cada caso solamente hay un subespacio de dimensión unidad antisimétrico frente a las permutaciones de las variables espacio-espín de los electrones.

En toda la discusión anterior nada se ha dicho acerca de la forma analítica de la función de las coordenadas espaciales $\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n)$ que puede incluso depender de las posiciones relativas (distancias) de unos electrones con respecto a los otros. El caso más sencillo es el del modelo de partículas independientes en cuyo caso esa función es un mero producto de orbitales, funciones de un electrón. Esta opción permite escribir las funciones antisimetrizadas de las coordenadas espacio-espín como una combinación de determinantes de Slater o productos antisimetrizados.

En el ejemplo de tres electrones,

$$\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) = \varphi_a(\mathbf{r}_1) \varphi_b(\mathbf{r}_2) \varphi_c(\mathbf{r}_3)$$

El estado de $M_S = \frac{1}{2}$ del primero de los dobletes se expresa como

$$\Psi_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1}(1, 2, 3) = \frac{1}{\sqrt{6}} \left(\begin{array}{c} \left| \begin{array}{ccc} \phi_a(1) & \phi_a(2) & \phi_a(3) \\ \phi_b(1) & \phi_b(2) & \phi_b(3) \\ \bar{\phi}_c(1) & \bar{\phi}_c(2) & \bar{\phi}_c(3) \end{array} \right| \\ 2 \\ - \left| \begin{array}{ccc} \phi_a(1) & \phi_a(2) & \phi_a(3) \\ \bar{\phi}_b(1) & \bar{\phi}_b(2) & \bar{\phi}_b(3) \\ \phi_c(1) & \phi_c(2) & \phi_c(3) \end{array} \right| - \left| \begin{array}{ccc} \bar{\phi}_a(1) & \bar{\phi}_a(2) & \bar{\phi}_a(3) \\ \phi_b(1) & \phi_b(2) & \phi_b(3) \\ \phi_c(1) & \phi_c(2) & \phi_c(3) \end{array} \right| \end{array} \right)$$

donde $\phi_m(\mu) = \varphi_m(\mu) \alpha(\mu)$ mientras que $\bar{\phi}_m(\mu) = \varphi_m(\mu) \beta(\mu)$.

El estado $M_S = \frac{1}{2}$ del segundo doblete está dado por

$$\Psi_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 2}(1, 2, 3) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\begin{array}{c} \left| \begin{array}{ccc} \phi_a(1) & \phi_a(2) & \phi_a(3) \\ \bar{\phi}_b(1) & \bar{\phi}_b(2) & \bar{\phi}_b(3) \\ \phi_c(1) & \phi_c(2) & \phi_c(3) \end{array} \right| - \left| \begin{array}{ccc} \bar{\phi}_a(1) & \bar{\phi}_a(2) & \bar{\phi}_a(3) \\ \phi_b(1) & \phi_b(2) & \phi_b(3) \\ \phi_c(1) & \phi_c(2) & \phi_c(3) \end{array} \right| \end{array} \right)$$

Los dos estados correspondientes a $M_S = -\frac{1}{2}$ se obtienen por el mismo procedimiento.

La correspondencia entre el estado de espín de un conjunto de electrones y la simetría permutacional del factor espacial en la función de onda abre una vía de investigación para los sistemas en que las interacciones debidas a los espines no sean tomadas en consideración. Esta vía, denominada *Química Cuántica libre de espín* (*Spin-free Quantum Chemistry*), consiste en esencia en el estudio de los factores espaciales adaptados a las representaciones irreducibles del correspondiente grupo S_n .

8.2.2 Partículas idénticas: Valores esperados

La forma más sencilla de describir un conjunto de N electrones es mediante un producto antisimetrizado de espinorbitales, un determinante de Slater. Si los espinorbitales utilizados son ortonormales, $\langle \phi_k(1) | \phi_l(1) \rangle = \delta_{kl}$, la función que describe al conjunto se escribe

$$\Psi(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \left| \begin{array}{cccc} \phi_{i_1}(1) & \phi_{i_2}(1) & \cdots & \phi_{i_N}(1) \\ \phi_{i_1}(2) & \phi_{i_2}(2) & \cdots & \phi_{i_N}(2) \\ \dots & \dots & \ddots & \dots \\ \phi_{i_1}(N) & \phi_{i_2}(N) & \cdots & \phi_{i_N}(N) \end{array} \right|$$

incluyendo un factor de normalización $\frac{1}{\sqrt{N!}}$. La misma expresión puede ponerse como

$$\Psi(1, 2, \dots, N) = |\phi_{i1}(1) \phi_{i2}(2) \dots \phi_{iN}(N)\rangle$$

indicando tan solo la diagonal principal del determinante.

Ese determinante es el resultado de aplicar un operador de proyección sobre el subespacio de las funciones antisimétricas de un producto simple de espinorbitales.

$$\Psi(1, 2, \dots, N) = \sqrt{N!} \hat{\mathcal{A}}_N \{\phi_{i1}(1) \phi_{i2}(2) \dots \phi_{iN}(N)\}$$

donde el operador $\hat{\mathcal{A}}_N$ es el operador antisimetrizador idempotente

$$\hat{\mathcal{A}}_N = \frac{1}{N!} \sum_{\mathcal{P}} \varepsilon_{\mathcal{P}} P\{\phi_{i1}(1) \phi_{i2}(2) \dots \phi_{iN}(N)\}$$

donde la suma se extiende a todas las permutaciones de N objetos, $\varepsilon_{\mathcal{P}}$ es la correspondiente paridad, en conjunto, es el proyector sobre el subespacio lineal de funciones de N variables, asociado a la representación irreducible $[1^N]$.

El cálculo de los valores esperados de operadores que afectan al conjunto de los N electrones de una manera simétrica, es decir, independiente de las permutaciones entre las coordenadas, posición-espín, de todos los electrones se ve claramente simplificado. Sea el operador $\hat{O}(1, 2, \dots, N)$, su valor esperado es

$$\begin{aligned} \langle \Psi(1, 2, \dots, N) | \hat{O}(1, 2, \dots, N) \Psi(1, 2, \dots, N) \rangle &= \\ &= \left\langle \sqrt{N!} \hat{\mathcal{A}}_N \{\phi_{i1} \phi_{i2} \dots \phi_{iN}\} \left| \hat{O} \sqrt{N!} \hat{\mathcal{A}}_N \{\phi_{i1} \phi_{i2} \dots \phi_{iN}\} \right. \right\rangle \end{aligned}$$

pero el operador antisimetrizador es hermítico, por lo que puede afectar al *ket* de la misma manera que al *bra*.

$$\langle \hat{O} \rangle = \sqrt{N!} \langle \phi_{i1} \phi_{i2} \dots \phi_{iN} | \hat{\mathcal{A}}_N \hat{O} \hat{\mathcal{A}}_N \{\phi_{i1} \phi_{i2} \dots \phi_{iN}\} \sqrt{N!}$$

Si el operador \hat{O} es invariante con respecto a las permutaciones, conmuta con todas ellas y con el antisimetrizador.

$$\langle \hat{O} \rangle = N! \langle \phi_{i1} \phi_{i2} \dots \phi_{iN} | \hat{O} \hat{\mathcal{A}}_N \hat{\mathcal{A}}_N \{\phi_{i1} \phi_{i2} \dots \phi_{iN}\} \rangle$$

Pero, como el antisimetrizador es un proyector y, por tanto, idempotente,

$$\langle \hat{O} \rangle = N! \langle \phi_{i1} \phi_{i2} \dots \phi_{iN} | \hat{O} \hat{\mathcal{A}}_N \{\phi_{i1} \phi_{i2} \dots \phi_{iN}\} \rangle$$

$$\langle \hat{O} \rangle = \left\langle \phi_{i1} \phi_{i2} \dots \phi_{iN} \left| \hat{O} \sum_{\mathcal{P}} \varepsilon_{\mathcal{P}} P\{\phi_{i1} \phi_{i2} \dots \phi_{iN}\} \right. \right\rangle$$

$$\langle \hat{O} \rangle = \left\langle \phi_{i1}(1) \phi_{i2}(2) \dots \phi_{iN}(N) \left| \hat{O} \begin{vmatrix} \phi_{i1}(1) & \phi_{i2}(1) & \dots & \phi_{iN}(1) \\ \phi_{i1}(2) & \phi_{i2}(2) & \dots & \phi_{iN}(2) \\ \dots & \dots & \ddots & \dots \\ \phi_{i1}(N) & \phi_{i2}(N) & \dots & \phi_{iN}(N) \end{vmatrix} \right. \right\rangle$$

El resultado equivale a poner tan solo la diagonal principal a uno de los lados del operador \hat{O} y el determinante completo, sin el factor de normalización, en el otro lado.

La regla práctica no ha hecho mención de las funciones monoeléctricas que aparecen en los determinantes de Slater. En consecuencia, el procedimiento descrito es extensible al cálculo de los elementos matriciales de la representación del operador \hat{O} en la base de determinantes de Slater linealmente independientes. Es decir, un determinante de Slater a un lado del operador y otro, igual o distinto, en el otro lado.

8.2.3 Productos externos

Las propiedades de una distribución de carga eléctrica se expresan habitualmente mediante un desarrollo en multipolos. En coordenadas cartesianas, una componente del multipolo de orden n está etiquetada con n índices y está dada por la relación

$$\gamma_{\alpha\beta\gamma\cdots\nu}^{(n)} = \sum_j q_j r_{j\alpha} r_{j\beta} r_{j\gamma} \cdots r_{j\nu} \quad (8.1)$$

donde tanto α como β hasta ν pueden indicar las componentes x , y o z del vector de posición \vec{r}_j de la partícula j -ésima.

Pero, de la propia definición de esas componentes cartesianas, y de la permutatividad de sus productos, se aprecia que las que tan solo se diferencian en la ordenación de los n índices $\alpha\beta\gamma\cdots\nu$ han de ser iguales. En consecuencia, el número de componentes independientes es mucho menor y coincide con $\binom{n+2}{2}$.

Como ejemplo, para el caso en que $n = 3$, para cada trio de índices $\alpha\beta\gamma$ hay un total de $3!$ posibilidades $\alpha\beta\gamma$, $\beta\alpha\gamma$, $\gamma\beta\alpha$, $\alpha\gamma\beta$, $\beta\gamma\alpha$, $\gamma\alpha\beta$ que forman base de una representación reducible de orden $3!$ de cuya reducción solamente se obtiene una componente totalmente simétrica, que forme base de la representación irreducible [3]. El resto de las posibilidades, que forman base de otras representaciones irreducibles, se anulan. Esas $3!$ componentes son idénticas. Basta con la información contenida en una de ellas. La información que proporciona este momento de la distribución de cargas está contenida en un total de diez componentes independientes. Para evitar las repeticiones, esas componentes se pueden elegir en la forma:

$$xxx, xxy, xxz, xyy, xyz, xzz, yyy, yyz, yzz, zzz.$$

El resto de la información hasta las veintisiete componentes es redundante por razón de su invariancia frente a la permutación de sus índices.

Las cantidades tensoriales mencionadas, cuyas componentes son simétricas frente a la permutación de sus índices, pueden ser descompuestas en contribuciones independientes por medio de sus trazas. Las trazas de un tensor de n índices, $\alpha\beta, \cdots, \nu$, son el resultado de sumar los elementos que tengan dos de esos índices en común. Para $n = 2$ hay una sola

$$\text{traza, } \gamma_{xx}^{(2)} + \gamma_{yy}^{(2)} + \gamma_{zz}^{(2)}; \text{ para } n = 3 \text{ hay tres trazas } \left\{ \begin{array}{l} \gamma_{xxx}^{(3)} + \gamma_{xyy}^{(3)} + \gamma_{xzz}^{(3)} \\ \gamma_{yxx}^{(3)} + \gamma_{yyy}^{(3)} + \gamma_{yzz}^{(3)} \\ \gamma_{zxx}^{(3)} + \gamma_{zyy}^{(3)} + \gamma_{zzz}^{(3)} \end{array} \right. .$$

En general, el número de trazas posibles es $\binom{n}{2}$.

La descomposición para $n = 2$ es de la forma

$$\begin{pmatrix} \gamma_{xx}^{(2)} & \gamma_{xy}^{(2)} & \gamma_{xz}^{(2)} \\ \gamma_{yx}^{(2)} & \gamma_{yy}^{(2)} & \gamma_{yz}^{(2)} \\ \gamma_{zx}^{(2)} & \gamma_{zy}^{(2)} & \gamma_{zz}^{(2)} \end{pmatrix} = \frac{2}{3} \begin{pmatrix} \Xi_{xx}^{(2)} & \Xi_{xy}^{(2)} & \Xi_{xz}^{(2)} \\ \Xi_{yx}^{(2)} & \Xi_{yy}^{(2)} & \Xi_{yz}^{(2)} \\ \Xi_{zx}^{(2)} & \Xi_{zy}^{(2)} & \Xi_{zz}^{(2)} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \gamma_{av}^{(2)} & 0 & 0 \\ 0 & \gamma_{av}^{(2)} & 0 \\ 0 & 0 & \gamma_{av}^{(2)} \end{pmatrix}$$

donde el primer sumando tiene traza nula y el segundo sumando es un escalar.

$$\Xi_{xx}^{(2)} + \Xi_{yy}^{(2)} + \Xi_{zz}^{(2)} = 0 \quad \gamma_{av}^{(2)} = \frac{1}{3} (\gamma_{xx}^{(2)} + \gamma_{yy}^{(2)} + \gamma_{zz}^{(2)})$$

Descomposiciones análogas pueden obtenerse para cantidades tensoriales de rango superior. La descomposición puede continuarse haciendo que las nuevas cantidades tensoriales así obtenidas se desdoblén a su vez en otras contribuciones de rango inferior.

Tratándose de momentos de una distribución de cargas eléctricas, las únicas contribuciones de interés son precisamente las de las trazas nulas, pues son las que dan lugar a interacciones con campos externos. Los factores numéricos sirven para acomodar a la normalización habitual

$$\Xi_{\alpha\beta\gamma\dots\nu}^{(n)} = \frac{(-1)^n}{n!} \sum_j q_j r_j^{2n+1} \frac{\partial}{\partial r_{j\alpha}} \frac{\partial}{\partial r_{j\beta}} \frac{\partial}{\partial r_{j\gamma}} \dots \frac{\partial}{\partial r_{j\nu}} \left(\frac{1}{r_j} \right)$$

de las contribuciones de trazas nulas o *momentos multipolares de la distribución de cargas*. Dichos momentos son simétricos frente a la permutación de sus índices cartesianos, de trazas nulas y además invariantes frente a las rotaciones-reflexiones del sistema de coordenadas en tres dimensiones, es decir, las $2n + 1$ componentes independientes forman base de las representaciones irreducibles del grupo $O(3)$.

Las distribuciones de probabilidad de presencia en cada punto del espacio-espín de los electrones en un átomo o en una molécula están expresadas mediante la función de *densidad electrónica* $\rho(x, y, z, \sigma)$. La normalización habitual de esta función proporciona el número total de electrones como suma de las probabilidades en todos los recintos.

$$\int_V \sum_{\sigma} \rho(\vec{r}, \sigma) d\vec{r} = N$$

En esa expresión se suma para las dos orientaciones independientes del espín y la integración se extiende a todo el volumen.

La función densidad electrónica puede desarrollarse en una base de r espinorbitales linealmente independientes en la forma

$$\rho(\vec{r}, \sigma) = \sum_{i;p}^r \phi_i(\vec{r}, \sigma) \cdot D_{i;p} \cdot \phi_p^*(\vec{r}, \sigma)$$

La matriz D es hermítica, de dimensiones $r \times r$ y semidefinida positiva. Si las funciones de base son ortonormales, $\langle \phi_i | \phi_p \rangle = \delta_{ip}$, la traza de la tabla numérica de doble entrada D también coincide con el número total de electrones presentes.

$$\sum_i^r D_{i;i} = N$$

La distribución de probabilidad de presencia simultánea de dos de esos electrones está expresada mediante otra función $\gamma(x_1, y_1, z_1, \sigma_1, x_2, y_2, z_2, \sigma_2)$ de las coordenadas de posición, espacio-espín, de los dos electrones. Una de las formas habituales de normalización de esa función

$$\int_{V_1, V_2} \sum_{\sigma_1, \sigma_2} \gamma(\vec{r}_1, \sigma_1, \vec{r}_2, \sigma_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = \binom{N}{2}$$

El desarrollo de esta función en la base de funciones monoeléctricas

$$\gamma(\vec{r}_1, \sigma_1, \vec{r}_2, \sigma_2) = \sum_{ij;pq}^r \phi_i(\vec{r}_1, \sigma_1) \phi_j(\vec{r}_2, \sigma_2) \cdot {}^2D_{ij;pq} \cdot \phi_p^*(\vec{r}_1, \sigma_1) \phi_q^*(\vec{r}_2, \sigma_2)$$

da lugar a una matriz 2D también hermítica, semidefinida positiva y cuya traza es $\binom{N}{2}$ si la base es ortonormal.

La matriz \mathbf{D} que da cuenta de la distribución de individuos no es más que una contracción de esta 2D .

$$D_{i;p} = \frac{2}{N-1} \sum_t^r {}^2D_{it;p t}$$

Es decir que la información acerca de la distribución individual está contenida en la información acerca de la distribución de pares de electrones.

El problema surge si se pretende dar cuenta de la distribución de pares con la sola información acerca de la distribución individual. El problema es sencillo si los sucesos son independientes, es decir, si los electrones se comportan según un modelo de partículas independientes pues, en tal caso, la probabilidad del suceso combinado es simplemente el producto de las probabilidades de los sucesos independientes. Si el modelo de partículas independientes no es estrictamente aplicable, puede, al menos, constituir una aceptable aproximación.

$${}^2D_{ij;pq} = D_{i;p} D_{j;q} \quad {}^2D = D \otimes D$$

La matriz que da cuenta de la distribución de pares es simplemente el producto externo de la que da cuenta de la probabilidad individual por sí misma.

Lo anterior no es exacto ya que, por tratarse de partículas con espín semientero, los electrones son fermiones y deben, al menos, cumplir con el principio general de antisimetría. Es decir, la 2D debe consistir exclusivamente en la parte antisimétrica del anterior producto externo, la proyección del anterior producto externo sobre los subespacios antisimétricos tanto de los índices de fila como de columna. Estos productos externos antisimetrizados se escriben para el caso general en que haya r índices de fila y s de columna en la forma

$$\begin{aligned} c_{i_1 i_2 \dots i_r; j_1 j_2 \dots j_s} &= \hat{A}_r \hat{A}_s a_{i_1 \dots i_r; j_1 \dots j_s} b_{i_{k+1} \dots i_r; j_{l+1} \dots j_s} \\ &= \frac{1}{r! s!} \sum_{P, Q} \varepsilon_P \cdot \varepsilon_Q \hat{P} \hat{Q} a_{i_1 \dots i_r; j_1 \dots j_s} b_{i_{k+1} \dots i_r; j_{l+1} \dots j_s} \end{aligned}$$

donde las permutaciones P afectan a unos índices y las permutaciones Q a los otros; ε_P y ε_Q son las correspondientes paridades.

La aplicación de la expresión anterior al caso de las probabilidades de presencia de pares electrónicos da como resultado

$${}^2D_{ij;pq} = \frac{1}{2} (D_{i;p} D_{j;q} - D_{j;p} D_{i;q}) \quad {}^2D = D \wedge D$$

Las ideas expuestas anteriormente son fácilmente generalizables a las distribuciones de probabilidad de trios, cuartetos, etc. Son las potencias externas de la distribución individual, antisimetrizadas frente a las permutaciones tanto de los índices de fila como de columna.

8.2.4 Invariancias de las matrices

Una *matriz permutación* \mathbf{P} es aquella cuyos elementos valen todos cero excepto un elemento de cada fila y de cada columna que vale la unidad. La premultiplicación de una matriz \mathbf{A} por una de permutación, es decir $(\mathbf{P} \mathbf{A})$, da como resultado una permutación de las filas de \mathbf{A} ; en cambio, la posmultiplicación $(\mathbf{A} \mathbf{P})$ intercambia las columnas. La inversa de una matriz permutación coincide con su transpuesta. La transformación de semejanza $\mathbf{P} \mathbf{A} \mathbf{P}^{-1}$ permuta las filas y las columnas de \mathbf{A} y equivale a una reordenación de la base de representación. Otras transformaciones de semejanza mediante matrices unitarias, $\mathbf{U} \mathbf{A} \mathbf{U}^{-1}$ dan lugar a matrices equivalentes a la matriz \mathbf{A} relacionadas por el cambio de base. Las cantidades invariantes frente a esas transformaciones de semejanza son las que permiten simplificar los problemas y que pueden tener información susceptible de confirmación experimental.

Muchas de las matrices que se manejan en los problemas de Química Cuántica son hermiticas. Son representación de operadores hermiticos asociados a observables cuyos valores propios se identifican con los posibles resultados de las medidas experimentales. Además de hermiticas, algunas son definidas positivas como la representación matricial del operador identidad, es decir, las “métricas” de los espacios lineales, las matrices de los recubrimientos entre las funciones de base de los correspondientes espacios lineales. Otras, como las representaciones matriciales de los operadores densidad o densidad reducida, las Matrices de Densidad (DM) o las Matrices de Densidad Reducida de orden p (p -RDM), son semidefinidas positivas. Estas últimas describen las probabilidades de presencia simultánea de p partículas idénticas en los distintos puntos del espacio y que permiten el cálculo de los valores esperados de operadores que afectan a p de esas partículas idénticas.

Estas matrices hermiticas en el campo complejo, simétricas en el campo real, tienen un conjunto de propiedades invariantes con respecto a determinados cambios de base de representación, con respecto a determinadas transformaciones de semejanza, ya sean unitarias en el campo complejo u ortogonales en el campo real. Algunas de esas propiedades invariantes guardan una estrecha relación con el grupo de las permutaciones.

Por ejemplo, son invariantes los autovalores, la traza, el determinante, los coeficientes del polinomio característico, y otras muchas cantidades que pueden tener una interpretación física.

El polinomio característico de una matriz \mathbf{A} de dimensiones $r \times r$ está dado por el desarrollo

$$P_r(\lambda) = |\mathbf{A} - \lambda \mathbf{1}| = c_r \lambda^0 - c_{r-1} \lambda^1 + c_{r-2} \lambda^2 - \dots \\ - (-1)^r c_1 \lambda^{r-1} + (-1)^r c_0 \lambda^r$$

En ocasiones, y para evitar la alternancia de signos, se prefiere definir el polinomio característico en la forma

$$P_r(\mu) = |\mu \mathbf{A} + \mathbf{1}| = c_r \mu^r + c_{r-1} \mu^{r-1} + c_{r-2} \mu^{r-2} + \dots \\ + c_2 \mu^2 + c_1 \mu^1 + c_0 \mu^0$$

lo que equivale a haber substituído $\mu = -1/\lambda$ además de haber multiplicado por μ^r .

Los valores propios de \mathbf{A} son las raíces del polinomio $P_r(\lambda)$. En todos los casos $c_0 = 1$, la traza de la matriz coincide con el coeficiente c_1 , c_2 coincide con la suma de todos los determinantes 2×2 construídos sobre la diagonal principal de \mathbf{A} y el determinante de la matriz es el coeficiente c_r .

Hay un algoritmo que permite calcular fácilmente esos coeficientes mediante la aplicación de la secuencia dada por la relación de recurrencia

$$\begin{aligned} \mathbf{B}_0 &= \mathbf{A} & c_1 &= \text{tr } \mathbf{B}_0 \\ \mathbf{B}_{k-1} &= \mathbf{A} (c_{k-1} \mathbf{1} - \mathbf{B}_{k-2}) & c_k &= \frac{1}{k} \text{tr } \mathbf{B}_{k-1} \end{aligned}$$

El procedimiento se conoce como de LeVerrier-Faddeev. Las sucesivas matrices \mathbf{B}_k coinciden con los productos externos antisimetrizados de \mathbf{A} por sí misma k veces y contraídos hasta una matriz de primer orden.

$$\mathbf{B}_{k-1} = L_k^1 \mathbf{A}^{\wedge k}$$

La secuencia se interrumpe pues \mathbf{B}_{r-1} es una matriz escalar y \mathbf{B}_r se anula ya que, según el teorema de Cayley, la matriz anula su propio polinomio característico o, dicho de otro modo, porque no hay parte antisimétrica de las potencias superiores.

También se puede comprobar que en esos coeficientes participan las trazas de las potencias de la matriz \mathbf{A}

$$\begin{aligned} c_1 &= \text{tr } \mathbf{A} \\ c_2 &= \frac{1}{2} ((\text{tr } \mathbf{A})^2 - \text{tr } \mathbf{A}^2) \\ c_3 &= \frac{1}{6} ((\text{tr } \mathbf{A})^3 - 3 \text{tr } \mathbf{A}^2 \text{tr } \mathbf{A} + 2 \text{tr } \mathbf{A}^3) \\ c_4 &= \frac{1}{24} ((\text{tr } \mathbf{A})^4 - 6 \text{tr } \mathbf{A}^2 (\text{tr } \mathbf{A})^2 + 8 \text{tr } \mathbf{A}^3 \text{tr } \mathbf{A} + 3 (\text{tr } \mathbf{A}^2)^2 - 6 \text{tr } \mathbf{A}^4) \\ c_5 &= \frac{1}{120} \left(\begin{aligned} &(\text{tr } \mathbf{A})^5 - 10 \text{tr } \mathbf{A}^2 (\text{tr } \mathbf{A})^3 + 20 \text{tr } \mathbf{A}^3 (\text{tr } \mathbf{A})^2 \\ &- 20 \text{tr } \mathbf{A}^3 \text{tr } \mathbf{A}^2 - 30 \text{tr } \mathbf{A}^4 (\text{tr } \mathbf{A}) \\ &+ 15 (\text{tr } \mathbf{A}^2)^2 (\text{tr } \mathbf{A}) + 24 \text{tr } \mathbf{A}^5 \end{aligned} \right) \\ \dots & \quad \dots \end{aligned}$$

En general

$$c_m = \frac{1}{m!} \sum_{\nu} \chi_{\nu}^{[1^m]} n_{\{\nu\}} (\text{tr } \mathbf{A})^{\nu_1} (\text{tr } \mathbf{A}^2)^{\nu_2} \dots (\text{tr } \mathbf{A}^m)^{\nu_m}$$

donde ν identifica las distintas particiones de m que caracterizan las clases de equivalencia del grupo S_m de las permutaciones de m objetos por su estructura cíclica, n_{ν} es el número de elementos en esa clase y $\chi_{\nu}^{[1^m]}$ es el carácter de la clase ν , $(1^{\nu_1} 2^{\nu_2} \dots m^{\nu_m})$, en la representación irreducible $[1^m]$ totalmente antisimétrica.

En esas relaciones se aprecia que los sucesivos coeficientes c_i son las trazas de las potencias externas de la matriz de partida \mathbf{A} .

$$c_k = \text{tr } \mathbf{A}^k$$

antisimetrizadas frente a las permutaciones.

Se han mencionado las relaciones entre los coeficientes del polinomio característico y las trazas de las potencias simetrizadas de la matriz \mathbf{A} . Un análisis de las relaciones entre los mismos coeficientes y los valores propios de la matriz nos llevaría a otro capítulo de las Matemáticas, el que trata de las funciones simétricas de un conjunto de variables.

Si en lugar de utilizar los caracteres de la representación irreducible totalmente antisimétrica se hubiese utilizado la totalmente simétrica $[m]$ se habría obtenido otro juego de coeficientes igualmente invariantes frente a los cambios de base y, por tanto, susceptibles de dar lugar a cantidades que pueden ser confirmadas por la experiencia.

El determinante de la matriz \mathbf{A} es el último de los coeficientes, c_r . La expresión habitual para ese determinante es

$$\det \mathbf{A} = \sum_{P \in S_r} \varepsilon_P P (A_{1\pi_1} A_{2\pi_2} \cdots A_{r\pi_r})$$

donde la operación P permuta los índices de columna en la forma $(\begin{smallmatrix} 1 & 2 & \cdots & r \\ \pi_1 & \pi_2 & \cdots & \pi_r \end{smallmatrix})$. el factor ε_P indica la paridad de la permutación, es decir, el carácter de la permutación P en la representación irreducible $[1^r]$.

$$\det \mathbf{A} = |\mathbf{A}| = \sum_P \chi_P^{[1^r]} P (A_{1\pi_1} A_{2\pi_2} \cdots A_{r\pi_r})$$

Si en lugar de la representación irreducible antisimétrica se hubiera usado la totalmente simétrica, en lugar del determinante se habría obtenido el *permanente* de la matriz \mathbf{A} . Si en esa combinación lineal se hubieran usado los caracteres de otra de las representaciones irreducibles del grupo S_r , se habrían obtenido los *inmanentes* de la matriz, de los que tanto el determinante como el permanente son casos particulares. Si el determinante de una matriz se indica por la notación $\det \mathbf{A}$ o bien por $|\mathbf{A}|$, los inmanentes se han indicado por $|\mathbf{A}|^{[\lambda]}$ para hacer notar que son los caracteres de la representación irreducible $[\lambda]$, asociada a la partición $\{\lambda\}$ de r , los que han intervenido en su definición. En esta notación, el determinante y el permanente se indican por $|\mathbf{A}|^{[1^r]}$ y $|\mathbf{A}|^{[r]}$ respectivamente. El concepto de inmanente es, en consecuencia, una extensión del concepto de determinante. Los inmanentes de una matriz \mathbf{A} son invariantes frente a las transformaciones del tipo \mathbf{PAP}^{-1} donde \mathbf{P} sea una matriz permutación.

Una más extensa generalización del concepto de determinante se alcanza utilizando como coeficientes, no ya los caracteres de las representaciones irreducibles, sino otra función de la permutación de que se trate. La idea, con el nombre de *algebrante*, se ha utilizado en el desarrollo de los cálculos dentro del esquema de "enlaces de valencia generalizados" (*Generalized Valence Bond-GVB*).

8.2.5 Recuento de isómeros

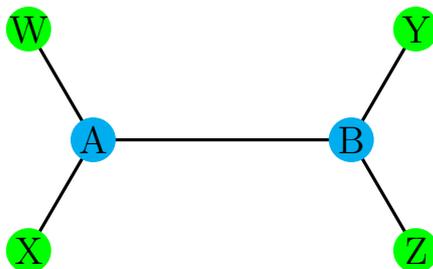
En Química, se dicen isómeras aquellas especies que tienen la misma composición elemental aunque distintas propiedades macroscópicas observables. La razón de las diferencias se busca

en el mundo submicroscópico, molecular, atribuyendo las propiedades a las variadas formas de organizarse los átomos para formar las moléculas.

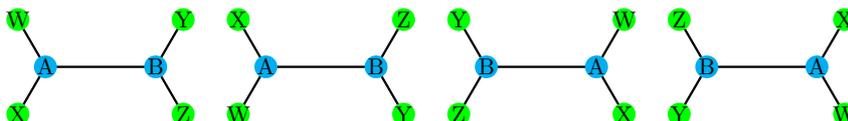
Los isómeros de posición son las especies químicas cuyas moléculas individuales presentan unas conformaciones de equilibrio, en sus respectivos estados electrónicos fundamentales, en que distintos átomos o grupos funcionales se encuentran en posiciones permutadas sin modificación de la red de vínculos que mantienen unidos los átomos. Esa red es la que se suele representar por una serie de trazos simbolizando los enlaces. Es decir, se puede tener un isómero de posición distinto si se permutan un átomo de Cl con otro de F, o un átomo de O por otro de S, e incluso, si la permutación es entre un isótopo ^{12}C por otro ^{13}C . Pero no se pueden permutar un átomo de C por uno de Cl pues cambiaría la red de los enlaces a la que se atribuye estabilidad de la molécula; en todo caso esa permutación daría lugar a un isómero de otro tipo. Desde el punto de vista estructural, la distinción entre isómeros de posición se reduce a un problema de permutaciones de grupos funcionales que permitan mantener el mismo número y tipo de vínculos con sus más próximos.

No todas las permutaciones entre átomos o grupos funcionales dan lugar a otras especies isómeras de posición. No son consideradas como tales las permutaciones que solamente equivalen a ver la misma estructura desde el otro lado, es decir, a un giro del conjunto sin modificar las conexiones de unos átomos con otros. Tampoco se suelen considerar isómeros distintos allí donde la barrera energética para la interconversión es tan pequeña que, a la temperatura ambiente, la energía cinética es suficiente para sobrepasar esa barrera y resulta imposible separar, por cristalización o por cualquier otro procedimiento de separación, las distintas estructuras. El ejemplo más característico es el de libre giro de un grupo terminal. En estos casos se prefiere hablar de *conformeros* aludiendo a las distintas conformaciones espaciales de presentarse un mismo isómero.

Los distintos isómeros de posición están relacionados por permutaciones dentro de subconjuntos de átomos o grupos. En el ejemplo



se pueden permutar los objetos $\{A,B\}$ entre sí y también los objetos $\{W,X,Y,Z\}$ sin que cambie la estructura, las ligaduras que mantienen unido el conjunto. El grupo de permutaciones es el producto directo de las permutaciones de cuatro objetos por el de dos objetos: $S_4 \otimes S_2$. Es un grupo que tiene 48 operaciones. Pero no todas cuentan a la hora de identificar isómeros pues solamente se ha de contar una de cada cuatro. Las cuatro formas siguientes



no son distintos isómeros sino la misma molécula vista desde otro lado. Esas cuatro figuras son el resultado de aplicar las operaciones giro alrededor de los tres ejes cartesianos ortog-

onales sobre la figura de la izquierda. Son el resultado de la aplicación de las operaciones del grupo diedro $D_2 = \{E, C_2(z), C_2(y), C_2(x)\}$. Por tanto, el número de posibles isómeros de este ejemplo no es más que doce. Dos distribuciones de los subconjuntos $\{W, X, Y, Z\}$ y $\{A, B\}$ son el mismo isómero si están relacionadas por las operaciones del grupo D_2 . En este ejemplo la inclusión de otras operaciones de simetría como inversión y las tres reflexiones especulares del grupo D_{2h} no aportan otra figura distinta de las anteriores que sean equivalentes al resultado de permutar los núcleos. No es imprescindible utilizar el grupo completo, basta el subgrupo D_2 .

Otros ejemplos implicarán otro de los grupos puntuales. En el ejemplo anterior se ha supuesto que todos los elementos de un subconjunto eran distintos entre sí y lo mismo puede decirse del otro subconjunto. El problema se complica si en los subconjuntos anteriores puede haber repeticiones. Una solución general hace uso de un teorema enunciado por Polya en un contexto de "cajas" y "colores" y que junta los problemas de la simetría con los de la Combinatoria. Aborda problemas como el recuento del número de collares distintos que se pueden construir ensartando abalorios de distintos colores o el número de distintas formas de rellenar un tablero de "Tres en raya" que no sean equivalentes por rotación del tablero.

Para su aplicación solo se requiere tener claro qué disposiciones de los núcleos se consideran que son el mismo isómero aunque visto de otra forma, qué permutaciones de los núcleos no deben ser consideradas como distintos isómeros.

Lo primero que se necesita es el *índice polinómico cíclico* (cycle index polynomial) o polinomio característico. Se obtiene a partir del grupo de las permutaciones válidas sin modificar la especie isomérica. Es un subgrupo de las permutaciones entre todos los núcleos. Siguiendo con el mismo ejemplo, en notación de las permutaciones, esas cuatro estructuras se identifican con

$$\begin{array}{c}
 \begin{pmatrix} A \\ A \end{pmatrix} \begin{pmatrix} B \\ B \end{pmatrix} \begin{pmatrix} W \\ W \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X \\ X \end{pmatrix} \begin{pmatrix} Y \\ Y \end{pmatrix} \begin{pmatrix} Z \\ Z \end{pmatrix} \\
 \begin{pmatrix} A \\ A \end{pmatrix} \begin{pmatrix} B \\ B \end{pmatrix} \begin{pmatrix} WX \\ XW \end{pmatrix} \begin{pmatrix} YZ \\ ZY \end{pmatrix} \\
 \begin{pmatrix} AB \\ BA \end{pmatrix} \begin{pmatrix} WY \\ YW \end{pmatrix} \begin{pmatrix} XZ \\ ZX \end{pmatrix} \\
 \begin{pmatrix} AB \\ BA \end{pmatrix} \begin{pmatrix} WZ \\ ZW \end{pmatrix} \begin{pmatrix} XY \\ YX \end{pmatrix}
 \end{array}$$

La primera permutación consta de dos ciclos de primer orden en $\{A, B\}$ y cuatro ciclos también de primer orden en los elementos $\{W, X, Y, Z\}$. Para este elemento asignaremos el polinomio $f_1^2 g_1^4$. La segunda permutación tiene dos ciclos de primer orden en $\{A, B\}$ y dos ciclos de segundo orden en $\{W, X, Y, Z\}$. El polinomio correspondiente será $f_1^2 g_2^2$. El índice

cíclico de esta estructura será

$$\frac{1}{4} (f_1^2 g_1^4 + f_1^2 g_2^2 + f_2 g_2^2 + f_2 g_2^2)$$

Basta ahora sustituir f_1 por la suma formal de los núcleos que pueden aparecer formando parte del primer subconjunto. f_2 será entonces la suma, también formal, de sus cuadrados. Por ejemplo

$$f_1 = {}^{12}\text{C} + {}^{13}\text{C} + \text{Si} + \dots$$

$$f_2 = {}^{12}\text{C}^2 + {}^{13}\text{C}^2 + \text{Si}^2 + \dots$$

Igualmente con las funciones g :

$$g_1 = {}^1\text{H} + {}^2\text{H} + \text{F} + {}^{35}\text{Cl} + {}^{37}\text{Cl} + \dots$$

$$g_2 = {}^1\text{H}^2 + {}^2\text{H}^2 + \text{F}^2 + {}^{35}\text{Cl}^2 + {}^{37}\text{Cl}^2 + \dots$$

Al desarrollar el índice cíclico con las reglas habituales del Algebra se obtiene un polinomio. Para llevarlo a la formulación habitual de la Química los números que figuran como exponentes han de ser escritos como subíndices pues dan cuenta del número de núcleos idénticos en una fórmula química. Los coeficientes de los términos de ese polinomio así construido indican el número de isómeros distintos, no relacionados por las operaciones de simetría de la estructura.

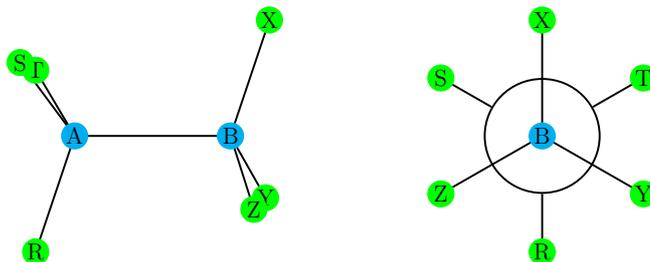
Para no alargar demasiado la tabla, el caso sencillo en que $f_1 = \text{C}$ y $g_1 = \text{H} + \text{Cl}$ da un polinomio resultante

$$1 \text{C}_2\text{H}_4 + 1 \text{C}_2\text{H}_3\text{Cl} + 3 \text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2 + 1 \text{C}_2\text{HCl}_3 + 1 \text{C}_2\text{Cl}_4$$

indicando que son posibles tres isómeros de $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ con la estructura plana de las figuras anteriores.

El mismo procedimiento con $f_1 = \text{A} + \text{B}$ y $g_1 = \text{W} + \text{X} + \text{Y} + \text{Z}$ proporciona un término 12ABWXYZ , corroborando el recuento realizado anteriormente en que eran posibles un total de doce isómeros distintos.

Una estructura como la de la conformación de equilibrio del estado electrónico fundamental de la molécula de etano (C_2H_6) tiene la simetría del grupo D_{3d} .



Las operaciones de simetría distinguen dos subconjuntos de núcleos que ninguna de las operaciones es capaz de intercambiar. Un subconjunto está formado por los dos núcleos que forman el enlace central $\text{A} - \text{B}$, el otro subconjunto está formado por los seis núcleos de la periferia. La transcripción de las operaciones de simetría en forma de permutaciones indica las equivalencias recogidas en forma de tabla:

$$\begin{array}{cccccc}
 E & 2C_3 & 3\sigma_d & i & 2S_6 & 3C'_2 \\
 f_1^2 g_1^6 & 2 f_1^2 g_3^2 & 3 f_1^2 g_1^2 g_2^2 & f_2 g_2^3 & 2 f_2 g_6 & 3 f_2 g_2^3
 \end{array}$$

con lo que el índice cíclico, o función característica, de esta estructura es

$$\frac{1}{12} (f_1^2 g_1^6 + 2 f_1^2 g_3^2 + 3 f_1^2 g_1^2 g_2^2 + 4 f_2 g_2^3 + 2 f_2 g_6)$$

Si ahora se permiten dos posibles tipos de núcleos en el primer subconjunto y tres en el segundo

$$\begin{array}{l}
 f_1 = A + B \\
 g_1 = X + Y + Z
 \end{array}$$

se llega a que no hay más que un isómero de fórmula A_2Z_6 pero hay un total de dieciocho isómeros no equivalentes de fórmula $ABX_2Y_2Z_2$. Obviamente, al incluir en ese recuento las operaciones impropias, inversión, reflexiones y operaciones de tipo giro impropio, se ha aceptado la posibilidad de modificar la quiralidad de los centros sin que ello dé lugar a distintos isómeros.

Si realmente se distinguen como distintos los isómeros que resultan de una operación impropia, estas últimas deben ser excluidas del recuento. El grupo de operaciones es entonces del D_3 que solamente contiene operaciones de rotación del conjunto. La función característica queda reducida a

$$\frac{1}{6} (f_1^2 g_1^6 + 2 f_1^2 g_3^2 + 3 f_2 g_2^3)$$

Con dos posibilidades para los átomos centrales y tres para los periféricos, como en el ejemplo anterior, resultan treinta isómeros no equivalentes, identificables separadamente, todos ellos con la composición $ABX_2Y_2Z_2$.

El libre giro de un grupo terminal aumenta el número de posibles permutaciones que resultan indistinguibles aunque no sean resultado de ninguna operación de simetría del conjunto. Ha de tenerse en cuenta que en este estudio no son las operaciones de simetría las importantes, aunque se usen como referencia, sino las permutaciones entre los núcleos que dan lugar a conformaciones experimentalmente indistinguibles. En el ejemplo que se viene analizando, el grupo de las permutaciones que no cambian de isómero es el producto directo del grupo de las tres permutaciones cíclicas de tres objetos por el grupo de las seis permutaciones representadas por la simetría espacial D_{3d} . En presencia de libre giro de los grupos terminales, el índice cíclico o polinomio característico presenta más términos

$$\frac{1}{18} (f_1^2 g_1^6 + 4 f_1^2 g_3^2 + 3 f_2 g_2^3 + 6 f_2 g_6 + 4 f_1^2 g_1^3 g_3)$$

De las dieciocho operaciones, hay seis que coinciden con las operaciones de simetría del grupo D_3 . El resto son permutaciones cíclicas de los grupos terminales que no corresponden a ninguna operación de simetría espacial del conjunto. Para el mismo ejemplo anterior, la libre rotación restringe a diez el número de isómeros distintos con la fórmula $ABX_2Y_2Z_2$.

La comparación entre el tratamiento con y sin libre giro permite hacer el recuento de cuántos isómeros son simplemente el resultado de una rotación de un grupo terminal. Igualmente, el análisis con y sin operaciones impropias permite distinguir entre los distintos isómeros cuáles de ellos son enantiómeros.

8.3 Ejercicios

Problema 8.3.1 *Escribir los generadores del grupo simétrico S_4 y sus relaciones definitorias.*

Problema 8.3.2 *¿Cómo se escribe la permutación inversa de una dada? Poner un ejemplo.*

Problema 8.3.3 *Comprobar que el grupo simétrico S_n de orden $n!$ es homomórfico al grupo S_2 de orden 2.*

Problema 8.3.4 *De las clases de equivalencia de las permutaciones de cuatro objetos, ¿cuáles son autoinversas? ¿De qué manera se refleja eso en la tabla de caracteres de las representaciones irreducibles?*

Problema 8.3.5 *¿Pueden coexistir en una misma clase de equivalencia permutaciones pares e impares?*

Problema 8.3.6 *Determinar las posibles estructuras cíclicas de las permutaciones de siete objetos.*

Problema 8.3.7 *Calcular el número de permutaciones del grupo S_7 que tienen la estructura cíclica (1^223) . ¿Cuántas tienen la estructura cíclica (2^23) ?*

Problema 8.3.8 *Determinar los posibles subgrupos del grupo S_4 .*

Problema 8.3.9 *Para el polinomio $x_1 x_2 + x_3 + x_4$, ¿cuál es el subgrupo de S_4 (permutaciones de las cuatro variables) que deja invariable el polinomio? ¿Cuál es el que deja invariable el polinomio $x_1 x_2 + x_3 x_4$? ¿Contiene al anterior como subgrupo?*

Problema 8.3.10 *En el grupo de las permutaciones de cinco objetos, ¿puede haber alguna representación irreducible de orden cuatro? En caso afirmativo, ¿cuáles serían sus caracteres?*

Problema 8.3.11 *Determinar los caracteres de la representación irreducible asociada a la partición $[321]$ del grupo de las permutaciones de seis objetos, S_6 .*

Problema 8.3.12 *¿Cuántas representaciones irreducibles posee el grupo S_7 ?*

Problema 8.3.13 *Escribir las particiones del número nueve que se asocian a representaciones irreducibles autoconjugadas del grupo S_9 .*

Problema 8.3.14 *¿Cómo se descomponen las representaciones irreducibles del grupo S_3 al reducir la simetría a S_2 ?*

Problema 8.3.15 *Construir el grupo alternante de cuatro objetos, A_4 . Escribir su tabla de multiplicar y encontrar sus clases de equivalencia.*

Problema 8.3.16 *determinar el cuadro de caracteres de las representaciones irreducibles del grupo alternante A_4 de cuatro objetos.*

Problema 8.3.17 *¿Qué pasa con las representaciones irreducibles del grupo S_n al reducirse a su subgrupo alternante A_n ?*

Problema 8.3.18 *Expresar la identidad como combinación lineal de los simetrizadores de Young de los cuadros estándar del grupo S_4 .*

Problema 8.3.19 *Usar los simetrizadores de Young para construir combinaciones lineales de productos de orbitales para describir cuatro electrones y clasificarlas de acuerdo con las representaciones irreducibles del grupo S_4 .*

Problema 8.3.20 *Un cierto sistema consta de n electrones. ¿Es posible expresar la función de onda como producto de una función de variables espaciales por otra de espín? ¿En qué casos es de variables separables?*

Problema 8.3.21 *Utilizando operadores de proyección, encontrar la parte antisimétrica, con respecto a las permutaciones de los tres electrones, de la función electrónica*

$$1s\alpha(1) 1s\beta(2) 2s\alpha(3)$$

de un átomo.

Capítulo 9

Grupos continuos

Hasta aquí se han considerado grupos puntuales finitos de transformaciones, grupos de operaciones que actúan sobre las variables de un problema, con un número finito de elementos. Sin embargo hay problemas en Química que precisan de un tratamiento con grupos que contienen un número infinito de elementos. Son problemas como los relacionados con moléculas lineales o con átomos aislados. Es decir, con problemas que presentan simetría cilíndrica o esférica.

Para la mayor parte de los problemas de tipo estructural que presenta la Química, la simetría esférica parece ser el mayor supergrupo puntual necesario. Sin embargo, hay problemas concretos cuyo tratamiento requiere la utilización de otros grupos más extensos de operaciones. Sirvan de ejemplos el uso de las invarianzas en cuatro dimensiones para justificar las degeneraciones de los estados electrónicos de los átomos hidrogenoides y la introducción del concepto de espín de los electrones, momentos angulares con números cuánticos semienteros. La intención de este capítulo es dar una somera introducción a lo que tienen en común la mayor parte de los grupos continuos.

9.1 Grupos de matrices

En los grupos finitos los distintos elementos constituyen un conjunto discreto. En los grupos infinitos hay operaciones que se diferencian en una cantidad infinitesimal. Por ejemplo, en un sistema con un eje ternario las operaciones de giro alrededor del eje pueden ser de 120° o de 240° . En una simetría cilíndrica las distintas operaciones giro están identificadas por un ángulo ϕ de giro alrededor del eje. Pero el ángulo ϕ puede tomar todos los valores continuos desde 0 hasta 2π .

Por otra parte, si las transformaciones son lineales, basta una base de un espacio lineal para disponer de una matriz asociada a cada operación. Es habitual referirse entonces a *grupos de matrices*. Siguiendo con el ejemplo anotado un poco más arriba, una rotación de

ángulo ϕ alrededor de un eje puede ser identificada con la matriz

$$\begin{pmatrix} \cos \phi & -\sin \phi \\ \sin \phi & \cos \phi \end{pmatrix}$$

Estos grupos tienen una ley de composición interna, su “producto”. Visto el grupo como constituido por los giros del sistema coordenado, el giro de un ángulo α seguido por el giro de ángulo β , alrededor del mismo eje, da como resultado el giro de ángulo $\gamma = \alpha + \beta$. El producto matricial ordinario

$$\begin{pmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha \\ \sin \alpha & \cos \alpha \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \cos \beta & -\sin \beta \\ \sin \beta & \cos \beta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos(\alpha + \beta) & -\sin(\alpha + \beta) \\ \sin(\alpha + \beta) & \cos(\alpha + \beta) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \gamma & -\sin \gamma \\ \sin \gamma & \cos \gamma \end{pmatrix}$$

satisface la misma relación de los ángulos como se puede comprobar por las relaciones elementales de la Trigonometría. En este ejemplo, tanto con las operaciones giro como con las matrices, el “producto” es conmutativo.

Hay un isomorfismo entre los grupos de transformaciones —giros, reflexiones, etc— y los grupos de las matrices ortogonales. En muchos casos se prefiere trabajar con los grupos de matrices en lugar de hacerlo, de forma mucho más abstracta, con los grupos de transformaciones lineales. Al tratar de estos grupos continuos, nos referiremos indistintamente a unos u otros grupos según resulte en cada caso conveniente.

9.2 Clasificación

El caso más general de transformaciones lineales en un espacio de dimensión n constituye el grupo $GL(n, \mathbb{C})$. La denominación GL procede de “*General Linear*”. Está formado por todas las matrices cuadradas de dimensiones $n \times n$, no singulares, con determinante distinto de cero de manera que su inverso exista, en que los elementos matriciales están tomados del campo complejo.

El resto de los grupos que aquí se van mencionar son subgrupos de éste. El grupo $GL(n, \mathbb{R})$ es el subgrupo del anterior que tiene todos los elementos de las matrices reales. El grupo $U(n, \mathbb{C})$ es aquel en que las matrices son unitarias con elementos complejos. El grupo $SU(n)$ (Special Unitary) es el subgrupo del anterior que limita las matrices unitarias a las que tienen determinante $+1$. De entre estos últimos grupos podemos seleccionar los subgrupos de matrices restringiendo al campo de los números reales. El grupo $O(n)$ es el de las matrices ortogonales de dimensiones $n \times n$. A su vez, las matrices del subgrupo del anterior $SO(n)$ limita las matrices a las de determinante $+1$. En particular, el grupo $SO(2)$ es el que tiene como elemento modelo la matriz $\begin{pmatrix} \cos \phi & -\sin \phi \\ \sin \phi & \cos \phi \end{pmatrix}$ y que ha sido mencionado anteriormente. Este grupo de todas las transformaciones de giro alrededor de un eje suele ser mencionado en los estudios de Química como C_∞ .

La otra forma de clasificar los grupos continuos, o de referirse a ellos, es por lo que cada uno deja invariante. El grupo $SO(2)$ o C_∞ de las rotaciones alrededor del eje z , deja

invariante la distancia de cualquier punto al eje de giro, $x^2 + y^2$. Son las rotaciones en un plano, rotaciones bidimensionales. De manera similar puede hacerse referencia a otros grupos.

Los grupos unitarios, $U(n)$, dejan invariante la cantidad $\sum_i^n |x_i|^2$ donde las cantidades x_i son números complejos. Puesto que se trata de matrices unitarias, $M^\dagger = M^{-1}$, son transformaciones que dejan invariante la forma bilineal $\mathbf{x} \mathbf{I} \mathbf{x}^\dagger$ donde \mathbf{I} es la matriz unidad $n \times n$.

$$\mathbf{x}' (\mathbf{x}')^\dagger = \mathbf{x} \mathbf{M} \mathbf{M}^\dagger \mathbf{x}^\dagger = \mathbf{x} \mathbf{I} \mathbf{x}^\dagger = \mathbf{x} \mathbf{x}^\dagger$$

La matriz de la forma bilineal es, para estos grupos, la unidad.

Los grupos ortogonales, $O(n)$, dejan invariante la cantidad $\sum_i^n x_i^2$ con cantidades reales. También dejan invariante la forma bilineal $\mathbf{x} \mathbf{I} \mathbf{x}^\top$ en que la matriz es, también en este caso, la matriz unidad.

Otros grupos ortogonales son los que se referencian como $O(n, m)$ que dejan invariante la cantidad $\left(\sum_{i=1}^n x_i^2 - \sum_{j=n+1}^{n+m} x_j^2 \right)$ o, de una forma equivalente, la forma bilineal en que la matriz es diagonal, tiene a lo largo de la diagonal n elementos con valor $+1$ y m elementos con valor -1 . El caso particular de grupo que deja invariante la cantidad $x^2 + y^2 + z^2 - c^2 t^2$ tiene interés especial en los estudios de Mecánica Relativista, es el grupo $O(3, 1)$ y se conoce como *grupo de las transformaciones de Lorentz* o, simplemente, *grupo de Lorentz*.

Los grupos cuyas matrices de transformación dejan invariante la forma bilineal

$$\mathbf{x} \mathbf{J} \mathbf{x}^\top$$

donde

$$\mathbf{J} = \begin{pmatrix} \mathbf{0}_k & \mathbf{I}_k \\ -\mathbf{I}_k & \mathbf{0}_k \end{pmatrix}$$

donde $\mathbf{0}_k$ es una matriz nula de dimensión k y \mathbf{I}_k es la matriz unidad, también de dimensión k , se conocen como *grupos symplecticos*, $Sp(2k)$.

9.3 Generadores

Muchas de las conclusiones apuntadas para los grupos finitos son igualmente válidas en los grupos infinitos con algunas significativas variaciones.

Un elemento de estos grupos continuos está identificado por una serie de parámetros continuos además de parámetros discretos. En el ejemplo mencionado más arriba del grupo $SO(2)$ o C_∞ , el giro del sistema se identifica con el mayor o menor ángulo girado. Un solo parámetro sirve para etiquetar cada elemento del grupo. En cambio, el grupo $O(2)$ incluye tanto las matrices con determinante $+1$, vistas anteriormente, como las que tienen determinante -1 , $\begin{pmatrix} \cos \phi & \sin \phi \\ \sin \phi & -\cos \phi \end{pmatrix}$. El determinante es un parámetro discreto. No es posible modificar de una manera continua desde una matriz ortogonal con determinante $+1$ hasta otra con determinante -1 . Ha de haber un salto. A este grupo se suele referir como $C_{\infty v}$

pues, desde el punto de vista de la simetría incorpora las reflexiones σ_v a través de los infinitos planos que contienen al eje de simetría. El grupo $D_{\infty h}$ tiene dos parámetros discretos que corresponden a las reflexiones σ_v del $C_{\infty v}$ y además a la reflexión en un plano horizontal σ_h , perpendicular al eje de simetría principal.

En general, los elementos de los grupos continuos dependen de r parámetros continuos y de otros parámetros discretos. Si el número r de parámetros continuos es finito, se dice que es un grupo continuo finito. La presencia de parámetros continuos y discretos distingue *componentes* de un grupo como el conjunto de todas las operaciones accesibles desde una dada por cambio solamente de los parámetros continuos. Los posibles valores de los parámetros se agrupan en *regiones* disjuntas del espacio de los parámetros.

El elemento identidad del grupo está en una de las componentes. La componente que contiene a la identidad constituye un subgrupo invariante. Cualquier operación contenida en esta componente puede ser alcanzada por una repetición de pequeñas transformaciones empezando en la identidad. Una rotación de ángulo ϕ es el producto de k veces el giro de ángulo $\frac{\phi}{k}$. Al tratar de los generadores del grupo se pondrá especial énfasis en los generadores infinitesimales en el entorno de la identidad.

Si una operación está identificada por los valores, \mathbf{a} , que toman el conjunto de los r parámetros continuos, el producto de dos operaciones, con valores \mathbf{a} y \mathbf{b} de los r parámetros, es otra operación que también pertenece al grupo y que se puede identificar por otro conjunto de parámetros, \mathbf{c} .

$$R(\mathbf{c}) = R(\mathbf{a}) R(\mathbf{b}) \quad (9.1)$$

Los valores de \mathbf{c} están condicionados por los de \mathbf{a} y \mathbf{b} .

$$c_i = \phi_i(a_1, a_2, \dots, a_r; b_1, b_2, \dots, b_r) \quad i = 1, 2, \dots, r. \quad (9.2)$$

El ejemplo visto anteriormente de giro de un ángulo β alrededor de un eje seguido de otro giro de ángulo α es lo mismo que un giro de ángulo $\gamma = \alpha + \beta$. Las relaciones (9.1) y (9.2), o las mismas agrupadas en forma conjunta

$$\mathbf{c} = \Phi(\mathbf{a}; \mathbf{b}),$$

juegan en los grupos continuos el mismo papel que juega la tabla de multiplicar, o tabla de Cayley, en los grupos finitos.

El elemento identidad puede ser asociado con los valores \mathbf{b}_0 de los r parámetros.

$$E = R(\mathbf{b}_0)$$

y el inverso de uno de los elementos \mathbf{b} del grupo

$$R(\mathbf{b}) R(\bar{\mathbf{b}}) = R(\mathbf{b}_0) = E$$

es identificado por el conjunto $\bar{\mathbf{b}}$ de parámetros.

Para que el conjunto de las operaciones constituya un grupo se necesita también que se cumpla la condición de que los productos han de ser asociativos.

$$\begin{aligned} R(\mathbf{a}) (R(\mathbf{b}) R(\mathbf{c})) &= (R(\mathbf{a}) R(\mathbf{b})) R(\mathbf{c}) \\ \Phi(\mathbf{a}; \Phi(\mathbf{b}; \mathbf{c})) &= \Phi(\Phi(\mathbf{a}; \mathbf{b}); \mathbf{c}) \end{aligned}$$

Si las funciones ϕ_i definidas en la ecuación (9.2) son analíticas, continuas y derivables, con un desarrollo en serie de Taylor convergente, se dice que el grupo correspondiente es un *grupo de Lie* en honor de Sophus Lie que los estudió con detalle.

Las n variables de un problema x_i son transformadas por la operación de simetría \mathbf{b} en la forma

$$x'_i = f_i(x_1, \dots, x_n; b_1, \dots, b_r), \quad i = 1, \dots, n$$

Puesto en forma abreviada

$$\mathbf{x}' = \mathbf{f}(\mathbf{x}; \mathbf{b})$$

La operación inversa de la anterior se escribe

$$\mathbf{x} = \mathbf{f}(\mathbf{x}'; \bar{\mathbf{b}})$$

Dos transformaciones consecutivas se escriben entonces, por la asociatividad de las operaciones del grupo, como

$$\mathbf{x}'' = \mathbf{f}(\mathbf{x}'; \mathbf{a}) = \mathbf{f}(\mathbf{f}(\mathbf{x}; \mathbf{b}); \mathbf{a}) = \mathbf{f}(\mathbf{x}; \mathbf{c})$$

con la condición de que la operación indicada por \mathbf{c} esté contenida en el grupo. Es la condición de cierre. La operación identidad $\mathbf{x} = \mathbf{f}(\mathbf{x}; \mathbf{b}_0)$ deja las variables sin transformar.

Si una operación es capaz de cambiar los valores de las variables de un problema,

$$\mathbf{x}' = \mathbf{f}(\mathbf{x}; \mathbf{b})$$

otra transformación próxima a la anterior da lugar a variables transformadas próximas a las anteriores.

$$\mathbf{x}' + d\mathbf{x}' = \mathbf{f}(\mathbf{x}; \mathbf{b} + d\mathbf{b})$$

La variación en las variables está ligada a las variaciones de los parámetros que caracterizan la transformación.

$$dx'_i = \sum_k^r \left(\frac{\partial f_i(\mathbf{x}'; \mathbf{b})}{\partial b_k} \right)_{\mathbf{b}=\mathbf{b}_0} db_k = \sum_k^r u_{ik}(\mathbf{x}') db_k$$

Una función que dependa de esas variables

$$F = F(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

se transforma al transformar dichas variables.

$$\begin{aligned} dF &= \sum_{i=1}^n \frac{\partial F}{\partial x_i} dx_i = \sum_{i=1}^n \frac{\partial F}{\partial x_i} \sum_k^r u_{ik}(\mathbf{x}) db_k \\ &= \sum_k^r db_k \left[\sum_{i=1}^n u_{ik}(\mathbf{x}) \frac{\partial}{\partial x_i} \right] F = \sum_k^r db_k (X_k F) \end{aligned}$$

Los operadores X_k son los generadores infinitesimales del grupo.

$$X_k = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f_i(\mathbf{x}; \mathbf{b})}{\partial b_k} \right)_{\mathbf{b}=\mathbf{b}_0} \frac{\partial}{\partial x_i} \quad (9.3)$$

Están definidos en el entorno de la identidad. Hay un generador infinitesimal por cada uno de los parámetros que indican las distintas operaciones del grupo.

La modificación en una cuantía finita de uno de los parámetros, tal que el k -ésimo, puede ponerse como una sucesión de transformaciones más pequeñas.

$$O_{b_k} F = \lim_{n \rightarrow \infty} \left(1 + \frac{b_k}{n} X_k \right)^n F = e^{b_k X_k} F$$

De manera similar se expresan las transformaciones debidas a cualquiera de los otros parámetros.

Las operaciones de giro alrededor de un eje, grupo $SO(2)$ o C_∞ , mencionadas anteriormente son conmutativas. Es un grupo abeliano. Pero eso no es lo habitual. La discusión acerca de la conmutatividad de las operaciones en los grupos continuos está basada en la conmutatividad de sus generadores. En general, el conmutador de dos generadores del grupo no se anula

$$[X_k, X_l] = \sum_{m=1}^r c_{kl}^m X_m \quad (9.4)$$

sino que se obtiene una combinación lineal de los propios operadores infinitesimales. Los operadores X_k forman base de un espacio lineal conocido como el *álgebra de Lie* del grupo correspondiente. Los coeficientes c_{kl}^m son sus constantes estructurales.

Si los generadores infinitesimales del grupo forman base de un espacio lineal, es posible escoger otro conjunto de operadores, combinaciones lineales con coeficientes complejos de los anteriores, que también sean base del mismo espacio lineal. En particular es posible escoger los generadores de manera que sean operadores hermíticos. Las constantes estructurales dependen de la particular elección de los generadores.

El *rango* del grupo es el número máximo de generadores que conmutan entre sí. En un grupo de rango l es posible construir l operadores que conmuten con todos los operadores del álgebra, con todos los generadores infinitesimales del grupo. Son los l operadores de Casimir que servirán en los apartados siguientes para referenciar las representaciones irreducibles del grupo.

9.4 Densidad de operaciones

Una de las herramientas más eficaces en el estudio de la estructura de los grupos finitos es el *Gran Teorema de la Ortogonalidad* enunciado en la ecuación (5.1). Ha servido para establecer relaciones entre los elementos matriciales de las representaciones irreducibles de los grupos en que hay un conjunto discreto de operaciones. Generalizar expresiones como

$$\frac{1}{|G|} \sum_{R \in G} f(R)$$

no es inmediato. Indudablemente la suma discreta ha de ser reemplazada por una suma con respecto a los parámetros discretos si los hay, y por una suma continua, una integración, con respecto a los parámetros continuos. Estos últimos son los que necesitan un estudio detallado.

Pero también se ha de conservar otra de las propiedades vistas en los grupos finitos y comunes a todos. Es el teorema de la reordenación: El producto de todos los elementos del grupo por uno de ellos da como resultado los mismos elementos pero alterado su orden. En consecuencia, cada vez que se escribe esa suma discreta, distintas alternativas son aceptables

$$\frac{1}{|G|} \sum_{R \in G} f(R) = \frac{1}{|G|} \sum_{R \in G} f(RS) = \frac{1}{|G|} \sum_{RS \in G} f(R)$$

pues la suma se extiende a los mismos elementos en otro orden.

Al tratarse de grupos continuos, esa suma debe ser reemplazada por

$$\frac{1}{\int dR(\mathbf{b})} \int f(R(\mathbf{b})) dR(\mathbf{b})$$

pero como las operaciones de simetría están identificadas por un conjunto, \mathbf{b} , de r parámetros,

$$\frac{1}{\int g(\mathbf{b}) d\mathbf{b}} \int f(R(\mathbf{b})) g(\mathbf{b}) d\mathbf{b}$$

es preciso introducir la función $g(\mathbf{b})$ que da cuenta de la concentración de operaciones que hay en las proximidades de la operación $R(\mathbf{b})$, o sea, en el entorno de \mathbf{b} . Esa función es una *densidad de operaciones*. Con la expresión $d\mathbf{b}$ se quiere indicar un elemento de volumen en el espacio de los parámetros de r dimensiones. La cantidad $g(\mathbf{b}) d\mathbf{b}$ es proporcional a la cantidad de operaciones cuyos parámetros están comprendidos entre \mathbf{b} y $\mathbf{b}+d\mathbf{b}$. La densidad de operaciones es, en principio, distinta en el entorno de cada operación $R(\mathbf{b})$, en el entorno de cada \mathbf{b} .

Pero, por el teorema de la reordenación de las operaciones, al multiplicarlas por una de ellas también se ha de cumplir

$$\frac{1}{\int dR(\mathbf{b})} \int f(R(\mathbf{b})) dR(\mathbf{c}) = \frac{1}{\int dR(\mathbf{b})} \int f(R(\mathbf{b})) g(\mathbf{c}) d\mathbf{c}$$

donde $R(\mathbf{c}) = R(\mathbf{a}) R(\mathbf{b})$ para una operación $R(\mathbf{a})$ fija y $\mathbf{c} = \Phi(\mathbf{a}; \mathbf{b})$ es la ley de composición interna del grupo expuesta en la ecuación (9.2).

Para que las relaciones anteriores sean coherentes se ha de cumplir que

$$g(\mathbf{b}) d\mathbf{b} = g(\mathbf{c}) d\mathbf{c}$$

A partir de aquí es fácil encontrar una expresión para la densidad de operaciones. En primer lugar, puesto que no se necesita el valor absoluto sino que basta conocer la densidad salvo por un factor constante, es conveniente asignar un cierto valor, $g(\mathbf{b}_0)$, a la densidad de operaciones en el entorno de la operación identidad \mathbf{b}_0 .

Los parámetros que identifican una operación producto de otras dos son función de los parámetros de los factores. Si uno de ellos es la identidad:

$$c_j = \phi_j(\mathbf{b}_0; \mathbf{c})$$

Diferenciando esa relación se obtiene

$$dc_j = \sum_{k=1}^r \left(\frac{\partial \phi_j(\mathbf{b}; \mathbf{c})}{\partial b_k} \right)_{\mathbf{b}=\mathbf{b}_0} db_k$$

que puesto en forma compacta se escribe como

$$d\mathbf{c} = J(\mathbf{c}) d\mathbf{b}$$

donde $J(\mathbf{c})$ indica el jacobiano de las relaciones Φ con respecto a los parámetros \mathbf{c} tomado en el entorno de la identidad. La densidad de operaciones en el entorno de \mathbf{c} está relacionada con la densidad de operaciones en el entorno de la identidad.

$$g(\mathbf{c}) = J(\mathbf{c})^{-1} g(\mathbf{b}_0)$$

El ejemplo más sencillo es el del grupo $SO(2)$, o C_∞ . Tiene un único parámetro que indica el ángulo girado. La única ley de composición interna $\phi_c = \phi_b + \phi_a$ indica que el ángulo girado en dos transformaciones consecutivas es la suma de los ángulos de cada uno de los giros. La identidad corresponde a un ángulo de giro nulo. El jacobiano tiene un solo elemento, un escalar, constante e igual a la unidad. En consecuencia, este grupo tiene una densidad de operaciones uniforme para todos los valores del ángulo de giro.

Capítulo 10

Simetría axial

Se dice que un problema tiene simetría axial o cilíndrica cuando la rotación alrededor de un eje deja invariante el problema, es decir, cuando no existe un experimento que permita distinguir si el objeto de estudio ha girado sobre un eje o no.

Muchos problemas en Química presentan este tipo de simetría, la mayor parte de las veces acompañada por otros tipos de invariencias. Las moléculas cuya conformación de equilibrio presenta todos los núcleos, supuestamente cargas y masas puntuales, a lo largo de una recta, tienen como operaciones de simetría las rotaciones alrededor de la línea que sustenta los núcleos y también las reflexiones a través de planos que contienen dicha línea. El grupo de operaciones de simetría es $O(2)$, un supergrupo del $SO(2)$. En la notación habitual entre los químicos, este grupo suele ser referenciado como $C_{\infty v}$. Como grupo de matrices de rotación 2×2 , este grupo admite tanto las que tienen determinante $+1$ como -1 .

Si la molécula objeto de estudio presenta además un plano ecuatorial de simetría el grupo es entonces denominado $D_{\infty h}$. La combinación de giros alrededor de la línea que sustenta los núcleos con la reflexión σ_h hace que también la inversión sea una operación de simetría. El grupo $D_{\infty h}$ es el producto directo o externo de los grupos

$$D_{\infty h} = C_{\infty v} \otimes C_i$$

Un átomo aislado presenta simetría esférica, $O(3)$. El mismo átomo, puesto en presencia de un campo externo, presenta una simetría inferior, uno de los subgrupos del anterior. Si el campo es eléctrico el subgrupo de las operaciones que dejan invariante el problema es el $O(2)$ o $C_{\infty v}$. Pero si el campo externo es magnético, el grupo de operaciones de simetría tiene las operaciones giro alrededor de un eje y también la reflexión en un plano ecuatorial perpendicular al eje. El grupo se denomina en tal caso $C_{\infty h}$.

Todas las operaciones de estos grupos de simetría dependen de un solo parámetro continuo, el ángulo de giro, independientemente de otros parámetros discretos. En este apartado se va a dedicar en principio una especial atención al grupo $SO(2)$ para destacar después las matizaciones que aportan los parámetros discretos.

10.1 Grupo $SO(2)$

Como grupo de operaciones está formado por todas las operaciones giro de un ángulo $0 \leq \phi < 2\pi$, $C_\infty(\phi)$. La ley de composición interna indica que el resultado de dos operaciones consecutivas es otro giro de ángulo suma de los ángulos: $\phi_c = \phi_b + \phi_a$.

Por ser un grupo cíclico, se ha de cumplir que el resultado del giro de ángulo $\phi \pm 2\pi$ coincida con el giro de ángulo ϕ . Esta relación permite trasladar una rotación de ángulos situados fuera del intervalo $(0, 2\pi)$ a otro valor dentro de ese intervalo sumando o restando un múltiplo de 2π .

La operación identidad es el giro de ángulo nulo. La operación inversa de la que se caracteriza por el valor ϕ del parámetro es la que corresponde al valor $-\phi$ del mismo parámetro. Es un grupo abeliano o conmutativo. En consecuencia, cada operación constituye por sí misma una clase de equivalencia.

Como grupo de matrices, con el producto matricial ordinario como operación interna, contiene todas las matrices ortogonales con determinante $+1$ de la forma

$$\mathbf{R}(\phi) = \begin{pmatrix} \cos \phi & -\sin \phi \\ \sin \phi & \cos \phi \end{pmatrix}$$

con las mismas limitaciones que en el caso de las operaciones giro del parámetro ϕ .

El producto de dos de estas matrices

$$\mathbf{R}(\phi_1) \mathbf{R}(\phi_2) = \mathbf{R}(\phi_1 + \phi_2)$$

es conmutativo.

La matriz identidad de este grupo es la matriz unidad, $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$. Al ser matrices ortogonales, la matriz inversa de una dada es su transpuesta.

$$\mathbf{R}(\phi)^{-1} = \mathbf{R}(\phi)^T$$

10.1.1 Generadores

Operaciones

Al no tener más que un solo parámetro, tiene un solo generador infinitesimal definido en las inmediaciones de la identidad que, obviamente, conmuta consigo mismo. Es un grupo de rango igual a la unidad.

Un giro alrededor del eje z provoca un cambio en las coordenadas x, y

$$\begin{aligned} x' &= x \cos \phi - y \sin \phi = f_1(x, y, \phi) \\ y' &= x \sin \phi + y \cos \phi = f_2(x, y, \phi) \end{aligned}$$

cuyas derivadas en el límite de ángulo cero se obtienen fácilmente

$$\lim_{\phi \rightarrow 0} \frac{\partial f_1}{\partial \phi} = \lim_{\phi \rightarrow 0} (-x \sin \phi - y \cos \phi) = -y$$

$$\lim_{\phi \rightarrow 0} \frac{\partial f_2}{\partial \phi} = \lim_{\phi \rightarrow 0} (x \cos \phi - y \sin \phi) = x$$

En consecuencia, de acuerdo con la ecuación (9.3) el generador infinitesimal de este grupo se escribe como

$$X = x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x}$$

Esta expresión del generador del grupo $SO(2)$ coincide, salvo constantes universales, con el operador que en Mecánica Cuántica corresponde a la componente del momento angular sobre el eje de simetría.

$$\hat{l}_z = \frac{\hbar}{i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$$

Los generadores infinitesimales pueden ser escogidos de manera que sean hermíticos. El generador de este grupo en forma de \hat{l}_z lo es.

Es una confirmación del teorema de Noether. Si hay una transformación continua que deja invariante un problema habrá una cantidad física que se conserve. Son las Leyes de conservación cuyo origen ha de buscarse en la simetría, en las invariancias, de los problemas. En este caso no hay manera de reconocer si el sistema ha girado o no sobre el eje de simetría, la cantidad que mantiene un valor constante es la componente sobre ese eje del momento angular. Son las dos maneras de ver la misma conclusión, las dos caras de una misma moneda: una puramente geométrica y la otra física¹.

Cualquiera de las otras operaciones del grupo se escribe como

$$C_\infty(\phi) = e^{i\phi \hat{l}_z / \hbar}$$

en función de un operador hermítico. Un operador definido en el entorno de la identidad condiciona gran parte de la estructura general del grupo. Hay una propiedad que no está contemplada en las propiedades del generador: el giro de un ángulo 2π equivale a la identidad y el giro $C_\infty(\phi + 2\pi) = C_\infty(\phi)$.

El efecto de la operación giro de un ángulo arbitrario sobre una función $F(x, y)$ puede escribirse como

$$O_\phi F(x, y) = F(C_\infty(-\phi)(x, y)) = F\left(e^{-i\phi \hat{l}_z / \hbar}(x, y)\right)$$

¹ La traslación en el espacio tiene un tratamiento análogo. Si la operación traslación de una cantidad α en la dirección z se escribe como

$$O(\alpha)\Psi(x, y, z) = \Psi'(x, y, z) = \Psi(x, y, z - \alpha)$$

Su desarrollo en serie de potencias a partir del punto en que $\alpha = 0$ proporciona la expresión:

$$\begin{aligned} \Psi(x, y, z - \alpha) &= \Psi(x, y, z) - \alpha \left(\frac{\partial}{\partial z} \Psi(x, y, z - \alpha) \right)_{\alpha=0} + \frac{\alpha^2}{2!} \left(\frac{\partial^2}{\partial z^2} \Psi(x, y, z - \alpha) \right)_{\alpha=0} - \dots \\ &= \left[1 - \alpha \frac{\partial}{\partial z} + \alpha^2 \frac{1}{2!} \frac{\partial^2}{\partial z^2} - \dots \right] \Psi(x, y, z) = e^{-\alpha \frac{\partial}{\partial z}} \Psi(x, y, z) \end{aligned}$$

El generador infinitesimal es $\frac{\partial}{\partial z}$. Si se prefiere en forma hermítica es $\frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial z}$, directamente relacionado con el operador de cantidad de movimiento en la Mecánica Cuántica

$$\hat{p}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z} \quad \Psi(x, y, z - \alpha) = e^{-i\alpha \hat{p}_z / \hbar} \Psi(x, y, z)$$

De esa forma, el operador traslación es un operador unitario.

La invariancia frente a la traslación continua en el espacio está asociada a la conservación de la cantidad de movimiento.

para distinguir entre las transformaciones de las variables y las de las funciones que de ellas dependen.

Matrices

El generador de este grupo de matrices es otra matriz que se puede obtener analizando el comportamiento en las cercanías de la identidad.

$$\begin{aligned}\frac{d\mathbf{R}(\phi_1 + \phi_2)}{d\phi_1} &= \frac{d\mathbf{R}(\phi_1)}{d\phi_1} \mathbf{R}(\phi_2) \\ &= \frac{d\mathbf{R}(\phi_1 + \phi_2)}{d(\phi_1 + \phi_2)} \frac{d(\phi_1 + \phi_2)}{d\phi_1}\end{aligned}$$

Llevando ahora al límite en que $\phi_1 = 0$

$$\lim_{\phi_1 \rightarrow 0} \frac{d\mathbf{R}(\phi_1 + \phi_2)}{d(\phi_1 + \phi_2)} \frac{d(\phi_1 + \phi_2)}{d\phi_1} = \frac{d\mathbf{R}(\phi_2)}{d\phi_2}$$

De esas relaciones se deduce

$$\left(\lim_{\phi_1 \rightarrow 0} \frac{d\mathbf{R}(\phi_1)}{d\phi_1} \right) \mathbf{R}(\phi_2) = \frac{d\mathbf{R}(\phi_2)}{d\phi_2}$$

y, en general,

$$\frac{d\mathbf{R}(\phi)}{d\phi} = \mathbf{X} \mathbf{R}(\phi) \quad \mathbf{X} = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

Conocido el generador infinitesimal del grupo, es posible escribir cualquier otro elemento del grupo alcanzable desde la identidad en función del generador.

$$\mathbf{R}(\phi) = e^{\phi \mathbf{X}}$$

La exponencial con la matriz en el exponente se desarrolla en serie de potencias

$$e^{\mathbf{A}} = \mathbf{I} + \mathbf{A} + \frac{1}{2!} \mathbf{A}^2 + \dots$$

y como $\mathbf{X}^2 = -\mathbf{I}$ es fácil comprobar que cualquier elemento de este grupo de matrices se puede escribir en la forma $\mathbf{R}(\phi) = \mathbf{I} \cos \phi + \mathbf{X} \sin \phi$. También se puede hacer uso de los desarrollos en serie

$$\begin{aligned}\sin \phi &= \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k \frac{\phi^{2k+1}}{(2k+1)!} = \phi - \frac{1}{3!} \phi^3 + \frac{1}{5!} \phi^5 + \dots \\ \cos \phi &= \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k \frac{\phi^{2k}}{(2k)!} = 1 - \frac{1}{2!} \phi^2 + \frac{1}{4!} \phi^4 + \dots\end{aligned}$$

para llegar a la misma conclusión.

Si se prefiere tratar con un generador hermítico, es posible definirlo en la forma

$$\mathbf{X} = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$$

de manera que cualquier otra matriz del grupo se exprese como una exponencial compleja

$$\mathbf{R}(\phi) = e^{-i\phi\mathbf{X}}$$

En una o en otra forma de expresarlo, el generador infinitesimal es una matriz de traza nula, el exponente es una matriz de dimensiones 2×2 real, antisimétrica y de traza nula.

10.1.2 Representaciones

El grupo $SO(2)$, o C_∞ , es un grupo abeliano, con un número infinito de elementos. Cada elemento del grupo constituye una clase y, puesto que debe haber tantas representaciones irreducibles como clases de equivalencia, tiene un número infinito de representaciones irreducibles, todas ellas de dimensión unidad. El carácter de la identidad es la unidad.

Al ser de dimensión unidad, las matrices representación se confunden con sus caracteres. Estos han de cumplir la tabla de multiplicar del grupo. Para cualquier representación irreducible μ -ésima:

$$\begin{aligned} \chi^{(\mu)}(\phi_1) \chi^{(\mu)}(\phi_2) &= \chi^{(\mu)}(\phi_1 + \phi_2) \\ \chi^{(\mu)}(\phi) \chi^{(\mu)}(-\phi) &= \chi^{(\mu)}(0) = 1 \\ \chi^{(\mu)}(\phi + 2\pi) &= \chi^{(\mu)}(\phi) \end{aligned}$$

Las condiciones anteriores bastan para reconocer que los caracteres de las representaciones irreducibles son del tipo $e^{im\phi}$ pues el producto de dos de ellos es el resultado de sumar los exponentes. El valor de m ha de ser un número real entero, positivo o negativo; de esa forma se asegura la operación giro de ángulo 2π coincida con la identidad.

Por tanto, las representaciones irreducibles se identifican por el valor del número m : $\chi^{(m)}(\phi) = e^{im\phi}$. Como en los grupos finitos, en cada representación, el carácter de una operación, identificada por ϕ , y el de su inversa, $-\phi$, son mutuamente complejos conjugados. La representación $m = 0$, $\Gamma^{(0)}$, es la totalmente simétrica, presente en todos los grupos. Las representaciones $m = \pm 1$, $\Gamma^{(+1)}$ y $\Gamma^{(-1)}$, son exactas (*faithful*) pues son isomorfismos entre las operaciones del grupo y sus representaciones matriciales. El resto de las representaciones son homomorfismos pues puede haber una matriz representando varias operaciones. Las representaciones $|m| \neq 0$ están presentes por pares: una representación, m , y su compleja conjugada, $-m$.

Como en los grupos finitos, los caracteres de las representaciones irreducibles cumplen las relaciones de ortogonalidad. La suma para todas las operaciones del grupo es aquí una integración con respecto a todos los valores del parámetro continuo ϕ , incluyendo el factor de peso, o densidad de operaciones, $g(\phi)$, que da cuenta del número de operaciones comprendidas entre ϕ y $\phi + d\phi$. Anteriormente, pág 9.4, se ha visto que, en el caso de este grupo en que la relación de composición interna se limita a sumar los valores del parámetro

ϕ , la densidad de operaciones es uniforme e independiente de ϕ . La relación (5.11) ahora se escribe como

$$\frac{\int_0^{2\pi} \chi^{(m)}(\phi) \chi^{(-m')}(\phi) g(\phi) d\phi}{\int_0^{2\pi} g(\phi) d\phi} = \delta_{mm'}$$

que, al ser constante la densidad de operaciones, se reduce a

$$\int_0^{2\pi} \chi^{(m)}(\phi) \chi^{(-m')}(\phi) d\phi = \int_0^{2\pi} \chi^{(m-m')}(\phi) d\phi = 2\pi \delta_{mm'}$$

Si se admite que la densidad de operaciones valga la unidad, el “orden” del grupo es 2π .

No ha hecho falta disponer de una base de un espacio lineal de funciones, estable bajo las operaciones de este grupo, para conocer los caracteres de las representaciones irreducibles. Falta ahora conocer qué tipo de funciones sustentan esas representaciones. Al ser todas las representaciones de dimensión unidad, han de buscarse espacios lineales unidimensionales, funciones que bajo la acción de las operaciones del grupo simplemente se multipliquen por un factor numérico, es decir que sean funciones propias de las operaciones del grupo.

Si el generador infinitesimal del grupo es el operador asociado a la componente del momento angular sobre el eje de simetría, sus funciones propias son estables bajo las operaciones del grupo y sirven de base para las representaciones unidimensionales.

Las variables x, y de un punto genérico se transforman por las rotaciones del sistema coordinado en la forma:

$$\begin{aligned} x' &= x \cos \phi + y \sin \phi \\ y' &= -x \sin \phi + y \cos \phi \end{aligned}$$

Ni la variable x ni la y son estables bajo el generador $X = x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x}$. Pero un simple cambio de variables, mediante una transformación unitaria, lleva a combinaciones lineales que son estables bajo el generador infinitesimal. La siguiente relación utiliza la forma matricial

$$\underbrace{\begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{i}{\sqrt{2}} \\ \frac{i}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix}} \underbrace{\begin{pmatrix} x' \\ y' \end{pmatrix}} = \underbrace{\begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{i}{\sqrt{2}} \\ \frac{i}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix}} \underbrace{\begin{pmatrix} \cos \phi & -\sin \phi \\ \sin \phi & \cos \phi \end{pmatrix}} \underbrace{\begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{-i}{\sqrt{2}} \\ \frac{-i}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix}} \underbrace{\begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{i}{\sqrt{2}} \\ \frac{i}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix}} \underbrace{\begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}}$$

donde se ha hecho uso de que la inversa de una matriz unitaria es la conjugada de su transpuesta.

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}}(x + iy)' \\ \frac{i}{\sqrt{2}}(x - iy)' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{i\phi} & 0 \\ 0 & e^{-i\phi} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}}(x + iy) \\ \frac{i}{\sqrt{2}}(x - iy) \end{pmatrix}$$

Las combinaciones $\frac{1}{\sqrt{2}}(x + iy)$ y $\frac{i}{\sqrt{2}}(x - iy)$ son funciones propias del generador infinitesimal $X = x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x}$, con valores propios asociados de $\frac{i}{\sqrt{2}}$ y de $\frac{1}{\sqrt{2}}$ respectivamente.

Al ser funciones propias del generador del grupo, lo son también de cualquiera de las operaciones del grupo. Una operación giro de ángulo ϕ sobre la combinación $(x + iy)$ la transforma

$$C_\infty(\phi)(x + iy) = (x + iy) e^{i\phi}$$

Tanto $(x + iy)$ como $(x - iy)$ forman base de espacios lineales de dimensión unidad, estables bajo las operaciones del grupo, y, en consecuencia, forman base de las representaciones irreducibles del grupo. La combinación $(x + iy)$ forma base de la representación irreducible cuyos caracteres son $e^{i\phi}$. Igualmente, la combinación $(x - iy)$ forma base de la que tiene por caracteres los valores $e^{-i\phi}$.

Se puede generalizar y comprobar fácilmente que las combinaciones $(x \pm iy)^m$, con m entero, forman base de las representaciones etiquetadas por el número $\pm m$.

Si en lugar de las coordenadas cartesianas se utilizan coordenadas cilíndricas,

$$\begin{aligned}(x + iy)^m &= r(\cos m\phi + i \sin m\phi) = r e^{i m\phi} \\(x - iy)^m &= r(\cos m\phi - i \sin m\phi) = r e^{-i m\phi}\end{aligned}$$

se llega a la conclusión de que las funciones $e^{\pm i m\phi}$ forman base de las representaciones irreducibles indicadas por el número $\pm m$ (la coordenada r es invariante frente a las rotaciones del sistema). Las funciones propias del generador infinitesimal X , o del operador hermítico \hat{l}_z , son estables bajo cualquier operación del grupo.

Esta manera de presentar las funciones tiene el peligro de confundir la variable ϕ , que aparece en las funciones de base, con el ángulo ϕ que corresponde a su transformación por una operación de simetría.

En definitiva, las funciones propias del operador "componente del momento angular sobre el eje de simetría" forman base de las representaciones irreducibles del grupo $SO(2)$.

10.2 Otras simetrías axiales.

Además del grupo C_∞ , o $SO(2)$, visto anteriormente y que solo contempla las operaciones giro, hay otros grupos que también corresponden a la simetría axial y que incluyen otras operaciones además de los giros. Son los grupos $C_{\infty h}$, $C_{\infty v}$ y $D_{\infty h}$. De ellos, se va a hacer un estudio algo más detallado del grupo $C_{\infty v}$ pues los otros dos son respectivamente el producto directo de C_∞ y $C_{\infty v}$ por el grupo cuyos dos únicos elementos son la identidad y la reflexión a través de un plano perpendicular al eje de simetría principal.

Como grupo de operaciones, el grupo $C_{\infty v}$ contiene todos los giros de ángulo ϕ , $C_\infty(\phi)$, estudiados en el grupo C_∞ y además todas las reflexiones especulares, σ_v , a través de los infinitos planos que contienen al eje de simetría principal.

Como grupo de matrices, con la denominación $O(2)$, contiene todas las matrices reales ortogonales de dimensión 2×2 con determinante $+1$, vistas en el apartado anterior como grupo $SO(2)$, y también las que tienen determinante -1 . Basta multiplicar cada una de las matrices con determinante $+1$ por la matriz $\sigma = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ para tener todas las matrices con

determinante -1 .

$$\begin{pmatrix} \cos \phi & -\sin \phi \\ \sin \phi & \cos \phi \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \phi & \sin \phi \\ \sin \phi & -\cos \phi \end{pmatrix}$$

La matriz σ indica una reflexión especular: como transformación de la pareja (x, y) se limita a cambiar de signo a la segunda de esas variables.

Los elementos de este grupo se caracterizan por un parámetro continuo, el ángulo ϕ y un parámetro discreto, el determinante. Los elementos se catalogan en dos *componentes*: las operaciones que son alcanzables por transformaciones continuas desde la identidad y las que requieren un salto discontinuo. La operación identidad, o la matriz unidad si se ve como grupo de matrices, está en la primera de dichas componentes. Dicha componente constituye por sí misma un subgrupo invariante, el C_∞ o $SO(2)$.

La operación σ es igual a su inversa. La transformación de semejanza

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \cos \phi & -\sin \phi \\ \sin \phi & \cos \phi \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \phi & \sin \phi \\ -\sin \phi & \cos \phi \end{pmatrix}$$

da como resultado el elemento del grupo correspondiente a ángulo $-\phi$. Por tanto, los giros de ángulo ϕ y $-\phi$ están en la misma clase de equivalencia. Ambas operaciones son mutuamente inversas; la clase de equivalencia es autoinversa. Hay una clase de equivalencia por cada valor del parámetro ϕ . Análogamente, las infinitas operaciones reflexión σ_v , las infinitas matrices ortogonales 2×2 con determinante -1 , constituyen una sola clase de equivalencia.

El grupo tiene infinitas clases de equivalencia todas ellas autoinversas. El número de representaciones irreducibles ha de ser infinito con todos los caracteres reales.

El generador infinitesimal, definido en las proximidades de la identidad, correspondiente al parámetro discreto es el de la componente del momento angular sobre el eje internuclear visto anteriormente. Sus funciones propias sirven de base de las representaciones irreducibles del subgrupo C_∞ .

$$C_\infty(\phi) e^{im\phi} = e^{im\phi} e^{im\phi}$$

Basta ahora analizar el comportamiento de las mismas funciones bajo la operación σ que se limita a cambiar la variable y por $-y$.

$$\sigma(x + iy)^m = (x - iy)^m = r^m (\cos \phi - i \sin \phi)^m$$

El efecto, en coordenadas cilíndricas, es cambiar el signo de la variable angular ϕ .

$$\sigma e^{im\phi} = e^{-im\phi}$$

Al tomar en consideración las reflexiones σ_v , las funciones $e^{im\phi}$ y $e^{-im\phi}$ no son estables separadamente bajo las operaciones del grupo, pero el espacio lineal de dimensión dos, que tiene como base las funciones $(e^{im\phi}, e^{-im\phi})$, es estable y forma base de representaciones irreducibles de orden dos. La excepción es el caso particular en que $m = 0$.

Las matrices representación son

$$C_{\infty}(\phi) \rightarrow \begin{pmatrix} \cos m\phi & \sin m\phi \\ -\sin m\phi & \cos m\phi \end{pmatrix} \quad \sigma_v(\phi) \rightarrow \begin{pmatrix} \cos m\phi & \sin m\phi \\ \sin m\phi & -\cos m\phi \end{pmatrix}$$

repectivamente para el giro de ángulo ϕ y para la reflexión a través de un plano que forma un ángulo diedro $\phi/2$ con el plano XZ. Los caracteres son $2 \cos \phi$ para los giros de ángulo $\pm\phi$ y cero para las reflexiones.

Las representaciones irreducibles se etiquetan entonces, no por el valor de m , sino por su valor absoluto, $|m|$. Para los valores de $m = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ las representaciones irreducibles se indican como Π, Δ, Φ, \dots .

Todas estas representaciones irreducibles no equivalentes de dimensión dos son representaciones exactas (*faithful*) pues a cada operación del grupo le corresponde una matriz distinta.

El caso excepcional $m = 0$ presenta dos posibilidades. Ambas son representaciones unidimensionales. Una de ellas es sencillamente la representación totalmente simétrica, todas las matrices de dimensión uno e iguales a la unidad. La otra asigna en cambio el valor -1 a las operaciones impropias, las reflexiones especulares. De forma equivalente, en el grupo de matrices ortogonales, asigna el valor -1 a las matrices con determinante negativo. Estas dos representaciones irreducibles se etiquetan como Σ^+ la primera de ellas, la totalmente simétrica, y como Σ^- la segunda.

Los otros grupos de simetría axial son extensiones de C_{∞} y de $C_{\infty v}$. Incorporan la reflexión a través de un plano perpendicular al eje de giro o, visto en forma alternativa, incorporan la operación inversión. Son, respectivamente, los productos directos

$$\begin{aligned} C_{\infty h} &= C_i \otimes C_{\infty} \\ D_{\infty h} &= C_i \otimes C_{\infty v} \end{aligned}$$

Puesto que la operación inversión conmuta con cualquiera de las operaciones presentes tanto en C_{∞} como en $C_{\infty v}$, no cambia la catalogación de las operaciones en clases de equivalencia, simplemente introduce un nuevo parámetro discreto con dos únicas posibilidades, simétrico o antisimétricos respecto de la inversión.

El grupo $C_{\infty h}$ es abeliano y sus representaciones irreducibles, todas de dimensión unidad, llevan la etiqueta del número entero m , como las de C_{∞} , duplicadas, una vez con el subíndice g y otra con u , para indicar la simetría con respecto a la inversión. Es el grupo de las operaciones de simetría de un átomo aislado en presencia de un campo magnético. Que las representaciones irreducibles de este grupo sean de dimensión unidad da una explicación inmediata al hecho de que, por efecto Zeeman, un campo magnético desdobra completamente las degeneraciones de los estados estacionarios atómicos. En cambio, en presencia de un campo eléctrico, $C_{\infty v}$, el desdoblamiento por efecto Stark es solo parcial.

Las representaciones irreducibles del grupo $D_{\infty h}$ se etiquetan por el valor del número entero $|m|$ y, además, por el subíndice g/u como en el grupo $C_{\infty h}$. Las de dimensión unidad, Σ^+ y Σ^- del grupo $C_{\infty v}$, están duplicadas en este grupo, $\Sigma_g^+, \Sigma_g^-, \Sigma_u^+$ y Σ_u^- . La primera de estas es la totalmente simétrica.

10.3 Ejercicios

Capítulo 11

Simetría esférica

11.1 Introducción

En el espacio tridimensional, la simetría esférica aparece en una serie de problemas químicos relacionados con campos de fuerzas centrales, es decir, independientes de la orientación en el espacio. Son problemas de Química Cuántica en los que no es posible distinguir una dirección preferente en el espacio tridimensional. Entre ellos se encuentran todos los problemas relacionados con la estructura electrónica de los átomos libres o el de un oscilador tridimensional isotrópico.

Las ecuaciones que describen el comportamiento de dichos sistemas son invariantes frente a todas las operaciones rotación-reflexión en tres dimensiones. Las operaciones constituyen un grupo puntual, el denominado $SO(3)$ si solamente se tienen en cuenta las operaciones de giro del sistema coordenado y el grupo $O(3)$ si también se incluyen las operaciones que modifican la quiralidad del sistema coordenado.

Son sistemas en los que es imposible realizar un experimento que distinga una dirección preferente en el espacio. De acuerdo con el teorema de Noether, las invariancias de las ecuaciones implican la conservación de una cantidad física que, en este caso, es el momento angular. La simetría esférica y la conservación del momento angular son, por tanto, las dos versiones, matemática y física, de una misma realidad.

En tres dimensiones la esfera es la figura geométrica que tiene un mayor número de operaciones de simetría. Cualquier otro grupo puntual de simetría es necesariamente un subgrupo del de la esfera. Muchas de las propiedades de simetría habituales en los estudios de Química pueden ser deducidas primeramente en la esfera, para bajar después, seleccionando determinadas operaciones, a cualquiera de los grupos puntuales de inferior simetría.

Como grupo de matrices, el grupo $SO(3)$ es el de todas las matrices ortogonales de dimensiones 3×3 , con elementos reales, con el producto matricial ordinario como ley de composición interna, cuyo determinante sea $+1$. Es un grupo isomorfo al de los giros del sistema coordenado en tres dimensiones. La relación de ortogonalidad impone restricciones en los valores de los elementos matriciales hasta el punto de que todas las operaciones giro, o todas las matrices 3×3 , presentan tan solo tres grados de libertad: tres parámetros continuos sirven para distinguir un elemento del grupo de otro.

El grupo $O(3)$ incorpora también las matrices con determinante -1 y es isomorfo al de todas las transformaciones del sistema coordinado incluyendo aquellas que modifican la quiralidad del sistema.

$$O(3) = C_i \otimes SO(3)$$

Es el producto directo del grupo de los giros por el grupo de orden dos, que tiene la identidad y la inversión. Los elementos de este grupo se caracterizan por los valores de tres parámetros continuos y uno discreto. La identidad, la matriz unidad de dimensiones 3×3 , está en una de las componentes del grupo $O(3)$. El grupo $SO(3)$ es un subgrupo normal, o invariante, del $O(3)$, es el subgrupo que contiene todas las transformaciones que son alcanzables de una manera continua desde la identidad. Pasar a una reflexión o inversión, operaciones impropias, supone un salto, cambio de quiralidad del sistema coordinado, o paso de matrices con determinante $+1$ a otras con determinante -1 .

Como grupo continuo merece un estudio detallado el de los giros propios, o matrices con determinante $+1$. La extensión al grupo $O(3)$ será posterior.

11.2 Operaciones de simetría

Un punto arbitrario en el espacio identificado por los valores de sus coordenadas de posición (x, y, z) cambia por una operación giro a una nueva posición (x', y', z') relacionada con la anterior a través de una matriz $\mathbf{R}(\mathbf{b})$. El vector \mathbf{b} engloba los valores de los tres parámetros continuos.

$$(x', y', z') = (x, y, z) \cdot \begin{pmatrix} R_{xx} & R_{xy} & R_{xz} \\ R_{yx} & R_{yy} & R_{yz} \\ R_{zx} & R_{zy} & R_{zz} \end{pmatrix}$$

La ortogonalidad de la matriz \mathbf{R} exige

$$\mathbf{R} \cdot \mathbf{R}^T = \mathbf{R}^T \cdot \mathbf{R} = \mathbf{1}$$

que sumado a la exigencia $\det \mathbf{R} = +1$, deja tres grados de libertad.

Hay múltiples maneras de elegir los tres parámetros que identifican las distintas operaciones del grupo. La primera dificultad consiste en la decisión de si lo que gira es el objeto en un sistema de coordenadas estático o, si por el contrario, se prefiere un objeto estático en un sistema de coordenadas que se transforma. En los que se ha visto en este trabajo siempre se ha optado por la transformación de los objetos: un punto en el espacio pasa a ocupar otra posición; es la denominada transformación activa. La otra opción denominada pasiva es la inversa de la anterior.

De los múltiples convenios para la elección de los parámetros que identifican una operación, hay dos de ellas tienen mayor difusión.

La primera opción se conoce como la de los ángulos de Euler. Una rotación cualquiera en tres dimensiones puede ponerse como una sucesión de tres giros: el primero de ángulo α

alrededor del eje z , la segunda de ángulo β alrededor del nuevo eje y y la tercera de ángulo γ alrededor del eje z transformado. Tiene el inconveniente de que se necesita utilizar ejes transformados intermedios. Como alternativa, y con relación a los ejes iniciales, también se puede poner como una primera rotación de ángulo γ alrededor del eje z , una segunda de ángulo β alrededor del eje y y una tercera de ángulo α nuevamente alrededor del eje z .

$$\mathbf{R}(\alpha, \beta, \gamma) = \mathbf{R}_z(\alpha) \mathbf{R}_y(\beta) \mathbf{R}_z(\gamma)$$

Las matrices de rotación para un ángulo θ son:

$$\mathbf{R}_x(\theta) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \theta & -\sin \theta \\ 0 & \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{R}_y(\theta) = \begin{pmatrix} \cos \theta & 0 & \sin \theta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \theta & 0 & \cos \theta \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{R}_z(\theta) = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta & 0 \\ \sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

El distinto signo de la rotación alrededor del eje y se explica fácilmente si se considera que, para un triedro directo, el plano xy , visto desde la dirección positiva del eje z , y el plano xz , visto desde la dirección positiva del eje y , aparecen respectivamente en las formas:



En ambos casos el sentido positivo del giro es el contrario al de las agujas del reloj.

En forma matricial una rotación $\mathbf{R}(\alpha, \beta, \gamma)$ se escribe

$$\begin{aligned} \mathbf{R}(\alpha, \beta, \gamma) &= \begin{pmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha & 0 \\ \sin \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \cos \beta & 0 & \sin \beta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \beta & 0 & \cos \beta \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \cos \gamma & -\sin \gamma & 0 \\ \sin \gamma & \cos \gamma & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma - \sin \alpha \sin \gamma & -\cos \alpha \cos \beta \sin \gamma - \sin \alpha \cos \gamma & \cos \alpha \sin \beta \\ \sin \alpha \cos \beta \cos \gamma + \cos \alpha \sin \gamma & -\sin \alpha \cos \beta \sin \gamma + \cos \alpha \cos \gamma & \sin \alpha \sin \beta \\ -\sin \beta \cos \gamma & \sin \beta \sin \gamma & \cos \beta \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Esta matriz de transformación es capaz de llevar un punto genérico (x, y, z) del espacio tridimensional a cualquier otro punto que diste lo mismo del origen, es decir, se conserva la cantidad $x^2 + y^2 + z^2$. Para que no haya ambigüedades o redundancias, los valores de los ángulos están limitados: $0 \leq \alpha \leq 2\pi$, $0 \leq \beta \leq \pi$ y $0 \leq \gamma \leq 2\pi$.

En cualquier rotación en tres dimensiones hay siempre una línea recta cuyos puntos han permanecido en su sitio, mientras todos los demás han girado a su alrededor. Es decir, cualquier rotación o producto de rotaciones, es equivalente a una rotación única alrededor de un eje que permanece fijo. Es la otra opción para identificar una operación del grupo de las rotaciones. Se necesitan dos ángulos para orientar el eje de giro, azimut y altura, y un tercer dato para indicar el ángulo girado alrededor de ese eje. Los dos primeros coinciden con los ángulos θ y φ de las coordenadas esféricas. La rotación, en esta notación, será indicada por $\mathbf{R}_{(\theta, \varphi)}(\psi)$. Los ángulos que definen el eje de giro están limitados por $0 \leq \theta \leq \pi$ y $0 \leq \varphi < 2\pi$. El ángulo girado también está limitado por $0 \leq \psi \leq \pi$ para evitar redundancias. A pesar de ello, sigue habiendo una redundancia. El eje cuya orientación está dada por $(\pi - \theta, \varphi + \pi)$ es opuesto al eje (θ, φ) . Las rotaciones de ángulo π alrededor de dos ejes opuestos son en realidad la misma operación.

La notación (*eje, ángulo*) tiene indudables ventajas a la hora de clasificar las operaciones del grupo. Las rotaciones de mismo ángulo ψ alrededor de distintos ejes (θ, φ) están relacionadas por

$$\mathbf{R}_{(\theta', \varphi')}(\psi) = \mathbf{S} \mathbf{R}_{(\theta, \varphi)}(\psi) \mathbf{S}^{-1}$$

siempre que la rotación indicada por \mathbf{S} sea precisamente la que lleva el eje (θ, φ) a coincidir con (θ', φ') . Pero esa relación es del mismo tipo que la que permite clasificar las operaciones de un grupo en clases de equivalencia. En consecuencia, las operaciones giro de ángulo ψ alrededor de cualquier eje forman una clase de equivalencia. Cada clase de equivalencia contiene un número infinito de elementos excepto la operación identidad, giro de ángulo nulo, que forma por sí misma una clase de equivalencia.

La rotación inversa de una dada es, sencillamente la rotación alrededor del mismo eje en igual cuantía en sentido contrario.

$$\mathbf{R}_{(\theta, \varphi)}(\psi)^{-1} = \mathbf{R}_{(\theta, \varphi)}(-\psi) = \mathbf{R}_{(\pi - \theta, \varphi + \pi)}(\psi)$$

Pero también es la rotación del mismo ángulo ψ alrededor del eje opuesto al anterior. De ahí se deduce que una operación y su inversa están en la misma clase. Las clases de las operaciones rotación en tres dimensiones son clases autoinversas.

11.3 Generadores

La identificación de una operación mediante los parámetros (*eje, ángulo*) permite reconocer como un subgrupo $SO(2)$ los giros alrededor de un eje concreto. Si se fija una línea en el espacio, todos los giros alrededor de ese eje constituyen un subgrupo de simetría axial visto anteriormente. El generador del grupo de simetría axial, descrito en la página 172, está relacionado con la componente del momento angular sobre el eje de simetría. Puesto el generador en forma hermítica, cualquier rotación alrededor de ese eje se escribe como

$$\mathbf{R}_{(\theta, \varphi)}(\psi) = e^{i\psi \hat{\mathbf{l}}_{(\theta, \varphi)}/\hbar}$$

La relación anterior que vincula rotaciones alrededor de distintos ejes se transforma en

$$\begin{aligned} \mathbf{R}_{(\theta', \varphi')}(\psi) &= \mathbf{S} \mathbf{R}_{(\theta, \varphi)}(\psi) \mathbf{S}^{-1} \\ &= \mathbf{S} e^{i\psi \hat{\mathbf{l}}_{(\theta, \varphi)}/\hbar} \mathbf{S}^{-1} \\ &= e^{i\psi (\mathbf{S} \hat{\mathbf{l}}_{(\theta, \varphi)} \mathbf{S}^{-1})/\hbar} \\ &= e^{i\psi \hat{\mathbf{l}}_{(\theta', \varphi')}/\hbar} \end{aligned}$$

es decir, en una relación análoga entre los generadores.

$$\hat{\mathbf{l}}_{(\theta', \varphi')} = \mathbf{S} \hat{\mathbf{l}}_{(\theta, \varphi)} \mathbf{S}^{-1}$$

La rotación de ángulo ψ alrededor del eje z se escribe en esta notación como

$$\mathbf{R}_z(\psi) = \mathbf{B}_{(0,0)}(\psi) = e^{i\psi \hat{\mathbf{l}}_z/\hbar}$$

Puesto que el generador de las rotaciones alrededor de un eje coincide con el operador de la componente sobre ese eje del momento angular de giro, lo que sigue está íntimamente relacionado con los problemas del momento angular en tres dimensiones. La simetría esférica, la incapacidad para distinguir una dirección preferente en el espacio, está asociada a la conservación del momento angular. Son las dos visiones, geométrica una y física la otra, de abordar al mismo problema.

Hay tres generadores infinitesimales linealmente independientes definidos en las inmediaciones de la identidad, tantos como parámetros continuos, que pueden ser escogidos de muchas maneras. La más sencilla consiste en tomarlos como los generadores de las rotaciones alrededor de los ejes cartesianos ortogonales, $\hat{\mathbf{l}}_x$, $\hat{\mathbf{l}}_y$, $\hat{\mathbf{l}}_z$. Las relaciones de conmutación entre los generadores condicionan la estructura del grupo. La opción cartesiana da lugar a las relaciones de conmutación propias de los operadores de momento angular:

$$[\hat{\mathbf{l}}_\alpha, \hat{\mathbf{l}}_\beta] = i\hbar \hat{\mathbf{l}}_\gamma$$

donde (α, β, γ) pueden tomar los valores de (x, y, z) o cualquiera de sus permutaciones cíclicas. Formulaciones alternativas de la relación anterior pueden ser:

$$[\hat{\mathbf{l}}_\alpha, \hat{\mathbf{l}}_\beta] = i\hbar \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \hat{\mathbf{l}}_\gamma$$

$$\hat{l} \times \hat{l} = i\hbar \hat{l}$$

donde $\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}$ es el tensor de Levi-Civita, totalmente antisimétrico en tres dimensiones, se anula si dos índices coinciden, vale la unidad si los índices son una permutación cíclica de (x, y, z) y vale -1 si es otra permutación no cíclica de los mismos índices.

De acuerdo con lo expresado anteriormente, una rotación cualquiera $\mathbf{R}(\alpha, \beta, \gamma)$ se escribe, en función de estos generadores, en la forma:

$$\mathbf{R}(\alpha, \beta, \gamma) = e^{i\alpha \hat{l}_z/\hbar} e^{i\beta \hat{l}_y/\hbar} e^{i\gamma \hat{l}_x/\hbar} \quad (11.1)$$

Los tres generadores forman base de un espacio lineal de dimensión tres que constituye el algebra del grupo.

Otra opción para escoger los generadores consiste en utilizar los operadores \hat{l}_+ y \hat{l}_- definidos en la forma

$$\hat{l}_{\pm 1} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{l}_x \pm i\hat{l}_y)$$

que es una transformación unitaria de dos de ellos e identificando \hat{l}_z con \hat{l}_0 . El factor de normalización $1/\sqrt{2}$ simplemente asegura que el cambio de base es una transformación unitaria de los generadores. Otras opciones son también habituales. Estos tres generadores son una base alternativa del algebra del grupo. Los tres operadores \hat{l}_i para $i = 1, 0, -1$ presentan las siguientes relaciones de conmutación:

$$\begin{aligned} [\hat{l}_0, \hat{l}_{+1}] &= \hbar \hat{l}_{+1} \\ [\hat{l}_{-1}, \hat{l}_0] &= \hbar \hat{l}_{-1} \\ [\hat{l}_{+1}, \hat{l}_{-1}] &= \hbar \hat{l}_0 \end{aligned}$$

En ninguna de las formulaciones se encuentran dos de estos generadores que conmuten.

Las constantes estructurales del grupo, definidas en la ecuación (9.4, dependen de las distintas opciones de presentar los generadores.

Si en lugar de considerar al grupo como de las rotaciones en tres dimensiones se le considera como el grupo de las matrices ortogonales de dimensiones 3×3 con determinante $+1$, los generadores serán matrices de 3×3 . En el límite de ángulo nulo, en las inmediaciones de la identidad, la deducción seguida en la página 172 proporciona las siguientes matrices hermiticas como generadoras del grupo:

$$\mathbf{J}_x = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{pmatrix} \quad \mathbf{J}_y = \begin{pmatrix} 0 & 0 & i \\ 0 & 0 & 0 \\ -i & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \mathbf{J}_z = \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Las relaciones de conmutación entre estos generadores matriciales es análoga a la de los momentos angulares.

$$[\mathbf{J}_\alpha, \mathbf{J}_\beta] = i\mathbf{J}_\gamma$$

También en el caso del grupo de matrices, hay múltiples opciones para escoger la forma de los generadores.

Estas relaciones de conmutación entre los generadores juegan el papel de la tabla de multiplicar del grupo. Dan cuenta de la estructura del grupo al menos en la vecindad de la operación identidad. Otras relaciones, como el hecho de que un giro de ángulo 2π coincida con la operación identidad, son globales y no se deducen directamente de las relaciones de conmutación entre los generadores.

11.4 Representaciones

La representación irreducible totalmente simétrica, que asigna la matriz (1) a todas y cada una de las operaciones, es común a todos los grupos.

El isomorfismo existente entre el grupo de las operaciones giro en tres dimensiones y el grupo de las matrices ortogonales con determinante +1 proporciona una representación matricial del grupo. Esta representación es exacta (*faithful*) pues a cada operación le corresponde una matriz distinta. Es la representación de dimensión tres fundamental e irreducible del grupo. Se dice *representación fundamental* de un grupo la que, siendo isomórfica con el grupo, es la de dimensión más pequeña.

El grupo tiene un número infinito de clases de equivalencia y, por ende, infinitas representaciones irreducibles.

El grupo $SO(3)$ tiene un único *operador de Casimir* linealmente independiente. Hay solo un operador que conmuta con todos los generadores del grupo y, en consecuencia con todas las operaciones del mismo. La representación matricial de un operador que conmuta con cualquiera de las del grupo, según el primer Lemma de Schur, ha de ser una matriz escalar, una matriz múltiplo de la unidad de las dimensiones apropiadas. Como operaciones giro, cuyos generadores son los del momento angular, el operador de Casimir es \hat{l}^2 que corresponde al cuadrado del módulo del momento angular.

$$\begin{aligned}\hat{l}^2 &= \hat{l}_x^2 + \hat{l}_y^2 + \hat{l}_z^2 = \hat{l}_{+1}^2 + \hat{l}_0^2 + \hat{l}_{-1}^2 \\ &= 2\hat{l}_{-1}\hat{l}_{+1} + \hat{l}_z^2 + \hbar\hat{l}_z = 2\hat{l}_{+1}\hat{l}_{-1} + \hat{l}_z^2 - \hbar\hat{l}_z\end{aligned}$$

Como grupo de matrices ortogonales, el operador de Casimir será la matriz

$$\mathbf{J}^2 = \mathbf{J}_x^2 + \mathbf{J}_y^2 + \mathbf{J}_z^2 = \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix}$$

Si el operador de Casimir ha de tener una representación matricial escalar, sus funciones propias, correspondientes al mismo valor propio, han de formar base de un espacio lineal de funciones estable bajo las operaciones del grupo y, por tanto, base de una representación matricial del grupo. La elección particular de dicha base puede hacerse de manera que no solo sean funciones propias del operador de Casimir, sino que también lo sean de uno de los operadores que conmutan con él. La elección habitual, por convenio, es que sean funciones propias simultáneas de \hat{l}^2 y de \hat{l}_z .

Las relaciones de conmutación entre los operadores de momento angular llevan a la conclusión de que los valores propios de uno y otro están relacionados:

$$\hat{L}^2 Y_{l,m} = \hbar^2 Y_{l,m} l(l+1) \quad (11.2a)$$

$$\hat{L}_z Y_{l,m} = \hbar Y_{l,m} m \quad (m = -l, -l+1, \dots, l-1, l) \quad (11.2b)$$

$$\hat{L}_{\pm} Y_{l,m} = \hbar Y_{l,m\pm 1} \frac{\sqrt{l(l+1) - m(m\pm 1)}}{\sqrt{2}} \quad (11.2c)$$

Los coeficientes del resultado de la aplicación de \hat{L}_{\pm} están tomados con el convenio de que sean reales y positivos. Los espacios lineales que tienen por base las funciones $\{Y_{l,m}, m = -l, \dots, +l\}$ son irreducibles y las representaciones que sustentan son también irreducibles.

Las relaciones de conmutación, y la interpretación de los operadores \hat{L}_{\pm} como operadores *escalera* arriba y abajo, admiten como posibles valores de l los no negativos, enteros y semienteros. Sin embargo, las relaciones de conmutación de los generadores establecen relaciones en las cercanías de la identidad pero nada dicen de las relaciones globales. El giro de una vuelta completa debería coincidir con la operación identidad. Esto se cumple con los valores enteros del número l pero no con los valores semienteros. Para estos últimos, el giro de ángulo 2π equivale a la identidad cambiada de signo. Con las funciones asociadas a valores semienteros de l la identidad se alcanza al girar un ángulo de 4π , es decir, dos vueltas completas. Hay, por tanto, dos tipos de representaciones matriciales; las de l semientero suelen adquirir relevancia al tratar problemas en que juegan un papel importante los espines de las partículas elementales fermiónicas, en Química lo habitual es que sean importantes en el tratamiento de los espines electrónicos. Estas representaciones *dobles* merecen un estudio detallado posterior. Aquí el estudio se restringe a las representaciones correspondientes a l entero.

El conjunto de todas las matrices representación del grupo correspondientes a un valor particular de l se indica como la representación $D^{(l)}$ o como D_l según convenga para evitar la excesiva acumulación de índices.

Es práctica consagrada que las funciones que han servido como base de las representaciones irreducibles se denominen con las letras S, P, D, F, G, H, \dots según correspondan a los valores de $l = 0, 1, 2, 3, 4, 5, \dots$. El hecho de etiquetar como S, P, etc. los términos espectrales atómicos, y que esa manera de referirse a ellos esté relacionada con el valor constante del momento angular, ha de atribuirse enteramente a la simetría esférica del problema. Cualquier otro problema en que los campos de fuerzas, que mantienen unidas las partículas que lo constituyen, sean de simetría esférica, da lugar a estados que pueden etiquetarse como S, P, D, etc.

11.4.1 Matrices

Para escribir la matriz representación de una rotación cualquiera, haremos uso de una elección particular de las funciones de base. La ecuación (11.1) permite deducir los elementos matriciales conocidos los efectos de los generadores sobre las funciones de base de la representación. Las funciones propias de \hat{L}^2 y de \hat{L}_z son los *armónicos esféricos*.

Las rotaciones alrededor de los distintos ejes cartesianos están representadas, en la base de los *armónicos esféricos*, mediante matrices unitarias, es decir, la matriz complejo-conjugada de la transpuesta coincide con su inversa.

La rotación alrededor del eje z de ángulo γ , $\mathbf{R}_z(\gamma)$, da lugar a la matriz diagonal

$$\mathbf{D}^{(l)}(\mathbf{R}_z(\gamma)) = \begin{pmatrix} e^{-il\gamma} & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & e^{-i(l-1)\gamma} & \dots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & e^{i(l-1)\gamma} & 0 \\ 0 & 0 & \dots & 0 & e^{il\gamma} \end{pmatrix}$$

porque la representación matricial de \hat{l}_z es diagonal en esta base.

Para completar la información se necesita conocer el resultado de la aplicación de la operación \hat{l}_y sobre las funciones de base.

$$\hat{l}_y = \frac{1}{i\sqrt{2}} (\hat{l}_+ - \hat{l}_-)$$

Los operadores \hat{l}_\pm , en la base de los *armónicos esféricos*, de acuerdo con la relación (11.2c), están representados por matrices reales. En consecuencia, el operador \hat{l}_y estará representado por una matriz imaginaria antisimétrica. La representación matricial de \hat{l}_y , en la misma base de los *armónicos esféricos*, para los casos particulares de $l = 1$ y de $l = 2$ como ejemplos toman respectivamente las formas

$$\frac{i\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{2} & 0 \\ -\sqrt{2} & 0 & \sqrt{2} \\ 0 & -\sqrt{2} & 0 \end{pmatrix} \quad \frac{i\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{4} & 0 & 0 & 0 \\ -\sqrt{4} & 0 & \sqrt{6} & 0 & 0 \\ 0 & -\sqrt{6} & 0 & \sqrt{6} & 0 \\ 0 & 0 & -\sqrt{6} & 0 & \sqrt{4} \\ 0 & 0 & 0 & -\sqrt{4} & 0 \end{pmatrix}$$

La rotación de ángulo β alrededor del eje y está representada por la exponenciación de esas matrices, $e^{-i\beta \hat{l}_y/\hbar}$, lo que para el caso $l = 1$ resulta

$$\mathbf{D}^{(1)}(\mathbf{R}_y(\beta)) = \begin{pmatrix} \frac{1+\cos\beta}{2} & \frac{\sin\beta}{\sqrt{2}} & \frac{\cos\beta-1}{2} \\ -\frac{\sin\beta}{\sqrt{2}} & \cos\beta & \frac{\sin\beta}{\sqrt{2}} \\ \frac{\cos\beta-1}{2} & -\frac{\sin\beta}{\sqrt{2}} & \frac{1+\cos\beta}{2} \end{pmatrix}$$

mientras que para $l = 2$ la representación matricial es de la forma

$$D^{(2)}(\mathbf{R}_y(\beta)) = \begin{pmatrix} \frac{3+4 \cos \beta + \cos 2\beta}{8} & -\frac{2 \sin \beta + \sin 2\beta}{4} & \frac{3-3 \cos 3\beta}{4\sqrt{6}} & -\frac{2 \sin \beta - \sin 2\beta}{4} & \frac{3-4 \cos \beta + \cos 2\beta}{8} \\ \frac{2 \sin \beta + \sin 2\beta}{4} & \frac{\cos \beta + \cos 2\beta}{2} & -\frac{\sqrt{3} \sin 2\beta}{2\sqrt{2}} & \frac{\cos \beta - \cos 2\beta}{2} & -\frac{2 \sin \beta - \sin 2\beta}{4} \\ \frac{3-3 \cos 3\beta}{4\sqrt{6}} & \frac{\sqrt{3} \sin 2\beta}{2\sqrt{2}} & \frac{1+3 \cos 2\beta}{4} & -\frac{\sqrt{3} \sin 2\beta}{2\sqrt{2}} & \frac{3-3 \cos 3\beta}{4\sqrt{6}} \\ \frac{2 \sin \beta - \sin 2\beta}{4} & \frac{\cos \beta - \cos 2\beta}{2} & \frac{\sqrt{3} \sin 2\beta}{2\sqrt{2}} & \frac{\cos \beta + \cos 2\beta}{2} & -\frac{2 \sin \beta + \sin 2\beta}{4} \\ \frac{3-4 \cos \beta + \cos 2\beta}{8} & \frac{2 \sin \beta - \sin 2\beta}{4} & \frac{3-3 \cos 3\beta}{4\sqrt{6}} & \frac{2 \sin \beta + \sin 2\beta}{4} & \frac{3+4 \cos \beta + \cos 2\beta}{8} \end{pmatrix}$$

Basta ahora multiplicar las representaciones matriciales de de las tres rotaciones de ángulos α , β y γ en la ecuación (11.1) para tener la representación matricial en la base de los armónicos esféricos, para una rotación expresada mediante ángulos de Euler.

Hay una representación irreducible para cada valor del número l . Las dimensiones de las representaciones son $(2l+1)$. El conjunto de todas las matrices de una misma representación se indicará por el símbolo $\Gamma^{(l)}$ o por D_l .

11.4.2 Caracteres

En las representaciones matriciales del grupo hay cantidades que son invariantes frente a transformaciones de semejanza. Esas cantidades se conservan frente a transformaciones unitarias de cambio de base, son independientes de la particular elección de la base dentro del mismo espacio lineal. Las relaciones que llevan a clasificar los elementos de un grupo en clases de equivalencia también son transformaciones de semejanza. En consecuencia, esas cantidades invariantes lo son frente a cambios de base y son comunes a todas la operaciones de la misma clase. Entre otras las trazas de las matrices, los caracteres.

Para calcular los caracteres de las representaciones irreducibles, es preferible identificar las operaciones por los parámetros (*eje, ángulo*) en lugar de hacerlo por los ángulos de Euler. En dicha parametrización, dos parámetros para indicar el eje de giro y otro para indicar el ángulo girado, las operaciones giro del mismo ángulo ψ , alrededor de cualquier eje pertenecen a la misma clase. En la misma clase están incuídas la operación giro de ángulo ψ alrededor de un cierto eje y el giro del mismo ángulo alrededor del eje opuesto al anterior, es decir, una operación y su inversa. Al ser las clases autoinversas, los caracteres de las representaciones irreducibles han de ser reales.

Se pueden calcular muy fácilmente utilizando la representación matricial en la base canónica de los *armónicos esféricos* de una operación como el giro alrededor del eje z de ángulo ψ . La matriz representación, que resulta diagonal de dimensión $2l+1$, está en forma explícita en la página 189. La traza de dicha matriz

$$\sum_{m=-l}^{m=l} e^{im\psi} = 1 + 2 \cos \psi + 2 \cos 2\psi + \dots + 2 \cos l\psi$$

es el carácter del giro de ángulo ψ en la representación l -ésima.

$$\chi^{(l)}(\psi) = 1 + \sum_{k=1}^{k=l} 2 \cos k\psi$$

El caso particular en que $l = 0$ constituye la representación totalmente simétrica y tiene por caracteres la unidad para cualquier operación. Al mismo valor se puede llegar por medio de la representación de la operación giro alrededor del eje y , aunque en páginas anteriores solo estén en forma explícita los ejemplos en que $l = 1$ y $l = 2$.

Una formulación alternativa se alcanza llevando a cabo la suma de los elementos diagonales como la de una progresión geométrica

$$\sum_{m=-l}^{m=l} e^{im\psi} = \frac{e^{il\psi} e^{i\psi} - e^{-il\psi}}{e^{i\psi} - 1}$$

cuya razón es $e^{i\psi}$. Multiplicando ahora numerador y denominador por $e^{-i\psi/2}$

$$\chi^{(l)}(\psi) = \frac{e^{i(l+1/2)\psi} - e^{-i(l+1/2)\psi}}{e^{i\psi/2} - e^{-i\psi/2}} = \frac{\sin(l + \frac{1}{2})\psi}{\sin \frac{1}{2}\psi}$$

se obtiene la otra forma habitual de formular los caracteres de las representaciones irreducibles.

El carácter de la identidad es, en cualquiera de las formulaciones, $(2l + 1)$ que coincide con la dimensión de la representación. El carácter de la operación giro de ángulo 2π coincide con el de la identidad, como corresponde a una representación univaluada con l entero.

11.4.3 Densidad de operaciones

Las relaciones de ortogonalidad entre representaciones irreducibles constituyen uno de los mejores instrumentos para deducir otras relaciones útiles. La generalización de las sumas discretas de los grupos finitos a las integraciones necesarias en el caso de los grupos continuos no es un problema trivial. La suma

$$\frac{1}{|G|} \sum_{R \in G} f(R)$$

debe ser reemplazada por

$$\frac{1}{\int g(\mathbf{b}) d\mathbf{b}} \int f(R(\mathbf{b})) g(\mathbf{b}) d\mathbf{b}$$

donde \mathbf{b} es el conjunto de parámetros que identifican una de las operaciones del grupo y $g(\mathbf{b}) d\mathbf{b}$ indica el número de operaciones comprendidas entre \mathbf{b} y $\mathbf{b} + d\mathbf{b}$. La función $g(\mathbf{b})$ juega, por tanto, el papel de una densidad, o concentración, de operaciones, distinta para cada valor de los parámetros \mathbf{b} . Dado que aparece tanto en el numerador como en el denominador basta con conocer esa función salvo un factor numérico constante. En la página 170 se vió que esa densidad es el producto del valor de la densidad en el origen por el inverso de jacobiano de la transformación de los parámetros que lleva desde la identidad a otra operación cualquiera.

De las dos formas de parametrizar los elementos del grupo $SO(3)$ que se han venido usando en este trabajo, la deducción de esa densidad es más fácil en la parametrización en forma de (*eje, ángulo*), o bien $(\theta, \phi; \psi)$. La operación $(\theta, \phi; \psi)$ puede visualizarse como un punto en el interior de una esfera, los valores de θ y ϕ sirven para orientar el punto dentro de la esfera, el valor de ψ se mide por la distancia al origen. Las distintas operaciones están identificadas por puntos en el interior de una esfera de radio π . La suma extendida a todas las operaciones del grupo puede ser identificada con la integración a todo el volumen de esa esfera con el elemento de volumen como en coordenadas esféricas $\psi^2 \sin \theta d\psi d\theta d\phi$ y los límites de integración $0 \leq \phi < 2\pi$, $0 \leq \theta \leq \pi$ y $0 \leq \psi \leq \pi$.

Puesto que hay un isomorfismo entre las operaciones rotación en tres dimensiones y las matrices reales ortogonales 3×3 con determinante $+1$, se va a utilizar la opción matricial. Una matriz de rotación \mathbf{R} tiene un valor propio unidad y otros dos valores propios complejo-conjugados entre sí de módulo también unidad.

Demostración: Una matriz unitaria en el campo complejo \mathbf{R} , ortogonal se si restringe al campo real, tiene un vector propio \mathbf{c} tal que

$$\mathbf{R} \mathbf{c} = \lambda \mathbf{c}$$

multiplicando por la izquierda esa expresión por su transpuesta y conjugada

$$\begin{aligned} \mathbf{c}^\dagger \mathbf{R}^\dagger \mathbf{R} \mathbf{c} &= \lambda \lambda^* \mathbf{c}^\dagger \mathbf{c} \\ \mathbf{c}^\dagger \mathbf{c} &= |\lambda|^2 \mathbf{c}^\dagger \mathbf{c} \end{aligned}$$

se deduce que el módulo de los valores propios ha de ser la unidad. Puesto que ha de haber tres, un número impar, de ellos por ser raíces del polinomio característico de tercer grado, y han de estar emparejados uno con su complejo conjugado, uno de ellos ha de ser necesariamente la unidad real. Los otros dos ser'an de la forma e^{it} y e^{-it} . El vector propio asociado al valor propio unidad debe cumplir

$$\mathbf{R} \mathbf{v} = \mathbf{v}$$

El vector \mathbf{v} permanece invariante por la transformación \mathbf{R} . Multiplicando por la izquierda por \mathbf{R}^\dagger

$$\begin{aligned} \mathbf{R}^\dagger \mathbf{R} \mathbf{v} &= \mathbf{v} = \mathbf{R}^\dagger \mathbf{v} \\ (\mathbf{R} - \mathbf{R}^\dagger) \mathbf{v} &= 0 \end{aligned}$$

se deduce que \mathbf{v} es la base del espacio monodimensional nulo de la diferencia $(\mathbf{R} - \mathbf{R}^\dagger)$.

Llamando \mathbf{B} a esa diferencia, el vector propio correspondiente se puede calcular excepto por un factor de escala

$$\frac{v_1}{v_3} = -\frac{B_{12}B_{23} - B_{13}B_{22}}{B_{12}B_{21} - B_{11}B_{22}} \quad \frac{v_2}{v_3} = -\frac{B_{21}B_{13} - B_{11}B_{23}}{B_{12}B_{21} - B_{11}B_{22}}$$

El factor de escala se determina por algún tipo de normalización del vector.

En el caso particular de una matriz \mathbf{R} ortogonal en el campo real los elementos diagonales de \mathbf{B} se anulan y solamente cuentan los elementos no diagonales. \square

Como operación rotación, la matriz \mathbf{R} corresponde a la rotación alrededor del eje indicado por el vector propio asociado al valor propio $+1$ puesto que tal vector permanece invariante frente a la rotación \mathbf{R} : $\mathbf{R} \mathbf{v} = 1 \mathbf{v}$. Las componentes del vector $\mathbf{v} = (v_1, v_2, v_3)$ indican el eje de giro. El ángulo girado ψ se obtiene de la traza pues coincide con $(1 + 2 \cos \psi)$. El caso sencillo de giro alrededor del eje z de ángulo ψ tiene como vector propio

$$\begin{pmatrix} \cos \psi & -\sin \psi & 0 \\ \sin \psi & \cos \psi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} = 1 \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

el vector $\mathbf{v} = (0, 0, 1)$ indicando que es el eje z . Una modificación de escala en forma de $(0, 0, \psi)$ indica no solo el eje sino que su longitud representa el ángulo girado en esa operación.

En la inmediaciones de la identidad un giro se escribe como

$$\begin{pmatrix} 1 & -a & -b \\ a & 1 & -c \\ b & c & 1 \end{pmatrix}$$

con la condición de que los valores de a, b, c sean infinitesimales. La antisimetría de esa matriz es impuesta por su ortogonalidad.

El producto de ambas matrices

$$\begin{pmatrix} \cos \psi - a \sin \psi & -\sin \psi - a \cos \psi & -b \cos \psi + c \sin \psi \\ \sin \psi + a \cos \psi & \cos \psi - a \sin \psi & -b \sin \psi - c \cos \psi \\ b & c & 1 \end{pmatrix}$$

representa un giro alrededor de un eje próximo al eje z de ángulo próximo a ψ . Si a es una cantidad infinitesimal, el ángulo girado es $\psi' = \psi + a$.

El vector propio de esta matriz correspondiente al valor propio $+1$ está dado por la siguiente expresión como se puede comprobar directamente despreciando infinitésimos de orden superior.

$$\begin{pmatrix} \cos \psi - a \sin \psi & -\sin \psi - a \cos \psi & -b \cos \psi + c \sin \psi \\ \sin \psi + a \cos \psi & \cos \psi - a \sin \psi & -b \sin \psi - c \cos \psi \\ b & c & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -b \sin \psi - c(1 + \cos \psi) \\ b(1 + \cos \psi) - c \sin \psi \\ -2 \sin \psi - 2a \cos \psi \end{pmatrix} =$$

$$= 1 \begin{pmatrix} -b \sin \psi - c(1 + \cos \psi) \\ b(1 + \cos \psi) - c \sin \psi \\ -2 \sin \psi - 2a \cos \psi \end{pmatrix}$$

Indica la dirección del nuevo eje de giro. Como los vectores propios están determinados salvo un factor de escala, por cambio de escala se consigue que su longitud coincida con el ángulo de giro $\psi + \alpha$. El factor de escala $\frac{(\psi + \alpha)(-2 \sin \psi + 2a \cos \psi)}{4 \sin^2 \psi}$ lleva, despreciando infinitésimos superiores, a la forma

$$\begin{pmatrix} \psi \left(\frac{b}{2} + \frac{c}{2} \frac{1 + \cos \psi}{\sin \psi} \right) \\ \psi \left(\frac{c}{2} - \frac{b}{2} \frac{1 + \cos \psi}{\sin \psi} \right) \\ \psi + \alpha \end{pmatrix}$$

En resumen, el producto de un giro de ángulo ψ alrededor del eje z , es decir, el giro expresado por el vector $(0, 0, \psi)$, multiplicado por una rotación que difiere infinitesimalmente de la identidad, es otra rotación expresada por el vector arriba indicado que identificaremos como $\mathbf{v}' = (v'_1, v'_2, v'_3)$. Tenemos, por tanto, una relación que vincula dos rotaciones próximas entre sí.

El jacobiano de la transformación, ahora fácil de calcular, resulta

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial v'_1}{\partial a} & \frac{\partial v'_1}{\partial b} & \frac{\partial v'_1}{\partial c} \\ \frac{\partial v'_2}{\partial a} & \frac{\partial v'_2}{\partial b} & \frac{\partial v'_2}{\partial c} \\ \frac{\partial v'_3}{\partial a} & \frac{\partial v'_3}{\partial b} & \frac{\partial v'_3}{\partial c} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 0 & \frac{\psi}{2} & \frac{\psi}{2} \frac{1 + \cos \psi}{\sin \psi} \\ 0 & -\frac{\psi}{2} \frac{1 + \cos \psi}{\sin \psi} & \frac{\psi}{2} \\ 1 & 0 & 0 \end{vmatrix}$$

El valor del determinante puede ponerse de muchas maneras por aplicación de las relaciones de la Trigonometría. Dos de ellas son $\frac{\psi^2}{2} \frac{1 + \cos \psi}{\sin^2 \psi}$ y $\frac{\psi^2}{2} \frac{1}{1 - \cos \psi}$.

La densidad de operaciones es proporcional al inverso de ese jacobiano. Se ha obtenido partiendo de un giro alrededor del eje z pero se puede deducir partiendo de otro giro alrededor de cualquier eje. La densidad de operaciones no es constante. No podemos decir que la densidad de operaciones sea uniforme, depende del ángulo girado pero no depende del eje de giro. En ese aspecto tiene las mismas características que las clases de equivalencia. La densidad de operaciones es también función de clase.

Una vez conocida la densidad de operaciones se puede confirmar la ortogonalidad de los caracteres de las representaciones irreducibles.

Demostración: La relación (5.11) de los grupos finitos se transcribe para

el grupo de la esfera $SO(3)$ como

$$\frac{\int_0^\pi \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \chi^{(l_1)}(\psi) \chi^{(l_2)}(\psi) \frac{2(1 - \cos \psi)}{\psi^2} \psi^2 \sin \theta \, d\psi \, d\theta \, d\phi}{\int_0^\pi \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \frac{2(1 - \cos \psi)}{\psi^2} \psi^2 \sin \theta \, d\psi \, d\theta \, d\phi} = \delta^{(l_1 l_2)}$$

pues los caracteres son reales. Se puede simplificar en la forma

$$\frac{8\pi \int_0^\pi \chi^{(l_1)}(\psi) \chi^{(l_2)}(\psi) (1 - \cos \psi) \, d\psi}{8\pi \int_0^\pi (1 - \cos \psi) \, d\psi} = \delta^{(l_1 l_2)}$$

El denominador es proporcional al número total de operaciones del grupo. En la parametrización adoptada el valor del denominador es $8\pi^2$.

$$\frac{2}{\pi} \int_0^\pi \chi^{(l_1)}(\psi) \chi^{(l_2)}(\psi) \sin^2 \frac{\psi}{2} \, d\psi = \delta^{(l_1 l_2)}$$

Sustituyendo los caracteres por sus valores

$$\frac{2}{\pi} \int_0^\pi \sin \left(l_1 + \frac{1}{2} \right) \psi \sin \left(l_2 + \frac{1}{2} \right) \psi \, d\psi = \delta^{(l_1 l_2)}$$

El resto de la comprobación se completa por la aplicación directa de las expresiones generales para las integrales puestas en juego.

$$\int \sin(ax) \sin(bx) \, dx = \frac{\sin(a-b)x}{2(a-b)} - \frac{\sin(a+b)x}{2(a+b)} \quad (a^2 \neq b^2)$$

$$\int \sin^2(ax) \, dx = \frac{x}{2} - \frac{1}{4a} \sin(2ax)$$

□

Tanto la densidad de operaciones como la comprobación de la ortonormalidad de los caracteres de las representaciones irreducibles dependen de la forma de parametrizar las operaciones pero el resultado final es independiente de ella.

11.5 Reducibilidad

El espacio lineal asociado a una representación reducible es la suma directa de los espacios asociados a las irreducibles. El carácter de una operación en una representación reducible es una combinación lineal de los caracteres de las irreducibles. Como los caracteres son propiedad de clase y las clases se identifican por el ángulo girado,

$$\chi(\psi) = \sum_l a_l \chi^{(l)}(\psi)$$

Quedan por determinar los coeficientes a_l reales y no negativos. Las relaciones (5.17) se convierten para el grupo de la esfera en

$$a_l = \frac{\int_0^\pi \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \chi(\psi) \chi^{(l)}(\psi) \frac{2(1-\cos\psi)}{\psi^2} \psi^2 \sin\theta \, d\psi \, d\theta \, d\phi}{\int_0^\pi \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \frac{2(1-\cos\psi)}{\psi^2} \psi^2 \sin\theta \, d\psi \, d\theta \, d\phi}$$

Las simplificaciones anteriores son también de aplicación aquí:

$$a_l = \frac{2}{\pi} \int_0^\pi \chi(\psi) \sin\left(l + \frac{1}{2}\right) \psi \, d\psi$$

11.5.1 Producto directo

La base canónica de las representaciones irreducibles está formada por funciones propias simultáneamente de los operadores \hat{l}^2 y \hat{l}_z . Son los *armónicos esféricos* $Y_{l,m}$. Los distintos valores del número $m = -l, -l+1, \dots, l-1, l$ indican las funciones de base de la misma representación irreducible cuyas dimensiones son $(2l+1)$. Dos representaciones irreducibles están basadas en armónicos esféricos de distinto valor del número l .

Los productos del tipo $Y_{l_1, m_1} \cdot Y_{l_2, m_2}$ constituyen un conjunto de $(2l_1+1)(2l_2+1)$ funciones linealmente independientes, base de un espacio lineal estable bajo las operaciones del grupo y , en consecuencia, base de una representación del mismo grupo $SO(3)$. Es la representación obtenida como producto directo externo de otras dos. Estos productos directos de representaciones irreducibles suelen estar ligados al problema de la adición de momentos angulares. La nueva representación así obtenida es reducible excepto el caso particular en que uno de los valores de l_i sea la unidad, en que una de las dos representaciones sea la totalmente simétrica.

Los caracteres de la nueva representación son el producto de los caracteres de cada representación por separado.

$$\chi^{(l_1 \otimes l_2)}(\psi) = \chi^{(l_1)}(\psi) \cdot \chi^{(l_2)}(\psi) = \frac{\sin\left(l_1 + \frac{1}{2}\right)\psi}{\sin\frac{1}{2}\psi} \cdot \frac{\sin\left(l_2 + \frac{1}{2}\right)\psi}{\sin\frac{1}{2}\psi}$$

El espacio lineal que da lugar a esta representación es suma directa de espacios lineales asociados a representaciones irreducibles. Los caracteres son combinaciones lineales de los caracteres de las representaciones irreducibles.

$$\chi^{(l_1 \otimes l_2)}(\psi) = \sum_{l=0}^{\infty} a_l \chi^{(l)}(\psi)$$

con los coeficientes a_l enteros y no negativos obtenidos como se indica en la sección precedente.

Los únicos coeficientes a_l distintos de cero son los que corresponden a valores del número l comprendido entre $|l_1 - l_2| \leq l \leq l_1 + l_2$. Además los coeficientes no nulos valen la unidad.

$$\frac{\sin\left(l_1 + \frac{1}{2}\right)\psi}{\sin\frac{1}{2}\psi} \cdot \frac{\sin\left(l_2 + \frac{1}{2}\right)\psi}{\sin\frac{1}{2}\psi} = \sum_{l=|l_1-l_2|}^{l_1+l_2} \frac{\sin\left(l + \frac{1}{2}\right)\psi}{\sin\frac{1}{2}\psi}$$

Esta relación puede confirmarse por las relaciones de la Trigonometría.

Desde el punto de vista físico, como adición de momentos angulares, la resultante de la suma de dos momentos angulares puede dar lugar a otro momento angular cuyo módulo esté indicado por un número comprendido entre $|l_1 - l_2|$ y $l_1 + l_2$. Es lo que se conoce como serie de Clebsch-Gordan.

La serie de Clebsch-Gordan no solo hace referencia a las representaciones del grupo, sino que también relaciona las funciones de base de las representaciones irreducibles individuales con las bases de las representaciones irreducibles en que se descompone su producto directo.

Las $(2l_1 + 1) \cdot (2l_2 + 1)$ funciones que forman base de la representación producto directo se desdoblan en subconjuntos de $(2l + 1)$ funciones. Utilizando la notación habitual $|l, m\rangle$ para indicar las funciones propias asociadas a los valores l y m que indican los valores de los operadores \hat{l}^2 y \hat{l}_z ,

$$|l, m\rangle = \sum_{l=|l_1-l_2|}^{l_1+l_2} |l_1, m_1\rangle |l_2, m_2\rangle C_{m_1, m_2, m}^{l_1, l_2, l}$$

Los coeficientes de la combinación lineal $C_{m_1, m_2, m}^{l_1, l_2, l}$ se denominan *coeficientes de Clebsch-Gordan*, se presentan en múltiples formas como $\langle l_1, m_1, l_2, m_2 | l_1, l_2, l, m \rangle$, están relacionados con los coeficientes $3j$ de Wigner, se conocen tablas de sus valores, se anulan si $m \neq m_1 + m_2$ y presentan otra serie de interesantes propiedades de simetría entre los índices que los definen.

No es el sitio de hacer un completo estudio de los coeficientes de Clebsch-Gordan pero sí el de indicar que son relaciones todas ellas debidas a la simetría esférica, a la isotropía del espacio, a la incapacidad para diferenciar una dirección preferente en el espacio tridimensional.

11.6 Grupo $SO(4)$

Los estados estacionarios de un electrón que se mueve en el entorno de un núcleo se clasifican con estados S, P, D, ... de acuerdo con el valor del momento angular. Las representaciones irreducibles del grupo $SO(3)$, de dimensiones $(2l+1)$, son capaces de explicar la degeneración entre los estados que tan solo difieren en la proyección de una cantidad vectorial como el momento angular. Pero esas representaciones son incapaces de justificar la degeneración que se presenta entre estados de distinto valor del número l .

La razón ha de buscarse en la insuficiencia de la simetría empleada. De las múltiples transformaciones que dejan invariante el problema no se ha puesto en juego más que un subgrupo de otro grupo superior. En realidad el operador de Hamilton del electrón moviéndose en un campo de fuerzas centrales tiene simetrías superiores a la de la esfera.

Si el grupo $SO(3)$ es el de todas las transformaciones que dejan invariante el cuadrado de la distancia $x^2 + y^2 + z^2$ al origen en tres dimensiones, el grupo $SO(4)$ es el de las rotaciones que dejan invariante la cantidad $x^2 + y^2 + z^2 + w^2$. Visto como grupo de matrices, es el grupo de todas las matrices ortogonales, de dimensión 4×4 , con determinante $+1$. La identidad es la matriz unidad en cuatro dimensiones. Los distintos elementos de este grupo dependen de seis parámetros continuos. Las operaciones pueden ser alcanzadas desde la identidad por aplicación continuada de seis generadores infinitesimales.

La analogía con el grupo $SO(3)$ permite escribir esos generadores infinitesimales en la forma de operadores hermiticos

$$\begin{aligned} A_x &= \frac{1}{i} \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) & A_y &= \frac{1}{i} \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial y} \right) & A_z &= \frac{1}{i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \\ B_x &= \frac{1}{i} \left(x \frac{\partial}{\partial w} - w \frac{\partial}{\partial x} \right) & B_y &= \frac{1}{i} \left(y \frac{\partial}{\partial w} - w \frac{\partial}{\partial y} \right) & B_z &= \frac{1}{i} \left(z \frac{\partial}{\partial w} - w \frac{\partial}{\partial z} \right) \end{aligned}$$

cuyas relaciones de conmutación condicionan la estructura del grupo.

Las relaciones de conmutación de los seis generadores pueden ser deducidas sin mucho trabajo y expresadas como

$$\begin{aligned} [A_x, A_y] &= i A_z \\ [B_x, B_y] &= i A_z \\ [A_x, B_x] &= 0 \\ [A_x, B_y] &= i B_z \\ [B_x, A_y] &= i B_z \end{aligned}$$

incluyendo todas las permutaciones cíclicas de los índices x, y, z lo que hace un total de quince relaciones de conmutación,

Esos operadores infinitesimales son linealmente independientes, son base de un espacio lineal de dimensión seis que constituye el *algebra del grupo*. Cualquier otro conjunto de seis operadores igualmente independientes forma base del mismo espacio lineal y sirve como generadores del grupo $SO(4)$. Particularmente interesante, por lo que tiene de ilustrativo respecto de la estructura del grupo, es la combinación lineal

$$J_\alpha = \frac{1}{2} (A_\alpha + B_\alpha) \quad K_\alpha = \frac{1}{2} (A_\alpha - B_\alpha) \quad (\alpha = x, y, z)$$

pues presenta unas relaciones de conmutación

$$\begin{aligned} [J_x, J_y] &= i J_z && \text{(y permutaciones cíclicas de } x, y, z) \\ [K_x, K_y] &= i K_z && \text{(y permutaciones cíclicas de } x, y, z) \\ [J_i, K_j] &= 0 && \forall i, j \end{aligned}$$

que indica que los seis generadores se pueden agrupar en dos conjuntos de tres operadores cada uno de manera que los de un conjunto conmuten con los del otro, y que por separado cada conjuntos presente las mismas reglas de conmutación que las componentes de un momento angular. Es decir, las operaciones del grupo $SO(4)$ pueden ser estudiadas como debidas a dos momentos angulares independientes,

11.7 Grupo $O(3)$

Hasta aquí se han considerado las operaciones giros propios sin tener en cuenta que, en un sistema físico real, también pueden coexistir las operaciones reflexión o inversión. Como

grupo, isomórfico del anterior, de matrices ortogonales de dimensiones 3×3 solo se han tenido en cuenta las que poseen determinante $+1$.

El grupo completo de la simetría esférica tiene que incorporar también las operaciones impropias. El grupo $O(3)$ es el grupo completo, es el grupo obtenido como producto externo de los grupos

$$O(3) = SO(3) \otimes C_i$$

El producto de la operación inversión por todas las operaciones propias genera todas las impropias, reflexiones σ y operaciones giro-reflexión S . Como grupo de matrices, el grupo $O(3)$ es el resultado del producto externo del grupo de todas las matrices con determinante $+1$ por el grupo que solo contiene dos matrices:

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Tanto el grupo $SO(3)$ como el grupo C_i son subgrupos normales o invariantes de $O(3)$.

En el espacio tridimensional, como en general en espacios de dimensiones impares, si la matriz \mathbf{R} es una operación propia, la matriz $-\mathbf{R}$ corresponde a una operación impropia. Como matrices ortogonales, el producto de una, sea propia o impropia, por su transpuesta da la matriz unidad.

$$\mathbf{R}^T \mathbf{R} = \mathbf{1}$$

Si la operación \mathbf{R} es impropia se ha de cumplir que

$$\det(\mathbf{1} + \mathbf{R}) = 0$$

Basta para comprobarlo multiplicar esa suma de matrices por la transpuesta de \mathbf{R} por la izquierda

$$\det \mathbf{R}^T \det(\mathbf{1} + \mathbf{R}) = \det(\mathbf{R}^T(\mathbf{1} + \mathbf{R})) = \det(\mathbf{R}^T + \mathbf{1})$$

Como el determinante de \mathbf{R}^T es -1 se concluye que

$$\det(\mathbf{1} + \mathbf{R}) = -\det(\mathbf{1} + \mathbf{R}^T) = -\det(\mathbf{1} + \mathbf{R}) = 0$$

Una operación propia de rotación deja un eje invariante cuya orientación está dada por el vector propio asociado al valor propio $+1$. Una operación impropia invierte un eje, los puntos situados sobre el eje quedan sobre el mismo eje pero en posición invertida respecto al origen. La orientación del eje está dada por el vector propio asociado al valor propio -1 : $\mathbf{R} \mathbf{v} = -1 \mathbf{v}$.

Desde el punto de vista de la estructura del grupo, los distintos elementos están identificados por los tres parámetros continuos, tres ángulos de Euler o (eje, ángulo), más un parámetro discreto. El parámetro discreto es el cambio de quiralidad al incorporar las operaciones impropias o el valor del determinante si se considera como grupo de matrices. El grupo consta de dos componentes. La identidad está en la componente correspondiente a

determinante +1. La ordenación de los elementos en clases de equivalencia no cambia, solamente se duplica el número de clases: las operaciones propias de ángulo ψ alrededor de cualquier eje forman una clase y lo mismo ocurre con las operaciones impropias.

Las representaciones irreducibles se duplican y se etiquetan con los subíndices g/u dependiendo de que el carácter de la operación inversión sea positivo o negativo como en los grupos finitos. Además de la indicación del número l que da cuenta del valor del único operador de Casimir, el del cuadrado del módulo del momento angular, cada representación irreducible lleva la etiqueta g/u.

La suma

$$\frac{1}{|G|} \sum_{R \in G} f(R)$$

propia de los grupos finitos debe ser reemplazada por una suma discreta con respecto al parámetro discreto y una integración con respecto a los tres parámetros continuos incluyendo la densidad de operaciones vista anteriormente. Las relaciones de ortogonalidad de las representaciones irreducibles incluyen la condición de que las representaciones del mismo valor de l , pero de distinto valor del carácter frente a la inversión (g o u), son también ortogonales entre sí.

11.8 Descensos en simetría

Table 11.1: Descensos en simetría desde $O(3)$
 Incluir g/u si el grupo mantiene la operación inversión

	D_0	D_1	D_2	D_3	D_4	D_5	D_6
I_h	A	F_1	H	$F_2 \oplus G$	$G \oplus H$	$F_1 \oplus F_2 \oplus H$	$A \oplus F_1 \oplus G \oplus H$
O_h	A_1	F_1	$E \oplus F_2$	$A_2 \oplus F_1 \oplus F_2$	$A_1 \oplus E \oplus F_1 \oplus F_2$	$E \oplus 2F_1 \oplus 2F_2$	$A_1 \oplus A_2 \oplus E \oplus F_1 \oplus 2F_2$
T_h	A	F	$E \oplus F$	$A \oplus 2F$	$A \oplus E \oplus 2F$	$E \oplus 3F$	$2A \oplus E \oplus 3F$
$T_d(g)$	A_1	F_1	$E \oplus F_2$	$A_2 \oplus F_1 \oplus F_2$	$A_1 \oplus E \oplus F_1 \oplus F_2$	$E \oplus 2F_1 \oplus F_2$	$A_1 \oplus A_2 \oplus E \oplus F_1 \oplus 2F_2$
$T_d(u)$	A_2	F_2	$E \oplus F_1$	$A_1 \oplus F_1 \oplus F_2$	$A_2 \oplus E \oplus F_1 \oplus F_2$	$E \oplus F_1 \oplus 2F_2$	$A_1 \oplus A_2 \oplus E \oplus 2F_1 \oplus F_2$
D_{6h}	A_1	$A_2 \oplus E_1$	$A_1 \oplus E_1 \oplus E_2$	$A_2 \oplus B_1 \oplus B_2$ $\oplus E_1 \oplus E_2$	$A_1 \oplus B_1 \oplus B_2$ $\oplus E_1 \oplus 2E_2$	$A_2 \oplus B_1 \oplus B_2$ $\oplus 2E_1 \oplus 2E_2$	$2A_1 \oplus A_2 \oplus B_1$ $\oplus B_2 \oplus 2E_1 \oplus 2E_2$
$D_{6d}(g)$	A_1	$A_2 \oplus E_5$	$A_1 \oplus E_2 \oplus E_5$	$A_2 \oplus E_2 \oplus E_3 \oplus E_5$	$A_1 \oplus E_2 \oplus E_3$ $\oplus E_4 \oplus E_5$	$A_2 \oplus E_1 \oplus E_2$ $\oplus E_3 \oplus E_4 \oplus E_5$	$A_1 \oplus B_1 \oplus B_2 \oplus E_1$ $\oplus E_2 \oplus E_3 \oplus E_4 \oplus E_5$
$D_{6d}(u)$	B_1	$B_2 \oplus E_1$	$B_1 \oplus E_1 \oplus E_4$	$B_2 \oplus E_1 \oplus E_3 \oplus E_4$	$B_1 \oplus E_1 \oplus E_2$ $\oplus E_3 \oplus E_4$	$B_2 \oplus E_1 \oplus E_2$ $\oplus E_3 \oplus E_4 \oplus E_5$	$A_1 \oplus A_2 \oplus B_1 \oplus E_1$ $\oplus E_2 \oplus E_3 \oplus E_4 \oplus E_5$

Table 11.1: Descensos en simetría desde $O(3)$. Continuación

	D_0	D_1	D_2	D_3	D_4	D_5	D_6
D_{5d}	A_1	$A_2 \oplus E_1$	$A_1 \oplus E_1 \oplus E_2$	$A_2 \oplus E_1 \oplus 2E_2$	$A_1 \oplus 2E_1 \oplus 2E_2$	$A_1 \oplus 2A_2 \oplus 3E_1 \oplus E_2$	$2A_1 \oplus A_2 \oplus 3E_1 \oplus 2E_2$
$D_{5h}(g)$	A'_1	$A'_2 \oplus E'_1$	$A'_1 \oplus E'_2 \oplus E''_1$	$A'_2 \oplus E'_2 \oplus E'_1 \oplus E''_2$	$A'_1 \oplus E'_1 \oplus E''_1$ $\oplus E'_2 \oplus E''_2$	$A''_1 \oplus A'_2 \oplus A''_2$ $\oplus E'_1 \oplus E''_1 \oplus E'_2 \oplus E''_2$	$A'_1 \oplus A'_1 \oplus A''_2$ $\oplus 2E'_1 \oplus E''_1 \oplus E'_2 \oplus E''_2$
$D_{5h}(u)$	A''_1	$A''_2 \oplus E'_1$	$A'_1 \oplus E'_1 \oplus E''_2$	$A''_2 \oplus E''_2 \oplus E'_1 \oplus E'_2$	$A'_1 \oplus E'_1 \oplus E''_1$ $\oplus E'_2 \oplus E''_2$	$A'_1 \oplus A'_2 \oplus A''_2$ $\oplus E'_1 \oplus E''_1 \oplus E'_2 \oplus E''_2$	$A'_1 \oplus A'_1 \oplus A'_2$ $\oplus E'_1 \oplus 2E''_1 \oplus E'_2 \oplus E''_2$
D_{4h}	A_1	$A_2 \oplus E$	$A_1 \oplus B_1 \oplus B_2 \oplus E$	$A_2 \oplus B_1 \oplus B_2 \oplus 2E$	$2A_1 \oplus A_2 \oplus B_1$ $\oplus B_2 \oplus 2E$	$A_1 \oplus 2A_2 \oplus B_1$ $\oplus B_2 \oplus 3E$	$2A_1 \oplus A_2 \oplus 2B_1$ $\oplus 2B_2 \oplus 3E$
$D_{4d}(g)$	A_1	$A_2 \oplus E_3$	$A_1 \oplus E_2 \oplus E_3$	$A_2 \oplus E_1 \oplus E_2 \oplus E_3$	$A_1 \oplus B_1 \oplus B_2 \oplus E_1$ $\oplus E_2 \oplus E_3$	$A_1 \oplus B_1 \oplus B_2 \oplus 2E_1$ $\oplus E_2 \oplus E_3$	$A_1 \oplus B_1 \oplus B_2 \oplus 2E_1$ $\oplus 2E_2 \oplus E_3$
$D_{4d}(u)$	B_1	$B_2 \oplus E_1$	$B_1 \oplus E_1 \oplus E_2$	$B_2 \oplus E_1 \oplus E_2 \oplus E_3$	$A_1 \oplus A_2 \oplus B_1 \oplus E_1$ $\oplus E_2 \oplus E_3$	$A_1 \oplus A_2 \oplus B_1 \oplus E_1$ $\oplus E_2 \oplus 2E_3$	$A_1 \oplus A_2 \oplus B_1 \oplus E_1$ $\oplus 2E_2 \oplus 2E_3$
D_{3d}	A_1	$A_2 \oplus E$	$A_1 \oplus 2E$	$A_1 \oplus 2A_2 \oplus 2E$	$2A_1 \oplus A_2 \oplus 3E$	$A_1 \oplus 2A_2 \oplus 4E$	$3A_1 \oplus 2A_2 \oplus 4E$

Table 11.1: Descensos en simetría desde O(3). Continuación

	D ₀	D ₁	D ₂	D ₃	D ₄	D ₅	D ₆
D _{3h} (g)	A' ₁	A' ₂ ⊕ E''	A' ₁ ⊕ E' ⊕ E''	A'' ₁ ⊕ A' ₂ ⊕ A'' ₂ ⊕ E' ⊕ E''	A' ₁ ⊕ A'' ₁ ⊕ A'' ₂ ⊕ 2E' ⊕ E''	A'' ₁ ⊕ A' ₂ ⊕ A'' ₂ ⊕ 2E' ⊕ 2E''	2A' ₁ ⊕ A'' ₁ ⊕ A' ₂ ⊕ A'' ₂ ⊕ 2E' ⊕ 2E''
D _{3h} (u)	A'' ₁	A'' ₂ ⊕ E'	A'' ₁ ⊕ E' ⊕ E''	A' ₁ ⊕ A' ₂ ⊕ A'' ₂ ⊕ E' ⊕ E''	A' ₁ ⊕ A'' ₁ ⊕ A' ₂ ⊕ E' ⊕ 2E''	A' ₁ ⊕ A' ₂ ⊕ A'' ₂ ⊕ 2E' ⊕ 2E''	A' ₁ ⊕ 2A'' ₁ ⊕ A' ₂ ⊕ A'' ₂ ⊕ 2E' ⊕ 2E''
D _{2h}	A	B ₁ ⊕ B ₂ ⊕ B ₃	2A ⊕ B ₁ ⊕ B ₂ ⊕ B ₃	A ⊕ 2B ₁ ⊕ 2B ₂ ⊕ 2B ₃	3A ⊕ 2B ₁ ⊕ 2B ₂ ⊕ 2B ₃	2A ⊕ 3B ₁ ⊕ 3B ₂ ⊕ 3B ₃	4A ⊕ 3B ₁ ⊕ 3B ₂ ⊕ 3B ₃
D _{2d} (g)	A ₁	A ₂ ⊕ E	A ₁ ⊕ B ₁ ⊕ B ₂ ⊕ E	A ₂ ⊕ B ₁ ⊕ B ₂ ⊕ 2E	2A ₁ ⊕ A ₂ ⊕ B ₁ ⊕ B ₂ ⊕ 2E	A ₁ ⊕ 2A ₂ ⊕ B ₁ ⊕ B ₂ ⊕ 3E	2A ₁ ⊕ A ₂ ⊕ 2B ₁ ⊕ 2B ₂ ⊕ 3E
D _{2d} (u)	B ₁	B ₂ ⊕ E	A ₁ ⊕ A ₂ ⊕ B ₁ ⊕ E	A ₁ ⊕ A ₂ ⊕ B ₂ ⊕ 2E	A ₁ ⊕ A ₂ ⊕ 2B ₁ ⊕ B ₂ ⊕ 2E	A ₁ ⊕ A ₂ ⊕ B ₁ ⊕ 2B ₂ ⊕ 3E	2A ₁ ⊕ 2A ₂ ⊕ 2B ₁ ⊕ B ₂ ⊕ 3E
D _{∞h} (g)	Σ _g ⁺	Σ _g ⁻ ⊕ Π _g	Σ _g ⁺ ⊕ Π _g ⊕ Δ _g	Σ _g ⁻ ⊕ Π _g ⊕ Δ _g ⊕ Φ _g	Σ _g ⁺ ⊕ Π _g ⊕ Δ _g ⊕ Φ _g ⊕ Γ _g	Σ _g ⁻ ⊕ Π _g ⊕ Δ _g ⊕ Φ _g ⊕ Γ _g ⊕ Θ _g	Σ _g ⁺ ⊕ Π _g ⊕ Δ _g ⊕ Φ _g ⊕ Γ _g ⊕ Θ _g ⊕ I _g
D _{∞h} (u)	Σ _u ⁻	Σ _u ⁺ ⊕ Π _u	Σ _u ⁻ ⊕ Π _u ⊕ Δ _u	Σ _u ⁺ ⊕ Π _u ⊕ Δ _u ⊕ Φ _u	Σ _u ⁻ ⊕ Π _u ⊕ Δ _u ⊕ Φ _u ⊕ Γ _u	Σ _u ⁺ ⊕ Π _u ⊕ Δ _u ⊕ Φ _u ⊕ Γ _u ⊕ Θ _u	Σ _u ⁻ ⊕ Π _u ⊕ Δ _u ⊕ Φ _u ⊕ Γ _u ⊕ Θ _u ⊕ I _u



11.9 Propiedades

Todos los grupos finitos de simetría son subgrupos del grupo completo $O(3)$ de la simetría esférica. Las relaciones entre las representaciones matriciales bajo simetría esférica son sencillas y casi siempre del mismo tipo. Es por ello que, en muchas ocasiones sea más fácil analizar las propiedades de un sistema como si estuviese en un entorno de simetría esférica y descender después al entorno molecular. Los descensos de simetría son también sencillos pues basta tener en cuenta tan solo algunas de las operaciones de simetría. En ese descenso, las representaciones irreducibles en el supergrupo pasan a ser, en muchos casos, reducibles en un entorno de inferior simetría.

Una distribución de carga eléctrica puede ser expresada por sus momentos. Es un concepto estadístico. Una distribución unidimensional como la edad o la estatura de una población puede ser descrita por el censo total de población, el valor medio de la propiedad, que se trate que está relacionada con el momento de primer orden, por su dispersión alrededor del valor medio expresada por la desviación cuadrática, o media cuadrática con respecto a la media, que está relacionada con el segundo momento de la distribución, y, si se necesita más detalle, por los sucesivos momentos de orden superior. La función de distribución $f(x) dx$ indica la cantidad de la población comprendida entre un valor de x y $x + dx$. La población total, o momento de orden cero, y los sucesivos momentos con respecto al origen se expresan por las relaciones:

$$\begin{aligned}
 N &= \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) dx \\
 \bar{x} &= \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} x f(x) dx}{N} \\
 \dots & \\
 \overline{x^m} &= \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} x^m f(x) dx}{N}
 \end{aligned}$$

Los momentos con respecto a otro origen x_0 distinto se calculan sustituyendo en las expresiones precedentes x^m por $(x - x_0)^m$. Los momentos tienen menos información que la distribución completa pero, en conjunto, tienen toda la información que se considera significativa.

Una distribución de carga eléctrica en un átomo o molécula es una distribución tridimensional indicada por una función *densidad de carga* $\rho(\vec{r})$ que tiene un valor distinto en cada punto del espacio identificado en un sistema de coordenadas, cartesianas, cilíndricas o esféricas, por tres datos. La distribución puede ser discreta, continua o mixta como ocurre en los sistemas atómico-moleculares en que se acepta que los núcleos aportan cargas puntuales positivas mientras que los electrones dan lugar a un continuo de distribución de carga negativa. La distribución de carga es expresada por medio de los momentos sucesivos de órdenes crecientes. El primer momento, o momento de orden cero, es la carga total

$$q = \sum_j q_j + \int_V \rho(\vec{r}) d\vec{r}$$

resultado de una suma con respecto a la parte discreta de la distribución y una integración con respecto a la distribución continua cuyos límites son los del volumen V . Este momento es una cantidad escalar, simplemente informa si el sistema es iónico o eléctricamente neutro. Frente a las transformaciones del grupo $O(3)$ forma base de la representación irreducible totalmente simétrica D_{0g} .

Un momento de orden l se define mediante la relación

$$\Xi_{l,m} = \sum_j q_j r_j^l Y_{l,m} + \int_V \rho(\vec{r}) r^l Y_{l,m} d\vec{r} \quad (11.3)$$

Tiene $(2l+1)$ componentes independientes que, bajo las operaciones giros y reflexiones de la simetría esférica, se transforman entre sí formando base de una representación irreducible.

En la página 150 se presentó una definición de los mismos momentos de la distribución expresados en coordenadas cartesianas. En aquel contexto el interés se centraba en los comportamientos de las distintas componentes frente a las permutaciones de sus índices con el fin de establecer el número de componentes independientes de cada una de las cantidades tensoriales. Según se vió en aquel contexto, los tensores son descomponibles en tensores de rango inferior definidos por las trazas más la contribución de trazas nulas. Es esta última la que aquí se define a través de los armónicos esféricos. El comportamiento frente a las transformaciones del sistema coordinado, rotaciones y reflexiones, de las componentes de los tensores de trazas nulas es el objetivo de este análisis.

Las tres componentes del vector de posición se transforman, por las rotaciones-reflexiones en tres dimensiones, formando base de la representación irreducible D_{1u} del grupo $O(3)$. Las 3^n componentes cartesianas se transforman como la representación irreducible $D_{1u}^{\otimes n}$ obtenida como producto directo externo de D_{1u} por sí misma n veces.

En la forma en que se han definido los momentos, las funciones armónicos esféricos son funciones complejas pero nada impide transformar linealmente las funciones $Y_{l,m}$ de manera que se obtenga otro conjunto de funciones reales. Ello da lugar a que las componentes se etiqueten por componentes cartesianas en vez de los números $m = -l, -l+1, \dots, l-1, l$. A pesar de ello, el número de componentes independientes sigue siendo $(2l+1)$ y, como base de representación, siguen dando lugar a la misma representación irreducible. Es un mero cambio de base que no modifica ninguno de los invariantes de la representación matricial del grupo D_{1u} . El momento de orden 1 se denomina *momento dipolar*, tiene tres componentes, es un vector \vec{p} , y es habitualmente referenciado en coordenadas cartesianas como $\vec{p} = (p_x, p_y, p_z)$ y más raramente entre los químicos como $\vec{p} = (p_{-1}, p_0, p_1)$.

El resto de los momentos de orden superior proporcionan una descripción más detallada de la distribución de carga, particularmente importante si los momentos de orden inferior se anulan. Son cantidades tensoriales de orden l con $(2l+1)$ componentes que forman base de las representaciones irreducibles $D_{lg/u}$. La calificación g/u frente a las operaciones impropias del grupo va asociada a la paridad del número l : los momentos de l par son g , los de l impar son u . Los sucesivos momentos de la distribución se denominan cuadrupolo el de $l=2$, octopolo el de $l=3$ y, en general, 2^n -polo.

Los armónicos esféricos se pueden poner en forma real simplemente combinando linealmente $Y_{m,m}$ con $Y_{l,-m}$ y presentar los momentos eléctricos en coordenadas cartesianas. El momento de segundo orden, momento cuadrupolar, tiene entonces las componentes

$$xx, xy, xz, yx, yy, yz, zx, zy, zz$$

con un total de nueve componentes. Pero las nueve componentes no son independientes pues es un tensor simétrico, las componentes xy e yx son idénticas, y además tiene traza nula. En cualquiera de sus formulaciones tiene cinco componentes linealmente independientes. Lo mismo puede decirse de los de orden superior. El momento octopolar tiene veintisiete componentes en coordenadas cartesianas pero, debido a la simetría y a la nulidad de sus trazas, solo siete de ellas son linealmente independientes.

Igual que los momentos eléctricos son propiedad de una distribución de cargas eléctricas, los momentos magnéticos son debidos a una distribución de corrientes. Dejando aparte el momento magnético de orden cero correspondiente a un monopolo, el resto de los multipolos magnéticos tienen, como los eléctricos, tantas componentes como $(2l+1)$ pero, a diferencia de aquellos, su comportamiento frente a las operaciones impropias es el opuesto: los momentos de l par son u y los de l impar se transforman como g . El momento dipolar magnético tiene tres componentes independientes que se transforman entre sí formando base de la representación irreducible D_{1g} .

El mismo razonamiento puede extenderse a otros tipos de magnitudes tensoriales. La polarizabilidad tiene seis componentes independientes, una de ellas, la componente isotrópica, es invariante frente a las rotaciones-reflexiones en tres dimensiones y las otras cinco se transforman como la representación D_{2g} e informan acerca de su anisotropía. Los módulos de la elasticidad son también cantidades tensoriales para las que es aplicable el análisis de su comportamiento ante las transformaciones del sistema de coordenadas. Las magnitudes tensoriales que forman base de las representaciones irreducibles en la simetría esférica se denominan *tensores irreducibles*.

En los entornos de inferior simetría que la esférica, las componentes que forman base de representaciones irreducibles pasan a formar base de representaciones reducibles. Las tablas de los descensos en simetría desde la esfera dan cuenta de la forma en que se desdoblán las representaciones. Bajo cualquier simetría el número mínimo de datos, de componentes no nulas, necesario para tener la información acerca de una de esas cantidades tensoriales, coincide con el número de componentes totalmente invariantes, las componentes que forman base de la representación totalmente simétrica presente en todos los grupos.

11.10 Orbitales híbridos

Los orbitales híbridos son combinaciones lineales de los orbitales atómicos s, p, d, \dots que, para distinguirlos, llamaremos ‘crudos’. El paso de un tipo de orbitales a otro, de crudos a híbridos, es un problema de simetría que puede ser abordado por la Teoría de Grupos. Es el problema inverso al planteado anteriormente en que se buscaban funciones adaptadas a la simetría del problema: dado un conjunto de funciones que forman base de una representación reducible, transformarlo en otro conjunto de funciones que, por separado, formen base de representaciones irreducibles.

Para el estudio del comportamiento de los orbitales “crudos” frente a las transformaciones, rotación-reflexión, de la esfera, basta tener en cuenta tan solo sus factores angulares, los armónicos esféricos. La parte radial de los orbitales atómicos son invariantes. Como se ha visto anteriormente, los armónicos esféricos forman base, en la simetría $O(3)$ de las representaciones irreducibles etiquetadas por el número l y por g/u según la paridad de l .

Los orbitales $\{p_1, p_0, p_{-1}\}$ forman base de la representación D_{1u} de dimensión tres. Un

cambio de base permite escribir otro conjunto de otros tres orbitales $\{p_x, p_y, p_z\}$ que forman base de la misma representación irreducible.

$$\begin{pmatrix} p_x & p_y & p_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} p_1 & p_0 & p_{-1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{i\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{i\sqrt{2}} & 0 \end{pmatrix}$$

La matriz de transformación es una matriz unitaria, su transpuesta y conjugada es su inversa. Ambos conjuntos de funciones son distintas bases de la misma representación irreducible de $O(3)$. Unas son funciones complejas y las otras reales y tienen ventajas de facilidad de tratamiento en problemas moleculares. Pero todas ellas son funciones p asociadas al número $l = 1$. Hay infinitas maneras de cambiar de base sin cambiar de representación.

Para obtener orbitales híbridos se ha de juntar, “sumar”, espacios lineales asociados a distintos valores de l . Al juntar varios espacios lineales se obtienen representaciones cuyas matrices presentan la estructura en bloques diagonales como en la página 41. Se trata de hacer ahora la transformación inversa de la que permitió allí descomponer una representación de manera que aparecieran los bloques a lo largo de la diagonal. Al combinar funciones de distintos valores de l , el número l habrá dejado de ser un buen criterio de clasificación. Si se combinan funciones s y p , las nuevas funciones no serán ni s ni p ; serán mezcla. De ahí la denominación de funciones híbridas.

 *Debe recordarse que la mejor o peor aproximación a las soluciones de un problema está en el espacio lineal en que se busca la solución aproximada y no en la elección de una u otra base en dicho espacio. Un cambio de base de representación no modifica las conclusiones contrastables con las observaciones experimentales.*

Hay infinitas maneras de transformar un conjunto de funciones ortonormales en otro conjunto de funciones también ortonormales. La matriz de transformación será unitaria. Si se quiere precisar más sobre las nuevas funciones han de imponerse condiciones adicionales. La condición impuesta habitualmente es que las nuevas funciones sean equivalentes en entornos de inferior simetría que la esfera. Por ejemplo, que haya cuatro funciones que sean equivalentes en un entorno de simetría tetraédrica, que las operaciones de simetría del grupo puntual de tetraedro transformen unas funciones en otras. Otro ejemplo es que seis funciones se transformen unas en otras por las operaciones de simetría del cubo o del octaedro. Las matrices representación de esas operaciones de simetría, en la base de orbitales híbridos tienen un único elemento distinto de cero en cada fila y en cada columna. Son matrices transformadas a partir de las que formaban los orbitales “crudos” separadas en bloques diagonales.

La primera cuestión que se plantea es la de qué funciones “crudas” son capaces, por combinación lineal, de dar lugar a orbitales híbridos de la simetría requerida. Un ejemplo sencillo sirve para ilustrarlo. Sea el caso en que se requieran tres orbitales $\{h_1, h_2, h_3\}$ que, por las operaciones de simetría del triángulo plano, se transformen unas en otras de acuerdo con la siguiente tabla de matrices

$$\begin{array}{cccccc}
 \text{E} & \text{C}_3^+ & \text{C}_3^- & \sigma_A & \sigma_B & \sigma_C \\
 \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}
 \end{array}$$

que corresponden a un conjunto de tres funciones $\{\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3\}$ con la condición de que el giro ternario positivo convierta φ_1 en φ_2 y las demás en orden cíclico, que la primera resulte invariante por la operación σ_A , etc. Estas funciones son base de un espacio lineal de funciones de dimensión tres, estable bajo las operaciones del grupo por lo que ha sido posible escribir las matrices de transformación. Se busca que estas funciones sean combinaciones lineales de orbitales “crudos”. El cambio de base de representación de unas funciones en otras conserva los invariantes de las matrices representación y, en particular, sus trazas, sus caracteres.

Los caracteres de esa representación indican que se trata de una representación reducible resultado de la “suma”: $\Gamma = A_1 \oplus E$. La simetría del problema dice que la obtención de esos orbitales híbridos de esas características exige que sean combinaciones lineales de una función que se transforme como la representación irreducible A_1 , con dos funciones que sean base de la representación irreducible E . Un orbital de tipo s junto con la pareja $\{p_x, p_y\}$ es una posibilidad, pero no la única. Es la hibridación sp^2 .

Un problema complementario consiste en obtener la combinación lineal precisa que lleva de los orbitales “crudos” a una opción concreta de los hibridados. La forma práctica consiste en buscar la transformación que lleva de los hibridados a los “crudos” y luego obtener su inversa. Los orbitales híbridos son equivalentes, mientras que los “crudos” son adaptados a la simetría. Por tanto, los operadores de proyección (6.6) permiten obtener funciones que forman base de las representaciones irreducibles. Los proyectores (6.4) proyectan sobre el subespacio asociado a una columna de la representación irreducible, pero requieren conocer las matrices representación y no solo los caracteres.

Siguiendo con el mismo ejemplo, la proyección del primer orbital híbrido, h_1 , sobre el subespacio lineal asociado a la representación A_1 da la combinación lineal

$$\frac{1}{6} (h_1 + h_2 + h_3 + h_1 + h_3 + h_2) = \frac{1}{3} (h_1 + h_2 + h_3)$$

Esa función, en una hibridación sp^2 , ha de ser necesariamente un orbital de tipo s. Una vez normalizado se ha de cumplir que

$$s = \frac{1}{\sqrt{3}} (h_1 + h_2 + h_3)$$

La proyección de los otros dos orbitales, h_2 y h_3 sobre el mismo subespacio da lugar a la misma función repetida. No hay más que una función linealmente independiente de simetría A_1 .

La proyección de los tres orbitales híbridos sobre el subespacio de la representación irreducible E produce las siguientes combinaciones lineales.

$$\frac{2}{6} (2h_1 - h_2 - h_3)$$

$$\frac{2}{6}(2h_2 - h_1 - h_3)$$

$$\frac{2}{6}(2h_3 - h_1 - h_2)$$

Esas tres funciones no son independientes; solo hay dos funciones linealmente independientes formando base de una representación E. Ha de hacerse una elección e identificar las dos funciones independientes normalizadas y ortogonales con los orbitales $\{p_x, p_y\}$ si lo que se busca es la hibridación sp^2 . Esta es una de las opciones:

$$p_x = \frac{1}{\sqrt{2}}(h_3 - h_2)$$

$$p_y = \frac{1}{\sqrt{6}}(2h_1 - h_2 - h_3)$$

Juntando las tres funciones

$$\begin{pmatrix} s & p_x & p_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} h_1 & h_2 & h_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} & 0 & \frac{2}{\sqrt{6}} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} \end{pmatrix}$$

La matriz de transformación es ortogonal, su inversa es su transpuesta por lo que los orbitales híbridos son

$$\begin{pmatrix} h_1 & h_2 & h_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} s & p_x & p_y \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} \\ 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{2}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} \end{pmatrix}$$

Esta es una de las infinitas opciones. Los tres orbitales híbridos poseen el mismo carácter s, combinan propiedades de s y de p en la misma proporción, son orbitales equivalentes.

Queda la posibilidad de utilizar los operadores de proyección (6.4) si se dispone de las matrices representación. Para el ejemplo que se viene utilizando, tres orbitales híbridos equivalentes por la simetría del triángulo, hay un posible juego de matrices representación en la tabla 5.2. La representación totalmente simétrica no aporta información adicional pues, en las representaciones monodimensionales, la matriz y su carácter coinciden. El proyector sobre el subespacio asociado a cada una de las dos columnas de la representación E se escribe

$$P_1^{(E)} = \frac{2}{6} \left(O_E - \frac{1}{2}O_{C_3^+} - \frac{1}{2}O_{C_3^+} + O_{\sigma_A} - \frac{1}{2}O_{\sigma_B} - \frac{1}{2}O_{\sigma_C} \right)$$

$$P_2^{(E)} = \frac{2}{6} \left(O_E - \frac{1}{2}O_{C_3^+} - \frac{1}{2}O_{C_3^+} - O_{\sigma_A} + \frac{1}{2}O_{\sigma_B} + \frac{1}{2}O_{\sigma_C} \right)$$

Al aplicar el primero de estos proyectores sobre los tres orbitales híbridos se obtienen las funciones

$$\frac{2}{6}(2h_1 - h_2 - h_3)$$

$$\frac{2}{6} \left(-h_1 + \frac{1}{2} h_2 + h_3 \right)$$

$$\frac{2}{6} \left(-h_1 + \frac{1}{2} h_2 + h_3 \right)$$

mientras que al aplicar el proyector sobre la segunda columna se obtienen las funciones

$$0$$

$$\frac{2}{6} \left(+\frac{5}{2} h_2 - \frac{5}{2} h_3 \right)$$

$$\frac{2}{6} \left(-\frac{5}{2} h_2 + \frac{5}{2} h_3 \right)$$

Es fácil comprobar que no hay más que una función linealmente independiente que forme base de la primera columna de la representación y una sola que forme base de la segunda columna. Por este procedimiento no ha lugar a seleccionar una pareja de funciones linealmente independientes y ortogonales como cuando solo se usa la información de los caracteres. Una vez normalizadas e identificadas con los orbitales p_y y p_x

$$\begin{pmatrix} s & p_x & p_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} h_1 & h_2 & h_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} & 0 & \frac{2}{\sqrt{6}} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} \end{pmatrix}$$

resulta la misma transformación que utilizando los caracteres de las representaciones irreducibles.

Esta no es una coincidencia fortuita pues ha sido buscada aunque no se haya mencionado explícitamente.

La opción seguida presenta un orbital híbrido que tiene su máximo de probabilidad de presencia a lo largo de la dirección positiva del eje y , el segundo lo tiene en el tercer cuadrante y el último en el cuarto cuadrante. Basta identificar el resultado de las proyecciones no con p_y y p_x sino en orden inverso o, simplemente, con el signo cambiado para disponer de toda una panoplia de opciones. Equivalen a haber orientado los ejes cartesianos de distinta forma.

11.11 Ejercicios

Problema 11.11.1 *Las representaciones irreducibles del grupo $O(3)$ son todas de órdenes impares. Sin embargo, los estados estacionarios de un electrón que se mueve en el entorno de un núcleo presenta degeneraciones pares: el estado $2s$ y los tres estados $2p$ son degenerados en ausencia de campos externos. No es una degeneración accidental, pura coincidencia numérica. Hay una razón en que no se han tenido en cuenta todas las invariancias del problema.*

Para justificar esa degeneración se ha de hacer uso del grupo $SO(4)$, rotaciones en cuatro dimensiones, que deja invariante la cantidad $x^2 + y^2 + z^2 + w^2$. (El grupo

$SO(4)$ tiene representaciones irreducibles cuyas dimensiones son los cuadrados de los números naturales.) Es un grupo que depende de seis parámetros continuos y posee, por tanto, seis generadores infinitesimales. Comprobar que esos generadores son

$$\begin{aligned} A_1 &= z \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial z} & A_2 &= x \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial x} & A_3 &= y \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial y} \\ B_1 &= x \frac{\partial}{\partial w} - w \frac{\partial}{\partial x} & B_2 &= y \frac{\partial}{\partial w} - w \frac{\partial}{\partial y} & B_3 &= z \frac{\partial}{\partial w} - w \frac{\partial}{\partial z} \end{aligned}$$

y analizar sus relaciones de conmutación.

Comprobar también que si en su lugar se toman como generadores los operadores

$$J_i = \frac{1}{2} (A_i + B_i) \qquad K_i = \frac{1}{2} (A_i - B_i)$$

los nuevos generadores tienen las relaciones de conmutación

$$[J_i, J_j] = \varepsilon_{ijk} J_k \qquad [K_i, K_j] = \varepsilon_{ijk} K_k \qquad [J_i, K_j] = 0$$

indicando que hay dos momentos angulares independientes, cada uno de los cuales da lugar a un grupo independiente $SO(3)$ y que el grupo total

$$SO(4) = SO(3) \otimes SO(3)$$

al menos localmente en el entorno de la identidad.

Problema 11.11.2 Comprobar la serie de Clebsch-Gordan utilizando la relación

$$\chi^{(l)}(\psi) = \sum_{m=-l}^{m=+l} e^{i m \psi}$$

Repetir utilizando las relaciones de la Trigonometría.

Capítulo 12

Grupo SU(2)

En el apartado referente a las rotaciones en tres dimensiones se ha hecho notar que la conmutación de los generadores infinitesimales proporciona información acerca de la estructura del grupo en las inmediaciones de la operación identidad pero que nada dicen respecto de las propiedades globales del grupo. En particular, se hizo notar que en la conmutación de los generadores tienen cabida las funciones asociadas a valores del momento angular indicadas tanto por números enteros como semienteros. La rotación de una vuelta completa coincide con la identidad para las funciones con l enteros pero para valores semienteros se precisan dos vueltas completas para llegar a la identidad. Es por eso que se distinguen en el grupo SO(3) dos tipos de representaciones irreducibles: las univaluadas que corresponden a valores enteros de los momentos angulares y las dobles que corresponden a los valores semienteros. En aquel apartado se han estudiado las primeras pero no las segundas.

Para acomodar en un estudio homogéneo ambos tipos de representaciones se puede inventar una operación ficticia \tilde{E} consistente en una vuelta pero que no es la identidad, su cuadrado lo es, y generar un supergrupo del SO(3) como producto directo $SO(3) \otimes \{E, \tilde{E}\}$ duplicando el número de operaciones y aumentando el de representaciones irreducibles. En el grupo doble así construido todas las representaciones irreducibles son univaluadas, tanto las que corresponden a valores enteros como semienteros de los momentos angulares. Para expresarlo de alguna manera, puede decirse que los momentos angulares semienteros forman base de representaciones dobles del grupo sencillo, o de representaciones sencillas del grupo doble.

El resultado es equivalente a introducir el grupo SU(2) de todas las matrices unitarias de dimensiones 2×2 , con elementos complejos, y cuyo determinante sea $+1$. Una matriz de este conjunto $\mathbf{A} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix}$ posee cuatro números complejos, ocho datos reales, pero como debe cumplir

$$\mathbf{A} \mathbf{A}^\dagger = \mathbf{1}$$
$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} a_{11}^* & a_{21}^* \\ a_{12}^* & a_{22}^* \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

y su determinante ha de ser la unidad, quedan tan solo tres grados de libertad. El grupo $SU(2)$ es un grupo cuyos elementos dependen del valor que tomen tres parámetros continuos.

Un elemento característico de este grupo puede ponerse en la forma

$$\mathbf{R} = \begin{pmatrix} e^{i\eta} \cos \theta & -e^{i\lambda} \sin \theta \\ e^{-i\lambda} \sin \theta & e^{-i\eta} \cos \theta \end{pmatrix} \quad (12.1)$$

donde los tres parámetros continuos pueden tomar los valores $0 \leq \theta \leq \pi$; $0 \leq \eta, \lambda < 2\pi$.

Otra forma de parametrizar estas matrices es

$$\begin{pmatrix} r_0 + ir_z & r_y + ir_x \\ -r_y + ir_x & r_0 - ir_z \end{pmatrix}$$

con la restricción de que $r_0^2 + r_1^2 + r_2^2 + r_3^2 = 1$ para que no haya más de tres parámetros independientes e indicando que cada una de estas matrices puede identificarse con un punto en una superficie esférica de radio unidad en cuatro dimensiones.

Los elementos del grupo $SU(2)$ constituyen un subgrupo del grupo $U(2)$ formado por todas las matrices unitarias de 2×2 . Una matriz general de este supergrupo se puede escribir como

$$\begin{pmatrix} e^{i\alpha} \cos \theta & -e^{i\gamma} \sin \theta \\ e^{i(\beta-\gamma)} \sin \theta & e^{i(\beta-\alpha)} \cos \theta \end{pmatrix}$$

que tiene por determinante $e^{i\beta}$, un valor complejo de módulo unidad. Los elementos de este grupo dependen de cuatro parámetros continuos. El producto de este elemento del grupo $U(2)$ por su complejo conjugado ha de dar una nueva matriz cuyo determinante sea el producto de los determinantes, es decir, la unidad.

$$\begin{pmatrix} \cos^2 \theta - e^{i(2\gamma-\beta)} \sin^2 \theta & -(e^{i(\alpha-\gamma)} + e^{i(\alpha-\beta+\gamma)}) \cos \theta \sin \theta \\ (e^{i(-\alpha+\gamma)} + e^{i(-\alpha+\beta-\gamma)}) \cos \theta \sin \theta & \cos^2 \theta - e^{i(-2\gamma+\beta)} \sin^2 \theta \end{pmatrix}$$

Esta matriz es, por tanto, uno de los elementos del grupo $SU(2)$. Su dependencia de cuatro parámetros es solo aparente pues basta redefinir los parámetros en la forma

$$\phi = \alpha - \beta + \gamma \quad \varphi = \alpha - \gamma$$

para que la matriz anterior se reescriba como

$$\begin{pmatrix} \cos^2 \theta - e^{i(\phi-\varphi)} \sin^2 \theta & -(e^{i\varphi} + e^{i\phi}) \cos \theta \sin \theta \\ (e^{-i\varphi} + e^{-i\phi}) \cos \theta \sin \theta & \cos^2 \theta - e^{-i(\phi-\varphi)} \sin^2 \theta \end{pmatrix}$$

que no es sino otra de las muchas maneras de escribir una matriz unitaria de dimensiones 2×2 con determinante $+1$.

12.1 Generadores

El elemento identidad del grupo es la matriz

$$\mathbf{I} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Un elemento general de este grupo puede ponerse como combinación lineal de la matriz identidad y de tres matrices linealmente independientes.

$$\begin{pmatrix} r_0 + ir_z & r_y + ir_x \\ -r_y + ir_x & r_0 - ir_z \end{pmatrix} = r_0 \mathbf{I} + ir_x \sigma_x + ir_y \sigma_y + ir_z \sigma_z$$

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

conocidas como *matrices de Pauli*. Estas matrices tienen una curiosa tabla de multiplicar

$$\sigma_\alpha \sigma_\beta = -\sigma_\beta \sigma_\alpha = i \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \sigma_\gamma$$

y sus relaciones de conmutación

$$[\sigma_\alpha, \sigma_\beta] = 2i \sigma_\gamma \quad (\alpha, \beta, \gamma) \text{ permutación cíclica de } (x, y, z)$$

son formalmente idénticas, salvo factores numéricos de normalización, a las relaciones de conmutación entre los operadores correspondientes a las componentes cartesianas del momento angular vistas en el apartado de la simetría esférica. Basta para hacer coincidir las ecuaciones con utilizar $\frac{1}{2} \sigma_\alpha$. Por tanto, los generadores infinitesimales del grupo de matrices unitarias son

$$\hat{j}_x = \frac{1}{2} \sigma_x \quad \hat{j}_y = \frac{1}{2} \sigma_y \quad \hat{j}_z = \frac{1}{2} \sigma_z$$

Se puede incluir un factor \hbar para enfatizar que se trata de operadores de momento angular.

El algebra de los generadores del grupo SU(2) es como el del grupo SO(3). Ambos grupos tienen la misma estructura, son isomorfos, en el entorno de la identidad. El único operador de Casimir que conmuta con todos los generadores es la suma de los cuadrados,

$$\hat{j}^2 = \hat{j}_x^2 + \hat{j}_y^2 + \hat{j}_z^2 = \begin{pmatrix} \frac{3}{4} & 0 \\ 0 & \frac{3}{4} \end{pmatrix}$$

matriz escalar, múltiplo de la matriz identidad.

Al elevar al cuadrado las *matrices de Pauli* se obtiene la matriz unidad y cualquier función polinómica de grado superior de las matrices de Pauli se puede expresar como combinación lineal de la matriz unidad y de las mismas matrices de Pauli.

12.2 Clases

Un elemento cualquiera del grupo $SU(2)$ también se puede escribir como $\begin{pmatrix} a & b \\ -b^* & a^* \end{pmatrix}$ con las condiciones antes apuntadas. Dos matrices que estén en la misma clase comparten los invariantes frente a transformaciones de semejanza. Entre ellos están los valores propios, raíces del polinomio característico.

$$\begin{vmatrix} a - \lambda & b \\ -b^* & a^* - \lambda \end{vmatrix} = \lambda^2 - (a + a^*)\lambda + 1 = 0$$

Los valores propios dependen exclusivamente de la parte real de los dos elementos diagonales cuyo módulo no puede exceder de la unidad, $|\Re(a)| \leq 1$.

$$\lambda_{\pm} = \Re(a) \pm i\sqrt{1 - \Re(a)^2} = e^{\pm i\psi/2}$$

Por tanto, las operaciones del grupo que tengan la misma parte real de los elementos diagonales forman una clase de equivalencia que depende de un parámetro ψ que puede tomar valores $0 \leq \psi \leq 2\pi$.

12.3 $SU(2)$ y $SO(3)$

La relación entre estas matrices unitarias y las rotaciones en tres dimensiones pueden ponerse de manifiesto construyendo una matriz en la forma

$$\mathbf{P} = \sigma_x x + \sigma_y y + \sigma_z z$$

e interpretando los coeficientes (x, y, z) como las coordenadas de un punto en el espacio tridimensional. La transformación de \mathbf{P} mediante una de las operaciones del grupo $SU(2)$, como la que aparece en la ecuación (12.1), conduce a una nueva $\mathbf{P}' = \mathbf{R}\mathbf{P}\mathbf{R}^{-1}$ que también es combinación lineal de las mismas matrices de Pauli con nuevos coeficientes (x', y', z') , coordenadas de un nuevo punto en el espacio tridimensional, lo que equivale a una rotación en tres dimensiones con matriz de transformación

$$\begin{pmatrix} \cos^2 \theta \cos 2\eta - \sin^2 \theta \cos 2\lambda & \cos^2 \theta \sin 2\eta + \sin^2 \theta \sin 2\lambda & \sin 2\theta \cos(\eta + \lambda) \\ -\cos^2 \theta \sin 2\eta - \sin^2 \theta \sin 2\lambda & \cos^2 \theta \cos 2\eta + \sin^2 \theta \cos 2\lambda & -\sin 2\theta \sin(\eta + \lambda) \\ -\sin 2\theta \cos(\eta + \lambda) & -\sin 2\theta \sin(\eta + \lambda) & \cos 2\theta \end{pmatrix} \quad (12.2)$$

Esta matriz es ortogonal, de tres filas y tres columnas, con determinante +1 y es, por tanto, un elemento del grupo $SO(3)$ de las rotaciones en tres dimensiones.

Se puede analizar esta matriz de rotación indicando que, para un valor nulo del ángulo θ , la rotación solo depende de η . Al tomar el valor de $\eta = \pi$ se alcanza la identidad. Pero el parámetro η puede tomar valores por encima de π hasta 2π generando otras matrices \mathbf{R}

en la ecuación (12.1) que, sin embargo, como matrices rotación en tres dimensiones, vuelven a repetir los mismos elementos de $SO(3)$. Dos elementos del grupo $SU(2)$ corresponden al mismo elemento de $SO(3)$.

Hay una forma alternativa de ver la relación entre las matrices del grupo $SU(2)$ con las del grupo $SO(3)$. Construyamos una matriz

$$\mathbf{P} = c_x \sigma_x + c_y \sigma_y + c_z \sigma_z = \begin{pmatrix} c_z & c_x - ic_y \\ c_x + ic_y & -c_z \end{pmatrix}$$

en que los coeficientes c_x, c_y, c_z sean cantidades reales, componentes de un vector de longitud unidad, $\vec{c} = (c_x, c_y, c_z)$, $c_x^2 + c_y^2 + c_z^2 = 1$, cosenos directores de una dirección en el espacio tridimensional. Las matrices σ_α son hermiticas y de traza nula, sus combinaciones lineales con coeficientes reales también lo son. La matriz \mathbf{P} es un elemento del grupo $SU(2)$. La transformación de la matriz \mathbf{P} por una matriz arbitraria del grupo $SU(2)$, $\mathbf{R} \mathbf{P} \mathbf{R}^{-1} = \mathbf{P}'$ da lugar a una nueva matriz \mathbf{P}' que también es hermitica y de traza nula, que también es otro elemento del grupo $SU(2)$, que es otra combinación lineal de las mismas matrices σ_α con coeficientes de un nuevo vector \vec{c}' de módulo unidad, cuyas componentes son cosenos directores de otra dirección en el espacio tridimensional. En resumen, una transformación del grupo $SU(2)$ induce una rotación en el espacio tridimensional.

Las matrices del grupo $SU(2)$ se pueden obtener a partir de los generadores infinitesimales en la forma

$$\mathbf{R} = e^{-i \frac{1}{2} \psi \mathbf{P}} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-i)^k}{k!} \left(\frac{1}{2} \psi \right)^k \mathbf{P}^k$$

pues, dadas las características de la matriz \mathbf{P} , el resultado ha de ser matriz unitaria con determinante +1. Por su propia definición, las potencias pares de \mathbf{P} coinciden con la matriz identidad en dos dimensiones mientras que las impares son iguales a la misma matriz \mathbf{P} . Separando los términos de índice k par de los impares,

$$\mathbf{R} = \mathbf{I} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k}{(2k)!} \left(\frac{1}{2} \psi \right)^{2k} - i \mathbf{P} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k}{(2k+1)!} \left(\frac{1}{2} \psi \right)^{2k+1}$$

Las sumas de las series son los desarrollos en potencias de las funciones armónicas

$$\begin{aligned} \sin \phi &= \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k \frac{\phi^{2k+1}}{(2k+1)!} = \phi - \frac{1}{3!} \phi^3 + \frac{1}{5!} \phi^5 + \dots \\ \cos \phi &= \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k \frac{\phi^{2k}}{(2k)!} = 1 - \frac{1}{2!} \phi^2 + \frac{1}{4!} \phi^4 + \dots \end{aligned}$$

por lo que se puede también escribir

$$\begin{aligned} \mathbf{R} &= \cos \left(\frac{1}{2} \psi \right) \mathbf{I} - i \sin \left(\frac{1}{2} \psi \right) \mathbf{P} \\ \mathbf{R} &= \begin{pmatrix} \cos \left(\frac{1}{2} \psi \right) - ic_z \sin \left(\frac{1}{2} \psi \right) & (-ic_x - c_y) \sin \left(\frac{1}{2} \psi \right) \\ (-ic_x + c_y) \sin \left(\frac{1}{2} \psi \right) & \cos \left(\frac{1}{2} \psi \right) + ic_z \sin \left(\frac{1}{2} \psi \right) \end{pmatrix} \end{aligned}$$

En la parametrización (*eje, ángulo*) de los elementos del grupo $SO(3)$ las componentes de un vector indican la orientación del eje de giro y la longitud del vector indica el ángulo girado. El vector $\vec{c} = (c_x, c_y, c_z)$ indica una dirección del espacio tridimensional, la de un eje de giro. Por tanto, el producto $(\psi \vec{c})$, aunque identifica un elemento del grupo $SU(2)$, tiene toda la información acerca de un giro en el espacio tridimensional.

Sin embargo, la relación entre los grupo $SU(2)$ y $SO(3)$ es globalmente un homomorfismo y no un isomorfismo. Si etiquetamos esa matriz de transformación con el vector \vec{c} y el ángulo ψ en la forma $\mathbf{R}(\vec{c}, \psi)$ se observa que la operación $\mathbf{R}(\vec{c}, 0)$ es la matriz unidad, la identidad del grupo $SU(2)$ y está asociada también a la identidad del grupo $SO(3)$. Pero la operación $\mathbf{R}(\vec{c}, 2\pi)$, como matriz del grupo $SU(2)$ es la matriz $\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ opuesta a la identidad mientras que, como rotación en tres dimensiones es una vuelta completa que coincide con la identidad. En el grupo $SU(2)$ para llegar a la identidad se ha de dar el valor de 4π al parámetro ψ , $\mathbf{R}(\vec{c}, 4\pi) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$. Esta parametrización implica dos vueltas completas en tres dimensiones.

Ambas matrices del grupo $SU(2)$, tanto $\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ como $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$, están asociadas a la misma operación identidad en $SO(3)$. Hay, en consecuencia, una relación de dos a uno entre los elementos del grupo $SU(2)$ y los del grupo $SO(3)$. Esta relación entre los elementos de ambos grupos se viene indicando al inventar una operación ficticia \hat{E} que corresponde a un giro de 2π que no es la identidad. Un giro de 2π hace que el sistema coordenado vuelva a la posición de partida; lo que no vuelve a la posición de partida es el sistema físico que se estudia. La identidad corresponde a un giro de 4π . El giro de 2π no lleva a la identidad sino que invierte el signo de las funciones correspondientes a valores de j semienteros.

12.4 Representaciones irreducibles

Una representación es una correspondencia homomórfica entre los elementos del grupo y matrices cuadradas que satisfagan la misma tabla de multiplicar que las operaciones del grupo al que representan. La representación trivial presente en todos los grupos asigna la matriz de una fila y una columna, (1), a cada elemento del grupo.

Al tratarse de un grupo de matrices, las propias matrices se representan a sí mismas por lo que el conjunto de las matrices unitarias 2×2 con determinante +1 constituyen una representación del grupo. Es la representación fundamental de dimensión dos. Es una representación exacta (*faithful*) pues es un isomorfismo al haber una matriz distinta para cada elemento del grupo.

Con ayuda de esa representación fundamental se pueden generar otras representaciones de dimensiones superiores.

Una matriz unitaria de 2×2 , con determinante +1 puede ponerse en forma general como

$$U(a, b) = \begin{pmatrix} a & b \\ -b^* & a^* \end{pmatrix} \quad \text{con la condición } |a|^2 + |b|^2 = 1$$

donde los números a y b son complejos; cada uno de ellos requiere dos datos reales lo que hace un total de cuatro, pero la condición adicional del valor del determinante deja tan solo tres grados de libertad. Representa una transformación, en el campo complejo, de un par

de cantidades (p, q) en combinaciones lineales de sí mismas.

$$\begin{pmatrix} p' \\ q' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a & b \\ -b^* & a^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p \\ q \end{pmatrix}$$

En esa transformación la cantidad $(|p|^2 + |q|^2)$ queda inalterada.

Las funciones de las cantidades (p, q) de grado $2j$

$$f_{jm} = \frac{p^{j+m} q^{j-m}}{[(j+m)!(j-m)!]^{1/2}} \quad m = -j, -j+1, \dots, j-1, j$$

constituyen un conjunto de $(2j+1)$ funciones linealmente independientes que también se transforman en combinaciones lineales de sí mismas por efecto de la transformación $U(a, b)$.

$$\begin{aligned} U(a, b) f_{jm} &= \frac{1}{[(j+m)!(j-m)!]^{1/2}} (ap + bq)^{j+m} (-b^*p + a^*q)^{j-m} \\ &= \sum_{k=0}^{j+m} \sum_{l=0}^{j-m} \frac{\binom{j+m}{k} \binom{j-m}{l}}{[(j+m)!(j-m)!]^{1/2}} p^{2j-k-l} q^{k+l} a^{j+m-k} (a^*)^l b^k (-b^*)^{j-m-l} \end{aligned}$$

Basta ahora reorganizar los índices de suma utilizando $m' = j - k - l$ en lugar de l

$$U(a, b) f_{jm} = \sum_{k=0}^{j+m} \sum_{m'=j-k}^{m-k} f_{jm'} \begin{cases} a^{j+m-k} (a^*)^{j-m'-k} b^k (-b^*)^{m'-m-k} \cdot \\ \frac{[(j+m)!(j-m)!]^{1/2} [(j+m')!(j-m')!]^{1/2}}{k!(j+m-k)!(j-m'-k)!(m'-m+k)!} \end{cases}$$

En esa doble suma, al ir asignando valores al índice k , aparecen todos los valores del índice m' desde j hasta $-j$ por lo que se puede escribir

$$U(a, b) f_{jm} = \sum_{m'=-j}^{m'+j} f_{jm'} D_{m'm}^{(j)}(a, b) \quad (-j \leq m \leq +j)$$

Esas $(2j+1)$ funciones forman base de una representación matricial del grupo. Las representaciones así construídas son irreducibles pues no es posible encontrar un conjunto de funciones, subconjunto del anterior, del mismo grado en (p, q) que sean linealmente independientes.

Hay, en consecuencia, una representación irreducible de dimensiones coincidentes con cada valor de los números naturales. La representación fundamental de dimensión dos tiene como base las dos funciones que corresponden al mismo valor $j = \frac{1}{2}$ y distintos valores de $m = -\frac{1}{2}$ y $m = +\frac{1}{2}$. La matriz asociada al operador de Casimir es un múltiplo de la identidad.

$$\begin{pmatrix} \frac{3}{4} & 0 \\ 0 & \frac{3}{4} \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

El resto de las representaciones irreducibles se etiquetan por el valor de j y sus dimensiones coinciden con $(2j + 1)$. Valores semienteros de j entran aquí de forma natural.

La relación 2|1 entre los elementos del grupo $SU(2)$ y el $SO(3)$ también tiene su correspondencia en las representaciones irreducibles. Las matrices $\mathbf{D}^{(j)}(a, b)$ y $\mathbf{D}^{(j)}(-a, -b)$ son iguales si el número j es entero y son opuestas si el número j es semientero.

En el grupo $SO(3)$, las representaciones univaluadas solo clasifican los valores del momento angular correspondientes a números l enteros. Los valores semienteros dan lugar a una representación doble. En el grupo $SU(2)$, supergrupo del anterior, tanto los valores enteros como semienteros del momento angular dan lugar a una representación univaluada. En particular el momento angular del espín de las partículas elementales fermiónicas. Las dos funciones de espín de un electrón, $\{\alpha = |\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\rangle, \beta = |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle\}$, se transforman como la representación $D_{1/2}$, forman base de la representación fundamental del grupo. Al ser todas ellas representaciones univaluadas, se dice que el grupo $SU(2)$ es el grupo *cobertor universal* (*universal covering group*) del $SO(3)$.

12.5 Caracteres

Los caracteres de una representación son propiedad de clase. todos los elementos de la misma clase tienen los mismos caracteres. Para calcular los caracteres de las representaciones irreducibles basta calcular los de un elemento de cada clase.

La matriz de una representación de orden $(2j + 1)$ correspondiente a la operación identificada por $U(a, b)$ tiene por elementos matriciales $D_{m' m}^{(j)}(a, b)$. Pero las operaciones de la misma clase tienen el mismo valor de la parte real de a . Las clases de operaciones del grupo $SU(2)$ se identifican por un parámetro ψ que puede tomar los valores $0 \leq \psi \leq 2\pi$ con la condición $(\cos \psi/2 = \Re(a))$. Para calcular la traza de la matriz representación, su carácter, basta calcularla para la operación $U(e^{i\psi/2}, 0)$.

En la expresión que sirve para calcular los elementos matriciales, en el límite en que b se anula, el único término de la suma es el de $k = 0$ lo que, a su vez, exige que $m' = m$ para obtener un resultado no nulo.

$$U(e^{i\psi/2}, 0) f_{jm} = f_{jm} e^{2im\psi/2} = e^{im\psi}$$

La traza de esta matriz diagonal es la suma para todos los valores del índice m desde $-j$ hasta $+j$. El resultado es análogo al obtenido en el apartado de la simetría esférica

$$\chi^{(j)}(\psi) = \frac{\sin(j + \frac{1}{2})\psi}{\sin \frac{1}{2}\psi} = \begin{cases} 1 + \sum_{k=1}^{k=j} 2 \cos k\psi & \text{si } j \text{ es entero} \\ \sum_{k=1/2}^{k=j} 2 \cos k\psi & \text{si } j \text{ es semientero} \end{cases}$$

con la advertencia de que en el grupo $SU(2)$ tienen representación irreducible univaluada tanto los valores de j enteros como los semienteros.

El carácter de la identidad, giro de ángulo nulo, coincide en todos los casos con $(2j + 1)$ tanto si j es entero como semientero. Para un ángulo de 2π el carácter coincide con el de la identidad si el valor de j es entero, como en el grupo $SO(3)$, pero es negativo si j es semientero. En este último caso, para llegar a la identidad se precisa un ángulo de 4π .

Dicho de otra manera $\chi^{(j)}(\psi + 2\pi) = \pm \chi^{(j)}(\psi)$ donde el signo positivo/negativo es aplicable cuando j es entero/semientero.

12.6 Reducción

La reducción de una representación reducible como suma directa de las irreducibles no presenta diferencias significativas respecto del mismo tratamiento en el caso del grupo $SO(3)$.

El producto directo de dos representaciones irreducibles da lugar a una nueva representación, en general reducible, que se descompone como suma directa de las irreducibles. Las funciones de base de la representación producto están formadas por el producto externo de las funciones de base de uno y otro espacios lineales. Los caracteres de la representación producto dan lugar, al descomponerse, a la serie de Clebsch-Gordan como en el caso de la simetría esférica

$$\begin{aligned} \chi^{(j_1)}(\psi) \chi^{(j_2)}(\psi) &= \frac{\sin(j_1 + \frac{1}{2})\psi}{\sin \frac{1}{2}\psi} \frac{\sin(j_2 + \frac{1}{2})\psi}{\sin \frac{1}{2}\psi} \\ &= \sum_{J=|j_1-j_2|}^{J=j_1+j_2} \frac{\sin(J + \frac{1}{2})\psi}{\sin \frac{1}{2}\psi} = \sum_{J=|j_1-j_2|}^{J=j_1+j_2} \chi^{(J)}(\psi) \end{aligned}$$

pero admitiendo los valores semienteros de los índices.

Como ejemplo, las dos funciones de base de la representación fundamental se multiplican por sí mismas en la forma

$$\left\{ \left| \frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \right\rangle, \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \right\} \otimes \left\{ \left| \frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \right\rangle, \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \right\} = \begin{cases} \left| \frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \right\rangle \left| \frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \right\rangle \\ \left| \frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \right\rangle \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \\ \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \left| \frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \right\rangle \\ \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \end{cases}$$

dando lugar a un espacio de dimensión cuatro que se descompone de acuerdo con la serie de Clebsch-Gordan

$$D_{1/2} \otimes D_{1/2} = D_1 \oplus D_0$$

en un subespacio de dimensión tres correspondiente al valor de J total igual a 1 y otro subespacio de dimensión unidad correspondiente al valor nulo de J . El espín total de un sistema formado por dos electrones puede corresponder bien a un triplete, bien a un singulete.

12.7 Reglas de selección

La clasificación de los estados estacionarios atómicos suele hacerse en forma de términos espectrales en los que se ponen de manifiesto los valores de los números S y L . El primero informa del valor del cuadrado del módulo del momento angular de espín electrónico en la

forma de $S(S+1)$ y el segundo da cuenta del valor del momento angular debido al movimiento orbital de los electrones en el entorno del núcleo. La información está recogida en las formas que recogen los siguientes ejemplos.

$${}^2P, \quad {}^3S, \quad {}^4H^{\circ}, \quad \text{etc.}$$

El primer ejemplo corresponde a estados en que $S = 1/2$, dobletes, y $L = 1$, estados P. La degeneración es $(2S + 1) \times (2L + 1) = 6$. Hay seis estados que tan solo se diferencian en los valores de las proyecciones de los momentos angulares sobre un eje. El segundo ejemplo corresponde a $S = 1$ y $L = 0$. Son, por tanto, tres los estados indicados por ese término espectral. El tercer ejemplo corresponde a $S = 3/2$ y $L = 5$ por lo que son cuarenta y cuatro los estados contemplados bajo esa simbología. En este último caso se ha incorporado un superíndice \circ a la derecha para indicar que, frente a la operación inversión, es un estado de paridad negativa. En otros contextos la simetría frente a la inversión se indica con los subíndices g/u para señalar *par/impar*, pero en atomística se prefiere obviar el símbolo en el caso *par* e indicarlo como en ese ejemplo en el caso *impar*.

La toma en consideración de las interacciones espín-órbita en el estudio de las distribuciones electrónicas atómicas provoca un desdoblamiento parcial de la degeneración. La clasificación de los estados se hace por los valores del número J que informa en la forma $J(J+1)$ acerca del valor del módulo de la resultante de la suma de los momentos angulares de órbita y de espín. De acuerdo con las serie de Clebsh-Gordan, los posibles valores de J son $J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S|$. El término espectral ${}^4H^{\circ}$ se desdobra en los niveles energéticos ${}^4H_{13/2}^{\circ}$ que engloba catorce estados que se diferencian por el valor del número cuántico M_J , ${}^4H_{11/2}^{\circ}$ que engloba doce estados, ${}^4H_{9/2}^{\circ}$ con diez estados y, por último, ${}^4H_{7/2}^{\circ}$ con ocho estados. Siguen siendo cuarenta y cuatro estados en total.

La interacción de los átomos, cuyos estados están así catalogados, con la radiación electromagnética induce transiciones entre distintos estados siempre que se cumplan una serie de condiciones. Una condición es que el salto energético en la materia corresponda a la frecuencia apropiada de la radiación electromagnética. La segunda es que se cumplan las reglas de selección. El mecanismo habitual en la espectroscopía consiste en las llamadas transiciones *por momento dipolar eléctrico*. La transición es posible si la cantidad

$$\langle \Psi_{\text{inicial}} | \hat{p} | \Psi_{\text{final}} \rangle \cdot \vec{E}$$

sea distinta de cero. Aquí es donde la simetría, esférica en este caso, permite establecer las *Reglas de Selección*. Para que la transición entre los estados inicial y final sea posible por este mecanismo ambos factores han de ser distintos de cero y, como vectores, no ortogonales. Para que el resultado de la integración sea distinto de cero, el integrando ha de contener al menos una parte totalmente simétrica.

Puesto que el operador momento dipolar eléctrico no hace jugar ningún papel a los espines electrónicos, es fácil intuir que los estados inicial y final han de ser estados propios del momento angular de espín correspondientes al mismo valor del número S. Es decir, la primera *Regla de Selección* es $\Delta S = 0$.

El resto de las *Reglas de Selección* se pueden deducir fácilmente teniendo en cuenta que las tres componentes del momento dipolar eléctrico forman base de la representación irreducible D_{1u} del grupo de la esfera. De aquí ya se deduce otra de las *Reglas de Selección*:

Ambos estados han de ser de distinta paridad. Si ambos estados inicial y final fuesen de la misma paridad, el integrando sería impar y el resultado de la integración nulo.

El resto de las *Reglas de Selección* de la Espectroscopía atómica pueden ser deducidas por aplicación de las series de Clebsh-Gordan. El integrando forma base de la representación reducible que se obtiene como producto externo de las representaciones en que forman base el estados inicial y final y la representación D_{1u} en que forma base el operador asociado al momento dipolar eléctrico. La transición, por ejemplo entre dos estados P, $L = 1$, es posible si cumple las otras *Reglas de Selección* pues el producto

$$D_1 \otimes D_1 \otimes D_1 = D_1 \otimes (D_2 \oplus D_1 \oplus D_0) = D_3 \oplus D_2 \oplus D_1 \oplus D_2 \oplus D_1 \oplus D_0 \oplus D_1$$

contiene la representación totalmente simétrica D_0 . Argumentos similares llevan a la conclusión de que las únicas posibilidades de inducir una transición son las que obedecen $\Delta L = 0, \pm 1$. Hay una excepción a la regla anterior. La transición entre estados en que ambos son estados S, $L = 0$, no es posible pues el producto $D_0 \otimes D_1 \otimes D_0$ no contiene parte totalmente simétrica.

En átomos monoeléctricos la paridad va asociada al valor del número L por lo que no es posible cumplir el requisito de cambio de paridad en las transiciones en que $\Delta L = 0$. Esas transiciones no son posibles.

Al tener en cuenta las interacciones espín-órbita, los niveles energéticos están clasificados por el número cuántico J . Las reglas de selección imponen restricciones sobre los posibles cambios en J en forma análoga a las que impone sobre los cambios en L , es decir, $\Delta J = 0, \pm 1$ con la excepción de que una transición entre dos estados con $J = 0$ no es posible.

Puesto que lo que ha de ser distinto de cero es el producto escalar del momento dipolar eléctrico de transición entre dos estados por el vector campo eléctrico de la radiación, no solo se puede predecir si una transición es o no es viable, sino que incluso es posible deducir la polarización de la radiación capaz de inducir esa transición espectroscópica. Pero para orientar de alguna manera los átomos de la muestra que se somete a estudio de una manera concreta se requiere la presencia de campos externos con lo que cambia sustancialmente el planteamiento del problema. El campo externo reduce la simetría desde la esfera a uno de sus subgrupos, por lo que ha de ser bajo el nuevo grupo de operaciones de simetría como se ha de tratar el problema.

Hasta aquí se ha hablado de transiciones espectroscópicas por *momento dipolar eléctrico*. El operador cuyo valor de transición se analiza forma base de la representación irreducible D_{1u} . La interacción con la radiación electromagnética da lugar también a otros tipos de transiciones, por momento dipolar magnético cuyo operador forma base de la representación irreducible D_{1g} , por momento cuadrupolar eléctrico cuyas cinco componentes forman base de la representación irreducible D_{2g} , por momento cuadrupolar magnético, etc. En cada caso, las reglas de selección espectroscópicas para transiciones entre estados electrónicos se deducen de la misma manera.

12.8 Descensos en simetría

El estudio del comportamiento frente a las transformaciones de simetría de las funciones correspondientes a espines semienteros, en entornos de simetría inferior a la de la esfera, es especialmente relevante cuando las interacciones espín-órbita son importantes.

Antes de proceder a estudiar los grupos puntuales de inferior simetría y los desdoblamiento de las representaciones irreducibles del supergrupo al descender en simetría, ha de tenerse en cuenta que en el grupo de alta simetría han de estar incluidas todas las operaciones, tanto propias como impropias, y además la operación \tilde{E} para acomodar las funciones que corresponden a valores semienteros de los momentos angulares.

Las operaciones impropias no ofrecen mayor dificultad. Simplemente el grupo $O(3) = SO(3) \otimes C_i$ contiene todas las rotaciones y operaciones impropias en tres dimensiones pues el producto de la inversión por todos los giros da lugar a todas las reflexiones y demás operaciones impropias. Un producto externo similar con el grupo doble $SU(2)$ o $\widetilde{SO}(3)$ incorpora las operaciones impropias: $\tilde{O}(3) = \widetilde{SO}(3) \otimes C_i$. Si hay una operación $R \in O(3)$, habrá también una operación $\tilde{R} \in \tilde{O}(3)$ ($\tilde{R} = \tilde{E}R = R\tilde{E}$). El orden del grupo se dobla.

\Rightarrow *Es habitual referirse a la operación ficticia \tilde{E} como operación R. Sin embargo, en este trabajo, se viene usando la notación R para referirse a una operación cualquiera en un grupo. También es habitual referirse al grupo doble de otro G como G'. Esta notación se ha usado aquí con otros fines. La tilde servirá para evitar confusionismos.*

La tabla de multiplicar del nuevo grupo está sujeta a convenio pues la operación \tilde{E} no es una operación real. El cuadrado de la operación \tilde{E} es claramente la identidad E. Tanto E como \tilde{E} forman independientemente una clase de equivalencia. Si hay una operación inversión i también ha de haber una \tilde{i} . Aceptaremos el convenio de Pauli de que el cuadrado de la operación inversión coincide con la identidad E y no con \tilde{E} . Las operaciones i e \tilde{i} constituyen, por separado, sendas clases de equivalencia con un solo elemento.

El siguiente convenio implica a las representaciones irreducibles. La representación matricial de E en cualquiera de las representaciones es la matriz **1** de las dimensiones apropiadas. Por el contrario, la representación de la operación \tilde{E} es la matriz $-\mathbf{1}$. Las dos funciones $\{|\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\rangle, |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle\}$ forman base de la representación fundamental del grupo $SU(2)$. Su transformación bajo la operación inversión da lugar a la matriz

$$\hat{i} \{|\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\rangle, |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle\} = \{|\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\rangle, |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle\} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Es decir, las funciones de espín $j = 1/2$ se transforman como funciones g (*gerade*) frente a la inversión. Las funciones correspondientes a valores superiores de J obtenidas como producto directo de las de la representación fundamental serán también todas ellas de tipo g (*gerade*). La descomposición anterior de un producto de la representación $D_{1/2}$ por sí misma se completa con la información acerca de la inversión.

$$D_{1/2g} \otimes D_{1/2g} = D_{1g} \oplus D_{0g}$$

Las funciones de espín de un sistema formado por dos electrones correspondientes a estados tripletes son, por tanto, g frente a la inversión. Esto distingue estas funciones de los armónicos esféricos de $l = 1$ que también dan lugar a una representación irreducible de dimensión tres pero que son u (*ungerade*).

La operación $\tilde{E}^2 = E$

Al descender en simetría a un grupo puntual de una molécula, la introducción de la operación \tilde{E} modifica la tabla de multiplicar y la agrupación de las operaciones en clases de equivalencia. El grupo \tilde{G} contiene el doble de elementos que el G. El grupo G no es un exactamente un subgrupo del grupo \tilde{G} porque la ley de combinación interna, el producto de operaciones, no es el mismo. Si al duplicar las operaciones $R \in G$, la clasificación de los elementos del grupo doble es tal que las operaciones R y \tilde{R} , ambas en \tilde{G} , pertenecen a diferentes clases, el número de clases de equivalencia se habrá duplicado e igual ocurrirá con el número de representaciones irreducibles. Si, por el contrario, alguna operación R coincide en la misma clase que \tilde{R} , el número de clases de equivalencia será inferior al doble.

- Las operaciones E y \tilde{E} forman clases por separado.
- Las operaciones i y \tilde{i} , si existen en el grupo puntual finito, forman clases independientes.
- Los grupos cíclicos, abelianos, presentan grupos dobles también abelianos. Sirva como ejemplo el grupo abeliano C_n con $n > 2$. El grupo

$$\tilde{C}_n = \{E, C_n, \dots, C_n^n = \tilde{E}, \tilde{C}_n, \dots, \tilde{C}_n^n = C_n^{2n} = E\}$$

es también abeliano. Lo único que ha cambiado es el período de la relación cíclica.

- Si las operaciones C_n^m y $C_n^{(n-m)}$ están en la misma clase en el grupo G, al incluir la operación \tilde{E} , las operaciones C_n^m y $\tilde{C}_n^{(n-m)} = \tilde{E} C_n^{(n-m)}$ están en la misma clase. En cambio, C_n^m y $\tilde{C}_n^m = \tilde{E} C_n^m$ son no equivalentes.
- El apartado anterior es aplicable a las operaciones S_n^m .
- Los giros C_2 requieren estudio separado. Los giros C_2 y \tilde{C}_2 están en la misma clase si en el grupo G hay otro eje binario perpendicular al anterior, o si hay un plano de simetría especular que contiene al eje binario que se considera.

El grupo $C_2 = \{E, C_2\}$ da lugar a un grupo doble formado por $\tilde{C}_2 = \{E, C_2, \tilde{E}, \tilde{E}C_2\}$ en que cada elemento es una clase independiente.

- La reflexión σ y al operación $\tilde{\sigma}$ están en la misma clase si en el mismo grupo G hay otra operación reflexión a través de un plano perpendicular al plano de σ o bien un giro binario C_2 alrededor de un eje contenido en el plano de σ .

Como resultado puede ocurrir que el grupo doble de uno abeliano no resulte abeliano. Es lo que ocurre con el grupo $D_2 = \{E, C_2(z), C_2(y), C_2(x)\}$ cuya extensión como grupo doble tiene las operaciones agrupadas en las clases

$$\tilde{D}_2 = \{E, \tilde{E}, (C_2(z), \tilde{C}_2(y)), (C_2(y), \tilde{C}_2(y)), (C_2(x), \tilde{C}_2(x))\}$$

Siguiendo el mismo tipo de argumentos, las operaciones del grupo \tilde{C}_{3v} se clasifican en la forma:

$$\tilde{C}_{3v} = \{E, \tilde{E}, (C_3, \tilde{E} C_3^2), (C_3^2, \tilde{E} C_3), (\sigma_A, \sigma_B, \sigma_C), (\tilde{E} \sigma_A, \tilde{E} \sigma_B, \tilde{E} \sigma_C)\}$$

lo que hace un total de seis clases de equivalencia y seis representaciones irreducibles.

Table 12.1: Representaciones irreducibles del grupo \tilde{C}_2 .

\tilde{C}_2	E	C_2	\tilde{E}	$\tilde{E} C_2$
A	1	1	1	1
B	1	-1	1	-1
$E_{1/2}^+$	1	i	-1	-i
$E_{1/2}^-$	1	-i	-1	i

Al aumentar el número de clases de equivalencia aumenta el número de representaciones irreducibles no equivalentes. todas la representaciones irreducibles del grupo G como del \tilde{G} han de cumplir las relaciones (5.1 y 5.11) de la gran ortogonalidad de las matrices representación y de sus caracteres. Con ayuda de esas relaciones se puede escribir la tabla 12.1 de las representaciones irreducibles del grupo \tilde{C}_2 . Las dos últimas representaciones son complejo-conjugadas la una de la otra y es habitual referirse a ellas como una representación de orden dos separable. De ahí la notación $E_{1/2}$ común a ambas.

Los caracteres de las representaciones irreducibles del grupo \tilde{C}_{3v} se recogen en la tabla 12.2. La notación de las clases es abreviada para evitar acumulación de símbolos. Las clases de operaciones están escritas *in extenso* con anterioridad. También en este grupo las dos últimas representaciones suelen ser presentadas conjuntamente como una representación de orden dos separable.

Table 12.2: Representaciones irreducibles del grupo \tilde{C}_{3v} .

\tilde{C}_{3v}	E	\tilde{E}	$2C_3$	$2\tilde{C}_3$	$3\sigma_v$	$3\tilde{\sigma}_v$
A_1	1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	1	-1	-1
E	2	2	-1	-1	0	0
$E_{1/2}$	2	-2	1	-1	0	0
$E_{3/2}^+$	1	-1	-1	1	i	-i
$E_{3/2}^-$	1	-1	-1	1	-i	i

En esas tablas de caracteres varias pautas pueden observarse. La primeras representaciones son las del grupo sencillo. Al extender al grupo doble, simplemente los caracteres de las operaciones con tilde son iguales a los de las operaciones que no llevan tilde. Las últimas representaciones son adicionales para el grupo doble. En el grupo G son representaciones dobles mientras que en el grupo \tilde{G} son representaciones ordinarias univaluadas. En ellas el carácter de la operación \tilde{E} es negativo e igual a la dimensión de la representación. Si una operación R está en la misma clase que \tilde{R} , el carácter en la representación doble para esas operaciones se anula. Si no están en la misma clase, cambia el signo.

Todos estos grupos dobles son subgrupos de la simetría de la esfera con sus operaciones propias e impropias o, mejor dicho, del grupo doble de la esfera. El grupo doble $\tilde{SO}(3)$ es isomorfo al grupo $SU(2)$. La inclusión de las operaciones impropias se realiza, según se ha apuntado anteriormente, multiplicando por el grupo C_i que no tiene más que la identidad y la inversión. Las representaciones irreducibles se indican por g/u según sea su comportamiento frente a la inversión.

Al descender en simetría desde la esfera hasta otro entorno, como el molecular o el de una localización en una red cristalina, se seleccionan ciertas operaciones de simetría y se descartan las demás. Las representaciones irreducibles en la simetría superior pasan a ser reducibles y, en consecuencia, pueden ser desdobladas en contribuciones de las irreducibles. Ese desdoblamiento ya ha sido visto para las representaciones que corresponden a valores enteros del momento angular. En la Tabla 12.3 se presenta la descomposición de las representaciones irreducibles generadas por las funciones de momento angular semientero, por ejemplo el espín de un sistema electrónico, al reducir la simetría desde la esfera hasta otro entorno molecular.

12.9 Ejercicios

Problema 12.9.1 *Determinar la orientación del eje de rotación de la matriz que aparece en la ecuación (12.2).*

Problema 12.9.2 *¿Qué tipo de desdoblamiento se producirá en el nivel $^3P_{2g}$ de un átomo de carbono al ponerlo en presencia de un campo eléctrico uniforme?*

Problema 12.9.3 *¿Qué tipo de desdoblamiento se producirá en el nivel $^2D_{\frac{5}{2}g}$ (incluyendo interacción espín-órbita) de un átomo en presencia de un campo electrostático débil de simetría tetraédrica? ¿Y si el campo es fuerte?*

Problema 12.9.4 *Cuando un átomo de hidrógeno está sometido a un campo eléctrico, sus estados estacionarios no son ni s , ni p , ni d , etc. sino combinaciones lineales de estos. ¿Qué combinaciones lineales son posibles?*

Problema 12.9.5 *Deducir mediante razonamientos de Teoría de Grupos las reglas de selección por dipolo eléctrico de la espectroscopía atómica. ¿Cuál será la polarización de las transiciones?*

Problema 12.9.6 *Justificar mediante razonamientos de la Teoría de Grupos por qué la transición $\Delta l = 0$ es prohibida en átomo monoeléctricos y, en cambio, la transición $\Delta L = 0$ puede a veces ser observada en átomos polielectrónicos.*

Table 12.3: Descensos en simetría de las funciones de espín semientero desde el grupo $SU(2)$. En presencia de la operación *inversión*, todas las funciones son de tipo g.

	$D_{1/2}$	$D_{3/2}$	$D_{5/2}$
I_h	$E_{1/2}$	$G_{3/2}$	$I_{5/2}$
O_h	$E_{1/2}$	$G_{3/2}$	$E_{5/2} \oplus G_{3/2}$
T_d	$E_{1/2}$	$G_{3/2}$	$E_{5/2} \oplus G_{3/2}$
D_{6h}	$E_{1/2}$	$E_{1/2} \oplus E_{3/2}$	$E_{1/2} \oplus E_{3/2} \oplus E_{5/2}$
D_{5h}	$E_{1/2}$	$E_{1/2} \oplus E_{3/2}$	$E_{1/2} \oplus E_{3/2} \oplus E_{5/2}$
D_{5d}	$E_{1/2}$	$E_{1/2} \oplus E_{3/2}$	$E_{1/2} \oplus E_{3/2} \oplus E_{5/2}$
C_{5v}	$E_{1/2}$	$E_{1/2} \oplus E_{3/2}$	$E_{1/2} \oplus E_{3/2} \oplus E_{5/2}$
D_{4h}	$E_{1/2}$	$E_{1/2} \oplus E_{3/2}$	$E_{1/2} \oplus 2E_{3/2}$
D_{4d}	$E_{1/2}$	$E_{1/2} \oplus E_{3/2}$	$E_{1/2} \oplus E_{3/2} \oplus E_{5/2}$
C_{4v}	$E_{1/2}$	$E_{1/2} \oplus E_{3/2}$	$E_{1/2} \oplus E_{3/2} \oplus E_{5/2}$
D_{3h}	$E_{1/2}$	$E_{1/2} \oplus E_{3/2}$	$E_{1/2} \oplus E_{3/2} \oplus E_{5/2}$
D_{3d}	$E_{1/2}$	$E_{1/2} \oplus E_{3/2}$	$2E_{1/2} \oplus E_{3/2}$
C_{3v}	$E_{1/2}$	$E_{1/2} \oplus E_{3/2}$	$2E_{1/2} \oplus E_{3/2}$
D_{2h}	$E_{1/2}$	$2E_{1/2}$	$3E_{1/2}$
C_{2v}	$E_{1/2}$	$2E_{1/2}$	$3E_{1/2}$
C_s	$E_{1/2}$	$2E_{1/2}$	$3E_{1/2}$
$D_{\infty h}$	$E_{1/2}$	$E_{1/2} \oplus E_{3/2}$	$E_{1/2} \oplus E_{3/2} \oplus E_{5/2}$
$C_{\infty v}$	$E_{1/2}$	$E_{1/2} \oplus E_{3/2}$	$E_{1/2} \oplus E_{3/2} \oplus E_{5/2}$

Problema 12.9.7 *¿Puede producirse alguna transición espectroscópica entre estados atómicos 2D y 4P con un débil acoplamiento espín-órbita? ¿Y si el acoplamiento es fuerte?*

Problema 12.9.8 *Un nivel electrónico 3E de una molécula como NH_3 , piramidal triangular, con simetría C_{3v} , ¿sufrirá desdoblamiento por interacción espín-órbita?*

Problema 12.9.9 *¿Qué estados electrónicos de la molécula $H-F$ pueden disociar en átomos en sus respectivos niveles fundamentales: $H: ^2S_g$, $F: ^2P_u$.*

Problema 12.9.10 *¿Qué estados moleculares electrónicos de HCl disocian en átomos en sus respectivos niveles fundamentales: $H: ^2S_g$, $Cl: ^2P_u$.*

Problema 12.9.11 *¿Qué estados moleculares de O_2 disocian en átomos de O en su nivel energético fundamental 3P_g .*

Problema 12.9.12

Problema 12.9.13

Problema 12.9.14

Problema 12.9.15

12.10 Ejercicios

Capítulo 13

Potencias simetrizadas de representaciones irreducibles

Los productos directos de representaciones de grupos puntuales tienen un interés especial en los problemas estructurales de átomos y moléculas. A ellos están asociados conceptos como reglas de selección de transiciones espectroscópicas o muchas de las simplificaciones del tratamiento del método general de orbitales moleculares. Cuando se trata de un producto directo de una representación, de orden superior a la unidad, por sí misma el resultado es otra representación que es reducible al menos en cuanto a la permutación de las funciones de base que han servido para generar la representación de partida. Esa reducción o descomposición interviene en problemas estructurales como en la determinación de los términos espectrales que pueden ser interpretados mediante una configuración electrónica o en la clasificación por su simetría de los estados excitados de modos normales de vibración degenerados. A la descomposición de esa representación y a su significado físico está dedicado este artículo.

Empezamos por plantear que hay un espacio lineal de funciones de dimensión n_μ que es estable bajo las operaciones \hat{R} de un grupo \mathcal{G} . En ese espacio lineal hay un conjunto de n_μ funciones linealmente independientes que forman base del espacio y que sirven para generar una representación del grupo. Es decir, que para cualquier operación $\hat{R} \in \mathcal{G}$ se cumple la relación:

$$(\hat{O}_R f_1, \hat{O}_R f_2, \dots, \hat{O}_R f_{n_\mu}) = (f_1, f_2, \dots, f_{n_\mu}) \begin{pmatrix} D_{11}(R) & \cdots & D_{1n_\mu} \\ D_{21}(R) & \cdots & D_{2n_\mu} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ D_{n_\mu 1}(R) & \cdots & D_{n_\mu n_\mu} \end{pmatrix}$$

donde \hat{O}_R indica la modificación de las funciones como consecuencia de la transformación del sistema coordenado dado por \hat{R} .

Para el caso particular en que la dimensión del espacio n_μ sea 2, esa relación se escribe en la siguiente forma:

$$(\hat{O}_R f_1, \hat{O}_R f_2) = (f_1, f_2) \begin{pmatrix} D_{11}(R) & D_{12}(R) \\ D_{21}(R) & D_{22}(R) \end{pmatrix} \quad \forall \hat{R} \in \mathcal{G}$$

Se dice que la matriz \mathbf{D} es la representación matricial de la operación \hat{R} en la base de las funciones \mathbf{f} . Hay otras maneras de escribir esas mismas relaciones. Por ejemplo, en la forma

$$\hat{O}_R f_j = \sum_{i=1}^{n_\mu} f_i D_{ij}^{(\mu)}(R, f) \quad (\forall j = 1, \dots, n_\mu)$$

queda de manera explícita que los elementos matriciales de la matriz \mathbf{D} están asociados a la operación \hat{R} y a la base de representación, dentro del espacio lineal de funciones, especificada por las funciones \mathbf{f} . Un cambio de base daría lugar a otra representación matricial equivalente a ésta. Las matrices equivalentes son el resultado de una transformación de semejanza. Todas las representaciones equivalentes presentan los mismos caracteres, suma de los elementos diagonales de las matrices

$$\chi^{(\mu)}(R) = \sum_{j=1}^{n_\mu} D_{jj}^{(\mu)}$$

independientemente de la base elegida para la representación.

El conjunto de las matrices $\mathbf{D}(R)$ constituyen una representación matricial del grupo \mathcal{G} .

$$\Gamma^{(\mu)} = \{ \mathbf{D}^{(\mu)}(R) \mid \forall \hat{R} \in \mathcal{G} \}$$

El superíndice (μ) sirve para distinguir ésta de otras representaciones del mismo grupo \mathcal{G} . Se trata de una representación ya que, según se puede demostrar, a un producto de operaciones

$$(\hat{R} \rightarrow \mathbf{D}(R)) \& (\hat{S} \rightarrow \mathbf{D}(S)) \implies \hat{R}\hat{S} \rightarrow \mathbf{D}(R)\mathbf{D}(S)$$

le corresponde un producto de sus matrices de números asociadas.

Pasamos ahora a considerar otro espacio lineal de funciones de dimensión n_ν , que también es estable bajo las operaciones del mismo grupo \mathcal{G} , y en él una base de funciones linealmente independientes señaladas por g_k . Las transformaciones de estas funciones dan lugar a un nuevo conjunto de matrices representación

$$\hat{O}_R g_l = \sum_{k=1}^{n_\nu} g_k D_{kl}^{(\nu)}(R, g) \quad (\forall l = 1, \dots, n_\nu)$$

$$\Gamma^{(\nu)} = \{ \mathbf{D}^{(\nu)}(R) \mid \forall \hat{R} \in \mathcal{G} \}$$

El espacio lineal de funciones obtenido como producto directo externo, o producto cartesiano, de ambos espacios es también estable bajo las operaciones del grupo. Los productos $(f_i \cdot g_k)$ forman base de ese espacio cuya dimensión es $n_\mu n_\nu$.

$$\hat{\mathcal{O}}_R(f_j \cdot g_l) = \sum_{i=1}^{n_\mu} \sum_{k=1}^{n_\nu} (f_i \cdot g_k) D_{ij}^{(\mu)}(R, f) D_{kl}^{(\nu)}(R, g)$$

$$(\forall j = 1, \dots, n_\mu; l = 1, \dots, n_\nu)$$

La nueva representación así obtenida se dice que es el producto directo externo de ambas representaciones del grupo, lo que puede ser indicado de múltiples maneras: una como producto de las representaciones

$$\Gamma^{(\mu \otimes \nu)} = \Gamma^{(\mu)} \otimes \Gamma^{(\nu)}$$

otra como producto externo de las matrices representación

$$D_{ik;jl}^{(\mu \otimes \nu)}(R) = D_{ij}^{(\mu)}(R, f) D_{kl}^{(\nu)}(R, g)$$

$$\mathbf{D}^{(\mu \otimes \nu)}(R) = \mathbf{D}^{(\mu)}(R) \otimes \mathbf{D}^{(\nu)}(R)$$

Los caracteres de la nueva representación obtenida como producto directo de otras dos es simplemente el producto de los caracteres de los factores.

$$\chi^{(\mu \otimes \nu)}(R) = \chi^{(\mu)}(R) \cdot \chi^{(\nu)}(R)$$

En el caso particular en que ambas representaciones individuales sean de dimensión 2, $n_\mu = n_\nu = 2$,

$$\hat{\mathcal{O}}_R(f_1 g_1, f_1 g_2, f_2 g_1, f_2 g_2) = (f_1 g_1, f_1 g_2, f_2 g_1, f_2 g_2) \times$$

$$\begin{pmatrix} D_{11}^{(\mu)} D_{11}^{(\nu)} & D_{11}^{(\mu)} D_{12}^{(\nu)} & D_{12}^{(\mu)} D_{11}^{(\nu)} & D_{12}^{(\mu)} D_{12}^{(\nu)} \\ D_{11}^{(\mu)} D_{21}^{(\nu)} & D_{11}^{(\mu)} D_{22}^{(\nu)} & D_{12}^{(\mu)} D_{21}^{(\nu)} & D_{12}^{(\mu)} D_{22}^{(\nu)} \\ D_{21}^{(\mu)} D_{11}^{(\nu)} & D_{21}^{(\mu)} D_{12}^{(\nu)} & D_{22}^{(\mu)} D_{11}^{(\nu)} & D_{22}^{(\mu)} D_{12}^{(\nu)} \\ D_{21}^{(\mu)} D_{21}^{(\nu)} & D_{21}^{(\mu)} D_{22}^{(\nu)} & D_{22}^{(\mu)} D_{21}^{(\nu)} & D_{22}^{(\mu)} D_{22}^{(\nu)} \end{pmatrix}$$

En la expresión precedente se han suprimido las referencias a la operación R para evitar la acumulación de etiquetas. Es posible tener una representación del grupo \mathcal{G} equivalente a ésta si se transforma la base sin cambiar de espacio lineal de funciones. Por ejemplo, en la transformación

$$\left(f_1 g_1, \frac{1}{\sqrt{2}}(f_1 g_2 + f_2 g_1), f_2 g_2, \frac{1}{\sqrt{2}}(f_1 g_2 - f_2 g_1) \right) =$$

$$= (f_1 g_1, f_1 g_2, f_2 g_1, f_2 g_2) \times \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

que en forma abreviada se escribe como

$$\mathbf{h}'_n = \mathbf{h}_m \mathbf{A}_{mn} \quad \mathbf{h}' = \mathbf{h} \mathbf{A}$$

la matriz que cambia de base es una matriz ortogonal, es decir, su transpuesta es igual a su inversa, $\mathbf{A}^{-1} = \mathbf{A}^t$.

El cambio en las funciones de base lleva aparejado un cambio en las matrices representación mediante una transformación de semejanza

$$\mathbf{D}'(\mathbf{R}) = \mathbf{A}^{-1} \mathbf{D}(\mathbf{R}) \mathbf{A} \quad \forall \hat{\mathbf{R}} \in \mathcal{G}$$

Todas las matrices representación de las distintas operaciones $\hat{\mathbf{R}}$ se transforman de la misma manera.

Cuando además se trata de dos conjuntos de funciones de base de dos espacios lineales de funciones que dan lugar a las mismas matrices representación del grupo, $\mathbf{D}^{(\mu)}(\mathbf{R}) = \mathbf{D}^{(\nu)}(\mathbf{R})$, la misma representación $\Gamma^{(\mu)} = \Gamma^{(\nu)}$, entonces podemos referirnos a la nueva representación como el cuadrado de la original.

Siguiendo con el ejemplo particular $n_\mu = n_\nu = 2$,

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{O}}_{\mathbf{R}} \left(f_1 g_1, \frac{1}{\sqrt{2}}(f_1 g_2 + f_2 g_1), f_2 g_2, \frac{1}{\sqrt{2}}(f_1 g_2 - f_2 g_1) \right) = \\ = \left(f_1 g_1, \frac{1}{\sqrt{2}}(f_1 g_2 + f_2 g_1), f_2 g_2, \frac{1}{\sqrt{2}}(f_1 g_2 - f_2 g_1) \right) \times \\ \times \begin{pmatrix} (D_{11}^{(\mu)})^2 & \sqrt{2} D_{11}^{(\mu)} D_{12}^{(\mu)} & (D_{12}^{(\mu)})^2 & 0 \\ \sqrt{2} D_{21}^{(\mu)} D_{11}^{(\mu)} & D_{11}^{(\mu)} D_{22}^{(\mu)} + D_{12}^{(\mu)} D_{21}^{(\mu)} & \sqrt{2} D_{12}^{(\mu)} D_{22}^{(\mu)} & 0 \\ (D_{21}^{(\mu)})^2 & \sqrt{2} D_{21}^{(\mu)} D_{22}^{(\mu)} & (D_{22}^{(\mu)})^2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & D_{11}^{(\mu)} D_{22}^{(\mu)} - D_{12}^{(\mu)} D_{21}^{(\mu)} \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Claramente se observa, por la separación en bloques, que la nueva representación está basada en un espacio lineal de dimensión cuatro que es descomponible. Hay un subespacio de dimensión tres y otro de dimensión uno que, por separado, también son estables bajo las operaciones del grupo y por tanto dan lugar a sendas representaciones matriciales del grupo. La representación obtenida como el cuadrado de una dada es reducible.

Si analizamos la forma de las funciones de base que han llevado a ese desdoblamiento se observa que las tres primeras son simétricas respecto del intercambio de índices del conjunto de las funciones \mathbf{f} por las del conjunto \mathbf{g} . La última, por el contrario, cambia de signo si se permuta el orden de los índices.

Las funciones del primer subconjunto forman base de la representación irreducible simétrica, [2], del grupo S_2 de las permutaciones de dos objetos. La última función forma base de la representación irreducible antisimétrica, [1²]. Este grupo de tan solo dos operaciones es isomorfo a otros varios que han sido mencionados en varias ocasiones a lo largo de este trabajo. La notación de las representaciones irreducibles, así como sus caracteres, son los

que se recogen en la tabla 8.1. La operación (1^2) es la identidad mientras que la operación (2) es la transposición de los dos objetos.

Las funciones son, salvo factores de normalización, el resultado de la proyección sobre los subespacios simétrico y antisimétrico frente a las permutaciones de los índices

$$\hat{P}_{[2]} = \frac{1}{2} ((1^2) + (2))$$

$$\hat{P}_{[1^2]} = \frac{1}{2} ((1^2) - (2))$$

de las funciones obtenidas como producto de las f 's por las g 's.

Se está hablando simultáneamente de dos grupos de transformaciones que no deben ser confundidos: uno es el grupo \mathcal{G} que da lugar a la representación $\Gamma^{(\mu)}$ mientras que el otro es el grupo S_2 de las permutaciones de los dos índices de los productos de las funciones del conjunto f por las del conjunto g .

La representación obtenida como producto de una por sí misma

$$\Gamma^{(\mu \otimes \mu)} = \Gamma^{(\mu \otimes \mu)}|_{[2]} \oplus \Gamma^{(\mu \otimes \mu)}|_{[1^2]}$$

es la suma directa de las representaciones asociadas a sus partes simétrica y antisimétrica respectivamente.

Como corresponde a esa reducibilidad, los caracteres de la representación $(\mu \otimes \mu)$

$$\chi^{(\mu \otimes \mu)}(\mathbf{R}) = \sum_{i=1}^{n_\mu} \sum_{j=1}^{n_\mu} D_{ij;ij}^{(\mu \otimes \mu)}(\mathbf{R}) = \sum_{i=1}^{n_\mu} D_{ii}^{(\mu)}(\mathbf{R}) \sum_{j=1}^{n_\mu} D_{jj}^{(\mu)}(\mathbf{R}) = \left(\chi^{(\mu)}(\mathbf{R}) \right)^2$$

son la suma de los caracteres de las representaciones en que se descompone.

$$\chi^{(\mu \otimes \mu)}(\mathbf{R}) = \chi^{(\mu \otimes \mu)}(\mathbf{R})|_{[2]} + \chi^{(\mu \otimes \mu)}(\mathbf{R})|_{[1^2]}$$

La tabla de caracteres del grupo S_2 facilita el cálculo de los caracteres de cada una de esas representaciones, pues es fácil comprobar que

$$\chi^{(\mu \otimes \mu)}(\mathbf{R})|_{[2]} = \frac{1}{2} \left(\chi^{(\mu)}(\mathbf{R})^2 + \chi^{(\mu)}(\mathbf{R}^2) \right)$$

$$\chi^{(\mu \otimes \mu)}(\mathbf{R})|_{[1^2]} = \frac{1}{2} \left(\chi^{(\mu)}(\mathbf{R})^2 - \chi^{(\mu)}(\mathbf{R}^2) \right)$$

Cada una de esas representaciones, en que se descompone el cuadrado de una dada, es irreducible frente al grupo de las permutaciones S_2 . Ello no quiere indicar que también sean irreducibles frente a las operaciones del grupo \mathcal{G} .

Se ilustra con un ejemplo. El grupo \mathcal{G} es C_{3v} ; la representación (μ) es la representación E que es de dimensión 2. La siguiente tabla muestra los caracteres de las representaciones irreducibles y las del producto $E \otimes E$ y sus descomposiciones.

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0
$E \otimes E$	4	1	0
$E \otimes E [2]$	3	0	1
$E \otimes E [1^2]$	1	1	-1

$$E \otimes E = A_1 \oplus [A_2] \oplus E$$

A modo de ejemplo se desarrolla uno de los datos tabulados.

$$\chi^{(E \otimes E)}(C_3|[2]) = \frac{1}{2} \left(\chi^{(E)}(C_3)^2 + \chi^{(E)}(C_3^2) \right) = \frac{1}{2} ((-1)^2 + (-1)) = 0$$

La representación $E \otimes E|[2]$ es irreducible frente a las permutaciones de los índices pero es reducible frente al grupo C_{3v} pues es la suma directa de las representaciones A_1 y E. La notación que suele aparecer en las tablas de productos de representaciones

$$E \otimes E = A_1 \oplus [A_2] \oplus E$$

no hace sino recordar que A_2 , escrita entre corchetes, corresponde a la parte antisimétrica.

En esa representación de tipo E forman base las funciones $\{x, y\}$, las componentes del momento angular $\{R_x, R_y\}$ y también las funciones $\{y^2 - x^2, 2xy\}$. Cualquiera de esos conjuntos de funciones da lugar a la representación irreducible E en la forma presentada en la tabla 5.2. Se puede comprobar que el efecto del giro C_3^+ aplicado a esos conjuntos de funciones da lugar a las transformaciones

$$C_3^+(x, y) = (x', y') = (x, y) \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$$

$$C_3^+(y^2 - x^2, 2xy) = (y^2 - x^2, 2xy) \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$$

Una comprobación análoga se puede hacer con el resto de las operaciones del grupo.

Se puede identificar el conjunto señalado anteriormente como \mathbf{f} con el conjunto $\{x, y\}$ y el indicado genéricamente como \mathbf{g} con el conjunto $\{y^2 - x^2, 2xy\}$. El producto externo de esos dos conjuntos de funciones da lugar a la representación matricial

$$C_3^+(xy^2 - x^3, 2x^2y, y^3 - x^2y, 2xy^2) =$$

$$= (xy^2 - x^3, 2x^2y, y^3 - x^2y, 2xy^2) \begin{pmatrix} \frac{1}{4} & \frac{\sqrt{3}}{4} & \frac{\sqrt{3}}{4} & \frac{3}{4} \\ -\frac{\sqrt{3}}{4} & \frac{1}{4} & -\frac{3}{4} & \frac{\sqrt{3}}{4} \\ -\frac{\sqrt{3}}{4} & -\frac{3}{4} & \frac{1}{4} & \frac{\sqrt{3}}{4} \\ \frac{3}{4} & -\frac{\sqrt{3}}{4} & -\frac{\sqrt{3}}{4} & \frac{1}{4} \end{pmatrix}$$

Por un mero cambio de base se puede llevar esa representación matricial a una forma en que se aprecie la separación en partes simétrica y antisimétrica.

$$C_3^+(xy^2 - x^3, \frac{1}{\sqrt{2}}(x^2y + y^3), 2xy^2, \frac{1}{\sqrt{2}}(3x^2y - y^3)) =$$

$$= (xy^2 - x^3, \frac{1}{\sqrt{2}}(x^2y + y^3), 2xy^2, \frac{1}{\sqrt{2}}(3x^2y - y^3)) \begin{pmatrix} \frac{1}{4} & \frac{\sqrt{6}}{4} & \frac{3}{4} & 0 \\ -\frac{\sqrt{6}}{4} & -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{6}}{4} & 0 \\ \frac{3}{4} & -\frac{\sqrt{6}}{4} & \frac{1}{4} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Las tres primeras funciones constituyen la parte simétrica de ese producto frente a las permutaciones de los índices. La cuarta es la antisimétrica. Las tres primeras funciones determinan un espacio lineal de dimensión tres que es estable bajo las operaciones del grupo C_{3v} y, por tanto, forman base de una de sus representaciones reducibles. La cuarta función es base de un espacio lineal de dimensión unidad que también da lugar a una representación, en este caso irreducible, del grupo. El carácter de la parte simétrica es cero, el de la parte antisimétrica es la unidad, confirmando las relaciones expuestas anteriormente.

Por último, antes de pasar a generalizaciones, cabe hacer notar que, si los dos conjuntos de funciones \mathbf{f} y \mathbf{g} hubiesen sido el mismo conjunto, las mismas funciones, la parte antisimétrica habría sido idénticamente nula. Solamente se habría tenido en cuenta la parte simétrica frente a la permutación.

En general, las dimensiones de las partes simétrica y antisimétrica corresponden a los números combinatorios $\binom{n_\mu+1}{2}$ y $\binom{n_\mu}{2}$ respectivamente. Su suma es n_μ^2 .

El siguiente paso consiste en suponer que hay tres juegos distintos de funciones linealmente independientes \mathbf{f} , \mathbf{g} y \mathbf{h} , bases de sendos espacios lineales, todos ellos de dimensión n_μ , estables bajo las operaciones del grupo \mathcal{G} y que dan lugar a la misma representación $\Gamma^{(\mu)}$.

El conjunto de funciones $(f_i \cdot g_j \cdot h_k)$ sirve de base de la representación $\Gamma^{(\mu \otimes 3)}$ de dimensión n_μ^3 del grupo \mathcal{G} que es reducible. Para descomponerla en suma directa de representaciones

invariantes bajo la permutación de índices, basta adaptar la base a las representaciones irreducibles del grupo S_3 . La tabla de caracteres de las representaciones irreducibles de este grupo está dada en la tabla 8.1.

Siguiendo con el caso particular de $n_\mu = 2$, un espacio de dimensión dos, su producto cartesiano tres veces es un espacio de dimensión ocho cuyas funciones de base pueden ser $f_1 g_1 h_1, f_1 g_1 h_2, \dots, f_2 g_2 h_2$. Por transformación ortonormal de cambio de base se puede pasar a esta otra:

$$\begin{aligned}\phi_1 &= f_1 g_1 h_1 \\ \phi_2 &= \frac{1}{\sqrt{3}} (f_1 g_1 h_2 + f_1 g_2 h_1 + f_2 g_1 h_1) \\ \phi_3 &= \frac{1}{\sqrt{3}} (f_1 g_2 h_2 + f_2 g_1 h_2 + f_2 g_2 h_1) \\ \phi_4 &= f_2 g_2 h_2 \\ \hline \phi_5 &= \frac{1}{\sqrt{6}} (2f_1 g_1 h_2 - f_1 g_2 h_1 - f_2 g_1 h_1) \\ \phi_6 &= \frac{1}{\sqrt{6}} (2f_2 g_2 h_1 - f_2 g_1 h_2 - f_1 g_2 h_2) \\ \phi_7 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (f_1 g_2 h_1 - f_2 g_1 h_1) \\ \phi_8 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (f_2 g_1 h_2 - f_1 g_2 h_2)\end{aligned}$$

Las funciones $\phi_1, \phi_2, \phi_3, \phi_4$ constituyen una base de un espacio lineal de dimensión cuatro que es estable bajo las operaciones del grupo \mathcal{G} y, por tanto, sirven para generar una representación de dicho grupo. Pero, analizadas desde el punto de vista de las permutaciones de los índices, se observa que son totalmente simétricas, es decir, forman base de la representación irreducible [3], también etiquetada por el diagrama de Young $\square\square\square$, del grupo de las permutaciones S_3 .

Las cuatro funciones restantes pueden ser agrupadas de dos en dos de distintas maneras: la pareja $\{\phi_5, \phi_7\}$ forma base de la representación irreducible [21] del grupo de las permutaciones de tres objetos e igual ocurre con la pareja $\{\phi_6, \phi_8\}$. Agrupadas en la forma $\{\phi_5, \phi_6\}$ forman base de una representación del grupo \mathcal{G} e igual ocurre con la pareja $\{\phi_7, \phi_8\}$. Es decir, hay dos juegos de funciones que, por separado forman base de una representación del grupo \mathcal{G} , pero que, conjuntamente, ambos juegos forman base de la representación [21] del grupo de las permutaciones.

Con el caso particular en que $n_\mu = 2$ no hay funciones que sean antisimétricas frente al intercambio de los índices, que formen base de la representación [1³]. Y, si los tres conjuntos de funciones f , g y h coinciden, son las mismas funciones, solamente existe la parte totalmente simétrica frente a la permutación de los índices; el resto de las funciones se anulan.

En general, las dimensiones de los correspondientes subespacios son $\binom{n_\mu+2}{3}$ para la representación [3], $4\binom{n_\mu+1}{3}$ para la representación [21] (un factor 2 incluido es para tener en

cuenta que la representación [21] es de dimensión 2 y que, por tanto, habrá dos juegos de funciones que conjuntamente darán lugar a dicha representación) y $\binom{n_\mu}{3}$ para la representación [1³].

Los caracteres de las representaciones en que se descompone la representación $\Gamma^{(\mu^{\otimes 3})}$ están dados por las siguientes relaciones:

$$\begin{aligned} \chi^{\mu^{\otimes 3}}(\mathbb{R})|[3] &= \frac{1}{6} \left(\chi^{(\mu)}(\mathbb{R})^3 + 3\chi^{(\mu)}(\mathbb{R}) \cdot \chi^{(\mu)}(\mathbb{R}^2) + 2\chi^{(\mu)}(\mathbb{R}^3) \right) \\ \chi^{\mu^{\otimes 3}}(\mathbb{R})|[21] &= \frac{1}{6} \left(2\chi^{(\mu)}(\mathbb{R})^3 - 2\chi^{(\mu)}(\mathbb{R}^3) \right) \\ \chi^{\mu^{\otimes 3}}(\mathbb{R})|[1^3] &= \frac{1}{6} \left(\chi^{(\mu)}(\mathbb{R})^3 - 3\chi^{(\mu)}(\mathbb{R}) \cdot \chi^{(\mu)}(\mathbb{R}^2) + 2\chi^{(\mu)}(\mathbb{R}^3) \right) \end{aligned}$$

La suma da el carácter de la representación total $\chi^{(\mu)}(\mathbb{R})^3$. En esa suma ha de tenerse en cuenta que la representación [21] es, en realidad, doble y cuenta dos veces.

En el caso particular de que se trate del grupo C_{3v} , para la representación $E \otimes E \otimes E$ se obtiene la siguiente descomposición:

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0
$E^{\otimes 3}$	8	-1	0
$E^{\otimes 3} [3]$	4	1	0
$E^{\otimes 3} [21]$	2	-1	0

$$E^{\otimes 3}|[3] = A_1 \oplus A_2 \oplus E$$

$$E^{\otimes 3}|[21] = E$$

La parte antisimétrica, [1³], frente a las permutaciones no existe.

Las cuartas potencias de las representaciones se pueden analizar mediante el grupo S_4 de las permutaciones de cuatro objetos. Las representaciones irreducibles del grupo S_4 tienen los caracteres que aparecen en la tabla 8.1.

El espacio lineal de dimensión n_μ^4 se descompone por las representaciones irreducibles del grupo de las permutaciones de manera que los caracteres de las partes invariantes frente a las permutaciones están dados por las siguientes relaciones

$$\chi^{\mu^{\otimes 4}}(\mathbb{R})|[4] = \frac{1}{24} \begin{pmatrix} \chi^{(\mu)}(\mathbb{R})^4 + 6\chi^{(\mu)}(\mathbb{R})^2 \cdot \chi^{(\mu)}(\mathbb{R}^2) \\ + 8\chi^{(\mu)}(\mathbb{R}) \cdot \chi^{(\mu)}(\mathbb{R}^3) + 3\chi^{(\mu)}(\mathbb{R}^2)^2 + 6\chi^{(\mu)}(\mathbb{R}^4) \end{pmatrix}$$

$$\begin{aligned} \chi^{\mu^{\otimes 4}}(\mathbb{R})|[31] &= \frac{1}{24} \begin{pmatrix} 3\chi^{(\mu)}(\mathbb{R})^4 + 6\chi^{(\mu)}(\mathbb{R})^2 \cdot \chi^{(\mu)}(\mathbb{R}^2) \\ -3\chi^{(\mu)}(\mathbb{R}^2)^2 - 6\chi^{(\mu)}(\mathbb{R}^4) \end{pmatrix} \\ \chi^{\mu^{\otimes 4}}(\mathbb{R})|[2^2] &= \frac{1}{24} (2\chi^{(\mu)}(\mathbb{R})^4 - 8\chi^{(\mu)}(\mathbb{R}) \cdot \chi^{(\mu)}(\mathbb{R}^3) + 6\chi^{(\mu)}(\mathbb{R}^2)^2) \\ \chi^{\mu^{\otimes 4}}(\mathbb{R})|[21^2] &= \frac{1}{24} \begin{pmatrix} 3\chi^{(\mu)}(\mathbb{R})^4 - 6\chi^{(\mu)}(\mathbb{R})^2 \cdot \chi^{(\mu)}(\mathbb{R}^2) \\ -3\chi^{(\mu)}(\mathbb{R}^2)^2 + 6\chi^{(\mu)}(\mathbb{R}^4) \end{pmatrix} \\ \chi^{\mu^{\otimes 4}}(\mathbb{R})|[1^4] &= \frac{1}{24} \begin{pmatrix} \chi^{(\mu)}(\mathbb{R})^4 - 6\chi^{(\mu)}(\mathbb{R})^2 \cdot \chi^{(\mu)}(\mathbb{R}^2) \\ +8\chi^{(\mu)}(\mathbb{R}) \cdot \chi^{(\mu)}(\mathbb{R}^3) + 3\chi^{(\mu)}(\mathbb{R}^2)^2 - 6\chi^{(\mu)}(\mathbb{R}^4) \end{pmatrix} \end{aligned}$$

que no son sino una transcripción de la tabla de caracteres del grupo S_4 . La suma da el valor $\chi^{(\mu)}(\mathbb{R})^4$ teniendo en cuenta que en esa suma las representaciones $[31]$ y $[21^2]$ cuentan tres veces pues la representación irreducible es de orden tres y la representación $[2^2]$ cuenta dos veces por análoga razón.

Siguiendo con las potencias, el producto de una representación por sí misma cinco veces requiere para su descomposición el grupo S_5 de las permutaciones de cinco objetos. La tabla de caracteres de sus representaciones irreducibles está presentada en la tabla 8.1.

Las dimensiones de los correspondientes subespacios pueden ser calculadas sin más que aplicar las relaciones anteriores a la operación identidad del grupo \mathcal{G} . El conjunto para las primeras potencias está recogido en la Tabla 13.1.

Para un cierto valor de n_μ , las sucesivas potencias solamente tienen componentes en las representaciones irreducibles del correspondiente grupo de las permutaciones cuyo diagrama de Young no tenga más filas de cuadratines o casillas que el propio valor de n_μ . Cuando la dimensión del espacio de funciones n_μ coincide con el orden de la potencia, hay una función y solo una, que sea totalmente antisimétrica, que forme base de la representación $[1^{n_\mu}]$.

Hay un procedimiento general expresado en forma de un determinante para obtener las partes totalmente simétrica y antisimétrica de las potencias de las representaciones de los

Table 13.1: Dimensiones de las representaciones en que se descomponen las potencias de una representación de dimensión n_μ de un grupo puntual \mathcal{G} de acuerdo con la simetría de la permutación de sus índices

	$n_\mu = 2$	$n_\mu = 3$	$n_\mu = 4$	$n_\mu = 5$	$n_\mu = 6$	
[2]	3	6	10	15	21	$\binom{n_\mu+1}{2}$
[1 ²]	1	3	6	10	15	$\binom{n_\mu}{2}$
[3]	4	10	20	35	56	$\binom{n_\mu+2}{3}$
[21]	4	16	40	80	140	$4\binom{n_\mu+1}{3}$
[1 ³]		1	4	10	20	$\binom{n_\mu}{3}$
[4]	5	15	35	70	126	$\binom{n_\mu+3}{4}$
[31]	9	45	135	315	630	$9\binom{n_\mu+2}{4}$
[2 ²]	2	12	40	100	210	$\binom{n_\mu}{1}\binom{n_\mu+1}{3}$
[21 ²]		9	45	135	315	$9\binom{n_\mu+1}{4}$
[1 ⁴]			1	5	15	$\binom{n_\mu}{4}$
[5]	6	21	56	126	252	$\binom{n_\mu+4}{5}$
[41]	16	96	336	896	2016	$16\binom{n_\mu+3}{5}$
[32]	10	75	300	875	2100	$5n_\mu\binom{n_\mu+2}{4}$
[31 ²]		36	216	756	2016	$36\binom{n_\mu+2}{5}$
[2 ² 1]		15	100	375	1050	$5n_\mu\binom{n_\mu+1}{4}$
[21 ³]			16	96	336	$16\binom{n_\mu+1}{5}$
[1 ⁵]				1	6	$\binom{n_\mu}{5}$

grupos puntuales. Así, para la parte simétrica

$$\chi^{(\mu^{\otimes n})}(\mathbb{R})|[\mathbf{n}] = \frac{1}{\mathbf{n}!} \begin{vmatrix} \chi^{\mu}(\mathbb{R}) & -1 & 0 & \cdots & 0 \\ \chi^{\mu}(\mathbb{R}^2) & \chi^{\mu}(\mathbb{R}) & -2 & \cdots & 0 \\ \chi^{\mu}(\mathbb{R}^3) & \chi^{\mu}(\mathbb{R}^2) & \chi^{\mu}(\mathbb{R}) & \cdots & 0 \\ \cdots & \cdots & \cdots & \ddots & \cdots \\ \chi^{\mu}(\mathbb{R}^{n-1}) & \chi^{\mu}(\mathbb{R}^{n-2}) & \chi^{\mu}(\mathbb{R}^{n-3}) & \cdots & -n+1 \\ \chi^{\mu}(\mathbb{R}^n) & \chi^{\mu}(\mathbb{R}^{n-1}) & \chi^{\mu}(\mathbb{R}^{n-2}) & \cdots & \chi^{\mu}(\mathbb{R}) \end{vmatrix}$$

lo que da una relación de recurrencia

$$\begin{aligned} \mathbf{n} \chi^{(\mu^{\otimes n})}(\mathbb{R})|[\mathbf{n}] &= \\ &= \chi^{(\mu^{\otimes n-1})}(\mathbb{R})|[\mathbf{n}-1] \chi^{\mu}(\mathbb{R}) + \chi^{(\mu^{\otimes n-2})}(\mathbb{R})|[\mathbf{n}-2] \chi^{\mu}(\mathbb{R}^2) + \\ &\quad + \cdots + \chi^{(\mu^{\otimes 1})}(\mathbb{R})|[1] \chi^{\mu}(\mathbb{R}^{n-1}) + \chi^{\mu}(\mathbb{R}^n) \end{aligned}$$

mientras que para la parte antisimétrica

$$\chi^{(\mu^{\otimes n})}(\mathbb{R})|[\mathbf{n}] = \frac{1}{\mathbf{n}!} \begin{vmatrix} \chi^{\mu}(\mathbb{R}) & 1 & 0 & \cdots & 0 \\ \chi^{\mu}(\mathbb{R}^2) & \chi^{\mu}(\mathbb{R}) & 2 & \cdots & 0 \\ \chi^{\mu}(\mathbb{R}^3) & \chi^{\mu}(\mathbb{R}^2) & \chi^{\mu}(\mathbb{R}) & \cdots & 0 \\ \cdots & \cdots & \cdots & \ddots & \cdots \\ \chi^{\mu}(\mathbb{R}^{n-1}) & \chi^{\mu}(\mathbb{R}^{n-2}) & \chi^{\mu}(\mathbb{R}^{n-3}) & \cdots & n-1 \\ \chi^{\mu}(\mathbb{R}^n) & \chi^{\mu}(\mathbb{R}^{n-1}) & \chi^{\mu}(\mathbb{R}^{n-2}) & \cdots & \chi^{\mu}(\mathbb{R}) \end{vmatrix}$$

con la relación de recurrencia

$$\begin{aligned} \mathbf{n} \chi^{(\mu^{\otimes n})}(\mathbb{R})|[1^n] &= \\ &= \chi^{(\mu^{\otimes n-1})}(\mathbb{R})|[1^{n-1}] \chi^{\mu}(\mathbb{R}) + (-1)^1 \chi^{(\mu^{\otimes n-2})}(\mathbb{R})|[1^{n-2}] \chi^{\mu}(\mathbb{R}^2) + \\ &\quad + \cdots + (-1)^{n-2} \chi^{(\mu^{\otimes 1})}(\mathbb{R})|[1] \chi^{\mu}(\mathbb{R}^{n-1}) + (-1)^{n-1} \chi^{\mu}(\mathbb{R}^n) \end{aligned}$$

Se conocen además ciertas relaciones de recurrencia que dan los caracteres de la parte totalmente simétrica para una potencia dada en función de las potencias inferiores. Así, para $n_{\mu} = 2$,

$$\chi^{(\mu^{\otimes m})}(\mathbb{R})|[m] = \frac{1}{2} \left[\chi^{(\mu^{\otimes m-1})}(\mathbb{R})|[m-1] \cdot \chi^{\mu}(\mathbb{R}) + \chi^{(\mu)}(\mathbb{R}^m) \right]$$

mientras que, para $n_\mu = 3$,

$$\chi^{(\mu^{\otimes m})}(\mathbb{R})|[m] = \frac{1}{3} \begin{bmatrix} 2\chi^{(\mu^{\otimes m-1})}(\mathbb{R})|[m-1] \cdot \chi^\mu(\mathbb{R}) \\ -\frac{1}{2}\chi^{(\mu^{\otimes m-2})}(\mathbb{R})|[m-2] \cdot (\chi^{\mu^{\otimes 2}}(\mathbb{R}) - \chi^\mu(\mathbb{R}^2)) \\ +\chi^{(\mu)}(\mathbb{R}^m) \end{bmatrix}$$

13.1 Aplicaciones.

13.1.1 Funciones de espín de un sistema de varios electrones.

Las dos funciones que describen los posibles estados de espín de un electron, funciones α y β , forman base de la representación irreducible $D_{1/2g}$ doble (*double valued*) en el grupo de la esfera, $O(3)$, o sencilla (*single valued*) en su grupo cobertor universal, $SU(2)$. Es una representación de orden 2, $n_\mu = 2$.

Las funciones de espín de dos electrones se obtienen como producto cartesiano o externo de las funciones de un electrón por sí mismas. En el lenguaje de la simetría

$$D_{1/2g} \otimes D_{1/2g} = D_{1g} \oplus [D_{0g}]$$

La representación irreducible D_{1g} es de dimensión tres y, en consecuencia, hay tres funciones que son simétricas frente a la permutación de sus índices y constituyen un triplete. La representación D_{0g} es la parte antisimétrica frente a la permutación de sus índices, de dimensión unidad y totalmente simétrica frente a las rotaciones-inversiones del sistema coordinado. Se trata de un singulete. Las cuatro funciones se recogen en la forma

$$\begin{aligned} \phi_{11} &= \alpha(1)\alpha(2) \\ \phi_{10} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)) \\ \phi_{1-1} &= \beta(1)\beta(2) \\ \phi_{00} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)) \end{aligned}$$

identificadas por los números cuánticos S y M_S . Es el resultado del acoplamiento de los dos momentos angulares.

Para un sistema de tres electrones, las funciones de espín forman base de la representación $D_{1/2g}^{\otimes 3}$ que se descompone en la forma:

$$D_{1/2g}^{\otimes 3} = D_{1/2g}^{\otimes 3} |[3] \oplus D_{1/2g}^{\otimes 3} |[21] = D_{3/2g} \oplus 2D_{1/2g}$$

Es decir, hay un cuartete y dos dobletes independientes. Las funciones dobletes forman base de un espacio de dimensión cuatro y pueden ser elegidas de manera que tanto las dos funciones del primero de los dobletes,

$$\phi_{1/2, 1/2}^{(1)}, \phi_{1/2, -1/2}^{(1)},$$

como las dos funciones del segundo de los dobletes,

$$\Phi_{1/2, 1/2}^{(2)}, \Phi_{1/2, -1/2}^{(2)},$$

constituyan base de la representación de dimensión dos $D_{1/2g}$ del grupo $SU(2)$ y al mismo tiempo, la pareja de funciones asociadas a $M_S = 1/2$

$$\Phi_{1/2, 1/2}^{(1)}, \Phi_{1/2, 1/2}^{(2)}$$

dé lugar a la representación [21] del grupo de las permutaciones y lo mismo ocurra con las otras componentes $M_S = -1/2$ de los dobletes,

$$\Phi_{1/2, -1/2}^{(1)}, \Phi_{1/2, -1/2}^{(2)}.$$

De los valores recogidos en la columna correspondiente a $n_\mu = 2$ de la Tabla 13.1 puede deducirse que con cuatro electrones habrá un quintete, tres triplete y dos singuletes, y que para cinco electrones se encontrarán un sextete, cuatro cuartetos y cinco dobletes. Nunca aparecen contribuciones asociadas a representaciones del grupo de las permutaciones indicado por un diagrama de Young de más de dos filas de casillas. El exceso de casillas de la primera fila sobre las de la segunda indica el valor del espín total. Dos líneas de casillas de igual longitud indican un singulete, la línea superior una casilla más larga que la inferior indica un doblete, una diferencia de dos casillas indica un triplete y así sucesivamente¹.

En la misma Tabla 13.1, y en la columna correspondiente a $n_\mu = 3$ puede analizarse la degeneración de los estados de espín de, por ejemplo, un conjunto de núcleos ^{14}N , cuyo número cuántico de espín nuclear es $I = 1$ con tres posibles valores de su proyección $M_I = 1, 0, -1$. Es un dato importante, por ejemplo, al asignar pesos estadísticos en el estudio de las funciones de partición de rotación molecular en que se intercambien tales núcleos idénticos.

13.1.2 Términos espectrales atómicos.

En los cursos de estructura atómica uno de los problemas consiste en determinar qué estados, agrupados bajo la simbología de un término espectral, son capaces de ser aproximados mediante alguna de las configuraciones electrónicas presentadas en la forma más abreviada como puede ser $1s^2 2s^2 2p^4 3d^2$ para describir un sistema de diez electrones. Planteado al revés la cuestión es saber en qué términos espectrales pueden participar esas configuraciones en una aproximación que incluya superposición de configuraciones.

Si los electrones son no-equivalentes, están descritos por orbitales que difieren en algo más que en la orientación de su momento angular de órbita, el problema no presenta demasiadas dificultades. Los posibles estados son los que se obtienen como producto externo de las correspondientes representaciones. Así, por ejemplo, la configuración $2p^1 3p^1$ es capaz de participar en la descripción de treinta y seis estados distintos que se catalogan atendiendo al comportamiento de las partes espacial y de espín en la forma

$$\text{Parte espacial: } D_{1u} \otimes D_{1u} = D_{0g} \oplus D_{1g} \oplus D_{2g}$$

¹Hay múltiples maneras consagradas de seleccionar esas funciones. Pueden verse en el libro debido a R. Pauncz *Spin Eigenfunctions: Construction and use*, Plenum, New York, 1979

$$\text{Parte de espín: } D_{1/2g} \otimes D_{1/2g} = D_{0g} \oplus D_{1g}$$

pues los orbitales tipo p se transforman como la representación irreducible D_{1u} y las dos funciones de espín individual como $D_{1/2g}$. Es decir hay estados catalogados como S, P y D por los valores del momento angular orbital total y, a la vez, como singlete y triplete por su momento angular total de espín. En resumen: 1S , 3S , 1P , 3P , 1D , 3D .

Un poco más complicado es el caso de electrones equivalentes pues no son posibles, como lo eran en el caso anterior, todas las combinaciones de momentos angulares de órbita y de espín. Solamente las que cumplen el principio de exclusión, es decir, el principio de antisimetría: la función de onda ha de ser antisimétrica frente al intercambio de las coordenadas *espacio-espín* de cualquier pareja de electrones. Dicho en términos del grupo de las permutaciones, debe formar base de la representación irreducible $[1^N]$ del grupo S_N . Con electrones no-equivalentes siempre es posible cumplir es principio, pero con electrones equivalentes solo ciertas combinaciones de órbita y espín lo satisfacen.

Tomando la configuración p^4 como ejemplo podemos analizar la descomposición de las correspondientes representaciones por su simetría frente a las permutaciones.

$$\begin{aligned} \text{Parte espacial: } D_{1u}^{\otimes 4} &= (D_0 \oplus D_{2g} \oplus D_{4g})|[4] \oplus (D_{1g} \oplus D_{3g} \oplus D_{5g})|[31] \\ &\quad \oplus (D_{0g} \oplus D_{2g})|[2^2] \oplus D_{1g}|[21^2] \\ \text{Parte de espín: } D_{1/2g}^{\otimes 4} &= D_{2g}|[4] \oplus D_{1g}|[31] \oplus D_{0g}|[2^2] \end{aligned}$$

Ahora no queda sino combinar las partes espaciales y de espín de manera que se cumpla el principio de antisimetría. Para que el resultado sea una función antisimétrica se puede multiplicar una parte espacial simétrica por una de espín antisimétrica o viceversa. Esa era la pauta en el caso de dos electrones.

Cuando hay, como en este caso, más electrones descritos por espinorbitales equivalentes las posibilidades aumentan. Al multiplicar las funciones que forman base de una representación irreducible del grupo S_n por otra a la que corresponde un diagrama de Young conjugado, es decir, un diagrama en el que se han intracambiado filas de casillas por columnas, se obtiene una nueva representación que, al descomponerse como suma de irreducibles, da necesariamente una contribución antisimétrica. Para el caso particular de cuatro electrones, el producto de las representaciones $[31] \otimes [21^2]$ que corresponden a diagramas de Young conjugados, da lugar a la representación antisimétrica una sola vez aparte de otras contribuciones:

$$[31] \otimes [21^2] = [1^4] \oplus \dots$$

Por tanto, las funciones antisimétricas se pueden obtener multiplicando las funciones de espín que forman base de $[31]$ por las funciones espaciales que forman base de $[21^2]$ y también las funciones de espín $[2^2]$ por las funciones espaciales $[2^2]$ pues es un diagrama de Young autoconjugado. En el primero de los casos se obtiene el término espectral 3P_g mientras que en el segundo se obtienen 1S_g y 1D_g . Y ahí se agotan las posibilidades.

Anteriormente se ha insistido en que la representación $[31]$ está basada no en uno sino en tres juegos distintos de funciones, pues se trata de una representación de orden tres, que, por efecto de las permutaciones, se transforman el uno en combinación lineal de los otros

y que la representación $[2^2]$ de orden dos está constituida por dos juegos independientes de funciones. Al hacer el producto y descomponerlo en contribuciones que formen base de representaciones irreducibles de S_n , solamente hay un único juego de funciones antisimétricas en cada caso. En el término espectral 3P hay representadas nueve funciones asociadas a los distintos valores de los números cuánticos M_L y M_S . Pero todas ellas son antisimétricas.

En definitiva, la configuración p^4 es capaz de interpretar los términos espectrales 3P_g , 1D_g y 1S_g . Basta para deducirlo una tabla que proporcione la descomposición de las potencias de las representaciones D_l de acuerdo con las representaciones irreducibles del grupo de las permutaciones. Lo que en ningún caso es capaz de informar la simetría del problema es la posición relativa en una escala energética de los niveles correspondientes.

Los orbitales “completos” no dan lugar a ningún momento angular resultante, dan lugar a la representación D_{0g} totalmente simétrica. En consecuencia, es habitual prescindir de tales electrones a la hora de analizar qué términos espectrales pueden ser interpretados por una configuración electrónica concreta.

Hay otra simetría que merece la pena resaltar y es la equivalencia entre partículas, los electrones, y huecos. Los orbitales p se “llenan” cuando describen un total de seis electrones. Cuando se habla de la configuración p^4 de electrones también se habla de la configuración p^2 de huecos. Ambas configuraciones son capaces de interpretar los mismos términos espectrales. Esta es la razón por la que muchas veces las tablas solo recogen datos hasta una “ocupación” que no sobrepase la mitad del valor total.

Table 13.2: Descomposición de las potencias de las representaciones irreducibles del grupo SU(2).

D_j	$D_j^{\otimes 2}$	$D_j^{\otimes 3}$
D_0	D_0	D_0
$D_{1/2}$	$D_1 [2] \oplus D_0 [1^2]$	$D_{3/2}[3] \oplus D_{1/2}[21]$
D_1	$(D_0 \oplus D_2)[2] \oplus D_1 [1^2]$	$(D_1 \oplus D_3)[3] \oplus (D_1 \oplus D_2)[21] \oplus D_0[1^3]$
$D_{3/2}$	$(D_1 \oplus D_3)[2]$ $\oplus (D_0 \oplus D_2)[1^2]$	$(D_{3/2} \oplus D_{5/2} \oplus D_{9/2})[3] \oplus (D_{1/2} \oplus D_{3/2} \oplus D_{5/2} \oplus D_{7/2})[21] \oplus D_{3/2}[1^3]$
D_2	$(D_0 \oplus D_2 \oplus D_4)[2]$ $\oplus (D_1 \oplus D_3)[1^2]$	$(D_0 \oplus D_2 \oplus D_3 \oplus D_4 \oplus D_6)[3]$ $\oplus (D_1 \oplus 2D_2 \oplus D_3 \oplus D_4 \oplus D_5)[21] \oplus (D_1 \oplus D_3)[1^3]$
$D_{5/2}$	$(D_1 \oplus D_3 \oplus D_5)[2]$ $\oplus (D_0 \oplus D_2 \oplus D_4)[1^2]$	$(D_{3/2} \oplus D_{5/2} \oplus D_{7/2} \oplus D_{9/2} \oplus D_{11/2} \oplus D_{15/2})[3]$ $\oplus (D_{1/2} \oplus D_{3/2} \oplus 2D_{5/2} \oplus 2D_{7/2} \oplus D_{9/2} \oplus D_{11/2} \oplus D_{13/2})[21] \oplus (D_{3/2} \oplus D_{5/2} \oplus D_{9/2})[1^3]$
D_3	$(D_0 \oplus D_2 \oplus D_4 \oplus D_6)[2]$ $\oplus (D_1 \oplus D_3 \oplus D_5)[1^2]$	$(D_0 \oplus 2D_3 \oplus D_4 \oplus D_5 \oplus D_6 \oplus D_7 \oplus D_9)[3]$ $\oplus (D_1 \oplus 2D_2 \oplus 2D_3 \oplus 2D_4 \oplus 2D_5 \oplus D_6 \oplus D_7 \oplus D_8)[21] \oplus (D_0 \oplus D_2 \oplus D_3 \oplus D_4 \oplus D_6)[1^3]$
$D_{7/2}$	$(D_1 \oplus D_3 \oplus D_5 \oplus D_7)[2]$ $\oplus (D_0 \oplus D_2 \oplus D_4 \oplus D_6)[1^2]$	$(D_{3/2} \oplus D_{5/2} \oplus D_{7/2} \oplus 2D_{9/2} \oplus D_{11/2} \oplus D_{13/2} \oplus D_{15/2} \oplus D_{17/2} \oplus D_{21/2})[3]$ $\oplus (D_{1/2} \oplus D_{3/2} \oplus 2D_{5/2} \oplus 3D_{7/2} \oplus 2D_{9/2} \oplus 2D_{11/2} \oplus 2D_{13/2} \oplus D_{15/2} \oplus D_{17/2} \oplus D_{19/2})[21]$ $\oplus (D_{3/2} \oplus D_{5/2} \oplus D_{7/2} \oplus D_{9/2} \oplus D_{11/2} \oplus D_{15/2})[1^3]$

D_j	$D_j^{\otimes 4}$
D_0	D_0
$D_{1/2}$	$D_2 [4] \oplus D_1 [31] \oplus D_0 [2^2]$
D_1	$(D_0 \oplus D_2 \oplus D_4) [4] \oplus (D_1 \oplus D_2 \oplus D_3) [31] \oplus (D_0 \oplus D_2) [2^2] \oplus D_1 [21^2]$
$D_{3/2}$	$(D_0 \oplus D_2 \oplus D_3 \oplus D_4 \oplus D_6) [4] \oplus (2D_1 \oplus D_2 \oplus 2D_3 \oplus D_4 \oplus D_5) [31]$ $\oplus (D_0 \oplus 2D_2 \oplus D_4) [2^2] \oplus (D_1 \oplus D_2 \oplus D_3) [21^2] \oplus D_0 [1^4]$
D_2	$(D_0 \oplus 2D_2 \oplus 2D_4 \oplus D_5 \oplus D_6 \oplus D_8) [4]$ $\oplus (2D_1 \oplus 2D_2 \oplus 3D_3 \oplus 2D_4 \oplus 2D_5 \oplus D_6 \oplus D_7) [31]$ $\oplus (2D_0 \oplus 2D_2 \oplus D_3 \oplus 2D_4 \oplus D_6) [2^2]$ $\oplus (2D_1 \oplus D_2 \oplus 2D_3 \oplus D_4 \oplus D_5) [21^2] \oplus D_2 [1^4]$
$D_{5/2}$	$(D_0 \oplus 2D_2 \oplus D_3 \oplus 2D_4 \oplus D_5 \oplus 2D_6 \oplus D_7 \oplus D_8 \oplus D_{10}) [4]$ $\oplus (3D_1 \oplus 2D_2 \oplus 4D_3 \oplus 3D_4 \oplus 4D_5 \oplus 2D_6 \oplus 2D_7 \oplus D_8 \oplus D_9) [31]$ $\oplus (2D_0 \oplus 3D_2 \oplus D_3 \oplus 3D_4 \oplus D_5 \oplus 2D_6 \oplus D_8) [2^2]$ $\oplus (2D_1 \oplus 2D_2 \oplus 3D_3 \oplus 2D_4 \oplus 2D_5 \oplus D_6 \oplus D_7) [21^2] \oplus (D_0 \oplus D_2 \oplus D_4) [1^4]$
D_3	$(2D_0 \oplus 2D_2 \oplus D_3 \oplus 3D_4 \oplus D_5 \oplus 3D_6 \oplus D_7 \oplus 2D_8 \oplus D_9 \oplus D_{10} \oplus D_{12}) [4]$ $\oplus (3D_1 \oplus 3D_2 \oplus 5D_3 \oplus 4D_4 \oplus 5D_5 \oplus 4D_6 \oplus 4D_7 \oplus 2D_8 \oplus 2D_9 \oplus D_{10} \oplus D_{11}) [31]$ $\oplus (2D_0 \oplus 4D_2 \oplus D_3 \oplus 4D_4 \oplus 2D_5 \oplus 3D_6 \oplus D_7 \oplus 2D_8 \oplus D_{10}) [2^2]$ $\oplus (3D_1 \oplus 2D_2 \oplus 4D_3 \oplus 3D_4 \oplus 4D_5 \oplus 2D_6 \oplus 2D_7 \oplus D_8 \oplus D_9) [21^2] \oplus (D_0 \oplus D_2 \oplus D_3 \oplus D_4 \oplus D_6) [1^4]$

D_j	$D_j^{\otimes 5}$
D_0	D_0
$D_{1/2}$	$D_{5/2} [5] \oplus D_{3/2} [41] \oplus D_{1/2} [32]$
D_1	$(D_1 \oplus D_3 \oplus D_5) [5] \oplus (D_1 \oplus D_2 \oplus D_3 \oplus D_4) [41] \oplus (D_1 \oplus D_2 \oplus D_3) [32] \oplus (D_0 \oplus D_2) [31^2] \oplus D_1 [2^2 1]$ $(D_{3/2} \oplus D_{5/2} \oplus D_{7/2} \oplus D_{9/2} \oplus D_{11/2} \oplus D_{15/2}) [5]$
$D_{3/2}$	$(D_{1/2} \oplus 2D_{3/2} \oplus 2D_{5/2} \oplus 2D_{7/2} \oplus 2D_{9/2} \oplus D_{11/2} \oplus D_{13/2}) [41]$ $(D_{1/2} \oplus 2D_{3/2} \oplus 2D_{5/2} \oplus 2D_{7/2} \oplus D_{9/2} \oplus D_{11/2}) [32]$ $(D_{1/2} \oplus D_{3/2} \oplus 2D_{5/2} \oplus D_{7/2} \oplus D_{9/2}) [31^2] \oplus (D_{1/2} \oplus D_{3/2} \oplus D_{5/2} \oplus D_{7/2}) [2^2 1] \oplus D_{3/2} [21^3]$ $(D_0 \oplus 2D_2 \oplus D_3 \oplus 2D_4 \oplus D_5 \oplus 2D_6 \oplus D_7 \oplus D_8 \oplus D_{10}) [5]$ $\oplus (D_0 \oplus 2D_1 \oplus 3D_2 \oplus 4D_3 \oplus 4D_4 \oplus 3D_5 \oplus 3D_6 \oplus 2D_7 \oplus D_8 \oplus D_9) [41]$
D_2	$\oplus (D_0 \oplus 2D_1 \oplus 4D_2 \oplus 3D_3 \oplus 4D_4 \oplus 3D_5 \oplus 2D_6 \oplus D_7 \oplus D_8) [32]$ $\oplus (3D_1 \oplus 2D_2 \oplus 4D_3 \oplus 2D_4 \oplus 3D_5 \oplus D_6 \oplus D_7) [31^2]$ $\oplus (D_0 \oplus D_1 \oplus 3D_2 \oplus 2D_3 \oplus 2D_4 \oplus D_5 \oplus D_6) [2^2 1] \oplus (D_1 \oplus D_2 \oplus D_3 \oplus D_4) [21^3] \oplus D_0 [1^5]$ $(2D_1 \oplus D_2 \oplus 4D_3 \oplus 2D_4 \oplus 4D_5 \oplus 3D_6 \oplus 4D_7 \oplus 2D_8 \oplus 3D_9 \oplus 2D_{10} \oplus 2D_{11} \oplus D_{12} \oplus D_{13} \oplus D_{15}) [5]$ $\oplus (D_0 \oplus 4D_1 \oplus 6D_2 \oplus 8D_3 \oplus 9D_4 \oplus 9D_5 \oplus 9D_6 \oplus 8D_7 \oplus 7D_8 \oplus 6D_9 \oplus 4D_{10} \oplus 3D_{11} \oplus 2D_{12} \oplus D_{13} \oplus D_{14}) [41]$
D_3	$\oplus (D_0 \oplus 5D_1 \oplus 6D_2 \oplus 9D_3 \oplus 9D_4 \oplus 10D_5 \oplus 8D_6 \oplus 8D_7 \oplus 6D_8 \oplus 5D_9 \oplus 3D_{10} \oplus 2D_{11} \oplus D_{12} \oplus D_{13}) [32]$ $\oplus (3D_0 \oplus 3D_1 \oplus 8D_2 \oplus 7D_3 \oplus 10D_4 \oplus 8D_5 \oplus 9D_6 \oplus 6D_7 \oplus 6D_8 \oplus 3D_9 \oplus 3D_{10} \oplus D_{11} \oplus D_{12}) [31^2]$ $\oplus (4D_1 \oplus 5D_2 \oplus 7D_3 \oplus 6D_4 \oplus 7D_5 \oplus 5D_6 \oplus 5D_7 \oplus 3D_8 \oplus 2D_9 \oplus D_{10} \oplus D_{11}) [2^2 1]$ $\oplus (D_0 \oplus 2D_1 \oplus 3D_2 \oplus 4D_3 \oplus 4D_4 \oplus 3D_5 \oplus 3D_6 \oplus 2D_7 \oplus D_8 \oplus D_9) [21^3] \oplus (D_1 \oplus D_3 \oplus D_5) [1^5]$

Via alternativa

Hay un procedimiento alternativo de obtener los términos espectrales capaces de ser interpretados por una configuración electrónica tal que

$$\Gamma^{(1),N_1} \Gamma^{(2),N_2} \Gamma^{(3),N_3} \dots$$

donde N_ν es el número de electrones “ocupando” orbitales que se transforman como $\Gamma^{(\nu)}$. La misma representación irreducible puede estar varias veces referenciando distintos conjuntos de funciones que se transforman de la misma manera. Un ejemplo: $(1s)^2 (2p)^5 (3p)^2$. Los orbitales (1s) se transforman, por las rotaciones-inversiones en tres dimensiones, como la representación D_{0g} del grupo $O(3)$, los orbitales (2p) como la representación D_{1u} y los orbitales (3p) también como la D_{1u} . El valor máximo de N_ν es $2n_\nu$, donde n_ν es la dimensión de la representación $\Gamma^{(\nu)}$, para poder acomodar dos distintas orientaciones de espín. Obviamente, el número total de electrones $N = \sum_\nu N_\nu$.

Se puede especificar el número de electrones con espín α y con espín β en cada subconjunto de N_ν , lo que viene determinado por el número cuántico $m_s^{(\nu)}$,

$$N_\alpha^{(\nu)} = \frac{1}{2} N_\nu + m_s^{(\nu)} \quad N_\beta^{(\nu)} = \frac{1}{2} N_\nu - m_s^{(\nu)}$$

con la condición $M_S = \sum_\nu m_s^{(\nu)}$.

El número total de posibles productos antisimetrizados que cumplan esas condiciones está indicado por la relación

$$G(\mathbf{m}_s) = \prod_\nu \binom{n_\nu}{\frac{1}{2}N_\nu + m_s^{(\nu)}} \binom{n_\nu}{\frac{1}{2}N_\nu - m_s^{(\nu)}}$$

Se transforman unas en combinaciones lineales de las otras por las operaciones de simetría del grupo.

Todas esas funciones de N electrones son base de una representación reducible de dimensión $G(\mathbf{m}_s)$ que puede descomponerse en suma de las irreducibles $\Gamma^{(\nu)}$. En el ejemplo anterior, $(2p)^5 (3p)^2$, para el caso $N_\alpha^{(2p)} = 3$, $N_\beta^{(2p)} = 2$, $N_\alpha^{(3p)} = 1$, $N_\beta^{(3p)} = 1$, hay $\binom{3}{3} \binom{3}{2} \binom{3}{1} \binom{3}{1}$ posibles productos antisimetrizados todos ellos funciones propias del operador \hat{S}_z con valor propio $M_S = \frac{1}{2}$ que dan lugar a una representación de dimensión 27 que es reducible.

El número de veces que una cierta representación irreducible está contenida en ese espacio de dimensión $G(\mathbf{m}_s)$ viene dado por el coeficiente de

$$\rho_1^{N_\alpha^{(1)}} \tau_1^{N_\beta^{(1)}} \rho_2^{N_\alpha^{(2)}} \tau_2^{N_\beta^{(2)}} \dots$$

en el desarrollo de

$$P = \prod_\nu \left(\left| \rho_\nu \mathbf{D}^{(\nu)}(\mathbf{R}) + \mathbf{1} \right| \cdot \left| \tau_\nu \mathbf{D}^{(\nu)}(\mathbf{R}) + \mathbf{1} \right| \right) \quad (13.1)$$

donde las matrices $\mathbf{D}^{(\nu)}(\mathbf{R})$ son las matrices representación correspondientes a la representación irreducible ν -ésima y el producto se extiende a todas la representaciones irreducibles, aunque estén repetidas, cuyos orbitales participen en la configuración electrónica. Son productos de los coeficientes de los polinomios característicos, otros de los invariantes frente a los cambios de base de las representaciones.

Los coeficientes del polinomio característico, al igual que los caracteres, son función de clase: todos los elementos de un grupo englobados en una misma clase de equivalencia poseen los mismos caracteres y los mismos coeficientes del polinomio característico. Los coeficientes pueden ser expresados como sumas de caracteres de las representaciones irreducibles. De esa forma, es posible asociar una suma de representaciones irreducibles a los coeficientes de los polinomios característicos. La Tabla 13.3 recoge ese tipo de identificación para los coeficientes del desarrollo del determinante $|\mu \mathbf{D}(\mathbf{R}) + \mathbf{1}|$.

En esa Tabla se pueden identificar coincidencias, y no por casualidad, entre las representaciones vinculadas a los coeficientes del polinomio característico con las potencias simetrizadas de las representaciones irreducibles del mismo grupo. Por ejemplo, los coeficientes que acompañan a μ^0 son, en todos los casos, la representación totalmente simétrica D_0 , pues el coeficiente del polinomio característico es la unidad. Los coeficientes de μ^1 son siempre la misma representación que se estudia pues esos coeficientes, en el desarrollo del polinomio característico, son las trazas de las matrices representación, o sea, su carácter. Los coeficientes de μ^k son la suma de los determinantes de todos los menores que de orden k que se pueden construir sobre la diagonal de la matriz y coincide con la parte totalmente antisimétrica de la potencia k -ésima de la misma representación. La razón reside en que los coeficientes del polinomio característico de una matriz \mathbf{A} , $P(\mu) = |\mu \mathbf{A} + \mathbf{1}|$,

$$\begin{aligned} \mu^0 : & 1 \\ \mu^1 : & \text{tr } \mathbf{A} \\ \mu^2 : & \frac{1}{2} ((\text{tr } \mathbf{A})^2 - \text{tr } \mathbf{A}^2) \\ \mu^3 : & \frac{1}{6} ((\text{tr } \mathbf{A})^3 - 3 \text{tr } \mathbf{A}^2 \text{tr } \mathbf{A} + 2 \text{tr } \mathbf{A}^3) \\ \mu^4 : & \frac{1}{24} \left(\begin{array}{l} (\text{tr } \mathbf{A})^4 - 6 \text{tr } \mathbf{A}^2 (\text{tr } \mathbf{A})^2 + 8 \text{tr } \mathbf{A}^3 \text{tr } \mathbf{A} \\ + 3 (\text{tr } \mathbf{A}^2)^2 - 6 \text{tr } \mathbf{A}^4 \end{array} \right) \\ \mu^5 : & \frac{1}{120} \left(\begin{array}{l} (\text{tr } \mathbf{A})^5 - 10 \text{tr } \mathbf{A}^2 (\text{tr } \mathbf{A})^3 + 20 \text{tr } \mathbf{A}^3 (\text{tr } \mathbf{A})^2 \\ - 20 \text{tr } \mathbf{A}^3 \text{tr } \mathbf{A}^2 - 30 \text{tr } \mathbf{A}^4 (\text{tr } \mathbf{A}) \\ + 15 (\text{tr } \mathbf{A}^2)^2 (\text{tr } \mathbf{A}) + 24 \text{tr } \mathbf{A}^5 \end{array} \right) \end{aligned}$$

coinciden con las trazas de la parte antisimétrica de las sucesivas potencias externas de la matriz \mathbf{A} . La secuencia se interrumpe porque la matriz \mathbf{A} anula su propio polinomio característico o, de otra manera, porque no hay parte antisimétrica de orden superior a la dimensión de la propia matriz.

Pero en la Tabla 13.3 hay más coincidencias. Los coeficientes que afectan a las potencias μ^1 coinciden con las partes totalmente simétricas de las sucesivas potencias de la representación $D_{1/2}$. Los coeficientes que acompañan a μ^2 coinciden con las partes totalmente simétricas de las potencias de la representación D_1 , los de μ^3 son la parte simétrica de las

Table 13.3: Representaciones irreducibles asociadas a los coeficientes del polinomio característico de representaciones del grupo $SU(2)$.

D_0	$\mu^0 D_0 + \mu^1 D_0$
$D_{1/2}$	$\mu^0 D_0 + \mu^1 D_{1/2} + \mu^2 D_0$
D_1	$\mu^0 D_0 + \mu^1 D_1 + \mu^2 D_1 + \mu^3 D_0$
$D_{3/2}$	$\mu^0 D_0 + \mu^1 D_{3/2} + \mu^2 (D_0 \oplus D_2) + \mu^3 D_{3/2} + \mu^4 D_0$
D_2	$\mu^0 D_0 + \mu^1 D_2 + \mu^2 (D_1 \oplus D_3)$ $+ \mu^3 (D_1 \oplus D_3) + \mu^4 D_2 + \mu^5 D_0$
$D_{5/2}$	$\mu^0 D_0 + \mu^1 D_{5/2} + \mu^2 (D_0 \oplus D_2 \oplus D_4)$ $+ \mu^3 (D_{3/2} \oplus D_{5/2} \oplus D_{9/2})$ $+ \mu^4 (D_0 \oplus D_2 \oplus D_4) + \mu^5 D_{5/2} + \mu^6 D_0$
D_3	$\mu^0 D_0 + \mu^1 D_3 + \mu^2 (D_1 \oplus D_3 \oplus D_5)$ $+ \mu^3 (D_0 \oplus D_2 \oplus D_3 \oplus D_4 \oplus D_6)$ $+ \mu^4 (D_0 \oplus D_2 \oplus D_3 \oplus D_4 \oplus D_6)$ $+ \mu^5 (D_1 \oplus D_3 \oplus D_5) + \mu^6 D_3 + \mu^7 D_0$
$D_{7/2}$	$\mu^0 D_0 + \mu^1 D_{7/2} + \mu^2 (D_0 \oplus D_2 \oplus D_4 \oplus D_6)$ $+ \mu^3 (D_{3/2} \oplus D_{5/2} \oplus D_{7/2} \oplus D_{9/2} \oplus D_{11/2} \oplus D_{15/2})$ $+ \mu^4 (D_0 \oplus 2D_2 \oplus 2D_4 \oplus D_5 \oplus D_6 \oplus D_8)$ $+ \mu^5 (D_{3/2} \oplus D_{5/2} \oplus D_{7/2} \oplus D_{9/2} \oplus D_{11/2} \oplus D_{15/2})$ $+ \mu^6 (D_0 \oplus D_2 \oplus D_4 \oplus D_6) + \mu^7 D_{7/2} + \mu^8 D_0$

sucesivas potencias de $D_{3/2}$, las de μ^4 son las de D_2 , etc. A modo de ejemplo puede ponerse que la línea D_2 de esa Tabla equivale a

$$\mu^0 D_0 + \mu^1 D_{1/2}^{\otimes 4} | [4] + \mu^2 D_1^{\otimes 3} | [3] + \mu^3 D_{3/2}^{\otimes 2} | [2] + \mu^4 D_2 + \mu^5 D_{3/2}^{\otimes 0}$$

Ha bastado para esta descomposición identificar los coeficientes del polinomio característico con una suma de caracteres de representaciones irreducibles.

Volviendo al ejemplo de construcción de términos espectrales, e identificando los sub-índices 1 y 2 con los orbitales (2p) y (3p) respectivamente, la expresión general del polinomio P de la ecuación (13.1) queda en la forma

$$(\rho_1^0 D_0 + \rho_1^1 D_1 + \rho_1^2 D_1 + \rho_1^3 D_0) (\tau_1^0 D_0 + \tau_1^1 D_1 + \tau_1^2 D_1 + \tau_1^3 D_0) \\ (\rho_2^0 D_0 + \rho_2^1 D_1 + \rho_2^2 D_1 + \rho_2^3 D_0) (\tau_2^0 D_0 + \tau_2^1 D_1 + \tau_2^2 D_1 + \tau_2^3 D_0)$$

donde el desarrollo de cada factor está tomado de la línea D_1 de la Tabla 13.3 pues se trata de orbitales tipo p. El término en $\rho_1^3 \tau_1^2 \rho_2^1 \tau_2^1$ aparece con el coeficiente

$$D_0 \otimes D_1 \otimes D_1 \otimes D_1 = D_0 \oplus 3 D_1 \oplus 2 D_2 \oplus D_3$$

lo que da una dimensión total de 27 estados con $M_S = \frac{1}{2}$ y esa "ocupación" de los orbitales. La clasificación de esos estados por el valor del momento angular orbital permite etiquetarlos como S + 3 P + 2 D + F.

Un desarrollo más completo de la expresión anterior da los siguientes términos todos ellos compatibles con $(2p)^5 (3p)^2$ con indicación del valor de M_S .

$$M_S = +\frac{3}{2} \quad \rho_1^3 \tau_1^2 \rho_2^2 \tau_2^0 \quad D_0 \oplus D_1 \oplus D_2$$

$$M_S = +\frac{1}{2} \quad \rho_1^3 \tau_1^2 \rho_2^1 \tau_2^1 \quad D_0 \oplus 3 D_1 \oplus 2 D_2 \oplus D_3$$

$$M_S = -\frac{1}{2} \quad \rho_1^3 \tau_1^2 \rho_2^0 \tau_2^2 \quad D_0 \oplus D_1 \oplus D_2$$

$$M_S = +\frac{1}{2} \quad \rho_1^2 \tau_1^3 \rho_2^2 \tau_2^0 \quad D_0 \oplus D_1 \oplus D_2$$

$$M_S = -\frac{1}{2} \quad \rho_1^2 \tau_1^3 \rho_2^1 \tau_2^1 \quad D_0 \oplus 3 D_1 \oplus 2 D_2 \oplus D_3$$

$$M_S = -\frac{3}{2} \quad \rho_1^2 \tau_1^3 \rho_2^0 \tau_2^2 \quad D_0 \oplus D_1 \oplus D_2$$

Queda por clasificar estos estados por el valor del número cuántico S que da una medida del cuadrado del módulo del momentos angular de espín total. Todos los estados que corresponden a los valores de $M_S = +\frac{3}{2}, +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}$ constituyen un cuartete $S = \frac{3}{2}$, es decir ${}^4S, {}^4P, {}^4D$. Los términos restantes se agrupan por los valores de $M_S = +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$ y corresponden a dobletes. En el ejemplo son los términos espectrales ${}^2S, 3{}^2P, 2{}^2D, {}^2F$.

El procedimiento descrito es aplicable a los términos espectrales moleculares. Todo lo que se necesita conocer es una tabla, similar a la Tabla 13.3, que proporcione las representaciones en que se descomponen los coeficientes de los polinomios característicos identificados como suma de caracteres.

Las Tablas 13.4, 13.5, 13.6 y 13.7 recogen esa descomposición para representaciones irreducibles de órdenes 2, 3, 4, y 5 respectivamente. La notación en λ que allí parece hace referencia a otra manera de calcular el polinomio característico de una matriz en la forma $|\mathbf{A} - \lambda \mathbf{1}|$ en lugar de $|\mu \mathbf{A} - \mathbf{1}|$ lo que equivale a haber reemplazado μ por $+\frac{1}{\lambda}$.

Tomemos como ejemplo la configuración H_g^4 de una molécula que tenga la simetría del icosaedro I_h como la conformación de equilibrio del estado fundamental del fullereno C_{60} . De la Tabla 13.7 se deduce que los polinomios característicos proporcionan la representaciones

$$\begin{aligned} & \{\rho^0 A_g + \rho^1 H_g + \rho^2 (F_{1g} \oplus F_{2g} \oplus G_g) + \rho^3 (F_{1g} \oplus F_{2g} \oplus G_g) + \\ & \quad + \rho^4 H_g + \rho^5 A_g\} \cdot \{\tau^0 A_g + \tau^1 H_g + \\ & \quad + \tau^2 (F_{1g} \oplus F_{2g} \oplus G_g) + \tau^3 (F_{1g} \oplus F_{2g} \oplus G_g) + \tau^4 H_g + \tau^5 A_g\} \end{aligned}$$

Con cuatro electrones son posibles las siguientes combinaciones clasificadas por el número cuántico M_s :

$$\begin{aligned} & \rho^4 \tau^0 H_g \\ & \rho^3 \tau^1 H_g \otimes (F_{1g} \oplus F_{2g} \oplus G_g) \\ & \rho^2 \tau^2 (F_{1g} \oplus F_{2g} \oplus G_g) \otimes (F_{1g} \oplus F_{2g} \oplus G_g) \\ & \rho^1 \tau^3 (F_{1g} \oplus F_{2g} \oplus G_g) \otimes H_g \\ & \rho^0 \tau^4 H_g \end{aligned}$$

De las tablas de productos de representaciones es ahora fácil deducir que la configuración H_g^4 es capaz de interpretar los términos espectrales:

$${}^5H_g, 3{}^3F_{1g}, 3{}^3F_{2g}, 3{}^3G_g, 3{}^3H_g, 3{}^1A, 2{}^1F_{1g}, 4{}^1G_g, 5{}^1H_g,$$

lo que hace un total de $\binom{10}{4} = 210$ estados.

13.1.3 Clasificación por su simetría de los estados vibracionales de un conjunto de modos normales.

El movimiento complicado de vibración de una molécula, o de cualquier conjunto de puntos materiales ligados, se descompone en una superposición de movimientos —independientes entre sí en la aproximación armónica— conocidos como los *modos normales* de vibración moleculares, cada uno de los cuales oscila con una frecuencia propia. Para lograr esa separación se hace uso de las llamadas *coordenadas normales* que no son sino ciertas combinaciones lineales de los desplazamientos de los núcleos desde sus posiciones de equilibrio. Para dar cuenta del conjunto de las deformaciones desde la conformación de equilibrio de un sistema formado por N puntos materiales se requieren un total de $3N - 6$ de dichas coordenadas en el caso general y tan solo $3N - 5$ en el caso en que la situación de equilibrio tenga todos los puntos materiales alineados a lo largo de una línea recta.

Las coordenadas normales están adaptadas a la simetría del problema. Eso quiere decir que forman base de las representaciones irreducibles del correspondiente grupo puntual de operaciones de simetría. Las que corresponden a modos normales no-degenerados forman base de representaciones de dimensión unidad, mientras que las que están asociadas a modos

Table 13.4: Representaciones irreducibles asociadas a los coeficientes del polinomio característico de representaciones de orden 2.

Grupo	Representación	λ^2	λ^1	λ^0
		μ^0	μ^1	μ^2
D_3, C_{3v}	E	A_1	E	A_2
D_4, C_{4v}	E	A_1	E	A_2
D_5, C_{5v}	E_i	A_1	E_i	A_2
D_6, C_{6v}	E_i	A_1	E_i	A_2
D_{3h}	$E^{(p)}$	A'_1	$E^{(p)}$	A'_2
D_{4h}	$E_{g(u)}$	A_{1g}	$E_{g(u)}$	A_{2g}
D_{5h}	$E_i^{(p)}$	A'_1	$E_i^{(p)}$	A'_2
D_{6h}	$E_{ig(u)}$	A_{1g}	$E_{ig(u)}$	A_{2g}
D_{2d}	E	A_1	E	A_2
D_{3d}	$E_{g(u)}$	A_{1g}	$E_{g(u)}$	A_{2g}
D_{4d}	E_i	A_1	E_i	A_2
D_{5d}	$E_{ig(u)}$	A_{1g}	$E_{ig(u)}$	A_{2g}
D_{6d}	E_i	A_1	E_i	A_2
T_d, O	E	A_1	E	A_2
O_h	$E_{g(u)}$	A_{1g}	$E_{g(u)}$	A_{2g}
$C_{\infty v}$	Λ	Σ^+	Λ	Σ^-
$D_{\infty h}$	$\Lambda_{g(u)}$	Σ_g^+	$\Lambda_{g(u)}$	Σ_g^-

Table 13.5: Representaciones irreducibles asociadas a los coeficientes del polinomio característico de representaciones de orden 3.

Grupo	Representación	λ^3	λ^2	λ^1	λ^0
		μ^0	μ^1	μ^2	μ^3
T	F	A	F	F	A
T_h	$F_{g(u)}$	A_g	$F_{g(u)}$	F_g	$A_{g(u)}$
T_d, O	F_i	A_1	F_i	F_1	A_i
O_h	$F_{ig(u)}$	A_{1g}	$F_{ig(u)}$	F_{1g}	$A_{ig(u)}$
I	F_i	A	F_i	F_i	A
I_h	$F_{ig(u)}$	A_g	$F_{ig(u)}$	F_{ig}	$A_{g(u)}$

Table 13.6: Representaciones irreducibles asociadas a los coeficientes del polinomio característico de representaciones de orden 4.

Gr.	Repr.	λ^4	λ^3	λ^2	λ^1	λ^0
		μ^0	μ^1	μ^2	μ^3	μ^4
I	G	A	G	$F_1 \oplus F_2$	G	A
I_h	$G_{g(u)}$	A_g	$G_{g(u)}$	$F_{1g} \oplus F_{2g}$	$G_{g(u)}$	A_g

Table 13.7: Representaciones irreducibles asociadas a los coeficientes del polinomio característico de representaciones de orden 5.

Gr.	Repr.	λ^5	λ^4	λ^3	λ^2	λ^1	λ^0
		μ^0	μ^1	μ^2	μ^3	μ^4	μ^5
I	H	A	H	$F_1 \oplus F_2 \oplus G$	$F_1 \oplus F_2 \oplus G$	H	A
I _h	H _{g(u)}	A _g	H _{g(u)}	$F_{1g} \oplus F_{2g} \oplus G_g$	$F_{1g(u)} \oplus F_{2g(u)} \oplus G_{g(u)}$	H _g	A _{g(u)}

normales de vibración degenerados, es decir, con la misma frecuencia de vibración, forman base de representaciones de orden superior a la unidad e igual a la degeneración de los modos.

Hasta aquí el tratamiento clásico de un problema mecánico. El punto de vista cuántico afirma que esos modos normales independientes de vibración tienen niveles energéticos discretos, que el estado dinámico del conjunto de osciladores está descrito por una función de onda que depende de las $3N - 6$ ($3N - 5$) coordenadas normales. Pero, si los modos son independientes —y en la aproximación armónica lo son— la energía del conjunto es la suma de las energías asociadas a cada una de las distintas frecuencias vibracionales y la función de onda que describe el estado estacionario es un simple producto de las funciones de onda asociadas a las distintas frecuencias de vibración.

En lo que sigue se señalará con el índice k las frecuencias de vibración distintas y por k_1, k_2, \dots, k_{m_k} las coordenadas normales o modos normales degenerados m_k veces con la misma frecuencia vibracional k -ésima. Obviamente el recuento de todos los modos normales da el número total de modos de vibrar: $\sum_k m_k = 3N - 6$.

Cada uno de los factores en la expresión

$$\Psi(q_1, q_2, \dots, q_{3n-6}) = \Psi_{v_1}(q_{11}, \dots, q_{1m_1}) \Psi_{v_2}(q_{21}, \dots, q_{2m_2}) \dots$$

corresponde a una frecuencia distinta de vibración y es una función de las m_k coordenadas normales asociadas a dicha frecuencia. El número cuántico v_k indica el nivel energético correspondiente a esa frecuencia propia vibracional. La función de onda total forma base de la representación obtenida como producto directo o externo de las representaciones en que forman base cada uno de los factores. En consecuencia, basta analizar la simetría de las funciones que describen cada una de las frecuencias propias vibracionales por separado.

Si se trata de un modo normal de vibración no degenerado, $m_k = 1$, la energía está dada por la relación $(v_k + 1/2)\hbar\omega_k$, donde $v_k = 0, 1, 2, \dots$ es el número cuántico correspondiente. La función de onda que describe los distintos niveles energéticos de ese modo normal es un producto de una función gaussiana por un polinomio de Hermite; el factor gaussiano es invariante frente a las transformaciones de simetría de la molécula mientras que el polinomio de Hermite es una función alternativamente par e impar de la coordenada q_k . Por tanto, las funciones $\Psi_{v_k}(q_k)$ de v_k par forman base de la representación irreducible totalmente

simétrica y las de v_k impar de la misma representación irreducible en que forma base la coordenada q_k .

Si se trata de modos de vibrar degenerados, es decir, modos independientes de vibrar con la misma frecuencia, $m_k > 1$, hay un conjunto de m_k coordenadas q_{k1}, \dots, q_{km_k} que forman base de la representación irreducible $\Gamma^{(k)}$ de dimensión m_k del grupo de la simetría espacial de la molécula con matrices representación $\mathbf{D}^{(k)}(\mathbf{R})$.

Los estados estacionarios de estos modos normales requieren m_k números cuánticos v_{k1}, \dots, v_{km_k} cada uno de los cuales puede tomar valores enteros y no negativos, aunque la energía en la aproximación armónica depende tan solo de su suma

$$v_k = v_{k1} + v_{k2} + \dots + v_{km_k} \quad E_k = \left(v_k + \frac{m_k}{2} \right) \hbar \omega_k$$

La degeneración de sus niveles energéticos es, por tanto, de $\binom{v_k + m_k - 1}{v_k}$.

Las $\binom{v_k + m_k - 1}{v_k}$ funciones linealmente independientes que describen los distintos estados estacionarios degenerados constan de un factor común a todas ellas en forma de una gaussiana invariante tanto frente a las operaciones de simetría espacial de la molécula como frente a las permutaciones de las m_k variables. Ese factor es invariante. El otro factor es, en cada una de ellas, un producto de polinomios de Hermite en que cada uno de los factores depende de una de las variables $q_{k1}, q_{k2}, \dots, q_{km_k}$ con un grado $v_{k1}, v_{k2}, \dots, v_{km_k}$ respectivamente. Las funciones Ψ_k se transforman, por las operaciones del grupo de simetría, como la potencia v_k -ésima de la representación $\Gamma^{(k)}$ en que forman base las m_k coordenadas. Pero, como son las mismas coordenadas en todos los factores de esa potencia, no existe más que la parte totalmente simétrica frente a las permutaciones de los v_k índices. En definitiva, las $\binom{v_k + m_k - 1}{v_k}$ funciones independientes Ψ_k forman base de la representación

$$\left(\Gamma^{(k)} \right)^{\otimes v_k} \llbracket [v_k] \rrbracket$$

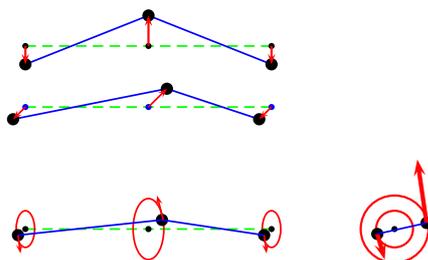
Veamoslo con un ejemplo. La molécula de NH_3 en su estado fundamental electrónico y en su conformación de equilibrio tiene la geometría con el grupo C_{3v} de operaciones de simetría. Posee seis modos normales de vibración de los cuales dos son de simetría A_1 , otros dos son degenerados con simetría E y los dos restantes también son degenerados con simetría también E . Hay, por tanto, cuatro frecuencias distintas. El nivel energético vibracional identificado por los números cuánticos $v_1 = 2$, $v_2 = 3$, $v_3 = 2$ y $v_4 = 3$ tiene una energía $\hbar(2\omega_1 + 3\omega_2 + 2\omega_3 + 3\omega_4)$ por encima del nivel residual de vibración. La degeneración de ese nivel es $\binom{2}{2} \times \binom{3}{3} \times \binom{3}{2} \times \binom{4}{3} = 12$. Los estados estacionarios se catalogan porque forman base de la representación

$$\begin{aligned} A_1^{\otimes 2} \otimes A_1^{\otimes 3} \otimes (E^{\otimes 2} \llbracket [2] \rrbracket) \otimes (E^{\otimes 3} \llbracket [3] \rrbracket) &= (A_1 \oplus E) \otimes (A_1 \oplus A_2 \oplus E) \\ &= 2A_1 \oplus 2A_2 \oplus 4E \end{aligned}$$

En definitiva los doce estados se catalogan dos de ellos como A_1 totalmente simétricos, otros dos como A_2 y cuatro parejas cada una de las cuales da lugar a la representación E . Los doce estados son degenerados en la aproximación armónica. La existencia de anarmonicidades dará lugar a un desdoblamiento de esos niveles.

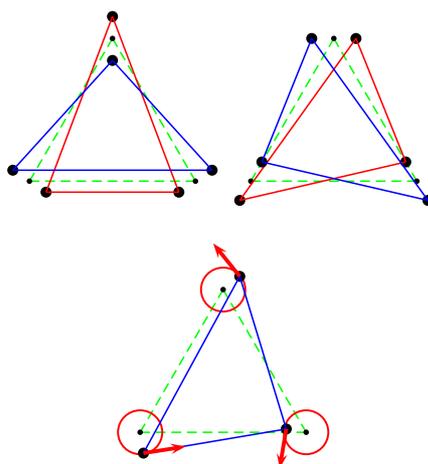
Tratamiento alternativo

Hay otra forma de clasificar los estados excitados de modos normales de vibración degenerados. Consiste en atender a los momentos angulares que se presentan al combinar movimientos independientes de la misma frecuencia. Una molécula cuya conformación de equilibrio tiene sus núcleos alineados, grupos $C_{\infty v}$ o $D_{\infty h}$, tal que la molécula CO_2 en su estado fundamental electrónico, tiene modos normales de vibración doblemente degenerados, pues el grupo puntual tiene representaciones irreducibles de orden dos. La combinación de esas dos maneras de deformarse oscilando a la misma frecuencia da lugar a movimientos como los que se indican en el siguiente esquema.



La línea punteada indica la conformación de equilibrio. Las dos primeras figuras representan posiciones extremas de las oscilaciones en dos planos perpendiculares. La tercera figura indica una combinación de las anteriores en vistas frontal y lateral. Las flechas indican la dirección del desplazamiento de cada núcleo. Esos desplazamientos de los núcleos conservan en todo momento la posición del centro de masas y no dan lugar a un volteo de la molécula como un todo. En cambio, hay un movimiento de giro debido exclusivamente a las deformaciones que dan lugar a vibraciones moleculares. Ese movimiento de giro lleva aparejado un momento angular que, en la formulación cuántica, también está cuantizado.

Otro ejemplo de movimiento de giro como consecuencia de deformaciones moleculares se puede apreciar en el siguiente esquema en que tres núcleos idénticos se desplazan desde sus posiciones de equilibrio que forman un triángulo plano equilátero como el que se indica con las líneas punteadas.



Las dos primeras figuras representan las conformaciones extremas a uno y otro lado de la posición de equilibrio de las oscilaciones de la misma frecuencia que preservan la posición del

centro de masa. La tercera es una de las posibles combinaciones entre ellas con indicación de las direcciones de desplazamiento de los núcleos. También en este ejemplo hay un movimiento de giro sin que la molécula, como un conjunto, haya volteado. Los movimientos individuales de cada núcleo consisten en giros alrededor de su respectivas posiciones de equilibrio.

En los dos ejemplos, el momento angular debido a la combinación de vibraciones es un vector que está dirigido a lo largo del eje de mayor simetría.

Los estados cuánticos de estos modos normales de vibración dependen de sendos números cuánticos, aparte de las contribuciones de otros modos normales de distintas frecuencias al contenido energético molecular. Al ser dos los modos de vibración degenerados, serán dos los números cuánticos necesarios para indicar el estado, $\{v_1, v_2\}$. El nivel energético depende de la suma de ambos, $v = v_1 + v_2$. La degeneración crece con el valor de v en la forma $(v+1)$ que, para facilitar la generalización posterior, también se puede escribir como $\binom{v+1}{1}$. Alternativamente los estados cuánticos se pueden indicar con dos números cuánticos $\{v^1\}$, el primero indica el nivel energético y el segundo el valor del momento angular debido a la combinación de vibraciones. El número cuántico l puede tomar los valores

$$l = v, v-2, v-4, \dots, 0 \text{ ó } 1.$$

Los estados con valores de $l \neq 0$ siguen siendo doblemente degenerados pues el momento angular orientado a lo largo del eje de simetría puede estarlo en ambas direcciones. Otro número cuántico se necesita para distinguir entre ambos sentidos del momento angular. El nivel energético, por ejemplo, $v = 3$ cuádruplemente degenerado incluye los estados 3^3 , doblemente degenerado, y 3^1 , también doblemente degenerado. El nivel energético $v = 4$ incluye los estados 4^4 , dos estados, 4^2 , dos estados, y 4^0 , un estado, lo que hace un total de cinco estados degenerados en este nivel.

La clasificación de los estados degenerados debidos a dos variables por los valores del momento angular está indicando que es el grupo de transformaciones ortogonales en dos dimensiones $O(2)$ el que ha servido para esa clasificación. En la página 179 las representaciones irreducibles de este grupo se indicaron mediante el valor absoluto de un número entero. Allí se indicaba por $|m|$ mientras que en este contexto de vibraciones moleculares lo habitual es señalarlo por el número l .

Los estados degenerados se clasifican por la parte totalmente simétrica de las sucesivas potencias de la representación irreducible fundamental, $|m| = 1$ del grupo $O(2)$. El primer nivel energético $v = 0$ corresponde a la potencia cero de la representación irreducible. La degeneración es la unidad. El primer nivel excitado, $v = 1$, corresponde a la representación $|m| = 1$ del grupo $O(2)$, es el nivel antes indicado por 1^1 . La segunda potencia de la representación $|m| = 1$ de dimensión cuatro tiene una parte antisimétrica de dimensión unidad y una parte simétrica de dimensión tres reducible que se descompone en suma de representaciones irreducibles de dimensiones uno y dos, $|m| = 0$ y $|m| = 2$. Esta es la que ha servido para clasificar los estados vibracionales. Corresponden a los estados 2^0 y 2^2 . La parte totalmente simétrica del cubo de la representación $|m| = 1$ se descompone en suma de las representaciones asociadas a $|m| = 1$ y $|m| = 3$. Se puede continuar con este tipo de estudio diciendo que la parte totalmente simétrica de la cuarta potencia de $|m| = 1$ es reducible y se descompone en suma de $(|m| = 0) \oplus (|m| = 2) \oplus (|m| = 4)$. Es siempre la parte totalmente simétrica de las potencias de la representación irreducible fundamental la que cataloga los estados vibracionales excitados.

Si el sistema presenta modos normales de vibración triplemente degenerados, tres modos independientes de vibrar con la misma frecuencia, sus niveles energéticos dependen de la suma de los tres números cuánticos asociados a cada uno de los modos, $\nu = \nu_1 + \nu_2 + \nu_3$. La degeneración de esos niveles energéticos es $\binom{\nu+2}{2}$. La combinación de deformaciones da lugar a momentos angulares que sirven para clasificar los estados además de por la energía. Al ser un problema en que hay en juego tres variables, los momentos angulares lo son en tres dimensiones, son vectores que pueden estar orientados en cualquier dirección del espacio tridimensional. Los estados estacionarios se clasifican también por los números $\{v^l\}$ donde l puede tomar todos los valores variando de dos en dos desde $l = \nu$ hasta 0 ó 1 . Para cada valor de $l \neq 0$ hay $(2l + 1)$ estados que se diferencian en el valor de la proyección del momento angular sobre un eje. Un número cuántico adicional $m_l = l, l - 1, \dots, -l$ sirve para identificar esos estados de mismo valor de l .

El grupo apropiado para su clasificación por los momentos angulares es el grupo $O(3)$ de las transformaciones ortogonales en tres dimensiones. La clasificación de los estados estacionarios equivale a la parte totalmente simétrica de las potencias de la representación $l = 1$, es decir, la representación que anteriormente se ha indicado como D_{1u} de dimensión tres en el grupo de la esfera. El cuadrado de esa representación irreducible tiene una parte totalmente simétrica frente a las permutaciones que es reducible y se descompone como suma de las representaciones irreducibles $D_{0g} \oplus D_{2g}$ de dimensiones uno y cinco respectivamente, asociadas a los valores $l = 0$ y $l = 2$, y que sirven para clasificar los seis estados estacionarios correspondientes al nivel $\nu = 2$. Otras potencias superiores simetrizadas de la misma representación irreducible se han tabulado anteriormente y sirven para clasificar estados estacionarios excitados de los mismos modos normales de vibración.

Para modos normales de vibración cuádruplemente o quintuplemente degenerados ha de recurrirse a las potencias simetrizadas de la representación fundamental de grupos como $O(4)$ y $O(5)$ de las transformaciones ortogonales en cuatro y cinco dimensiones. Los niveles energéticos dependen del valor del número $\nu = \sum_i \nu_i$ y las degeneraciones están expresadas en la forma $\binom{\nu+3}{3}$ y $\binom{\nu+4}{4}$. Haciendo una tabla de esas degeneraciones encontramos que para cuatro modos degenerados de vibración las sucesivas degeneraciones son $1, 4, 10, 20, 35, 56, \dots$, mientras que para cinco modos de vibrar con la misma frecuencia las degeneraciones siguen la pauta $1, 5, 15, 35, 70, \dots$.

Las representaciones irreducibles de $O(4)$ tienen dimensiones como los cuadrados de los números naturales. Los diez estados degenerados correspondientes a $\nu = 2$ se clasifican por los momentos angulares en cuatro dimensiones mediante los números cuánticos $l = 0$, un estado, y $l = 2$, nueve estados. Los veinte estados con la energía de $\nu = 3$ se clasifican mediante $l = 1$, cuatro estados, y $l = 3$, dieciséis estados. Los treinta y cinco estados de $\nu = 4$ corresponden a $l = 0$, un estado, $l = 2$, nueve estados, y $l = 4$, veinticinco estados. Puesto que es un problema de cuatro dimensiones para distinguir los estados del mismo valor de l se necesitan dos números cuánticos adicionales aparte de $\{v^l\}$.

Las representaciones irreducibles del grupo $O(5)$ necesarias para clasificar estados vibratoriales tienen dimensiones iguales a la suma de los cuadrados de los números naturales, es decir, siguen la serie $1, 5, 14, 30, 55, \dots$. Los quince estados con $\nu = 2$ de un conjunto de modos de vibrar quintuplemente degenerados se clasifican por los números cuánticos $l = 0$, un estado, y $l = 2$ catorce estados. Los treinta y cinco estados con energía correspondiente a $\nu = 3$ se clasifican mediante $l = 1$, cinco estados, y $l = 2$, treinta estados. Los setenta

estados con $v = 4$ se etiquetan mediante $l = 0$, un estado, $l = 2$, catorce estados, y $l = 4$, cincuenta y cinco estados.

De momento no se conocen sistemas moleculares altamente simétricos que tengan modos normales de vibración con degeneraciones superiores a cinco. Una de las moléculas conocidas y estudiadas de mayor simetría es el fullereno C_{60} que, en su estado fundamental, tiene la simetría del grupo I_h con representaciones irreducibles de orden cinco o inferior. No parece necesario, por tanto, recurrir a grupos superiores para justificar la degeneración de sus niveles vibracionales.

13.1.4 Propiedades eléctricas de un sistema de cargas.

Las propiedades de un sistema rígido de cargas se resumen en forma de multipolos eléctricos. Los momentos eléctricos de una distribución de cargas puntuales, q_j , son cantidades tensoriales cuyas componentes, referidas a un sistema cartesiano de coordenadas, están dadas por la relación:

$$R_{l; l_x, l_y, l_z} = \sum_j q_j x_j^{l_x} y_j^{l_y} z_j^{l_z}$$

donde $l = l_x + l_y + l_z$ es el orden del tensor y los distintos l_α son valores enteros positivos o nulos pero nunca negativos. Si se trata de una distribución continua de cargas la definición es equivalente sin más que sustituir la suma discreta por una integración

$$R_{l; l_x, l_y, l_z} = \int x^{l_x} y^{l_y} z^{l_z} \rho dV$$

donde ρ es la densidad de carga en cada punto del espacio.

El momento de orden uno, $l = 1$, se denomina momento dipolar y es el mejor conocido. Tiene tres componentes asociadas a los valores de l_x, l_y, l_z iguales a $(1,0,0)$, $(0,1,0)$ y $(0,0,1)$ respectivamente. Son las componentes cartesianas p_x, p_y, p_z y constituyen un vector.

Para los momentos de orden superior, el número de componentes independientes, el número de valores de l_x, l_y, l_z compatibles con un valor total de l , aumenta. Para $l = 2$ el número es seis, para $l = 3$ el número es diez y, en general, $\binom{l+2}{2}$. En ese número está recogido el hecho de que las 3^l componentes del producto externo de (x, y, z) por sí mismo l veces es simétrico frente a la permutación. A modo de ejemplo, las veintisiete componentes totales del tercer momento se reducen a las diez independientes, que se etiquetan como

$$xxx, xxy, xxz, xyy, xyz, xzz, yyy, yyz, yzz, zzz.$$

El resto de las componentes hasta el total de veintisiete son iguales a alguna de éstas: las tres cantidades $R_{xxy} = R_{xyx} = R_{yxx}$ se identifican como una única componente con los valores de $l_x = 2, l_y = 1, l_z = 0$.

Frente a las rotaciones-reflexiones en el espacio tridimensional, grupo $O(3)$, las tres componentes x, y, z del vector de posición se transforman como la representación de dimensión tres D_{1u} . Las $\binom{l+2}{2}$ componentes independientes se transforman como la representación obtenida como la parte totalmente simétrica frente a las permutaciones de la potencia l -ésima de la representación de partida D_{1u} . Es decir las $\binom{l+2}{2}$ se transforman como la representación $D_{1u}^{\otimes l}[U]$.

Pero de estos momentos interesa la parte que corresponde a las trazas nulas. Estos tensores se pueden descomponer en suma de un término de trazas nulas más un resto que

no contribuye a las interacciones con campos externos. Las trazas de un tensor de l índices son componentes de otro tensor de $l-2$ índices, obtenido a partir del anterior poniendo dos índices iguales y sumando con respecto a los tres valores posibles, x, y, z , de ese índice común. Un tensor de l índices tiene tantas trazas como parejas de índices se puedan formar, es decir, $\binom{l}{2}$. Siguiendo con el ejemplo anterior, las tres trazas del tercer momento constituyen un vector cuyas componentes x, y, z son el resultado de las sumas:

$$R_{xxx} + R_{xyy} + R_{xzz}$$

$$R_{yxx} + R_{yyy} + R_{yzz}$$

$$R_{zxx} + R_{zyy} + R_{zzz}$$

La contribución de trazas nulas de los momentos de la distribución de cargas eléctricas se suelen denominar momentos multipolares y tienen $\binom{l+2}{2} - \binom{l}{2} = 2l+1$ componentes independientes.

Las trazas de los momentos eléctricos, a su vez, se transforman frente a las rotaciones-reflexiones en el espacio tridimensional como los momentos eléctricos de $l-2$ índices. En consecuencia, las $2l+1$ componentes de los momentos multipolares eléctricos forman base de la representación

$$D_{1u}^{\otimes l} | [l] - D_{1u}^{\otimes (l-2)} | [l-2] = D_{1g(u)}$$

Así se refleja en la Tabla 13.8. Las $2l+1$ componentes de los momentos multipolares eléctricos se transforman como las funciones armónicas esféricas de orden l , $Y_{lm}(\theta, \phi)$, lo que da pie a las formulaciones alternativas en variables angulares.

Hasta aquí se ha visto cómo se transforman las componentes de estas cantidades tensoriales por las rotaciones-reflexiones en las tres dimensiones del espacio. Para estudiar su comportamiento en un entorno de inferior simetría basta analizar la descomposición de las representaciones irreducibles del grupo $O(3)$ en suma de varias irreducibles cuando el grupo de las operaciones de simetría se reduce a uno de sus subgrupos. Las tablas de correlación entre las representaciones de un grupo y de sus subgrupos proporcionan esa información.

Otro problema independiente es la posibilidad de que estas cantidades tensoriales sean distintas de cero, o de cuántas componentes puedan serlo en los distintos entornos de simetría puntual. Como regla general puede decirse que de cada momento multipolar habrá tantas componentes distintas de cero como el número de las que formen base de la representación totalmente simétrica del correspondiente grupo. La carga total se transforma como la representación D_{0g} totalmente simétrica en el grupo $O(3)$ y sigue siendo totalmente simétrica en cualquier otro entorno de inferior simetría. En consecuencia, cualquier sistema de cargas puede ser iónico. Los momentos multipolares de orden impar se transforman por la operación inversión como las representaciones u y siguen siendo u mientras siga siendo operación de simetría la inversión. En consecuencia, en distribuciones de carga que tengan centro de inversión todos los momentos multipolares de orden impar serán nulos. En una distribución de carga con simetría dada por el grupo C_{3v} hay una componente del momento dipolar que puede ser distinta de cero pues una componente forma base de la representación A_1 ; es la componente axial dirigida a lo largo del eje de simetría.

El estudio de la simetría de las polarizabilidades de un sistema de cargas requiere un análisis de la interacción entre ese sistema y un campo eléctrico externo. Pero tal campo externo puede no ser homogéneo por lo que su descripción, a su vez, requiere definir una serie de tensores que den cuenta de esa inhomogeneidad. El campo eléctrico es, salvo el signo, el gradiente de un campo potencial escalar ϕ . Frente a las rotaciones-inversiones del sistema local de coordenadas, el campo potencial escalar ϕ es invariante. Las tres componentes de su vector gradiente en cada punto del espacio, el campo eléctrico, forman base de la representación D_{1u} . Los sucesivos gradientes de gradientes forman tensores de un número creciente de índices

$$\mathcal{E}_\alpha, \mathcal{E}'_{\alpha\beta}, \mathcal{E}''_{\alpha\beta\gamma}, \dots$$

cuyas componentes indicadas por α, β, γ , etc. que pueden ser las coordenadas cartesianas x, y , ó z , forman base de la parte totalmente simétrica de las potencias de la representación D_{1u} . Pero si se trata de un campo externo al propio sistema de cargas que se trata de estudiar, sus gradientes superiores han de cumplir la relación de Poisson, $\nabla^2 \phi = 0$, es decir, han de tener trazas nulas. En consecuencia, las $2l + 1$ componentes independientes se transforman como las representaciones D_{1s} donde s puede ser g o u de acuerdo con la paridad del número entero l . Es un argumento análogo al que más arriba ha llevado a analizar la simetría de los momentos multipolares.

Los momentos multipolares son las derivadas de la energía de interacción del sistema de cargas con respecto a esos campos externos: El momento dipolar es la derivada de la energía con respecto al campo eléctrico. Como la energía es un escalar, tanto el campo eléctrico externo como el momento dipolar eléctrico se transforman como la representación D_{1u} . El momento cuadrupolar es la derivada de la energía de interacción con respecto al gradiente de campo eléctrico \mathcal{E}' ; tanto uno como otro tienen cinco componentes que se transforman como D_{2g} . Así se puede continuar con los momentos de orden superior.

Las polarizabilidades están definidas por derivadas superiores. La primera polarizabilidad definida por la relación

$$\alpha_{\alpha\beta} = \left(\frac{\partial E}{\partial \mathcal{E}_\alpha \partial \mathcal{E}_\beta} \right)$$

tiene nueve componentes pero, al ser simétrica frente al intercambio de los dos subíndices, tiene solamente seis componentes independientes que se transforman como la parte totalmente simétrica frente a las permutaciones del cuadrado de D_{1u} . Es lo que está recogido en la Tabla 13.9. La descomposición en suma de representaciones irreducibles indica que, incluso en el entorno de la simetría esférica, hay una componente invariante que se transforma como la representación totalmente simétrica D_{0g} . Es la componente isotrópica. En una distribución de cargas tan simétrica como una distribución esférica, los momentos multipolares se anulan pero puede afirmarse sin lugar a dudas que es polarizable. El resto de las componentes dan cuenta de la anisotropía de la polarizabilidad. En la misma tabla se recogen la simetría de otras hiperpolarizabilidades.

Para estudiar el comportamiento en entornos de inferior simetría basta realizar una reducción desde el grupo $O(3)$ a alguno de sus subgrupos. En cada caso, el número de datos distintos de cero necesarios para especificar una de estas cantidades tensoriales estará dado por el número de componentes que se transformen como la representación totalmente simétrica del grupo de la simetría espacial correspondiente. Su determinación experimental puede ser

complicada o imposible pero el análisis de las relaciones de simetría es un ejercicio de Teoría de Grupos.



Table 13.8: Simetría de los momentos multipolares bajo $O(3)$

Potencias simetrizadas de D_{1u}	Momentos eléctricos	Multipolos eléctricos	Denominación
D_{0g}	D_{0g}	D_{0g}	Carga
D_{1u}	D_{1u}	D_{1u}	Dipolo
$\{D_{1u}^{\oplus 2} [2]\}$	$D_{0g} \oplus D_{2g}$	D_{2g}	Quadrupolo
$\{D_{1u}^{\oplus 3} [3]\}$	$D_{1u} \oplus D_{3u}$	D_{3u}	Octupolo
$\{D_{1u}^{\oplus 4} [4]\}$	$D_{0g} \oplus D_{2g} \oplus D_{4g}$	D_{4g}	Hexadecapolo
$\{D_{1u}^{\oplus 5} [5]\}$	$D_{1u} \oplus D_{3u} \oplus D_{5u}$	D_{5u}	Dotriacontapolo
$\{D_{1u}^{\oplus 6} [6]\}$	$D_{0g} \oplus D_{2g} \oplus D_{4g} \oplus D_{6g}$	D_{6g}	Tetrahexacontapolo
$\{D_{1u}^{\oplus 7} [7]\}$	$D_{1u} \oplus D_{3u} \oplus D_{5u} \oplus D_{7u}$	D_{7u}	Octoeicosahectapolo
...

Table 13.9: Simetría de las polarizabilidades bajo $O(3)$

Propiedad	N. comp.	Representación	Rep. irreducibles
$\alpha_{\alpha\beta}$	6	$\{D_{1u}^2 [2]\}$	$D_{0g} \oplus D_{2g}$
$\beta_{\alpha\beta\gamma}$	10	$\{D_{1u}^3 [3]\}$	$D_{1u} \oplus D_{3u}$
$\gamma_{\alpha\beta\gamma\delta}$	15	$\{D_{1u}^4 [4]\}$	$D_{0g} \oplus D_{2g} \oplus D_{4g}$
$A_{\alpha;\beta\gamma}$	15	$D_{1u} \otimes D_{2g}$	$D_{1u} \oplus D_{2u} \oplus D_{3u}$
$B_{\alpha\beta;\gamma\delta}$	30	$\{D_{1u}^2 [2]\} \otimes D_{2g}$	$D_{0g} \oplus D_{1g} \oplus 2D_{2g} \oplus D_{3g} \oplus D_{4g}$
$C_{\alpha\beta;\gamma\delta}$	15	$\{D_{2g}^2 [2]\}$	$D_{0g} \oplus D_{2g} \oplus D_{4g}$
$E_{\alpha;\beta\gamma\delta}$	21	$D_{1u} \otimes D_{3u}$	$D_{2g} \oplus D_{3g} \oplus D_{4g}$
$H_{\alpha\beta;\gamma\delta\epsilon}$	35	$D_{2g} \otimes D_{3u}$	$D_{1u} \oplus D_{2u} \oplus D_{3u} \oplus D_{4u} \oplus D_{5u}$
$R_{\alpha\beta\gamma;\delta\epsilon\phi}$	28	$\{D_{3u}^2 [2]\}$	$D_{0g} \oplus D_{2g} \oplus D_{4g} \oplus D_{6g}$
...

13.2 Ejercicios

Problema 13.2.1 Descomponer el cubo de la representación irreducible E del grupo C_{3v} de acuerdo con las representaciones irreducibles del grupo S_3 .

Problema 13.2.2 Descomponer el cubo de la representación irreducible E_g del grupo D_{4h} de acuerdo con las representaciones irreducibles del grupo S_3 .

Problema 13.2.3 Determinar los caracteres de la parte totalmente simétrica de la quinta potencia de la representación irreducible E del grupo C_{3v} .

Problema 13.2.4 Determinar las partes simétrica y antisimétrica del producto $\Delta \otimes \Delta$ de las representaciones irreducibles del grupo $C_{\infty v}$.

Problema 13.2.5 Comprobar que si Γ es una representación reducible, $\Gamma = \sum_{\nu} a_{\nu} \Gamma^{(\nu)}$, su cuadrado simetrizado es

$$\begin{aligned} \{(\Gamma \otimes \Gamma) | [2]\} &= \sum_{\nu} a_{\nu} \left[\left\{ (\Gamma^{(\mu)} \otimes \Gamma^{(\nu)}) | [2] \right\} + \frac{1}{2} (a_{\nu} - 1) (\Gamma^{(\nu)} \otimes \Gamma^{(\nu)}) \right] \\ &\quad + \sum_{\mu > \nu} a_{\mu} a_{\nu} (\Gamma^{(\mu)} \otimes \Gamma^{(\nu)}) \end{aligned}$$

y hay una relación análoga para la parte antisimétrica.

Problema 13.2.6

Problema 13.2.7

Problema 13.2.8

Capítulo 14

Estados moleculares a partir de los estados atómicos

Dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer, los estados electrónicos de una molécula biatómica, o ion biatómico, se clasifican por las invariancias del operador hamiltoniano electrónico. A largas distancias internucleares puede decirse que la molécula se disocia en átomos o iones atómicos. Aunque ese “proceso” nunca puede identificarse como algo realizable mecánicamente, es cierto que las medidas experimentales permiten correlacionar los estados del conjunto molecular con los de sus fragmentos y “medir” sus distancias internucleares de equilibrio y energías de disociación. Eso permite razonar acerca de los “procesos” de disociación o de formación de enlaces químicos como si fueran susceptibles de ser monitorizados y estudiados paso a paso los mecanismos por los que el acercamiento de un átomo a otro da lugar a un enlace.

Hay cantidades físicas que se conservan. La masa y la carga total de los átomos o iones individuales no cambian cuando se forma un enlace químico. Pero otras propiedades también se conservan y permiten establecer correlaciones entre las características de los estados atómicos y las de los estados moleculares a que pueden dar lugar.

14.1 Biatómicas heteronucleares

Los estados de los átomos o iones atómicos se clasifican por la simetría esférica, es decir, por el grupo $O(3)$ para la parte espacial o por el $SU(2)$ si se incorpora el espín electrónico. Si las interacciones son simplemente electrostáticas, los números cuánticos L , M_L , S y M_S identifican un término espectral que incorpora $(2L+1)(2S+1)$ estados distintos. La inversión del sistema de coordenadas añade otro número cuántico p , la paridad, al conjunto de los que identifican un estado individual. Si denominamos A el átomo considerado, sus estados electrónicos pueden ser reconocidos por las funciones de onda

$$\Psi_A(L_A, M_{L_A}, S_A, M_{S_A}, p_A)$$

en las que las variables son las coordenadas espacio-espín de sus electrones.

Lo mismo puede decirse de un segundo átomo B cuyos estados se pueden identificar por las funciones de onda

$$\Psi_B(L_B, M_{L_B}, S_B, M_{S_B}, p_B)$$

A distancias internucleares largas, todas las funciones estado de uno u otro átomo constituyen un conjunto ortonormal.

La presencia en las proximidades de otro átomo introduce al menos un campo eléctrico que reduce la simetría desde la esférica a la cilíndrica, $C_{\infty v}$ para la parte espacial. A distancias internucleares intermedias, los productos de las funciones centradas en uno y otro átomo

$$\begin{aligned} \Phi_{AB}(M_{L_A}, M_{S_A}, M_{L_B}, M_{S_B}) &= \\ &= \mathcal{A} (\Psi_A(L_A, M_{L_A}, S_A, M_{S_A}, p_A) \cdot \Psi_B(L_B, M_{L_B}, S_B, M_{S_B}, p_B)) \end{aligned} \quad (14.1)$$

participan en los estados electrónicos moleculares. El antisimetrizador \mathcal{A} asegura la antisimetría frente a la permutación de las coordenadas espacio-espín de los electrones de un subconjunto con los del otro pues la antisimetría dentro de cada subconjunto ya está establecida. Esas funciones pueden ser tomadas como primera aproximación en la descripción de los estados moleculares que disocian en los estados atómicos descritos respectivamente por los términos espectrales identificados por (L_A, S_A, p_A) y (L_B, S_B, p_B) .

Para un término espectral del átomo A y otro del átomo B, el número total de funciones independientes es de $(2L_A + 1)(2S_A + 1)(2L_B + 1)(2S_B + 1)$. El problema ahora consiste en reagrupar todas las funciones dadas por (14.1) y clasificarlas por los números cuánticos que etiquetan los estados moleculares. En ausencia de interacciones de tipo espín-órbita, los estados moleculares se clasifican por los números cuánticos S, M_S para la parte de espín y por el número cuántico Λ para la parte espacial. Este último mide la proyección sobre el eje internuclear del momento angular orbital. En una simetría $C_{\infty v}$, los estados con $\pm \Lambda$ forman base de una representación irreducible de orden dos, excepto el caso particular en que $\Lambda = 0$. La clasificación por Λ es equivalente a la clasificación por las representaciones irreducibles del grupo $C_{\infty v}$. Los números S, M_S , en cambio, miden el cuadrado del módulo y la componente sobre un eje arbitrario del momento angular de espín. En ausencia de interacción espín-órbita el acoplamiento entre los momentos angulares de espín es análogo a lo que ocurre en un átomo.

$$\Lambda = M_{L_A} + M_{L_B} \qquad M_S = M_{S_A} + M_{S_B}$$

La combinación de funciones como las de la ecuación (14.1) que haya de resultar función propia de \hat{S}_Z y de \hat{L}_z solo incluye las que son compatibles con los valores de M_S y de M_L correspondientes al estado molecular resultante. Notese la distinción entre las coordenadas Z , arbitraria en el espacio, y z a lo largo de la línea internuclear.

$$\begin{aligned} \Psi_{AB}(S, M_S, \Lambda) &= \\ &\sum_{M_{S_A}, M_{L_A}} c(S, M_S, \Lambda; L_A, M_{L_A}, S_A, M_{S_A}, p_A, L_B, M_{L_B}, S_B, M_{S_B}, p_B) \\ &\qquad \mathcal{A} (\Psi_A(L_A, M_{L_A}, S_A, M_{S_A}, p_A) \cdot \Psi_B(L_B, M_{L_B}, S_B, M_{S_B}, p_B)) \end{aligned}$$

Los coeficientes de la combinación lineal deben incorporar todas las condiciones de simetría.

Un caso particular es la formación de la molécula NO a partir de los átomos de nitrógeno en sus estados indicados por el término fundamental 4S_u y de oxígeno en sus estados 3P_g ¹.

Al reducir la simetría de la esfera al cilindro ha de hacerse uso del grupo doble del $C_{\infty v}$ con el fin de dar cuenta del comportamiento de las funciones de espín. Las cuatro funciones que describen los cuatro estados degenerados del átomo N (4S_u) presentan cuatro distintas proyecciones del momento angular de espín para una sola función espacial. Las cuatro funciones forman base de la representación obtenida como producto de $D_{3g} \otimes D_{0u}$ del grupo SU(2). El primer factor hace referencia a las funciones de espín y el segundo a la parte espacial. Igualmente la nueve funciones del átomo O (3P_g) forman base de la representación $D_{1g} \otimes D_{1g}$. El número total de funciones es treinta y seis.

Al reducir la simetría al grupo doble del $C_{\infty v}$ las representaciones irreducibles en el supergrupo pueden ser reducibles en el subgrupo. En este ejemplo lo que se obtiene es

$$\begin{aligned} N: & \quad D_{3g} \otimes D_{0u} \longrightarrow \left(E_{\frac{1}{2}} \oplus E_{\frac{3}{2}} \right) \otimes \Sigma^- \\ O: & \quad D_{1g} \otimes D_{1g} \longrightarrow (\Sigma^- \oplus \Pi) \otimes (\Sigma^- \oplus \Pi) \end{aligned}$$

Basta ahora sumar, acoplar, los momentos angulares de espín y espacial, en ausencia de interacciones espín-órbita independientemente.

$$\begin{aligned} \text{Espín:} & \quad \left(E_{\frac{1}{2}} \oplus E_{\frac{3}{2}} \right) \otimes (\Sigma^- \oplus \Pi) = 3E_{\frac{1}{2}} \oplus 2E_{\frac{3}{2}} \oplus E_{\frac{5}{2}} \\ \text{Espacio:} & \quad \Sigma^- \otimes (\Sigma^- \oplus \Pi) = \Sigma^+ \oplus \Pi \end{aligned}$$

Si analizamos las componentes de espín se observa que las representaciones $E_{\frac{5}{2}} \oplus E_{\frac{3}{2}} \oplus E_{\frac{1}{2}}$, cada una de ellas doblemente degenerada, no son sino las seis componentes de un sextete desdobladas en un entorno de simetría cilíndrica. Por la misma razón $E_{\frac{3}{2}} \oplus E_{\frac{1}{2}}$ describe el comportamiento de las cuatro componentes de un cuartete y la representación restante $E_{\frac{1}{2}}$ estudia cómo se transforman las dos componentes de un doblete. En resumen, las cuatro componentes de espín de 4S_u por las tres componentes de espín de 3P_g hacen un total de doce funciones de espín que se descomponen en un sextete, un cuartete y un doblete.

Puesto que en ausencia de interacciones espín-órbita son constantes de movimiento el cuadrado del módulo del espín electrónico y también su componente sobre un eje que puede ser arbitrario, a la misma conclusión podría haberse llegado simplemente acoplando los espines de uno y otro átomo. En efecto, el producto de las representaciones irreducibles del grupo SU(2)

$$D_{\frac{3}{2}g} \otimes D_{1g} = D_{\frac{5}{2}g} \oplus D_{\frac{3}{2}g} \oplus D_{\frac{1}{2}g}$$

se descompone por la serie de Clebsch-Gordan en un sextete, un cuartete y un doblete.

La parte espacial, en cambio, requiere la simetría axial pues la constante de movimiento no es la componente del momento angular orbital sobre una dirección arbitraria sino, precisamente, sobre el eje internuclear.

De todo ello se deduce que los estados 4S_u del nitrógeno y 3P_g del oxígeno dan lugar a los estados moleculares

$${}^6\Sigma^+, {}^6\Pi, {}^4\Sigma^+, {}^4\Pi, {}^2\Sigma^+, {}^2\Pi$$

¹Aunque las recomendaciones de IUPAC indican que no se etiquete la paridad en el caso de estados pares y se ponga un superíndice "o" a la derecha para los impares, aquí se ha preferido indicarlo explícitamente para distinguir las diferentes posibilidades

lo que hace un total de los treinta y seis estados. El estado fundamental electrónico de la molécula de NO es ${}^2\Pi$.

Si se tiene en cuenta la interacción espín-órbita se obtiene un desdoblamiento adicional pues la constante de movimiento es entonces la proyección sobre el eje internuclear de la resultante de los momentos angulares de órbita y de espín. El desdoblamiento da lugar a los niveles energéticos

$${}^6\Sigma_{\frac{5}{2}}^+, {}^6\Sigma_{\frac{3}{2}}^+, {}^6\Sigma_{\frac{1}{2}}^+, {}^6\Pi_{\frac{7}{2}}, {}^6\Pi_{\frac{5}{2}}, {}^6\Pi_{\frac{3}{2}}, {}^6\Pi_{\frac{1}{2}}, {}^6\Pi_{\frac{3}{2}}, {}^6\Pi_{\frac{1}{2}}, \\ {}^4\Sigma_{\frac{3}{2}}^+, {}^4\Sigma_{\frac{1}{2}}^+, {}^4\Pi_{\frac{5}{2}}, {}^4\Pi_{\frac{3}{2}}, {}^4\Pi_{\frac{1}{2}}, {}^4\Pi_{\frac{1}{2}}, {}^2\Sigma_{\frac{1}{2}}^+, {}^2\Pi_{\frac{3}{2}}, {}^2\Pi_{\frac{1}{2}}$$

etiquetados por la proyección del momento angular total sobre el eje internuclear, todos ellos doblemente degenerados. El término espectral fundamental ${}^2\Pi$ se ha desdoblado en ${}^2\Pi_{\frac{3}{2}}$ y ${}^2\Pi_{\frac{1}{2}}$, el primero de esos niveles ligeramente por encima del segundo, cosa que la simetría por sí misma no es capaz de predecir.

El mismo argumento puede esgrimirse para dar cuenta de los estados de la molécula de CO. Los términos espectrales fundamentales de $C({}^3P_g)$ y de $O({}^3P_g)$ dan lugar a singuletes, tripletes y quintetes de las simetrías

$$(\Sigma^- \oplus \Pi) \otimes (\Sigma^- \oplus \Pi) = \Sigma^+ \oplus \Pi \oplus \Pi \oplus \Sigma^+ \oplus \Sigma^- \oplus \Delta$$

El término electrónico fundamental de la molécula de CO, ${}^1\Sigma^+$, está entre ellos.

14.2 Diatómicas homonucleares

La formación de las moléculas diatómicas homonucleares a partir de los átomos independientes requiere un tratamiento especial pues, además del descenso en simetría local en la posición de un átomo que provoca la presencia de otro átomo, aparece un nuevo elemento de simetría no existente en cada uno de los átomos por separado. Al aproximar átomos idénticos aparece un centro de inversión en el punto medio del enlace y un plano ecuatorial de simetría. La simetría local en cada uno de los átomos ha descendido de la esférica a la axial ($C_{\infty v}$) pero, globalmente, el conjunto presenta una simetría superior ($D_{\infty h}$). Como el grupo $D_{\infty h}$ es el producto directo de $C_{\infty v} \otimes C_i$, ha de indicarse qué estados resultantes son de tipo g o de tipo u frente a la inversión en el centro del enlace formado.

El análisis de los posibles valores del número cuántico de espín total no ofrece más dificultades que en el caso anterior. Cabe únicamente destacar que el número total de electrones será par y, en consecuencia, los valores del número cuántico S serán pares o impares pero siempre enteros.

Si los estados de los átomos por separado son distintos, indicados por distintos términos espectrales, $({}^{2S+1})L_p$, e incluso si son distintos estados aunque sean de la misma simetría, los estados se duplican unos con etiqueta g y otros con u.

El ejemplo de dos átomos de nitrógeno, uno descrito por 4S_u (4 estados) y el otro por 2D_u (10 estados), da lugar a un total de cuarenta estados contando quintetes ($S = 2$) y tripletes ($S = 1$). Pero lo mismo puede decirse si los estados atómicos están descritos al revés, el primero por 2D_u y el segundo por 4S_u . El número de posibles estados es en realidad el doble. Al reducir la simetría la representación irreducible D_{0u} del grupo $O(3)$ pasa a Σ^-

en $C_{\infty v}$ y la representación D_{2u} pasa a $\Sigma^- \oplus \Pi \oplus \Delta$. Al juntar todo resultan para la parte espacial los estados moleculares

$$\Sigma^- \otimes (\Sigma^- \oplus \Pi \oplus \Delta) = \Sigma^+ \oplus \Pi \oplus \Delta$$

Incluyendo la especificación del espín, se obtienen los estados

$${}^5\Sigma_g^+, {}^5\Sigma_u^+, {}^3\Sigma_g^+, {}^3\Sigma_u^+, {}^5\Pi_g^+, {}^5\Pi_u^+, {}^3\Pi_g^+, {}^3\Pi_u^+, {}^5\Delta_g^+, {}^5\Delta_u^+, {}^3\Delta_g^+, {}^3\Delta_u^+,$$

En esa relación se ha recogido también la duplicidad g/u por la operación inversión en el centro del enlace. En resumen, el resultado es idéntico al que se hubiera obtenido razonando como si de heteroátomos se tratara.

Queda pendiente el problema de dos átomos iguales en los mismos estados, descritos por el mismo término espectral

$$L_A = L_B = L, \quad S_A = S_B = S, \quad p_A = p_B = p$$

con el mismo contenido energético.

El estudio del comportamiento de las funciones mencionadas en la ecuación (14.1) frente a la inversión espacial en el punto medio de A – B puede hacerse mediante una secuencia de dos operaciones distintas: inversión en uno de los núcleos seguida de una traslación hacia el otro.

$$i = T i_A = T^{-1} i_B$$

La correlación entre los estados de una molécula biatómica y los de los átomos en que se disocia fue estudiada por Wigner y Witmer y recogida posteriormente por Herzberg². La Tabla 14.1 recoge esa correlación para el caso en que la molécula se disocie en dos átomos descritos por el mismo término espectral. El lado izquierdo de la tabla corresponde a los singuletes, quintetes, nonetes, etc., mientras que el lado derecho corresponde a tripletes, septetes, etc. Las líneas punteadas indican el límite máximo dependiente del valor del número cuántico L atómico. Así, los estados S atómicos no dan lugar más que a estados Σ , los estados P atómicos dan lugar a todos los estados moleculares hasta la segunda línea punteada. Dos átomos de oxígeno descritos por el término espectral 3P (9 estados) dan lugar a ochenta y un estados moleculares agrupados en

$${}^1\Sigma_g^+, {}^1\Sigma_u^-, {}^1\Pi_g, {}^1\Sigma_g^+, {}^1\Pi_u, {}^1\Delta_g,$$

$${}^3\Sigma_u^+, {}^3\Sigma_g^-, {}^3\Pi_u, {}^3\Sigma_u^+, {}^3\Pi_g, {}^3\Delta_u,$$

$${}^5\Sigma_g^+, {}^5\Sigma_u^-, {}^5\Pi_g, {}^5\Sigma_g^+, {}^5\Pi_u, {}^5\Delta_g$$

Entre estos se encuentra el estado electrónico fundamental de la molécula O_2 , ${}^3\Sigma_g^-$ y los que quedan inmediatamente por encima de este en una escala energética, ${}^1\Delta_g$ y ${}^1\Sigma_g^+$; estos estados son los que, de una manera aproximada monoconfiguracional, pueden ser descritos por las funciones electrónicas que corresponden a la ocupación orbital $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^2$.

² E. Wigner, E. E. Witmer, *Z. Phys.* **51**, 859 (1928), G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure. I. Spectra of Diatomic Molecules*. 2nd ed. VanNostrand, New York, 1950

Σ_g^+	Π_g	Δ_g	Φ_g	Γ_g		Σ_g^+	Π_g	Δ_g	Φ_g	Γ_g
Σ_u^+	Π_u	Δ_u	Φ_u			Σ_u^+	Π_u	Δ_u	Φ_u	
Σ_g^+	Π_g	Δ_g				Σ_g^+	Π_g	Δ_g		
Σ_u^+	Π_u					Σ_u^+	Π_u			
Σ_g^+						Σ_g^+				

Table 14.1: Estados resultantes de la unión de dos átomos descritos por el mismo término espectral.

$S = 0, 2, 4, \dots$		$S = 1, 3, 5, \dots$									
Σ_g^+	Π_g	Δ_g	Φ_g	Γ_g	\dots	Σ_u^+	Π_u	Δ_u	Φ_u	Γ_u	\dots
Σ_u^-	Π_u	Δ_u	Φ_u	\dots		Σ_g^-	Π_g	Δ_g	Φ_g	\dots	
Σ_g^+	Π_g	Δ_g	\dots			Σ_u^+	Π_u	Δ_u	\dots		
Σ_u^-	Π_u	\dots				Σ_g^-	Π_g	\dots			
Σ_g^+	\dots					Σ_u^+	\dots				
\dots						\dots					

Obviamente, no todos estos estados forman ligaduras, muchos son estados repulsivos, y el estudio de su simetría no implica que los experimentalistas hayan sido capaces de identificarlos pero sí puede decirse que los que se han identificado corresponden a las previsiones teóricas.

14.3 Moléculas poliatómicas

Capítulo 15

Estadística nuclear. Efecto isotópico.

Al estudiar los grupos de las permutaciones se ha puesto de manifiesto que los conjuntos de partículas idénticas han de ser descritos por funciones de onda que cumplan la condición de ser simétricas o antisimétricas frente a las permutaciones dependiendo de su carácter bosónico o fermiónico. Tienen el carácter bosónico las partículas elementales cuyo momento angular de espín lleva asociado números cuánticos enteros y son fermiones las partículas elementales con espines semienteros. La simetría frente a la permutación ha de entenderse en el sentido de que la función que describe a varias de esas partículas debe mantener su signo al permutar las coordenadas espacio-espín de dos de ellas si son bosones y debe cambiar de signo si son fermiones.

Los electrones son fermiones y las funciones que los describen han de cumplir el Principio de Antisimetría. La forma general de las funciones electrónicas en un átomo o en una molécula consisten en una superposición, combinación lineal, o interacción de configuraciones. En la versión aproximada más simple, la de una función monoconfiguracional, ese Principio de Antisimetría se reduce a un Principio de Exclusión.

Pero los núcleos también poseen su propio espín nuclear. Además de masa y carga eléctrica poseen un momento angular intrínseco capaz de interactuar, de acoplarse, con otros momentos angulares presentes en la molécula y de dar lugar a otras propiedades físicas. Es cierto que frente a los momentos dipolares magnéticos electrónicos, los debidos al espín nuclear son mucho más débiles. El magnetón nuclear en que se suele medir ese momento magnético es del orden de mil ochocientas veces menor que el magnetón de Bohr en que se suele presentar el momento magnético electrónico. Esa debilidad no impide que una buena parte de las técnicas de estudio de los sistemas moleculares estén precisamente basadas en los efectos debidos a los espines nucleares.

Como ocurre con otros momentos angulares, el estado de espín de un núcleo se identifica mediante dos números cuánticos, I y M_I , que pueden ser enteros o semienteros. El primero mide el cuadrado del módulo y el segundo su proyección sobre un eje. Como en el resto de los casos los valores permitidos de M_I van desde $+I$ hasta $-I$ cambiando de unidad en unidad. Los núcleos con número másico par tienen valores de I enteros y son bosones, los de

número másico impar lo tienen semienteros, por tanto, son fermiones.

Desde el punto de vista de la simetría los $(2I + 1)$ estados nucleares que tan solo difieren en la proyección del momento angular de espín sobre un eje, caracterizados por funciones $|\Psi(I, M_I)\rangle$, forman base de la representación irreducible D_I de dimensión $2I + 1$ del grupo $SU(2)$ o, si se prefiere, del grupo doble de $O(3)$.

15.1 Cuadrupolo nuclear

La primera propiedad a la que se va a dedicar atención es el de los momentos eléctricos permanentes del núcleo. Sin entrar a razonar acerca de cómo están distribuidas las cargas en el interior del núcleo y cómo son sus movimientos que dan lugar a momentos angulares, se puede comentar sobre los efectos que produce en su entorno.

Las cargas eléctricas presentes en el núcleo se manifiestan a su entorno no solo como debidas a una carga puntual total, sino como debidas a una distribución de cargas en el espacio. Las propiedades eléctricas, denominadas *momentos multipolares*, vistas en apartados anteriores referidas a la distribución espacial de los electrones, están también presentes en los núcleos.

Los momentos multipolares eléctricos son cantidades tensoriales cuyas componentes cartesianas se identifican con un número creciente de índices. Utilizando en cambio funciones complejas un momento de orden l tiene $2l + 1$ componentes identificadas con el número cuántico m_l que puede valer desde l hasta $-l$.

Los operadores asociados a esas cantidades físicas, \hat{R}_{l, m_l} , se transforman frente a las rotaciones en tres dimensiones, grupo $O(3)$, generando las representaciones irreducibles D_{lp} . La paridad está vinculada al valor de l . La carga total, el momento cuadrupolar y, en general, los momentos de orden par son invariantes frente a la inversión del sistema coordenado. El momento dipolar, el octopolar y los de orden impar forman base de representaciones que llevan el subíndice u .

Las relaciones de simetría no nos pueden informar de cuánto valen los momentos eléctricos de un sistema de cargas. Pero sí pueden decir qué cantidades ha de ser necesariamente nulas y cuáles pueden ser distintas de cero. En el caso de los núcleos, las cantidades

$$\langle \Phi_{I, M_I} | \hat{R}_{l, m_l} | \Phi_{I, M_I} \rangle$$

pueden ser distintas de cero si el integrando es totalmente simétrico o contiene una contribución que lo sea, es decir, si hay una contribución que se transforme frente a las operaciones del grupo $SU(2)$ como la representación irreducible D_0 . Puesto que la paridad del *bra* y del *ket* es la misma, su producto es invariante frente a la inversión, los únicos momentos multipolares distintos de cero son los de orden par. La serie de Clebsch-Gordan indica que el producto de la representación irreducible D_I por sí misma da lugar una representación reducible que se escribe como la suma directa $D_0 \oplus D_1 \oplus \dots \oplus D_{2I}$. Si cada una de esas contribuciones se multiplica por la representación irreducible D_l se llega a la conclusión de que la carga total, D_0 , siempre puede dar un valor no nulo, lo cual es una obviedad. Pero, para que el momento cuadrupolar ($l = 2$) sea distinto de cero se requiere que el número cuántico I sea igual o superior a la unidad, para que el momento hexadecapolar ($l = 4$) sea distinto de cero se necesita que $I \geq 2$ y así para los de orden superior. En resumen, los

valores no nulos de las propiedades eléctricas de los núcleos están vinculados por razón de la simetría a los espines nucleares.

Los momentos multipolares superiores de los núcleos son difíciles de determinar experimentalmente. Pero los efectos de los momentos cuadrupolares se manifiestan en una gran variedad de observaciones pues interactúan con campos externos ho homogéneos y dan lugar a estructuras finas e hiperfinas, por ejemplo, en espectros de pura rotación molecular, de NMR, etc. Los núcleos de ^2H ($I = 1$), de ^{14}N ($I = 1$) o de ^{35}Cl ($I = 3/2$) poseen momentos cuadrupolares no nulos.

En un sistema de ejes principales del tensor momento cuadrupolar, dada la simetría de la distribución de carga y que el tensor ha de tener traza nula, un único parámetro sirve para dar cuenta de esa magnitud tensorial. Los valores positivos o negativos de ese dato deben interpretarse en el sentido de que la distribución de carga eléctrica en el núcleo correspondiente es largada o achatada.

15.2 Moléculas biatómicas

Al formar una molécula biatómica, los electrones deben estar descritos por una función antisimétrica frente a sus permutaciones. Pero la misma condición de simetría/antisimetría rige para los núcleos. En una aproximación que separa los movimientos de los electrones frente a los de los núcleos y estos, a su vez, en traslación, rotación y vibración, la función de onda total es un producto de factores cada uno de los cuales describe uno de esos movimientos y además de un factor que describe los núcleos.

$$\Psi_{A-B} = \Psi_{\text{tras}} \Psi_{\text{rot}} \Psi_{\text{vib}} \Psi_{\text{elect}} \Psi_{\text{nuc}}$$

El factor traslacional puede omitirse sin que ello afecte a los razonamientos que siguen.

Permutar los dos núcleos equivale a una transformación del sistema de coordenadas. Si situamos el origen del sistema de coordenadas en el centro del enlace e identificamos el eje internuclear como eje z , un punto en el espacio está dado por las variables (r, θ, ϕ) en que ϕ es el ángulo girado alrededor del eje internuclear. La permutación de los núcleos puede identificarse con la transformación $(\theta, \phi) \rightarrow (\pi - \theta, \phi + \pi)$. Esa transformación afecta a los factores electrónico, rotacional y nuclear.

Los estados electrónicos singuletes totalmente simétricos no cambian por la permutación mencionada. La función nuclear, en cambio, merece un estudio pormenorizado.

Si los dos núcleos son idénticos, al intercambiar los núcleos, la función que describe al conjunto de toda la molécula debe conservar el signo si se trata de bosones y cambiarlo en el caso de fermiones. El caso más sencillo es el de dos núcleos de ^1H formando una molécula H_2 . Los valores del número cuántico I individual son $\frac{1}{2}$ para ambos núcleos. Es decir, se trata de fermiones. Al acoplarse dan lugar a espines nucleares totales identificados por números cuánticos $I = 1, 0$, lo que, en terminología de estados electrónicos, se llamarían triplete y singulete. El triplete tiene tres componentes, $M_I = 1, 0, -1$ mientras que el singulete solo

tiene una. Las funciones que las describen

$$\begin{array}{cc}
 \underline{I = 1} & \underline{I = 0} \\
 \alpha(A) \alpha(B) & \\
 (\alpha(A) \beta(B) + \beta(A) \alpha(B)) & (\alpha(A) \alpha(B) - \beta(A) \alpha(B)) \\
 \beta(A) \beta(B) &
 \end{array}$$

son simétricas las que corresponden al triplete, $I = 1$, y antisimétrica la que corresponde al singlete, $I = 0$.

La función que debe cumplir el principio de simetría-antisimetría es la función global, producto de los distintos factores asociados a contribuciones energéticas independientes. En este ejemplo de núcleos fermiónicos, la función debe cambiar de signo al intercambiar los núcleos. De todos los factores presentes en la función de onda global, la parte electrónica y vibracional no se ven afectadas. Queda el factor asociado a los movimientos de rotación molecular. Las funciones de rotación molecular de una molécula lineal son los armónicos esféricos, $Y_{J,M_J}(\theta, \phi)$. Frente a la transformación $(\theta, \phi) \rightarrow (\pi - \theta, \phi + \pi)$, los de índice J par no cambian de signo mientras que los de índice impar cambian de signo. Para que la función de onda total cambie de signo al permutar los núcleos se requiere que las funciones pares de los núcleos vayan multiplicadas por funciones impares de rotación y, al revés, las funciones impares de los núcleos vayan multiplicadas por funciones de rotación de J par. Dicho de otra manera, la simetría de los estados nucleares impone limitaciones a los posibles estados rotacionales. Eso afecta a las propiedades térmicas macroscópicas del gas formado por moléculas H_2 pues en la muestra coexisten moléculas que pueden almacenar energía térmica de distinta manera, como si de especies químicas distintas se tratara. Las moléculas en que $I = 1$, con estados rotacionales de J impar, se conocen como orto-hidrógeno ($o-H_2$); las que corresponden a $I = 0$, con estados rotacionales de J par, se conocen como para-hidrógeno ($p-H_2$).

La transformación de una forma del gas hidrógeno en otra es lenta y difícil en ausencia de catalizadores. Por ello es posible aislarlas y estudiar cada una de las formas por separado investigando sus propiedades termodinámicas. La función de partición del conjunto microcanónico es un producto de factores cada uno de los cuales incorpora una de las formas de almacenar energía en las moléculas. Los factores nuclear y rotacional han de estudiarse juntos.

$$\begin{aligned}
 q_{n,\text{rot}} = & 3 \sum_{m=0}^{\infty} 3(2m+1) \exp\left(-\frac{(2m+1)((2m+1)+1)\Theta_{\text{rot}}}{T}\right) \\
 & + 1 \sum_{m=0}^{\infty} (2(2m)+1) \exp\left(-\frac{2m(2m+1)\Theta_{\text{rot}}}{T}\right)
 \end{aligned}$$

Al expresar J en la forma $2m$ el primer término suma para valores impares de J y el segundo para valores pares. La primera suma es la contribución de $o-H_2$ con estados impares de rotación y la segunda es la de $p-H_2$. A muy bajas temperaturas los niveles rotacionales no llegan a ocuparse y todas las moléculas, el 100%, deben estar en la forma $p-H_2$ que

es la única que permite el nivel energético rotacional $J = 0$. A temperaturas altas, la ambiental lo es, están poblados niveles energéticos superiores de rotación; la población debe ser aproximadamente un 75% de la forma $o - H_2$ y solo un 25% de la forma $p - H_2$ que es la relación entre estados nucleares pares e impares. A temperaturas intermedias la proporción de las poblaciones de ambas formas varía entre esos dos límites. Pero como la interconversión es difícil, las medidas experimentales pueden realizarse sobre uno de estos colectivos:

- La forma $o - H_2$.
- La forma $p - H_2$.
- La mezcla de ambas formas con la composición de equilibrio a cada temperatura.
- La mezcla de ambas en la proporción 3:1 que es la de equilibrio a temperatura ambiente. Corresponde a un falso equilibrio y situación metastable.

A efectos prácticos, y siempre que no se trabaje a temperaturas muy por debajo del ambiente, se puede prescindir de la contribución nuclear pues los procesos químicos no suelen cambiar su estado. Al mismo tiempo se corrige la función de partición rotacional teniendo en cuenta que solo contribuye uno de cada dos estados. La función de partición rotacional para moléculas biatómicas suele aparecer en los textos de Termodinámica Estadística en la forma

$$q_{\text{rot}} = \frac{1}{\sigma} \frac{T}{\theta_{\text{rot}}}$$

donde se ha introducido un factor de simetría σ que vale la unidad en la generalidad de los casos y vale 2 en el caso de núcleos idénticos. De esa forma se pueden calcular correctamente contribuciones a la entropía, a la energía de Gibbs y a las constantes de equilibrio de las reacciones químicas en que esa especie participa.

Se puede generalizar estudiando el caso en que los núcleos sean de la especie isotópica 2H , deuterio. En este caso el momento angular de espín nuclear individual viene dado por el valor $I_A = I_B = 1$. El momento de espín nuclear resultante corresponde a los números cuánticos $I = 2, 1, 0$ de acuerdo con la serie de Clebsch-Gordan. Las funciones asociadas a $I = 2$ y a $I = 0$ son simétricas frente al intercambio de ambos núcleos. Hacen un total de seis funciones. En cambio, las tres funciones asociadas a $I = 1$ cambian de signo al permutar los núcleos. La especie química 2H_2 presenta, a temperaturas altas, formas *orto* y *para* en la proporción 6:3. Las formas *orto* permiten estados rotacionales con J impar y las *para* con J par. La función de partición es la misma que la anterior excepto los factores 6 y 3 donde en la ecuación anterior aparecen 3 y 1.

En general, moléculas biatómicas homonucleares con espín nuclear individual con $I_A = I_B$ presentan formas *orto* con valores de $I = 2I_A, 2I_A - 2, \dots, 1$ ó 0 y formas *para* con valores de $I = 2I_A - 1, 2I_A - 3, \dots, 1$ ó 0 . A altas temperaturas, la proporción en equilibrio entre las formas *orto/para* está en la relación $(I_A + 1)/I_A$. Las relaciones $\frac{3}{1}, \frac{6}{3}, \frac{10}{6}, \frac{15}{10}, \dots$ se pueden encontrar al relacionar las dos primeras líneas de la Tabla 13.1. Allí los valores de n_μ corresponden a la dimensión $2I_A + 1$ de la representación irreducible generada por las funciones de espín de uno de los núcleos, la primera línea corresponde a la parte simétrica de las funciones de ambos núcleos y la tercera línea a la parte antisimétrica.

15.3 Moléculas poliatómicas.

Capítulo 16

Pendiente

16.1 Reglas de Selección en átomos

Índice

- clases autoinversas, 27
- clases de operaciones, 27

- generadores de un grupo, 11
- grupo abeliano, 10
- simples, 13

- orden de un elemento, 11
- orden del grupo, 9

- representación, 33
 - equivalente, 37
 - producto directo, 42
 - regular, 33
 - unitaria, 38
- representaciones irreducibles, 40, 45
 - producto directo, 59

- subgrupo, 12
 - impropio, 12
 - normal, 13
- supergrupos, 15

- tabla de Cayley, 9

- vector representación, 38