1 Teorema de Wigner-Eckart

El teorema de Wigner-Eckart estableix que l'element de matriu $\langle jm|T_q^{(k)}|j'm'\rangle$ de la component q d'un tensor de rang k, $T_q^{(k)}$, pot factoritzar-se com el producte d'un coeficient $\langle j||T^{(k)}||j'\rangle$ independent de q, m, m' multiplicat per un factor de Clebsch-Gordan $C_{j,j',k}^{m,m',q}$ de l'acoblament. Per tant, hi ha prou en saber l'element de matriu d'una de les components d'un tensor per a tenir-les determinades totes.

Una conseqüència immediata però important d'aquest teorema és que hi ha una proporcionalitat entre elements de matriu de dos operadors tensorials amb idèntics k i q:

$$\frac{\langle jm|T_q^{(k)}|j'm'\rangle}{\langle jm|U_q^{(k)}|j'm'\rangle} = \frac{\langle j||T^{(k)}||j'\rangle}{\langle j||U^{(k)}||j'\rangle} = C \tag{1}$$

Aquesta darrera propietat és fàcil d'interpretar amb raonaments elementals de simetria. Considerem dos tensors del mateix rang i base de la mateixa irrep. Per exemple, el moment lineal $\mathbf{p}$ i el moment dipolar $\boldsymbol{\mu}$. Anomenem γ la constant dimensional que permet escriure $p_q = \gamma\mu_q$, amb $q = x, y, z$. Aleshores anomenem $\mathbb{D}$ a la irrep a la que pertanyen $\mathbf{p}$ i $\boldsymbol{\mu}$ i anomenem $\mathcal{R}$ una operació de simetria qualsevol. Tenim que:

$$\mathcal{R}p_q = \gamma\mathcal{R}\mu_q \rightarrow \sum_s \mathbb{D}_{sq}(p_s - \gamma\mu_s) = 0 \rightarrow p_s = \gamma\mu_s,\ s = x, y, z \tag{2}$$

per tant, comprovem que hi ha la *mateixa* constant de proporcionalitat entre les altres components.

1.1 Demostració del Teorema de Wigner-Eckart

Etiquetem amb $|jm\nu\rangle$ al m-èssim vector de base de la representació irreduïble $\mathbb{D}^{(j)}$ del grup de rotacions. L'etiqueta ν identifica una entre les possibles bases d'irreps equivalents. Sabem que:

$$\langle j_1 m_1 \nu_1 | j_2 m_2 \nu_2 \rangle = \delta_{j_1 j_2}\delta_{m_1 m_2} S_{\nu_1 \nu_2} \tag{3}$$

on, en general, $S_{\nu_1\nu_2} \neq 0$, atès que elements de bases d'irreps equivalents poden ser no ortogonals (e.g. $z \cdot \mu_z \neq 0$). Demostrem ara que $S_{\nu_1\nu_2}$ és independent de m_1.

A tal efecte, partim del fet que el producte escalar de dos vectors és un invariant, i que per tant podem escriure que:[1]

$$\begin{aligned}
\langle j_1 m_1 \nu_1 | j_2 m_2 \nu_2 \rangle &= \frac{1}{g}\sum_R \mathcal{R}\langle j_1 m_1 \nu_1 | j_2 m_2 \nu_2 \rangle && (4)\\
&= \frac{1}{g}\sum_R \langle \mathcal{R}\Psi_{j_1 m_1 \nu_1} | \mathcal{R}\Psi_{j_2 m_2 \nu_2} \rangle && (5)\\
&= \sum_{m_1' m_2'} \frac{1}{g}\sum_R \langle \mathbb{D}^{(j_1)}_{m_1' m_1}(R)\Psi_{j_1 m_1' \nu_1} | \mathbb{D}^{(j_2)}_{m_2' m_2}(R)\Psi_{j_2 m_2' \nu_2} \rangle && (6)\\
&= \sum_{m_1' m_2'} \left(\frac{1}{g}\sum_R \mathbb{D}^{(j_1)}_{m_1' m_1}(R)^*\, \mathbb{D}^{(j_2)}_{m_2' m_2}(R) \right) \langle \Psi_{j_1 m_1' \nu_1} | \Psi_{j_2 m_2' \nu_2} \rangle && (7)\\
&= \delta_{m_1' m_2'}\delta_{m_1 m_2}\delta_{j_1 j_2} \sum_{m_1' m_2'} \langle \Psi_{j_1 m_1' \nu_1} | \Psi_{j_2 m_2' \nu_2} \rangle && (8)\\
&= \delta_{m_1 m_2}\delta_{j_1 j_2} \sum_{m_1'} \langle \Psi_{j_1 m_1' \nu_1} | \Psi_{j_1 m_1' \nu_2} \rangle && (9)
\end{aligned}$$

[1] Fem notar que en la demostració fem ús d'un subgrup finit qualsevol del grup de rotacions. Si fem ús del grup complet, la demostració tindria un caràcter heurístic o simbòlic: en dividir pel nombre g d'operacions del grup de rotacions, que és infinit, i sumar sobre totes les rotacions d'aquest grup que és continu, amb un nombre infinit no numerable de rotacions, el que en realitat representaríem és una integració, la qual ens permet aplegar a la forma del teorema de l'ortogonalitat per a grups continus que implica integració en lloc de suma.

la suma essent independent de m_1, cosa que demostra que la integral $\langle j_1 m_1 \nu_1 | j_1 m_1 \nu_2 \rangle$ és independent del valor m_1.

Ara ja podem demostrar el Teorema de Wigner-Eckart. A tal efecte, considerem la component $T^{(j_3)}_{m_3}$ del tensor d'ordre j_3 i efectuem una rotació $\mathcal{R}$. Aquesta component es transforma d'acord amb la irrep $\mathbb{D}^{(j_3)}$ segons:

$$\mathcal{R} T^{(j_3)}_{m_3} \mathcal{R}^{-1} = \sum_{m_3'} \mathbb{D}^{(j_3)}_{m_3' m_3}(R)\, T^{(j_3)}_{m_3'} \tag{10}$$

Considerem ara el vector que resulta de l'acció la component $T^{(j_3)}_{m_3}$ del tensor sobre el vector $|j_2 m_2\rangle$ i efectuem una rotació sobre aquest vector:

$$\mathcal{R} T^{(j_3)}_{m_3} |j_2 m_2\rangle = \mathcal{R} T^{(j_3)}_{m_3} \mathcal{R}^{-1} \mathcal{R} |j_2 m_2\rangle = \sum_{m_3' m_2'} \mathbb{D}^{(j_3)}_{m_3' m_3}(R)\, \mathbb{D}^{(j_2)}_{m_2' m_2}(R)\, T^{(j_3)}_{m_3'} |j_2 m_2'\rangle \tag{11}$$

que mostra que $T^{(j_3)}_{m_3}|j_2 m_2\rangle$ es transforma com el producte

$$\mathbb{D}^{(j_3)} \otimes \mathbb{D}^{(j_2)} = \mathbb{D}^{(j_3+j_2)} \oplus \mathbb{D}^{(j_3+j_2-1)} \oplus \ldots \oplus \mathbb{D}^{(|j_3-j_2|)},$$

per tant, fent ús dels coeficients de Clebsch-Gordan, $C^{Jj_2j_3}_{Mm_2m_3} = \langle JM(j_2j_3)|j_2m_2j_3m_3\rangle$, tenim:

$$T^{(j_3)}_{m_3}|j_2 m_2\rangle = \sum_{JM} \langle JM(j_2j_3)|j_2m_2j_3m_3\rangle |JM(j_2j_3)\rangle \tag{12}$$

En conseqüència,

$$\begin{aligned}
\langle j_1 m_1 | T^{(j_3)}_{m_3} | j_2 m_2\rangle &= \sum_{JM} \langle JM(j_2j_3)|j_2m_2j_3m_3\rangle \langle j_1 m_1 | JM(j_2j_3)\rangle & (13)\\
&= \langle j_1 m_1(j_2j_3)|j_2m_2j_3m_3\rangle \langle j_1 m_1 | j_1 m_1(j_2j_3)\rangle & (14)\\
&= C^{j_1j_2j_3}_{m_1m_2m_3} \langle j_1 || T^{(j_3)} || j_2\rangle & (15)
\end{aligned}$$

atès que $\langle j_1 m_1 | JM(j_2j_3)\rangle = \delta_{Jj_1}\delta_{Mm_1}\langle j_1 m_1 | j_1 m_1(j_2j_3)\rangle$, on $\langle j_1 m_1 | j_1 m_1(j_2j_3)\rangle$ és la integral entre dos elements de bases equivalents de la mateixa irrep $\mathbb{D}^{(j_1)}$ amb el mateix valor m_1 que, com havíem demostrat abans, és independent de m_1 i que, per això, simbolitzem amb la notació $\langle j_1 || T^{(j_3)} || j_2\rangle$.

1.2 Una aplicació immediata del teorema de Wigner-Eckart

Com un exemple immediat d'aplicació del teorema de Wigner-Eckart calcularem el factor giromagnètic de l'electró. Recordem a tal efecte que el moment magnètic $\boldsymbol{\mu}_L$ associat al moment angular $\mathbf{L}$ està relacionat amb aquest: $\boldsymbol{\mu}_L = -\mu_B \mathbf{L}$, on $\mu_B = \frac{e}{2m}$ és l'anomenat magnetó de Bohr. El moment magnètic $\boldsymbol{\mu}_S$ i l'espín $\mathbf{S}$ associat presenten una relació diferent: $\boldsymbol{\mu}_S = -2\,\mu_B \mathbf{S}$. El moment magnètic total és $\boldsymbol{\mu}_J = \boldsymbol{\mu}_L + \boldsymbol{\mu}_S$, i el moment angular total $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$. Volem calcular la relació que hi ha entre $\langle JM|\mathbf{J}|JM\rangle$ i $\langle JM|\boldsymbol{\mu}_J|JM\rangle$, relació que escrivim:

$$\langle JM|\boldsymbol{\mu}_J|JM\rangle = -g\,\mu_B\,\langle JM|\mathbf{J}|JM\rangle \tag{16}$$

on g, anomenat factor giromagnètic, és la incògnita a determinar.

A tal efecte, seguirem un procediment general per a relacionar un vector $\mathbf{A}$ amb $\mathbf{J}$, que consisteix en obtenir el seu producte escalar, insertar-hi la identitat $I = \sum_{M'} |JM'\rangle\langle JM'|$ i aplicar el teorema de Wigner-Eckart, $\langle JM|\mathbf{A}|JM'\rangle = C\langle JM|\mathbf{J}|JM'\rangle$:

$$\begin{aligned}
\langle JM|\boldsymbol{\mu}_J \cdot \mathbf{J}|JM\rangle &= \langle JM|\boldsymbol{\mu}_J \left(\sum_{M'} |JM'\rangle\langle JM'|\right) \mathbf{J}|JM\rangle \\
&= \sum_{M'} \langle JM|\boldsymbol{\mu}_J|JM'\rangle\langle JM'|\mathbf{J}|JM\rangle & (17)
\end{aligned}$$

En aquest punt de la deducció apliquem el teorema de Wigner-Eckart,

$$\langle JM|\boldsymbol{\mu}_J|JM'\rangle = C\langle JM|\mathbf{J}|JM'\rangle \tag{18}$$

Aleshores, podem escriure que:

$$\begin{aligned}
\langle JM|\boldsymbol{\mu}_J\cdot\mathbf{J}|JM\rangle &= C\sum_{M'}\langle JM|\mathbf{J}|JM'\rangle\langle JM'|\mathbf{J}|JM\rangle \\
&= C\,\langle JM|\mathbf{J}\left(\sum_{M'}|JM'\rangle\langle JM'|\right)\mathbf{J}|JM\rangle \\
&= C\,\langle JM|\mathbf{J}^2|JM\rangle \\
&= C\,J(J+1)
\end{aligned} \tag{19}$$

Per tant C se pot escriure també:

$$C = \frac{\langle JM|\boldsymbol{\mu}_J\cdot\mathbf{J}|JM\rangle}{J(J+1)} \tag{20}$$

Ara be, com $\boldsymbol{\mu}_J = -\mu_B\,(\mathbf{L}+2\,\mathbf{S})$, tenim que $\boldsymbol{\mu}_J\cdot\mathbf{J} = -\mu_B\,(\mathbf{L}+2\,\mathbf{S})\cdot(\mathbf{L}+\mathbf{S}) = -\mu_B\,(\mathbf{L}^2+2\,\mathbf{S}^2+3\,\mathbf{L}\cdot\mathbf{S})$, i com $\mathbf{J}^2 = \mathbf{L}^2+\,\mathbf{S}^2+2\,\mathbf{L}\cdot\mathbf{S}$ tenim que:

$$\boldsymbol{\mu}_J\cdot\mathbf{J} = -\mu_B\left[\mathbf{L}^2+2\,\mathbf{S}^2+\frac{3}{2}(\mathbf{J}^2-\mathbf{L}^2-\,\mathbf{S}^2)\right] = -\frac{\mu_B}{2}\,\left(3\,\mathbf{J}^2+\mathbf{S}^2-\,\mathbf{L}^2\right) \tag{21}$$

Des de les equacions (18), (20), (21) i (16) podem escriure que:

$$\begin{aligned}
C &= \frac{\langle JM|\boldsymbol{\mu}_J|JM\rangle}{\langle JM|\mathbf{J}|JM\rangle} \\
&= \frac{\langle JM|\boldsymbol{\mu}_J\cdot\mathbf{J}|JM\rangle}{J(J+1)} \\
&= -\frac{\mu_B\,\langle JM|\left(3\,\mathbf{J}^2+\mathbf{S}^2-\,\mathbf{L}^2\right)|JM\rangle}{2J(J+1)} \\
&= -g\,\mu_B
\end{aligned} \tag{22}$$

aleshores,

$$g = 1+\frac{J(J+1)+S(S+1)-L(L+1)}{2J(J+1)} \tag{23}$$

1.3 Teorema de Wigner-Eckart i l'efecte de Quadrupol nuclear

Clàssicament, l'energia d'interacció quadrupolar ve donada pel producte escalar,

$$E_Q = \frac{1}{6}\sum_{i,j=x,y,z} V_{ij}Q_{ij} \tag{24}$$

on els dos tensors han de ser expressats en el mateix sistema coordenat:

$$Q_{ij} = \int(3x_ix_j-\delta_{ij}\,r^2)\rho dv, \tag{25}$$

en l'equació anterior ρ representa al densitat de càrrega nuclear, i

$$V_{ij} = \frac{\partial^2}{\partial x_i\partial x_j}. \tag{26}$$

Si acudim a la literatura (e.g. J. D. Graybeal *Molecular spectroscopy*, Cap. 10, McGraw-Hill NY 1988) trobem que l'operador l'Hamiltonià $\mathcal{H}_Q$ associat amb E_Q per a un nucli d'espín I és:

$$\mathcal{H}_Q = \frac{e\,Q}{6I\,(2I-1)} \sum_{ij} V_{ij} \left[\frac{3}{2}(I_i I_j + I_j I_i) - \delta_{ij} \mathbf{I}^2 \right] \tag{27}$$

Com podem obtenir aquest Hamiltonià si la correspondència magnitud física $\rightarrow$ operador ens proporciona $\mathcal{H}_Q = \frac{1}{6} \sum_{i,j=x,y,z} V_{ij} \hat{Q}_{ij}$, on no apareix cap operador d'espín? La resposta ens la dóna el teorema de Wigner-Eckart que permet escriure el tensor simètric $Q_{ij} = \int (3x_i x_j - \delta_{ij}\, r^2) \rho dr$ en termes del moment angular:

$$\langle I, m | \hat{Q}_{ij} | I, m' \rangle = C \, \langle I, m | \left[\frac{3}{2}(I_i I_j + I_j I_i) - \delta_{ij} \mathbf{I}^2 \right] | I, m' \rangle \tag{28}$$

Si particularitzem el cas de la component Q_{zz} per a $m = I$ podem determinar el valor de la constant C:

$$\begin{aligned} eQ \equiv \langle I, I | \hat{Q}_{zz} | I, I \rangle &= C \, \langle I, I | \left(3I_z^2 - \mathbf{I}^2 \right) | I, I \rangle \\ &= C \, \langle I, I | I(2I-1) | I, I \rangle \\ &\rightarrow \; C = \frac{eQ}{I(2I-1)} \end{aligned} \tag{29}$$

Aleshores, trobem l'Hamiltonià $\mathcal{H}_Q$ en termes dels operadors d'espín:

$$\mathcal{H}_Q = \frac{e\,Q}{6I\,(2I-1)} \sum_{ij} V_{ij} \left[\frac{3}{2}(I_i I_j + I_j I_i) - \delta_{ij} \mathbf{I}^2 \right] \tag{30}$$