

§ Projetores de Young para simetrias mistas

Temos definido convenientemente os operadores de projeção para os espaços "completamente" simétricos e anti-simétricos:

$$S \equiv \frac{1}{n!} \sum_{\sigma \in S_n} P_{\sigma} \quad , \quad A \equiv \frac{1}{n!} \sum_{\sigma \in S_n} \delta_{\sigma} P_{\sigma}$$

Estes projetores são um caso particular dos projetores de Young, cada um deles associado com uma "tabela regular". O número de tabelas regulares possíveis fornece a dimensão do subespaço de simetria associado com a tabela de Young.

Def: Tabelas Regulares de Young

É um arranjo dos dígitos $(1, 2, \dots, n)$ em uma tabela de Young de n quadradinhos. Os dígitos crescem de esquerda para direita e de cima para baixo:

$$\begin{array}{c} \alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_r \\ \alpha_{r+1} \dots \alpha_m \\ \alpha_{m+1} \dots \end{array}$$

$$\alpha_1 < \alpha_2 < \dots < \alpha_r, \quad \alpha_1 < \alpha_{r+1} < \alpha_{m+1} < \dots$$

Exemplo: Caso de 3 partículas. As tabelas de Young são $\square\square\square$, \square , \square . Vejamos as tabelas regulares

$$\square\square\square : \boxed{1|2|3}$$

$$\begin{array}{|c|} \hline \square \\ \hline \square \\ \hline \square \\ \hline \end{array} : \begin{array}{|c|} \hline 1 \\ \hline 2 \\ \hline 3 \\ \hline \end{array}$$

$$\begin{array}{|c|c|} \hline \square & \square \\ \hline \square & \square \\ \hline \square & \square \\ \hline \end{array} : \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 2 \\ \hline 3 & \square \\ \hline \end{array}, \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 3 \\ \hline \square & 2 \\ \hline \end{array}$$

- Def : Dimensão do subespaço de simetria de uma tabela

Notação : escreveremos $[\lambda]$ para uma tabela de Young.

$[\lambda]$ é um conjunto de números inteiros não decrescentes,

$\lambda = (\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_r)$, tal que

$$\lambda_1 + \lambda_2 + \dots + \lambda_r = n$$

λ_j é associado ao número de quadradinhos na linha j .

$$\dim [\lambda] = \# \text{ de tabelas regulares de } [\lambda].$$

Exemplo:

$$\dim \square\square = 1,$$

$$\dim \begin{array}{|c|} \hline \square \\ \hline \square \\ \hline \end{array} = 1,$$

$$\dim \begin{array}{|c|c|} \hline \square & \square \\ \hline \square & \square \\ \hline \end{array} = 2.$$

- Def : Projetor de Young

Consideremos uma tabela regular de Young. A tabela está preenchida com os dígitos $(1, 2, \dots, n)$ sem repetição.

Para a linha j -ésima definimos um operador

$$P_j$$

que é a soma de todas as permutações dos dígitos da linha. Dois operadores (P_i, P_j) , associados a linhas diferentes, comutam porque envolvem dígitos diferentes. Formamos assim o produto de todos eles (em qualquer ordem):

$$P = P_1 \cdot P_2 \cdots P_j \cdots P_n = \prod_{(i)} P_i$$

É feita uma coisa semelhante com as colunas, só que o operador Q_i , associado com a coluna i -ésima, é a soma das permutações de todos os dígitos da coluna, mas cada permutação é pesada pela sua paridade. Formamos também o produto destes operadores:

$$Q = Q_1 \cdot Q_2 \cdots Q_i \cdots Q_m = \prod_{(i)} Q_i$$

Projctor de Young : $Y_{[\lambda]}$

$$Y_{[\lambda]} \equiv \frac{\dim[\lambda]}{n!} (Q \cdot P)$$

Vemos que o simetrizador e o anti-simetrizador são um caso particular deste projetores. Vejamos como exemplo, um caso de simetria mista.

- Exemplo : 3 partículas, \boxplus . Existem duas tabelas regulares, e portanto dois projetores de Young

Consideremos a tabela $\begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 2 \\ \hline 3 & \\ \hline \end{array}$

$$Y \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 2 \\ \hline 3 & \\ \hline \end{array} = \frac{2}{6} Q_{\mathbb{P}} \cdot P_{\mathbb{P}}$$

$$P_1 = e + (12) \quad , \quad P_2 = e$$

$$\Rightarrow P = [e + (12)]$$

$$Q_1 = e - (13) \quad Q_2 = e$$

$$\Rightarrow Q = [e - (13)]$$

REVIEWED

By cabrera at 5:25 pm, 4/13/11

$$(13)(12) = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 2 & 1 & 3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2 & 3 \\ 2 & 3 & 1 \end{pmatrix} = (123) \quad \text{☺}$$

Assim obtemos:

$$Y \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 2 \\ \hline 3 & \\ \hline \end{array} = \frac{1}{3} [e - (13)][e + (12)] = \frac{1}{3} [e + (12) - (13) - (123)]$$

Este projetor pode ser aplicado sobre um estado de 3 partículas, digamos $|k'\rangle |k''\rangle |k'''\rangle$

$$Y \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 2 \\ \hline 3 & \\ \hline \end{array} (|k'\rangle |k''\rangle |k'''\rangle) = \frac{1}{3} (|k'\rangle |k''\rangle |k'''\rangle + |k''\rangle |k'\rangle |k'''\rangle - |k'''\rangle |k''\rangle |k'\rangle - |k''\rangle |k'''\rangle |k'\rangle) \quad \text{☺}$$

REVIEWED

By cabrera at 5:28 pm, 4/13/11

que é um ket com simetria mista. No caso, simétrica por P_{12} e sem simetria para as outras transposições.

Já sabemos que a dimensão deste espaço é dois. As funções que transformam entre (normalização para $k' \neq k'' \neq k'''$) são:

$$|1\rangle = \frac{1}{2} \left(|k'\rangle |k''\rangle |k'''\rangle + |k''\rangle |k'\rangle |k'''\rangle - |k'''\rangle |k''\rangle |k'\rangle - |k'''\rangle |k'''\rangle |k'\rangle \right)$$

$$|2\rangle = \frac{1}{2} \left(|k'\rangle |k'''\rangle |k''\rangle + |k''\rangle |k'''\rangle |k'\rangle - |k'''\rangle |k'\rangle |k''\rangle - |k''\rangle |k'\rangle |k'''\rangle \right)$$

§ Multipletos atômicos: esquema de Russell - Saunders

Para átomos leves, quando podemos negligenciar o acoplamento spin-órbita, ou considerá-lo como uma perturbação, operamos com a simetria de permutação independentemente para a parte orbital e spinorial. A única correlação é introduzida pelo Princípio de Exclusão de Pauli. Sabemos que para elétrons, a função de onda total deve ser completamente anti-simétrica para todas as variáveis dinâmicas:

$$\Psi_{(1,2,\dots,n)} = \underbrace{\phi}_{[\lambda]}(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_n) \underbrace{\chi}_{[\lambda']}(\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_n)$$

As simetrias $[\lambda]$ e $[\lambda']$ são chamadas de conjugadas, porque combinadas, fornecem a anti-simetria total.

Casos particulares: $\Phi_{\square\square\square\square} \cdot \chi_{\begin{smallmatrix} \square \\ \square \end{smallmatrix}}$, $\Phi_{\begin{smallmatrix} \square \\ \square \end{smallmatrix}} \cdot \chi_{\square\square\square\square}$

Notemos que nestes casos, as simetrias conjugadas equivalem a trocar linhas por colunas nas tabelas de Young. Isto é estendido para tabelas arbitrárias (para demonstração do caso geral, ver por exemplo o livro de M. Hamermesh, "Group Theory"). Assim, as tabelas conjugadas são obtidas, uma da outra, pela troca das linhas e colunas. É evidente neste caso, que as tabelas conjugadas tem a mesma dimensão, pois têm o mesmo número de "tabelas regulares".

Analisemos a parte spinorial para elétrons. O spin é $s = \frac{1}{2}$, com dois estados disponíveis. As tabelas de Young para o spin não podem ter mais de duas linhas. Das tabelas permitidas

$$\begin{aligned} [\lambda] &= (\lambda_1, \lambda_2) , \quad \lambda_1 + \lambda_2 = n \\ &= (\lambda_1, n - \lambda_1) , \quad \lambda_1 \geq \lambda_2 , \end{aligned}$$

o spin total associado ao espaço é dado por

$$S = \frac{\lambda_1 - (n - \lambda_1)}{2} = \lambda_1 - \frac{n}{2}$$

Para a parte orbital, o Princípio de Pauli implica que as tabelas conjugadas não podem ter mais de duas colunas. Neste caso, o momentum angular total L , não é fornecido de maneira direta como no caso do

spin. Devemos obter a decomposição dos espaços de simetria de permutação em espaços de momentum angular total bem definido.

Exemplo: 3-partículas com $l=1$ (orbitais p)

$$\boxed{\uparrow} \rightarrow D^{(0)}, \quad L=0$$

$$\boxed{\uparrow\uparrow} \rightarrow D^{(1)} + D^{(2)}, \quad L=1, 2$$

$$\boxed{\uparrow\uparrow\uparrow} \rightarrow D^{(1)} + D^{(3)}, \quad L=1, 3$$

Para casos mais complexos, os resultados estão tabelados.

Neste esquema, resultam multipletos onde temos bem definido o spin total S e o momentum angular total L , sendo todos eles compatíveis como o princípio de Exclusão

$$\chi_{[n]} \rightarrow S$$

$$\phi_{[n]} \rightarrow L$$

Finalmente, podemos considerar o acoplamento spin-órbita como uma perturbação. Usamos a teoria usual de acoplamento de momentum angular para

$$\vec{J} = \vec{S} + \vec{L}$$

Com espaços:

$$D^{(J)} = \mathcal{P}^{(L+S)} + \mathcal{D}^{(L+S-1)} + \dots + \mathcal{D}^{(L-S)}$$

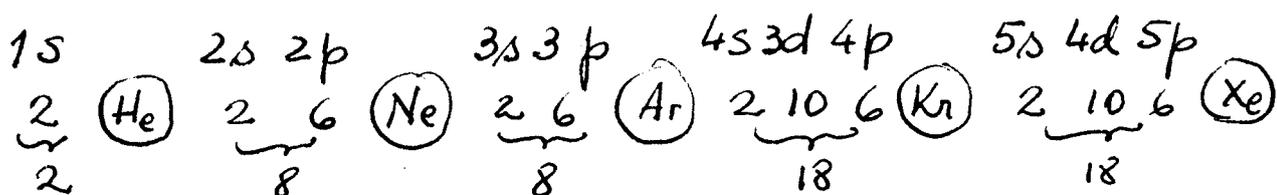
É usada a seguinte notação para os multipletos:

$${}^{2S+1}L_J, \text{ com } L = S, P, D, F, \dots$$

0, 1, 2, 3, ...

Para determinar o estado fundamental dos multipletos gerados se aplicam as Regras de Hund. Dada uma configuração do átomo, sem as interações inter eletrônicas, as camadas completas não têm graus de liberdade e contribuem com um termo constante na energia. Muitas das propriedades características de um átomo, como suas propriedades elétricas e magnéticas, suas propriedades químicas, sua estrutura fina, e seu espectro, ficam determinadas pela camada incompleta da sua configuração característica.

Um nível de 1-partícula de momento angular l é $2l(l+1)$ vezes degenerado quando é considerado o spin. A ordem dos níveis segue empiricamente a sequência



com os "números mágicos" de ocupação: 2, 8, 8, 18, 18, ...

Só consideramos o efeito de uma camada incompleta. O esquema de acoplamento discutido antes conduz à resolução dos espaços de simetria de permutação em espaços com (S, L) bem definidos. Finalmente, o acoplamento spin-órbita, com número J bem definido, conduz aos multipletos atômicos $^{2S+1}L_J$.

Regras de Hund

I. De todos os níveis compatíveis com o Princípio de Exclusão de Pauli, escolhemos aqueles que têm o máximo valor do spin total S ;

II. De todos os anteriores, selecionamos aqueles que têm o máximo valor de L ;

III. De todos os multipletos selecionados por I e II, o estado fundamental é aquele que tem J segundo:

a) $J = J_{\max} = L + S$, se $n > 2l + 1$, isto é a camada está acima da metade preenchida;

b) $J = J_{\min} = |L - S|$, se $n < 2l + 1$, isto é a camada está abaixo da metade preenchida.

As duas regrinhas a) e b) coincidem no caso $n = 2l + 1$, quando a camada está exatamente preenchida até a metade.

Neste caso, podemos mostrar que $L = 0$.

Exemplo 1: Átomo de Hélio, $(1s)^2$.

Neste caso, temos dois elétrons em um mesmo orbital com $l=0$.

Vejamos primeiro o spin:

$$\chi_{\uparrow\uparrow} (s=1) , \quad \chi_{\uparrow\downarrow} (s=0) .$$

Para a órbita teríamos:

$$\cancel{\phi_{\uparrow\downarrow}} , \quad \phi_{\uparrow\uparrow} .$$

Mas a antisimétrica não é possível, porque temos um único orbital disponível. Assim, o único multipletto é

$$\phi_{\uparrow\uparrow} \cdot \chi_{\uparrow\downarrow}$$

$$L=0 \quad S=0 \quad \Rightarrow \quad J=0 ,$$

ou 1S_0 . A função orbital antisimétrica, requer de dois orbitais individuais diferentes. Consideramos então um estado excitado: $(1s)(2s)$.

$$\phi_{\uparrow\uparrow} \cdot \chi_{\uparrow\downarrow}$$

$$L=0 \quad S=0$$

$$\downarrow$$

$$J=0$$

$1S_0$

$$\phi_{\uparrow\downarrow} \cdot \chi_{\uparrow\uparrow}$$

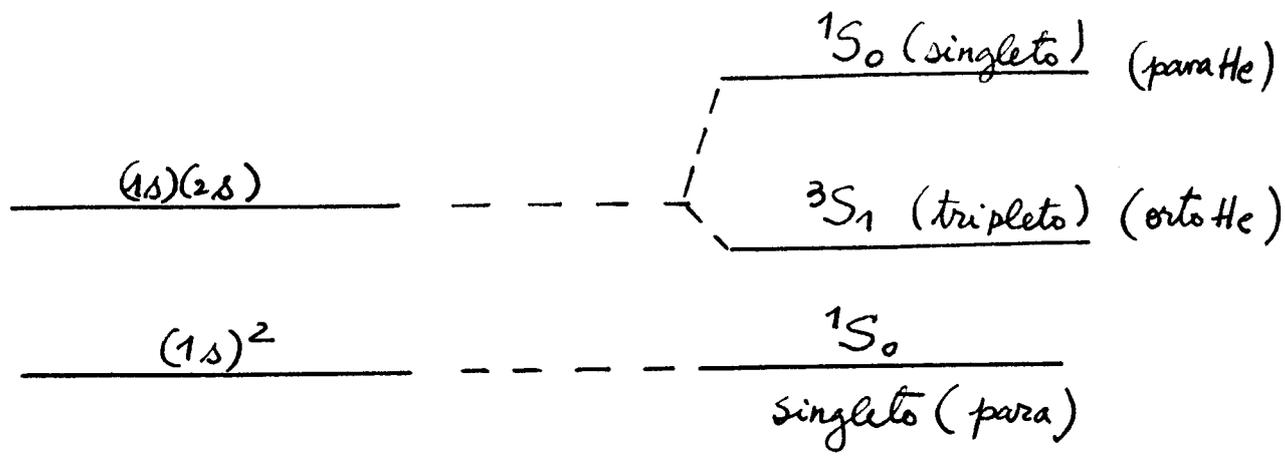
$$L=0, S=1$$

$$\downarrow$$

$$J=1$$

$3S_1$

As regras de Hund indicam que o nível 3S_1 é o fundamental de seu multipletto



► Exemplo 2: Átomo de nitrogênio ($Z=7$)
 $N: (1s)^2(2s)^2(2p)^3$

Consideramos apenas a camada incompleta com $n=3$ elétrons.
 Neste caso, $l=1$. Formamos primeiro a parte spinorial:

$$\chi_{\uparrow\uparrow} (s=3/2), \quad \chi_{\uparrow\downarrow} (s=1/2), \quad \chi_{\downarrow\uparrow}, \quad \chi_{\downarrow\downarrow}$$

Assim para a parte orbital temos apenas as possibilidades (conjugadas com as de cima):

$$\phi_{\uparrow\uparrow}, \quad \phi_{\uparrow\downarrow}, \quad \phi_{\downarrow\uparrow}, \quad \phi_{\downarrow\downarrow}$$

Para a orbital (lembrar resultado anterior):

$$\uparrow\uparrow \rightarrow \mathcal{D}^{(0)}, \quad L=0$$

$$\uparrow\downarrow \rightarrow \mathcal{D}^{(1)} + \mathcal{D}^{(2)}, \quad L=1, 2$$

Temos os multipletos: 4S , 2P , 2D

As regras de Hund indicam que a ordem é:

$${}^4S, {}^2D, {}^2P$$

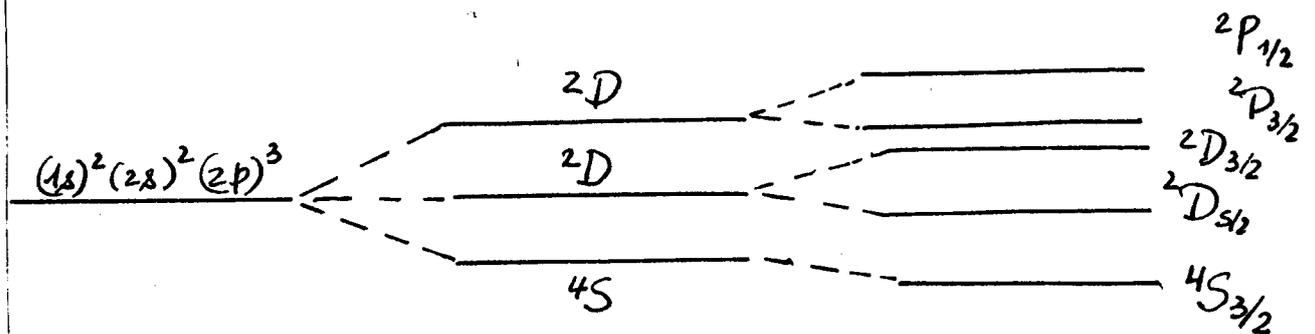
Acoplando o spin e a órbita:

$${}^4S \rightarrow {}^4S_{3/2}$$

$${}^2D \rightarrow {}^2D_{5/2}, {}^2D_{3/2} \quad (\text{degenerescência?})$$

$${}^2P \rightarrow {}^2P_{3/2}, {}^2P_{1/2} \quad (\text{degenerescência?})$$

Com estado fundamental ${}^4S_{3/2}$. As regras de Hund aqui são omissas na ordem final dos multipletos superiores porque o nível está preenchido exatamente até a metade.



► Ref: "The Theory of Atomic Spectra",
Condon e Shortley, Cambridge (1935)

§ ACOPLAMENTO $j-j$

Para átomos pesados, a contribuição dos termos dependentes do spin é importante. Uma descrição melhor destes átomos é obtida através do acoplamento $j-j$, em vez do acoplamento $L-S$ (Russell-Saunders).

Nesta aproximação, a função de onda orbital de cada elétron é acoplada internamente com a função spinorial. Isto é os produtos diretos

$$\Gamma^{(l)} \times \Gamma^{(1/2)}$$

do grupo $SO(3) \times SU(2)$ são resolvidos (via produtos Kronecker) em $RI \Gamma^{(j)}$ de $SO(3)$. Neste caso o teorema de adição de momentum angular fornece:

$$\Gamma^{(l)} \times \Gamma^{(1/2)} = \Gamma^{(l+1/2)} + \Gamma^{(l-1/2)},$$

exceto no caso $l=0$, $\Gamma^{(0)} \times \Gamma^{(1/2)} = \Gamma^{(1/2)}$. Devido ao acoplamento spin-órbita forte, os níveis com diferentes j 's estão separados no espectro. As representações $\Gamma^{(j)}$ têm bases $(\psi_{-j}^{(j)} \psi_{-j+1}^{(j)} \dots \psi_{j-1}^{(j)} \psi_j^{(j)})$,

e neste subespaço existe invariância em relação à $SU(2j+1)$. Em efeito, qualquer combinação linear:

$$\psi^{(j)} = \sum_{-j \leq m \leq j} c_m^{(j)} \psi_m^{(j)}, \quad \sum_m |c_m^{(j)}|^2 = 1,$$

é degenerada com a base. Se temos N elétrons na configuração $(j)^N$, devemos construir a função de onda total através de produtos:

$$\psi_{m_1}^{(j)} \psi_{m_2}^{(j)} \dots \psi_{m_N}^{(j)} = \Psi_{m_1 m_2 \dots m_N}^{(j)}(1, 2, \dots, N),$$

com $m_i = \pm j, \pm(j-1), \dots$

Para partículas (fermions) idênticas, o Princípio de Exclusão de Pauli requer que a função de onda total seja o tensor completamente antisimétrico:

$$\Psi_{\begin{matrix} m_1 \\ m_2 \\ \vdots \\ m_N \end{matrix}}(1, 2, \dots, N)$$

Esta RI tensorial de ordem N (totalmente antisimétrica) deve ser resolvida em RI de $SO(3)$ uma vez que a interação entre as partículas é considerada. Precisamos então resolver a RI $[1^N]$ em RI de $SO(3)$, para classificar os níveis com o momentum angular total J . Para fazer isso procedemos da maneira seguinte. Para um tensor totalmente antisimétrico todos os índices m_i têm que ser diferentes (na coluna única). Certamente não podemos colocar mais partículas no nível que $(2j+1)$

$$\underbrace{2(l + \frac{1}{2}) + 1}_{\# \text{ max. partículas num nível}} + \underbrace{2(l - \frac{1}{2}) + 1}_{\# \text{ max. partículas no outro nível}} = \underbrace{(2 \cdot 2l + 2)}_{\text{degenerescência original}} = 2(2l+1)$$

A projeção M do momentum angular total certamente satisfaz:

$$M = \sum_{i=1}^N m_i$$

M é autovalor do operador J_2 , com

$$J_2 = \sum_{i=1}^N J_2^{(i)}$$

Para encontrar os valores possíveis de J para a configuração $(j)^N$, listamos todos os possíveis conjuntos $\{m_1, m_2, \dots, m_N\}$, com

$$m_1 > m_2 > m_3 \dots > m_N$$

e tomamos a soma $M_{\{m_i\}} = \sum_i m_i$ de cada configuração. Se a maior soma é J_1 , a resolução de $\mathbb{F}^{\mathbb{F}}$ contém J_1 , com as $(2J_1+1)$ funções base correspondentes às projeções

$M = \pm J_1, \pm (J_1-1), \dots$. Todas estas projeções são eliminadas da tabela. Repetimos o processo e escolhemos a maior soma dos índices restantes. Este J_2 também está contido na resolução de $\mathbb{F}^{\mathbb{F}}$; etc... Se continua com o processo até esgotar a tabela.

► Ex. Consideramos o caso $(j)^2$, com $j = \frac{3}{2}$, $\ell = 2$

m_1	m_2	M
$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$	2
	$-\frac{1}{2}$	\times
	$-\frac{3}{2}$	\emptyset
$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0
	$-\frac{3}{2}$	$-\times$
$-\frac{1}{2}$	$-\frac{3}{2}$	-2

$$J_1 = 2, J_2 = 0$$

Temos $\mathbb{H} \rightarrow \Gamma^{(0)} + \Gamma^{(2)}, J=0,2$

A dimensão do espaço do tensor completamente antisimétrico num espaço de dimensão 4 é

$$\dim T_{\mathbb{H}} = 3+2+1 = 6.$$

Uma maneira de checar o resultado é contar estados (como feito acima). O tensor antisimétrico $[1^N]$ com respeito a $SU(2j+1)$ tem

$$\binom{2j+1}{N}$$

componentes independentes. Como uma rep. $\Gamma^{(J)}$ de $SO(3)$ tem dimensão $(2J+1)$, devemos ter:

$$\sum_{J \text{ em } [1^N]} (2J+1) = \binom{2j+1}{N}$$