

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

**Desarrollo y Aplicación de Métodos
de Suma de Series Perturbacionales
Parte A**

Trabajo de Tesis Doctoral presentado por el Licenciado:

GUSTAVO ALBERTO ARTECA

LA PLATA 1985

El presente trabajo, realizado en el Laboratorio de la División Química Teórica del Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas, bajo la dirección del Prof. Dr. Eduardo A. Castro, constituye la Tesis que, para optar al título de Doctor en Ciencias Químicas (orientación fisicoquímica), elevo a la consideración de las autoridades correspondientes.

"Cada uno de los granos de esta piedra, cada trozo mineral de esta montaña llena de oscuridad, forma por sí solo un mundo.

Albert Camus, "El mito de Sísifo"

A la Sra. Titina Falcón,

Este trabajo de Tesis ha sido realizado en el Laboratorio de la División Química Teórica del INIFTA, bajo la dirección del Dr. Eduardo A. Castro, con la colaboración del Dr. Francisco M. Fernández.

A ellos quiero expresar mi profundo agradecimiento por la más absoluta confianza y libertad que me han otorgado para realizar estas investigaciones, y por su labor formativa.

Es para mí una gran satisfacción reconocer especialmente al Dr. Fernández su compromiso permanente con el tema de trabajo, y asimismo expresar el enorme gusto que ha sido haber compartido con él esta aventura iniciada hace dos años; sin su intervención, difícilmente hubieran madurado algunas de las ideas (las más interesantes) que se plasman en este trabajo.

Deseo agradecer también al Prof. Dr. Alejandro J. Arvía, por haberme permitido realizar mis investigaciones en el Instituto bajo su dirección, y al CONICET por haberme otorgado las becas que hicieron posible mi dedicación exclusiva a la investigación.

Agradecimientos especiales son dedicados a mi compañero el Lic. Sergio A. Maluendes del Laboratorio de Química Teórica del INIFTA, por numerosas discusiones sobre Teoría de Perturbaciones y por su colaboración en algunos cálculos numéricos; al Dr. Carlos E. Solivárez del Instituto Balseiro, por haberme sugerido estudiar el problema que se presenta en el Capítulo XXI y al Lic. Eduardo R. Gagliano del INTEC por haber colaborado en la investigación. A través del Dr. Solivárez quiero hacer extensivo mi agradecimiento al Centro Atómico Bariloche por su hospitalidad durante la realización de dicha investigación. Deseo mencionar también al Lic. Alejandro M. Mesón del INIFTA, por haber confeccionado el Programa VI de esta obra y por haber colaborado en la realización de algunos cálculos.

Finalmente quisiera agradecer a la Facultad de Ciencias Exactas por las facilidades que me fueron otorgadas para realizar parte del tipo de este trabajo.

I N D I C E

INTRODUCCION 1

PARTE A

CAPITULO I

PROPIEDADES GENERALES DEL ESPECTRO DE AUTOVALORES

§.1. ALGUNAS PROPIEDADES GENERALES 6
§.2. TEOREMA DE HELLMANN-FEYNMAN 12
§.3. RELACIONES HIPERVIRIALES Y CONDICIONES DE CONTORNO
 GENERALES 14
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS 21

CAPITULO II

LA APROXIMACION SEMICLASICA Y EL METODO JWKB

§.4. INVARIANTES ADIABATICOS 23
§.5. CONDICION DE CUANTIZACION DE BOHR-SOMMERFELD Y METODO
 JWKB 27
§.6. APLICACIONES DEL METODO JWKB 33
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS 40
FIGURAS 41

CAPITULO III

TEORIA DE PERTURBACIONES DE RAYLEIGH-SCHRÖDINGER (TPRS)

§.7. FORMULACION GENERAL DE LA TPRS 44
§.8. METODO HIPERVIRIAL PARA GENERAR EL DESARROLLO
 PERTURBATIVO 53
§.9. OTROS METODOS PARA GENERAR EL DESARROLLO PERTURBATIVO . . 59
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS 68

CAPITULO IV

DIVERGENCIA DE LAS SERIES PERTURBATIVAS

§.10. DIVERGENCIA DE LAS SERIES PERTURBATIVAS 72
§.11. METODOS MATEMATICOS PARA EL ESTUDIO DE LA ESTRUCTURA
 ASINTOTICA DE LOS COEFICIENTES DE LA TPRS 80
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS 98
FIGURAS 100

CAPITULO V

TECNICAS DE SUMA DE LAS SERIES PERTURBATIVAS

§.12. INTRODUCCION A LAS TECNICAS DE SUMA DE SERIES DIVERGENTES O LENTAMENTE CONVERGENTES 105

§.13. APROXIMANTES DE PADE 107

§.14. TRANSFORMADA DE BOREL Y METODO DE BOREL-PADE 110

§.15. METODO DE EULER 115

§.16. TECNICAS DE RENORMALIZACION DE SERIES PERTURBATIVAS 118

§.17. ORDENAMIENTO NORMAL DE HAMILTONIANOS Y SUMA DE LAS SERIES PERTURBATIVAS 122

§.18. TECNICAS DE SUMA DE SERIES PERTURBATIVAS MEDIANTE TRANSFORMACIONES DEPENDIENTES DEL ORDEN 126

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS 129

FIGURAS 131

CAPITULO VI

FUNDAMENTOS DEL METODO DEL FUNCIONAL VARIACIONAL (MFV)

§.19. ENERGIA DE SISTEMAS DEPENDIENTES DE PARAMETROS 134

§.20. REPRESENTACIONES FUNCIONALES SEMICLASICAS PARA LA ENERGIA 141

§.21. METODO DE DILATAACION VARIACIONAL (SCALING VARIATIONAL METHOD) 146

§.22. FORMULACION DEL MFV A PARTIR DE LAS DESIGUALDADES DE HEISENBERG 149

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS 152

CAPITULO VII

APLICACION DEL MFV A SISTEMAS UNIDIMENSIONALES CON CONDICIONES DE CONTORNO TRIVIALES

§.23. OSCILADORES ANARMONICOS Y FUNCIONAL VARIACIONAL: PROPIEDADES GENERALES 154

§.24. PAPEL DE LA TRASLACION EN EL FUNCIONAL VARIACIONAL 163

§.25. SISTEMAS RADIALES 166

§.26. APLICACION DEL FUNCIONAL VARIACIONAL A MODELOS CON POTENCIALES DE CONFINAMIENTO 168

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS 173

RESULTADOS NUMERICOS 174

CAPITULO VIII

APLICACION DEL MFV A SISTEMAS UNIDIMENSIONALES CON CONDICIONES DE CONTORNO FINITAS

§.27. FUNCIONAL VARIACIONAL Y CONDICIONES DE CONTORNO FINITAS . 177

§.28. FUNCIONALES PARA PROBLEMAS CON CONDICIONES DE CONTORNO DE DIRICHLET	185
§.29. OSCILADOR ARMONICO ACOTADO: APROXIMACION DE LOS AUTOVALORES MEDIANTE EL MFV	191
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	195
RESULTADOS NUMERICOS	197

CAPITULO IX

SISTEMAS MULTIDIMENSIONALES: EL PROBLEMA DEL EFECTO ZEEMAN EN
EL ATOMO DE HIDROGENO

§.30. IMPORTANCIA DEL PROBLEMA Y APLICACIONES DEL MODELO . . .	201
§.31. APLICACION DE METODOS NO PERTURBACIONALES AL ESTUDIO DEL PROBLEMA	207
§.32. TRATAMIENTO POR METODOS PERTURBACIONALES	219
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	225
RESULTADOS NUMERICOS	229

CAPITULO X

APLICACION DEL MFV AL EFECTO ZEEMAN EN EL ATOMO DE HIDROGENO

§.33. CONSTRUCCION DEL FUNCIONAL VARIACIONAL	234
§.34. RESULTADOS OBTENIDOS PARA DIVERSAS MAGNITUDES FISICAS . .	241
§.35. RELACION DE DILATACION Y COMPORTAMIENTO SEMICLASICO DEL FUNCIONAL VARIACIONAL	243
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	246
FIGURAS	247

CAPITULO XI

COMBINACION DEL MFV Y LA TP: OSCILADORES ANARMONICOS

§.36. UNA EXTENSION ELEMENTAL DEL MFV PARA OSCILADORES ANARMONICOS	251
§.37. TEORIA DE LOS REGIMENES DE ANARMONICIDAD: APLICACION DEL MFV	261
§.38. UNA SEGUNDA EXTENSION DEL MFV PARA OSCILADORES ANARMONICOS	266
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	271
RESULTADOS NUMERICOS	272
FIGURAS	275

CAPITULO XII

RELACION GEOMETRICA ENTRE EL MFV Y EL METODO JWKB

§.39. REPRESENTACION FUNCIONAL DE LAS INTEGRALES JWKB PARA SISTEMAS UNIDIMENSIONALES CON POTENCIALES PARES	284
---	-----

§.40. REPRESENTACION FUNCIONAL DE LAS INTEGRALES JWKB PARA SISTEMAS UNIDIMENSIONALES CON POTENCIALES SIN PARIDAD DEFINIDA Y SISTEMAS RADIALES 292

§.41. GENERALIZACION DE LAS RELACIONES GEOMETRICAS MEDIANTE LA UTILIZACION DE LA TPRS 297

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS 300

RESULTADOS NUMERICOS 301

FIGURAS 303

PARTE B

CAPITULO XIII

GENERALIZACION DEL METODO FUNCIONAL (MF) COMO UNA TECNICA DE SUMA DE SERIES PERTURBATIVAS

§.42. GENERALIZACION DEL METODO FUNCIONAL (MF): CONEXION ENTRE RELACIONES SEMICLASICAS Y LAS SERIES RENORMALIZADAS 308

§.43. RELACION DEL MF CON OTRAS TECNICAS DE SUMA 318

§.44. FORMULACION DEL MF A TRAVES DE LAS RELACIONES DE DILATAION 332

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS 344

FIGURAS 345

CAPITULO XIV

PROPIEDADES DEL MF: SERIES CON RADIO DE CONVERGENCIA NO NULO

§.45. MODELOS SENCILLOS DE PROBLEMAS DE AUTOVALORES QUE PRESENTAN PUNTOS DE RAMIFICACION 348

§.46. DISCUSION DE LOS RESULTADOS NUMERICOS PARA MODELOS SIMPLES 355

§.47. TRATAMIENTO DE LA SERIE GEOMETRICA MEDIANTE EL MF 360

§.48. ALGUNOS COMENTARIOS ADICIONALES SOBRE OTROS PROBLEMAS CON SERIES DE RADIO DE CONVERGENCIA FINITO NO NULO 365

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS 370

RESULTADOS NUMERICOS 371

FIGURAS 374

CAPITULO XV

PROPIEDADES DEL MF: SERIES CON RADIO DE CONVERGENCIA NULO

§.49. MF Y PROPIEDADES ASINTOTICAS DE LOS COEFICIENTES DE UNA SERIE DE TAYLOR CON RADIO DE CONVERGENCIA NULO 379

§.50. APLICACION DEL MF A INTEGRALES DE TEORIA DE CAMPOS Y MECANICA ESTADISTICA 385

§.51. CONDICIONES PARA LA CONVERGENCIA A TRAVES DEL MF: DISCUSION DE INTEGRALES CON DIVERGENCIA FACIORIAL 393

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	402
RESULTADOS NUMERICOS	403

CAPITULO XVI

APLICACION DEL MF AL OSCILADOR ANARMONICO

§.52. RENORMALIZACION DE LA TPRS UTILIZANDO EL MF: CONVERGEN- CIA AL MENOR AUTOVALOR DEL OSCILADOR CUARTICO	411
§.53. ALGUNOS RESULTADOS COMPLEMENTARIOS PARA LOS AUTOVALORES DEL OSCILADOR ANARMONICO CUARTICO	417
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	422
RESULTADOS NUMERICOS	423
FIGURAS	431

CAPITULO XVII

APLICACION DEL MF A LOS MODELOS CON POTENCIALES DE CONFINAMIENTO

§.54. CONVERGENCIA DE LA SERIE RENORMALIZADA EN EL REGIMEN DE AUTOACOPLAMIENTO INFINITO	434
§.55. RESULTADOS COMPLEMENTARIOS PARA LOS AUTOVALORES DE MODELOS CON POTENCIALES DE CONFINAMIENTO	440
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	443
RESULTADOS NUMERICOS	444
FIGURAS	448

CAPITULO XVIII

APLICACION DEL MF AL EFECTO ZEEMAN EN EL ATOMO DE HIDROGENO

§.56. CONVERGENCIA DE LA SERIE RENORMALIZADA EN EL REGIMEN DE LANDAU	451
§.57. ALGUNOS RESULTADOS COMPLEMENTARIOS PARA LOS AUTOVALORES .	458
§.58. APROXIMACION DE LA ENERGIA DE UNION UTILIZANDO LA TPRS Y EL MF	460
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	472
RESULTADOS NUMERICOS	473
FIGURAS	486

CAPITULO XIX

APLICACION DEL MF AL EFECTO STARK EN EL ATOMO DE HIDROGENO

§.59. APROXIMACION DE LAS RESONANCIAS STARK MEDIANTE EL MF . .	491
§.60. COTAS SUPERIORES E INFERIORES A LA PARTE REAL DE LAS RESONANCIAS	499
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	502
RESULTADOS NUMERICOS	504
FIGURAS	507

CAPITULO XX

MF PARA ESTUDIAR LOS POTENCIALES VIBRACIONALES DE MOLECULAS DIATOMICAS

§.61. POTENCIALES VIBRACIONALES DE MOLECULAS DIATOMONICAS . . . 511
§.62. POTENCIAL ROTOVIBRACIONAL DE KRATZER-FUES 520
§.63. SERIE DE DUNHAM PARA MOLECULAS IONICAS 523
§.64. SERIE DE DUNHAM PARA MOLECULAS COVALENTES 527
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS 530
RESULTADOS NUMERICOS 532
FIGURAS 536

CAPITULO XXI

OTRAS APLICACIONES DEL MF

§.65. OBTENCION DE CURVAS UNIVERSALES DE TORQUE MAGNETICO PARA SOLIDOS CRISTALINOS 539
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS 548
RESULTADOS NUMERICOS 549
FIGURAS 551

APENDICES

A. APLICACIONES DEL MODELO DEL OSCILADOR ANARMONICO Y RELACIONES DE DILATAACION 554
B. EQUIVALENCIA ENTRE LOS OSCILADORES ANARMONICOS MECANO-CUANTICOS Y LAS TEORIAS DE CAMPOS ϕ^N 561
C. METODO DEL PUNTO DE ENSILLADURA PARA CALCULAR INTEGRALES . 565
D. CONSTRUCCION DE APROXIMANTES DE PADE 569
E. ORDENAMIENTO NORMAL DE OPERADORES 571
F. APLICACIONES DE LOS MODELOS CON POTENCIALES DE CONFIRMAMIENTO 575
G. HAMILTONIANO DE UN ATOMO DE HIDROGENO EN UN CAMPO MAGNETICO 578
H. COMPORTAMIENTO ASINTOTICO DE LA ENERGIA DE UNION PARA EL EFECTO ZEEMAN DEL ATOMO DE HIDROGENO 582
I. APLICACIONES DEL VALOR MEDIO ESTADISTICO CLASICO DEL DESPLAZAMIENTO CUADRATICO EN EL OSCILADOR ANARMONICO . . . 587
J. METODO RKR PARA DETERMINAR LOS POTENCIALES VIBRACIONALES DE MOLECULAS DIATOMICAS 590
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS 593
FIGURAS 596

PROGRAMAS

PROGRAMA I 599
PROGRAMA II 600
PROGRAMA III 602

PROGRAMA IV	605
PROGRAMA V	606
PROGRAMA VI	607
PROGRAMA VII	608
PROGRAMA VIII	611
PROGRAMA IX	614
PROGRAMA X	616

INDICE ALFABETICO DE ABREVIATURAS UTILIZADAS

AG	Aproximación geométrica
Cap.	Capítulo
CC	Condiciones de contorno
CCD	Condiciones de contorno de Dirichlet
CCF	Condiciones de contorno para valores finitos de las coordenadas
CCVN	Condiciones de contorno de von Neumann
EZAH	Efecto Zeeman en el átomo de hidrógeno
Fig.	Figura
JWKB	Jeffreys-Wentzel-Kramers-Brillouin
MF	Método funcional
MFV	Método del funcional variacional
MPH	Método perturbativo hipervirial
OH	Operador hipervirial
§.:	Parágrafo
PE	Punto estacionario
PI	Punto de inflexión
Ref.	Referencia
RH	Relación hipervirial
RKR	Rydberg-Klein-Rees
RS	Rayleigh-Schrödinger
SVM	Método de dilatación variacional (Scaling variational method)
TDO	Transformación dependiente del orden
THF	Teorema de Hellmann-Feynman
TP	Teoría de perturbaciones
TPRS	Teoría de perturbaciones de Rayleigh-Schrödinger
TPSFO	Teoría de perturbaciones sin función de onda.
TV	Teorema del virial

INTRODUCCION

Los problemas que frecuentemente se plantean al físico o fisicoquímico teórico involucran la introducción de ciertos modelos mecanocuánticos que, como regla general, no poseen solución exacta. Es por ello que desde los primeros días de la moderna mecánica cuántica se ha dedicado un formidable esfuerzo al desarrollo de métodos aproximados para resolver la ecuación de Schrödinger.

Los principales métodos aproximados de resolución son tres: el teorema variacional, la teoría de perturbaciones y las técnicas semiclásicas. Todos ellos están ligados a principios fundamentales y poseen diferentes rangos de utilidad óptima.

Respecto a los métodos antes mencionados, podríamos decir que los dos primeros son de índole general, ya que no están restringidos a los problemas de autovalores de la mecánica cuántica. Por otro lado, los dos últimos métodos son básicamente autosuficientes, ya que permiten aproximar al sistema en cuestión exclusivamente mediante especificaciones contenidas en la definición del mismo. A diferencia de éstos, los métodos variacionales dependen, en lo que hace a su aplicación, de la elección de una función de prueba que no está unívocamente determinada.

El carácter general y cerrado en sí mismo de la Teoría de Perturbaciones (TP) la ha convertido en uno de los métodos favoritos desde hace mucho tiempo, a pesar de que su aplicación introduce dos problemas que no son en absoluto triviales. Estos son: i) determinar los coeficientes perturbacionales hasta un orden dado, y ii) calcular la suma de la serie perturbativa si ésta resulta divergente o lentamente convergente. La solución ineficiente de ambos problemas fue durante mucho tiempo una limitación para el uso extensivo de la TP. La mayoría de los problemas de interés físico y químico poseen características tales, que hacen prácticamente imposible evaluar las sumas que involucra el cálculo de los coeficientes de la TP de Rayleigh-Schrödinger. Por otro lado, la presencia de series perturbacionales divergentes es regla, en lugar de excepción, al investigar los sistemas de interés fisicoquímico.

A principios de la década del '70 la situación comenzó a revertirse merced a sensacionales descubrimientos sobre la naturaleza de las series perturbacionales con radio de convergencia nulo, y al desarrollo de las TP algebraicas o recursivas. Podríamos decir que al día de hoy la TP ha sido redescubierta y tanto las muchas cuestiones que quedan por dilucidar, como las enormes posibilidades de aplicación del método, han abierto insospechados horizontes a la investigación.

Es en el camino de dichas investigaciones que debe situarse el objetivo primordial de esta obra. Nuestro compromiso fundamental es para con el método matemático constituido por la TP. Nuestro punto de vista está centrado entonces en desarrollar, optimizar y aplicar algunos aspectos del formalismo perturbativo, como un recurso para extraer la información de interés de un sistema dado. Por ello, diversos tipos de modelos de interés fisicoquímico aparecerán recurrentemente en esta

obra, pero lo harán a título de ejemplos apropiados para ilustrar las ideas y conjeturas desarrolladas sobre el método. Dichos modelos, así como su validez, no constituyen, pues, un objetivo en sí mismo; tampoco es central en nuestro enfoque la resolución compulsiva de las ecuaciones planteadas por dichos modelos. Tales ecuaciones podrían resolverse por varias vías alternativas; empero, nuestro compromiso permanente es con la TP, ya que dicho método es a veces la única posibilidad de estudio de algunos problemas físicos. Sin embargo para comprender plenamente la filosofía que anima la organización de esta obra es necesario un comentario adicional.

En los últimos años ha habido un enorme interés en el desarrollo, mediante la utilización de los métodos aproximados, de expresiones analíticas para diferentes propiedades físicas de los sistemas cuánticos. Tales expresiones no-numéricas resultan tanto más precisas cuanto mayor información analítica disponible se pueda incorporar sistemáticamente; por ello ha cobrado un gran impulso el estudio conjunto de todos los métodos aproximados y su relación con las propiedades analíticas esenciales del sistema en consideración, como por ejemplo la dependencia de la energía, valores medios, etc con las masas de las partículas, intensidades de campos externos y otros parámetros. En esta obra realizaremos un gran número de contribuciones sobre este punto, combinando los métodos semiclásicos, variacionales y perturbativos en un único formalismo.

En resumidas cuentas, nuestros esfuerzos han sido dirigidos hacia dos objetivos: i) Desarrollo de funciones sencillas en las que fuera posible incorporar la información analítica disponible proveniente de la TP, los métodos semiclásicos y principios fundamentales, y ii) Aseguradas las principales propiedades analíticas, estudiar qué series perturbacionales de interés fisicoquímico pueden sumarse mediante tales funciones. La división de la obra en partes A y B, se corresponde con el enfoque de cada uno de los objetivos antes nombrados.

El contenido de este trabajo merece un comentario adicional. El mismo intenta ser autosuficiente, y por ello se encontrarán en él (principalmente en la parte A) varios resultados que podrían consultarse en la literatura. No obstante hemos creído conveniente presentarlos en esta obra, apropiadamente adaptados a nuestras necesidades, para mantener una unidad lógica entre tópicos muy disímiles. Pensamos que el lector se verá beneficiado por este aspecto de la organización, ya que temas tan especializados y de actual investigación no se encuentran discutidos en la bibliografía en forma conjunta. De este modo el lector encontrará, junto a una gran cantidad de resultados originales, un panorama completo de la moderna TP.

Respecto de las aplicaciones de los formalismos que se realizan en esta obra, cabe acotar que si bien los modelos físicos juegan un papel ilustrativo, hemos escogido aquéllos que son de más intenso estudio, al presente, en fisicomatemática. Entre éstos podemos mencionar a los osciladores anarmónicos y las teorías de campos unidimensionales, átomos en campos magnéticos y eléctricos, modelos no relativistas de partículas

elementales y vibraciones de moléculas diatómicas, entre otros. En manera alguna puede considerarse completo nuestro análisis respecto de estos modelos, debido a que su número y variedad es muy grande, y a que además no es ésta nuestra intención. Sin embargo hemos querido dar para todos ellos un breve panorama, de forma tal de ilustrar qué tipo de fenómenos exigen su introducción, y cuál es el status actual de su conocimiento. Este marco de referencia permitirá juzgar adecuadamente las contribuciones que se realizan en este trabajo sobre la suma de series perturbativas.

Finalmente podemos comentar cómo se ha estructurado la obra. En la parte A se discuten inicialmente la aproximación semiclásica para sistemas cuánticos unidimensionales y la construcción de la serie perturbativa hasta órdenes elevados. El método semiclásico se emplea posteriormente para estudiar el comportamiento asintótico de los coeficientes de la TP para sistemas cuánticos sencillos. La discusión de los fundamentos de la moderna TP se completa mediante el análisis de diferentes métodos de suma de series divergentes presentados en la literatura. Posteriormente se desarrolla desde primeros principios una serie de métodos de inspiración semiclásica, que permiten utilizar en forma sistemática la información provista por la TP y algunos desarrollos asintóticos. Dichos métodos nos permiten obtener simples expresiones analíticas para los autovalores, y los valores medios más importantes, de varios sistemas cuánticos sencillos cuyas funciones de onda satisfacen tanto condiciones de contorno para valores finitos como infinitos de las coordenadas. Se ha tenido especial cuidado en la presentación de resultados para el efecto Zeeman, ya que este modelo es uno de los de mayor interés en nuestros días. En casi todos los capítulos de esta parte de la obra se presentan resultados originales.

El ordenamiento mismo de los tópicos que se tratan en esta parte A puede resultar conceptualmente útil, ya que los capítulos se hallan encadenados en un nivel creciente de generalidad. Creemos que ésto resulta también de interés pedagógico, dado que el lector no encontrará sólo resultados originales, sino que además poseerá un panorama del proceso que se ha seguido para llevar adelante el desarrollo del método matemático.

La parte B está totalmente dedicada a la investigación sistemática de la suma de series perturbativas utilizando órdenes elevados de la TP, mediante generalizaciones de resultados obtenidos en la parte A. El método diseñado permite renormalizar la serie perturbativa, esto es, prolongar su utilidad al sumar exactamente, logrando que al mismo tiempo se satisfagan algunas relaciones analíticas fundamentales ligadas a la función que se estudia. Luego de realizar un estudio intenso de las propiedades analíticas y numéricas del método, el mismo se aplica a una gran variedad de modelos de interés fisicoquímico, para los que se posee algún desarrollo en serie de potencias asociado. Para todos ellos se obtienen resultados totalmente originales, algunos de los cuales resultan los más precisos que se presentan en la bibliografía actual.

PARTE A

'Spectra are very touchy objects; they are bound to react irrationally under the slightest provocation.'

K. O. Friedrichs, 1966.

CAPITULO I

PROPIEDADES GENERALES DEL ESPECTRO DE AUTOVALORES.

§.1. ALGUNAS PROPIEDADES FUNDAMENTALES.

Para aproximar las soluciones de la ecuación de Schrödinger es conveniente tener presente desde el principio algunas propiedades fundamentales de sus soluciones exactas. Si bien creemos innecesario hacer aquí una discusión de tipo general sobre las propiedades de los espectros de autovalores, sí creemos conveniente realizar una recopilación de ciertas propiedades matemáticas que serán de utilidad en los siguientes capítulos.

Estamos principalmente interesados en que el lector tenga en mente algunos resultados rigurosos que hacen a la degeneración, número de ceros, relaciones de incertidumbre, etc satisfechas por las soluciones de la ecuación de Schrödinger. Si bien estas relaciones pueden encontrarse en la bibliografía /1-3/ las presentaremos aquí en forma unificada.

Consideremos la siguiente ecuación diferencial a autovalores, representando una ecuación estacionaria de Schrödinger unidimensional en unidades apropiadas:

$$-\frac{1}{2} \psi_n''(x) + V(x) \psi_n(x) = E_n \psi_n(x), \quad (1.1)$$

donde n es el número de ceros de la función de onda. Por sencillez nos restringiremos aquí a estudiar algunas propiedades generales de la ecuación de Schrödinger definida con condiciones de contorno de Dirichlet (CCD), si bien las mismas pueden generalizarse para otras condiciones de contorno.

Teorema 1.1: La ec.(1.1), definida en el espacio de funciones que satisfacen las condiciones de contorno:

$$\psi_n(a) = \psi_n(b) = 0, \quad a, b \text{ reales}, \quad n = 0, 1, 2, \dots, \quad (1.2)$$

no posee soluciones degeneradas.

Demostración: Procedemos por el absurdo. Supongamos que existen al menos dos funciones ψ_i y ψ_j que siendo linealmente independientes posean el mismo autovalor E . De la ec.(1.1) deducimos que:

$$-\frac{1}{2} \psi_i'' \psi_j = (E - V(x)) \psi_i \psi_j \quad (1.3a)$$

$$-\frac{1}{2} \psi_j'' \psi_i = (E - V(x)) \psi_i \psi_j, \quad (1.3b)$$

y restando ambas ecuaciones obtenemos:

$$\psi_i'' \psi_j - \psi_i \psi_j'' = \frac{d}{dx} (\psi_i' \psi_j - \psi_i \psi_j') = 0 \tag{1.4}$$

Llegamos a la conclusión que el wronskiano es una constante para todo x:

$$\psi_i'(x) \psi_j(x) - \psi_i(x) \psi_j'(x) = cte \tag{1.5}$$

Dado que por hipótesis se satisfacen CCD, la constante en (1.5) es nula, como puede demostrarse tomando x=a o x=b. Concluimos entonces de (1.5) que

$$\det \begin{pmatrix} \psi_i & \psi_j \\ \psi_i' & \psi_j' \end{pmatrix} = 0, \tag{1.5}$$

esto es, las funciones ψ_i y ψ_j (y sus derivadas) deben ser linealmente dependientes. Esto contradice la suposición realizada y demuestra el teorema.*

Teorema 1.2: Sea $\psi(x)$ una solución de la ec.(1.1) con CCD. Luego, si $V(x)$ es una función par de la coordenada, $\psi(x)$ tiene paridad definida.

Demostración: Aplicando la hipótesis del teorema sobre $V(x)$, al cambiar x por -x en la ec.(1.1) obtenemos la siguiente ecuación:

$$-\frac{1}{2} \psi''(-x) + V(x) \psi(-x) = E \psi(-x), \tag{1.7}$$

con lo cual $\psi(x)$ y $\psi(-x)$ resultan ser autofunciones del hamiltoniano con el mismo autovalor. Por el Teorema 1.1, ambas funciones deben ser linealmente dependientes, esto es:

$$\psi(x) = k \psi(-x), \quad k = cte, \tag{1.8}$$

o bien, cambiando x por -x:

$$\psi(-x) = k \psi(x) = k^2 \psi(-x), \quad \text{luego: } k^2 = 1$$

y finalmente obtenemos que $\psi(x)$ posee paridad definida:

$$\psi(x) = \pm \psi(-x) \text{ .}^* \tag{1.9}$$

Teorema 1.3: Si $V(x) > E$, para $x \in (a, x_I) \cup (x_D, b)$, con x_I, x_D finitos, entonces la función $\psi(x)$ definida de acuerdo a las condiciones del Teorema 1.1, no posee ceros en el intervalo $(a, x_I) \cup (x_D, b)$, llamado "zona clásicamente prohibida".

Demostración: La ec.(1.1) se puede reescribir convenientemente, de la siguiente manera:

$$\psi''(x) = 2 (V(x) - E) \psi(x), \tag{1.10}$$

donde por simplicidad hemos omitido el subíndice que hace referencia

al número cuántico. Si ahora la multiplicamos por $\psi(x)$ e integramos en una de las zonas clásicamente prohibidas, por ejemplo la situada a la izquierda del origen, encontramos:

$$\begin{aligned} \int_a^x \psi(x') \psi''(x') dx' &= \psi(x') \psi'(x') \Big|_a^x - \int_a^x \psi'(x')^2 dx' \\ &= 2 \int_a^x (V(x') - E) \psi(x')^2 dx' \end{aligned} \quad (1.11)$$

Utilizando las CCD obtenemos:

$$\begin{aligned} \psi(x) \psi'(x) &= 2 \int_a^x (V(x') - E) \psi(x')^2 dx' + \\ &+ \int_a^x \psi'(x')^2 dx', \end{aligned} \quad (1.12)$$

y, por hipótesis, ambas integrales en el miembro derecho de (1.12) son positivas; en consecuencia encontramos:

$$\psi(x) \psi'(x) > 0 \quad (1.13)$$

Dado que la función $\psi(x)$ no posee singularidades, $\psi'(x)$ permanece finita y luego $\psi(x) \neq 0$.*

Teorema 1.4: Todo autovalor E de (1.1) es mayor que el mínimo de $V(x)$ ($\min V$).

Demostración: Partimos de la ec.(1.12). Si tomamos $x=b$, y utilizamos las CCD, obtenemos:

$$E = \frac{1}{2} \int_a^b \psi'(x)^2 dx + \int_a^b V(x) \psi(x)^2 dx, \quad (1.14)$$

donde hemos considerado normalizada a la función $\psi(x)$:

$$\int_a^b \psi^*(x) \psi(x) dx = \|\psi\|^2 = 1 \quad (1.15)$$

Inmediatamente se deduce de (1.14), utilizando el teorema del valor medio para integrales, el siguiente resultado:

$$E > \int_a^b V(x) \psi(x)^2 dx > \min V \int_a^b \psi(x)^2 dx = \min V .* \quad (1.16)$$

Teorema 1.5: Sean $E_i > E_j$ dos autovalores de la ec.(1.1). Entonces la autofunción $\psi_i(x)$, asociada a E_i , tiene al menos un cero entre dos ceros consecutivos de $\psi_j(x)$, asociada a E_j .

Demostración: El procedimiento a seguir es similar al utilizado para demostrar el teorema 1.1. De la ec.(1.1) deducimos:

$$\frac{d}{dx} (\psi_i \psi_j - \psi_i' \psi_j') = 2 (E_j - E_i) \psi_i \psi_j \quad (1.17)$$

Si $x_{j1} < x_{j2}$ son dos ceros consecutivos de $\psi_j(x)$, podemos integrar

(1.17) en el intervalo (x_{j1}, x_{j2})

$$\Psi_i(x_{j1})\Psi_j'(x_{j1}) - \Psi_i(x_{j2})\Psi_j'(x_{j2}) = 2(E_j - E_i) \int_{x_{j1}}^{x_{j2}} \Psi_i \Psi_j dx \quad (1.18)$$

Procedemos ahora por el absurdo: supongamos que $\Psi_i(x)$ no posee ceros en el intervalo (x_{j1}, x_{j2}) . Sin pérdida de generalidad elegiremos como positivas a $\Psi_j(x)$ y $\Psi_i(x)$ en el intervalo, con lo cual tenemos:

$$\Psi_j'(x_{j1}) > 0; \Psi_j'(x_{j2}) < 0, \quad (1.19)$$

y, como consecuencia de la ec.(1.18), nos conduce a:

$$(E_j - E_i) \int_{x_{j1}}^{x_{j2}} \Psi_i(x)\Psi_j(x) dx > 0 \quad (1.20)$$

Si tomamos en cuenta que por hipótesis $(E_j - E_i) < 0$, la ec.(1.20) nos asegura que la integral es negativa, lo que sólo puede ocurrir si $\Psi_i(x)$ posee al menos un cero en el intervalo (x_{j1}, x_{j2}) . Esto contradice la hipótesis tentativa y completa la demostración.*

Este teorema forma parte de un resultado general conocido como Teorema de Oscilación, que constituye la expresión rigurosa de la regla de los nodos para el ordenamiento de autovalores. Debe notarse que, como corolario del teorema 1.5, el estado fundamental no posee ceros, más allá de los impuestos por las condiciones de contorno. Este resultado es válido para las condiciones precisas en que hemos formulado los teoremas. Hacemos esta salvedad ya que hamiltonianos multidimensionales o hamiltonianos de muchas partículas no satisfacen necesariamente la condición anterior para sus estados fundamentales /4-6/, circunstancia a veces omitida.

Completaremos este párrafo analizando algunas propiedades relativas a los valores medios de operadores definidos sobre un cierto espacio de Hilbert \bar{H} .

Lema 1.1: Sean ψ y ϕ dos funciones reales de cuadrado sumable definidas en un cierto espacio de Hilbert \bar{H} . Entonces se satisface la desigualdad siguiente (desigualdad de Schwartz):

$$||\psi||^2 ||\phi||^2 \geq |\langle \psi | \phi \rangle|^2, \quad (1.21)$$

donde $||\psi||$ es la norma de la función y $\langle \psi | \phi \rangle$ el producto escalar.

Demostración: Construyamos una función ξ ortogonal a ψ a partir de ϕ utilizando el procedimiento de Gram-Schmidt. Simplemente hacemos:

$$\xi = \phi + k \psi, \quad (1.22)$$

e imponemos la condición de ortogonalidad:

$$\langle \xi | \psi \rangle = 0 = \langle \phi | \psi \rangle + k ||\psi||^2, \quad (1.23)$$

de donde se sigue:

$$\xi = \phi - \frac{\langle \phi | \psi \rangle}{\|\psi\|^2} \psi \quad (1.24)$$

Calculando ahora la norma de ξ deducimos de (1.24):

$$\langle \xi | \xi \rangle = \|\phi\|^2 - \frac{|\langle \phi | \psi \rangle|^2}{\|\psi\|^2} \geq 0 \quad (1.25)$$

de donde deducimos (1.21).*

Teorema 1.6 (desigualdad de Heisenberg): Consideremos un estado $\psi \in \mathcal{H}$ y dos operadores A y B hermíticos ($A=A^+$, $B=B^+$) definidos sobre el mismo dominio. Entonces con ambos operadores se satisface la desigualdad:

$$\Delta A \cdot \Delta B \geq \frac{1}{2} |\langle [A, B] \rangle| \quad (1.26)$$

donde ΔA (ΔB) es la desviación cuadrática del operador A (B):

$$\Delta A = \langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle^{1/2}, \quad \langle A \rangle = \langle \psi | A \psi \rangle \quad (1.27)$$

Demostración: Definamos dos operadores auxiliares:

$$A' = A - \langle A \rangle \quad (1.28a)$$

$$B' = B - \langle B \rangle \quad (1.28b)$$

que obviamente son hermíticos, al serlo A y B por hipótesis:

$$A'^+ = A', \quad B'^+ = B' \quad (1.29)$$

Con esta condición de hermiticidad es fácil ver que la norma de los operadores A' y B' es la correspondiente desviación cuadrática de los operadores A y B . Por ejemplo:

$$\|A' \psi\|^2 = \langle A' \psi | A' \psi \rangle = \langle \psi | A'^+ A' | \psi \rangle = \langle \psi | A'^2 | \psi \rangle = \Delta A^2 \quad (1.30)$$

A partir de las ecs. (1.28) es evidente que: $|A, B| = |A', B'|$. Calculamos ahora el valor medio del conmutador $|A, B|$

$$\begin{aligned} \langle \psi | [A, B] | \psi \rangle &= \langle \psi | [A', B'] | \psi \rangle = \langle A' \psi | B' \psi \rangle - \langle B' \psi | A' \psi \rangle \\ &= \langle A' \psi | B' \psi \rangle - \langle A' \psi | B' \psi \rangle^* = 2 \operatorname{Im} \langle A' \psi | B' \psi \rangle. \end{aligned} \quad (1.31)$$

Si utilizamos la desigualdad evidente:

$$|\langle A' \psi | B' \psi \rangle| \geq |\operatorname{Im} \langle A' \psi | B' \psi \rangle| \quad (1.32)$$

arribamos al siguiente resultado a partir de (1.31):

$$|\langle [A, B] \rangle| \leq 2 |\langle A' \psi | B' \psi \rangle| \quad (1.33)$$

El Lema 1.1 y la ec. (1.30) (y su análoga para ΔB) completan la demostración.*

Debemos realizar aquí un comentario, que frecuentemente no es tomado en cuenta en los libros de texto. La desigualdad de Heisenberg se satis-

face en la forma (1.26) si A y B son hermíticos: $\langle A\Psi|\Psi\rangle = \langle \Psi|A\Psi\rangle$
Estas condiciones pueden no satisfacerse para algunos sistemas, como por ejemplo los sistemas definidos con condiciones de contorno periódicas. En estos casos puede ocurrir que el rango del operador B no coincida con el dominio del operador A, y en consecuencia la desigualdad de Heisenberg no es válida en la forma (1.26).

Como corolario del teorema 1.6 obtenemos una conocida relación que hemos de utilizar en capítulos posteriores. Sea H un hamiltoniano de un sistema N-dimensional ($\hbar=1$):

$$H(\bar{p}, \bar{x}) = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^N p_n^2 + V(\bar{x}) \quad , \quad (1.34a)$$

$$\bar{x} = (x_1, x_2, \dots, x_N) \quad , \quad (1.34b)$$

$$\bar{p} = (p_1, p_2, \dots, p_N) \quad , \quad (1.34c)$$

$$p_n = -i \frac{\partial}{\partial x_n} \quad , \quad (1.34d)$$

donde hemos tomado, sin pérdida de generalidad, a las masas iguales a la unidad. Si elegimos como operadores A y B a una coordenada y su impulso conjugado:

$$A = p_n \quad , \quad B = x_n \quad , \quad (1.35)$$

obtenemos:

$$|A, B| = -i \quad , \quad (1.36)$$

con lo cual deducimos la siguiente desigualdad:

$$\Delta p_n \Delta x_n \geq \frac{1}{2} \quad , \quad (1.37)$$

para cada coordenada.

§.2. TEOREMA DE HELLMANN-FEYNMAN.

En la amplia mayoría de los problemas de interés en Física y Química el hamiltoniano depende de algún parámetro. Por ejemplo, masas de partículas, cargas, parámetros de acoplamiento en el potencial, intensidades de campos externos eléctricos y magnéticos, etc, son parámetros característicos contenidos en el hamiltoniano.

Frecuentemente es de gran interés práctico conocer cuál es la dependencia de la energía con dichos parámetros y por lo tanto resulta importante determinar la derivada de la energía respecto de ellos. Esta derivada es asimismo de gran interés teórico ya que está vinculada al conocimiento de importantes propiedades analíticas de la energía.

La relación más conocida que involucra derivadas de la energía respecto de parámetros presentes en el hamiltoniano es el teorema de Hellmann-Feynman (THF) /7,8/, que es el objeto de este parágrafo. Una excelente revisión sobre diferentes aplicaciones del THF puede verse en la ref./9/, pero para nuestros fines es conveniente realizar aquí una breve discusión de algunas ecuaciones.

Sea $H(\lambda)$ el hamiltoniano que describe el sistema en cuestión, en el que se encuentra presente el parámetro λ . Este parámetro aparece en las autofunciones y autovalores de H a través de la ecuación de Schrödinger:

$$H(\lambda)\Psi_n(\lambda) = E_n(\lambda)\Psi_n(\lambda) \quad (2.1)$$

Consideraremos a $\{\Psi_n(\lambda); n=1,2,\dots\}$ como una base ortonormal del espacio de Hilbert \bar{H} correspondiente al espectro discreto de $H(\lambda)$. Como consecuencia de tal carácter ortonormal:

$$||\Psi_n||^2 = \langle \Psi_n | \Psi_n \rangle = 1 \quad , \quad (2.2)$$

podemos deducir, al estudiar la dependencia de las funciones Ψ_n con λ , que:

$$\langle \frac{\partial \Psi_n}{\partial \lambda} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \frac{\partial \Psi_n}{\partial \lambda} \rangle = 0 \quad (2.3)$$

Definiendo al operador A del siguiente modo:

$$\frac{\partial \Psi_n}{\partial \lambda} = A \Psi_n \in \bar{H} \quad , \quad (2.4)$$

deducimos a partir de la ec.(2.3) que el mismo es antihermítico:

$$A^\dagger = -A \quad (2.5)$$

Este operador resulta de utilidad para derivar algunos resultados en forma muy compacta. Derivamos entonces la ec.(2.1) respecto de λ :

$$\frac{\partial H}{\partial \lambda} \psi_n + H A \psi_n = \frac{\partial E_n}{\partial \lambda} \psi_n + E_n A \psi_n = \frac{\partial E_n}{\partial \lambda} \psi_n + A H \psi_n, \quad (2.6)$$

de donde obtenemos:

$$H_1 \psi_n = \frac{\partial E_n}{\partial \lambda} \psi_n, \quad (2.7a)$$

$$H_1 = \frac{\partial H}{\partial \lambda} + |H, A| \quad (2.7b)$$

La ec.(2.7a) adopta nuevamente la forma de una ecuación de autovalores, donde $\frac{\partial E_n}{\partial \lambda}$ es un autovalor del hamiltoniano H_1 . Esta expresión (2.7) es muy conveniente pues es posible generalizarla inmediatamente a las derivadas superiores de la energía. Sin mayores comentarios obtenemos para el segundo orden:

$$H_2 \psi_n = \frac{\partial^2 E_n}{\partial \lambda^2} \psi_n, \quad (2.8a)$$

$$H_2 = \frac{\partial H_1}{\partial \lambda} + |H_1, A| = \frac{\partial^2 H}{\partial \lambda^2} + \frac{\partial}{\partial \lambda} |H, A| + \left| \frac{\partial H}{\partial \lambda}, A \right| + ||H, A|, A| \quad (2.8b)$$

Si aplicamos el funcional $\langle \psi_m |$ a (2.7a) obtenemos:

$$\langle \psi_m | H_1 \psi_n \rangle = \langle \psi_m | \frac{\partial H}{\partial \lambda} \psi_n \rangle + (E_m - E_n) \langle \psi_m | A \psi_n \rangle = \delta_{nm} \frac{\partial E_n}{\partial \lambda}, \quad (2.9)$$

ecuación que contiene al THF como el caso diagonal ($n=m$):

$$\langle \psi_n | \frac{\partial H}{\partial \lambda} | \psi_n \rangle = \langle \frac{\partial H}{\partial \lambda} \rangle_n = \frac{\partial E_n}{\partial \lambda} \quad (2.10)$$

§.3. RELACIONES HIPERVIRIALES Y CONDICIONES DE CONTORNO GENERALES.

Existe una clase especial de relaciones matemáticas satisfechas por las soluciones exactas de la ecuación de Schrödinger, conocidas como relaciones o teoremas hiperviriales /10/. Estas relaciones son particularmente útiles desde el punto de vista teórico y también práctico. La investigación ha sido intensísima en este campo en los últimos 6 o 7 años, y buena parte de la misma ha sido realizada en nuestro laboratorio. En esta obra este tópicó no es un fin en sí mismo, ya que nuestro compromiso es con la teoría de perturbaciones, pero el manejo de relaciones hiperviriales hace muy simple el tratamiento y presentación de varias cuestiones. Por lo tanto, a nuestros fines, representan una utilísima herramienta de trabajo; es así que dedicaremos este parágrafo a su estudio.

Nuestra intención es realizar una presentación breve pero autoconsistente de una serie de relaciones exactas deducibles de la ecuación de Schrödinger. Por sencillez consideraremos por separado dos casos bien diferentes de relaciones hiperviriales.

Definición: Sean $\{\Psi_n\}$ y $\{E_n\}$ el conjunto de autofunciones y autovalores del hamiltoniano H , y sea W un operador lineal cuyo rango esté contenido en el dominio del hamiltoniano H . Denominaremos entonces teoremas o relaciones hiperviriales (RH) a las relaciones existentes entre los elementos de matriz de $|H,W|$ y de W . Este último es denominado operador hipervirial (OH).

Consideremos entonces la ecuación de Schrödinger:

$$H \Psi_n = E_n \Psi_n \quad , \quad (3.1)$$

y un operador lineal W tal que $W\Psi_n$ pertenezca al dominio del hamiltoniano:

$$W\Psi_n \in D_H \quad (3.2)$$

Si calculamos el elemento de matriz de $|H,W|$ se deduce inmediatamente que:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_n | |H,W| \Psi_m \rangle &= \langle \Psi_n | HW\Psi_m \rangle - \langle \Psi_n | WH\Psi_m \rangle \\ &= (E_n - E_m) \langle \Psi_n | W\Psi_m \rangle \quad , \end{aligned} \quad (3.3)$$

ecuación que denominaremos como RH, en virtud de la definición anterior.

De acuerdo a los intereses de esta obra, estudiaremos un caso particular de RH (3.3). Consideremos que H describe un operador unidimensional, o reducible al mismo:

$$H = T + V(x) = -\frac{1}{2} D^2 + V(x) ; \quad D = \frac{d}{dx} \quad ; \quad (3.4)$$

donde, sin pérdida alguna de generalidad, hemos eliminado todas las constantes. †

Si elegimos como operador hipervirial W a

$$W(x) = f(x)D \quad , \quad (3.5)$$

donde f(x) es una función diferenciable dependiente sólo de x, obtenemos para el conmutador |H,W| el siguiente resultado:

$$|H, fD| = -\frac{1}{2} |D^2, f|D + f|V, D| = \frac{1}{2} |f, D| D + \frac{1}{2} D |f, D| - fV' \quad ,$$

$$V' = \frac{dV}{dx} \quad , \quad (3.6)$$

y finalmente:

$$|H, fD| = -\frac{1}{2} f''D - f'D^2 - fV' \quad , \quad f' = \frac{df}{dx} \quad , \quad f'' = \frac{d^2f}{dx^2} \quad (3.7)$$

Nuestro interés es ahora expresar el conmutador (3.7) exclusivamente en términos de H, V, f y sus derivadas. Para ello debemos eliminar D y D² de (3.7); esto puede realizarse de la siguiente manera: si calculamos el conmutador

$$|H, f'| = -\frac{1}{2} |D^2, f'| = -\frac{1}{2} f''' - f''D \quad , \quad (3.8)$$

obtenemos el primer término del miembro derecho de (3.7) expresado en la forma que buscábamos:

$$-\frac{1}{2} f''D = \frac{1}{4} f''' + \frac{1}{2} |H, f'| \quad (3.9)$$

Por otro lado, a partir de (3.4) sabemos que

$$D^2 = 2(V - H) \quad , \quad (3.10)$$

con lo cual introduciendo (3.9) y (3.10) en (3.7) obtenemos:

$$|H, fD| = \frac{1}{4} f''' + \frac{1}{2} |H, f'| - 2f'(V - H) - fV' \quad (3.11)$$

Nos queda por último expresar fD en términos de H, f y funciones relacionadas a ésta. Simplemente se debe estudiar el conmutador de H con la primitiva del operador f:

$$|H, F| = -\frac{1}{2} F'' - F'D \quad , \quad F' = f \quad , \quad (3.12a)$$

$$fD = -\frac{1}{2} f' - |H, F| \quad (3.12b)$$

Si ahora introducimos (3.11) y (3.12b) en la RH (3.3), deducimos:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_n | |H, fD| \Psi_m \rangle &= -\frac{1}{2} (E_n - E_m) \langle \Psi_n | f' \Psi_m \rangle + (E_n - E_m) \langle \Psi_n | |H, F| \Psi_m \rangle \\ &= \frac{1}{4} \langle \Psi_n | f'' \Psi_m \rangle + \frac{1}{2} \langle \Psi_n | |H, f'| \Psi_m \rangle - \langle \Psi_n | fV' \Psi_m \rangle \\ &\quad - 2 \langle \Psi_n | f' V \Psi_m \rangle + 2 E_m \langle \Psi_n | f' \Psi_m \rangle \end{aligned} \quad (3.13)$$

Aplicando la RH (3.3) para dos operadores $W_1=F$ y $W_2=f'$:

$$\langle \Psi_n | |H, F| \Psi_m \rangle = (E_n - E_m) \langle \Psi_n | F \Psi_m \rangle, \quad (3.14a)$$

$$\langle \Psi_n | |H, f'| \Psi_m \rangle = (E_n - E_m) \langle \Psi_n | f' \Psi_m \rangle, \quad (3.14b)$$

e introduciendo estas relaciones en (3.13) obtenemos, luego de algunos simples reordenamientos algebraicos, el siguiente resultado:

$$\begin{aligned} \frac{1}{4} \langle \Psi_n | f'' \Psi_m \rangle + (E_n + E_m) \langle \Psi_n | f' \Psi_m \rangle - 2 \langle \Psi_n | f' V \Psi_m \rangle - \langle \Psi_n | fV' \Psi_m \rangle \\ + (E_n - E_m)^2 \langle \Psi_n | F \Psi_m \rangle = 0 \end{aligned} \quad (3.15)$$

La ec.(3.15) es particularmente importante para nosotros ya que nos permite expresar, exclusivamente en términos de los autovalores, a una gran cantidad de elementos de matriz de operadores dependientes de la coordenada. Si elegimos como OH's a un conjunto de operadores $\{f_N(x)\}$ cerrados frente a la derivación, tal que:

$$V(x) \in \{f_N(x)\}, \quad (3.16)$$

entonces, la ec.(3.15) se convierte en una recurrencia a partir de la cual se pueden calcular todos los elementos de matriz del potencial o funciones del mismo, conociendo solamente los autovalores. El procedimiento es totalmente algebraico y no es necesario calcular integral alguna.

Las relaciones (3.15) han sido muy utilizadas para una amplia variedad de sistemas en una coordenada, con la condición (3.2), o sistemas N-dimensionales que pudieran reducirse a N-sistemas unidimensionales, con una apropiada separación de variables. Entre tales sistemas unidimensionales podemos nombrar: osciladores anarmónicos /11/, para los cuales se elige $f_N(x)=x^N$; potenciales de campo central, como el efecto Stark radial (potencial de confinamiento lineal) /12/ y potenciales coulómicos apantallados /13/, para los cuales es conveniente elegir $f_N(r)=r^N$, donde $r=||\vec{r}||$. Otros sistemas particularmente interesantes que pueden ser tratados mediante estas RH (por reducirse a problemas unidimensionales) se encuentran en la espectroscopía rotovibracional /14-16/ Mediante la aplicación de relaciones del tipo (3.15), se han podido calcu-

lar elementos de matriz de las potencias del desplazamiento internuclear /14-16/. Mediante la elección de operadores de la forma $f_N(x)=(1-e^{-x})^N$ se han podido estudiar también osciladores de Morse perturbados /17/.

Otros sistemas unidimensionales diferentes de los anteriores y que también han sido estudiados mediante relaciones de la forma de la ec. (3.15), son los sistemas periódicos /18,19/. Para estos sistemas son OH adecuados $f_N(\theta)=\exp(i k_N \theta)$ y $f_{NM}(\theta)=\cos^N \theta \sin^M \theta$

Como comentamos más arriba podemos obtener relaciones similares a (3.15) para sistemas N-dimensionales separables. A modo de ejemplo podemos nombrar la utilización de RH para estudiar el efecto Stark en el átomo de hidrógeno /20,21/, que es separable en coordenadas parabólicas. Recientemente se han utilizado las RH para estudiar problemas separables en forma aproximada; podemos nombrar así la combinación de las RH con la aproximación autoconsistente (SCF), para desacoplar dos grados de libertad /22,23/.

La revisión que hemos realizado aquí no pretende en ningún modo ser exhaustiva, sino que sólo intenta dar al lector un panorama de la ductilidad y practicidad de las RH, para tratar diferentes modelos de interés físico y químico. Para una revisión complementaria se remite al lector a las refs./24,25/. En muchas de las referencias arriba citadas, las RH son estudiadas en relación a la teoría de perturbaciones (TP) de Rayleigh-Schrödinger (RS), y en esta obra volveremos sobre este punto con detalle en el capítulo III.

Hasta el momento hemos realizado toda la discusión partiendo de la condición (3.2). Nuestro propósito es ahora mostrar cómo se generalizan las RH anteriores, para sistemas que satisfacen ciertas condiciones de contorno bastante generales.

Puede verse fácilmente que, en general, el elemento de matriz del conmutador $[H,W]$ no es nulo. La causa para tal hecho puede encontrarse al analizar la parte del conmutador que depende de la energía cinética. El teorema de Gauss nos asegura que:

$$\int_V \Psi_n \Delta(W\Psi_m) dV = \int_S \Psi_n \nabla(W\Psi_m) \cdot \bar{n} dS - \int_V \nabla\Psi_n \cdot \nabla(W\Psi_m) dV \quad , \quad (3.17a)$$

$$\int_V (\Delta\Psi_n) W\Psi_m dV = \int_S W\Psi_m \nabla\Psi_n \cdot \bar{n} dS - \int_V \nabla(W\Psi_m) \cdot \nabla\Psi_n dV \quad , \quad (3.17b)$$

siendo \bar{n} el vector unitario normal a la superficie S que limita a V. De las ecuaciones anteriores se deduce:

$$\langle \Psi_n | [\Delta, W] | \Psi_m \rangle = \int_S \{ \Psi_n \nabla(W\Psi_m) - (W\Psi_m) \nabla\Psi_n \} \cdot \bar{n} dS \quad (3.18)$$

La integral de flujo que aparece como miembro derecho de (3.18), es nula si las condiciones de contorno son triviales, esto es, si el volumen del recinto en el que está definido el sistema cuántico es infinito y además se cumple sobre S que $\Psi_n = \nabla\Psi_n = 0$. Esta integral de flujo es en general no nula cuando el sistema satisface condiciones de contorno para valores finitos de las coordenadas (CCF) y, por esta razón, las RH son diferentes a las vistas anteriormente.

Dado que el problema de los teoremas hiperviriales con CCF ha sido muy discutido recientemente /26-29/, sólo mostraremos aquí la forma de las RH para ciertos sistemas unidimensionales, dando una expresión cerrada al miembro derecho de (3.18).

Consideremos ahora el problema unidimensional definido por el hamiltoniano (3.4), tal que:

$$a \leq x \leq b \quad , \quad (3.19)$$

y satisfaciendo las autofunciones $\Psi_n(x)$ de H, condiciones de contorno que denominaremos generales:

$$\Psi(a) - A \Psi'(a) = 0 \quad , \quad (3.20a)$$

$$\Psi(b) - B \Psi'(b) = 0 \quad , \quad (3.20b)$$

siendo A y B dos constantes independientes de los autovalores E_n . Las condiciones de contorno anteriores incluyen como casos particulares a las de Dirichlet (CCD):

$$\Psi(a) = \Psi(b) = 0 \quad , \quad A \rightarrow 0, \quad B \rightarrow 0 \quad , \quad (3.21)$$

y las de von Neumann (CCVN):

$$\Psi'(a) = \Psi'(b) = 0 \quad , \quad 1/A \rightarrow 0, \quad 1/B \rightarrow 0 \quad (3.22)$$

Tal como lo discutimos más arriba, las RH de mayor interés son las que involucran a los conmutadores $|H, f(x)|$ y $|H, f(x)D|$. Para el primer conmutador obtenemos la siguiente RH utilizando (3.18), en el caso unidimensional:

$$\langle \Psi_n | |H, f(x)| | \Psi_m \rangle = \frac{1}{2} \{ \Psi_n' f(x) \Psi_m |_a^b - \Psi_n (f(x) \Psi_m)' |_a^b \} \quad , \quad (3.23)$$

y que, para el caso diagonal, se reduce a:

$$\langle \Psi_n | |H, f(x)| | \Psi_n \rangle = - \frac{1}{2} \{ f'(x) \Psi_n(x)^2 |_a^b \} \quad (3.24)$$

Podemos escribir (3.24) en una forma más compacta utilizando las igualdades siguientes, deducidas por Fernández y Castro /26,27/, para las condiciones de contorno dadas por (3.20):

$$\Psi_n'(b)^2 = 2 (2B^2(V(b) - E_n) - 1)^{-1} \frac{\partial E_n}{\partial b} \quad , \quad (3.25a)$$

$$\Psi_n'(a)^2 = 2 (1 - 2A^2(V(a) - E_n))^{-1} \frac{\partial E_n}{\partial a} \quad , \quad (3.25b)$$

donde hemos hecho, sin pérdida de generalidad, $||\Psi_n|| = 1$.

Introduciendo (3.25) en (3.24), y utilizando (3.20), obtenemos la siguiente relación:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_n | |H, f| \Psi_n \rangle &= A^2 f'(a) (1 - 2A^2(V(a) - E_n))^{-1} \frac{\partial E_n}{\partial a} \\ &\quad - B^2 f'(b) (2B^2(V(b) - E_n) - 1)^{-1} \frac{\partial E_n}{\partial b} \end{aligned} \quad (3.26)$$

Para el conmutador $|H, fD|$ obtenemos a partir de (3.18) la siguiente RH /26,27/:

$$\langle \Psi_n | |H, fD| \Psi_m \rangle = \frac{1}{2} \{ \Psi_n' f \Psi_m' - \Psi_n (f \Psi_m')' \} \Big|_a^b, \quad (3.27)$$

que en el caso diagonal nos da:

$$\langle \Psi_n | |H, fD| \Psi_n \rangle = \frac{1}{2} \{ f \Psi_n'^2 - f \Psi_n \Psi_n'' - f' \Psi_n \Psi_n' \} \Big|_a^b \quad (3.28)$$

Utilizando ahora (3.25), y usando la ecuación de Schrödinger para escribir Ψ_n'' en términos de $V(x)$ y E_n , el resultado que se obtiene es /26,27/:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_n | |H, fD| \Psi_n \rangle &= - \{ f(b) + B f'(b) (2B^2(V(b) - E_n) - 1)^{-1} \} \frac{\partial E_n}{\partial b} \\ &\quad - \{ f(a) + A f'(a) (2A^2(V(a) - E_n) - 1)^{-1} \} \frac{\partial E_n}{\partial a} \end{aligned} \quad (3.29)$$

Particularmente útil es para nosotros el teorema del virial (TV) en CCD y CCVN. El TV en su forma diagonal se obtiene en (3.29) tomando $f(x)=x$. Es interesante notar que el TV toma la misma forma para ambas condiciones de contorno límites (CCD y CCVN):

$$\langle \Psi_n | |H, xD| \Psi_n \rangle = 2 \langle \Psi_n | T \Psi_n \rangle - \langle \Psi_n | x V' \Psi_n \rangle = - b \frac{\partial E_n}{\partial b} - a \frac{\partial E_n}{\partial a} \quad (3.30)$$

Desde el punto de vista físico es de particular interés conocer algunos valores medios de operadores, para ciertos sistemas sencillos unidimensionales con CCD /26-32/. Para estudiar tales propiedades podemos utilizar la ec.(3.29), haciendo $A=B=0$ y considerando el resultado (3.15) para el miembro izquierdo de (3.29). Procediendo de este modo, obtenemos la siguiente RH diagonal:

$$\begin{aligned} \frac{1}{4} \langle \Psi_n | f'' \Psi_n \rangle + 2E_n \langle \Psi_n | f' \Psi_n \rangle - 2 \langle \Psi_n | f' V \Psi_n \rangle - \langle \Psi_n | f V' \Psi_n \rangle \\ = - f(b) \frac{\partial E_n}{\partial b} - f(a) \frac{\partial E_n}{\partial a} \end{aligned} \quad (3.31)$$

La relación (3.31) es suficientemente general para los propósitos de esta obra. Para el TV, esto es, si $f(x)=x$, la ec.(3.31) nos permite obtener la expresión diagonal de (3.15), si se verifica que:

$$\lim_{l \rightarrow \infty} l \frac{\partial E_n}{\partial l} = 0, \quad l=b-a \quad (3.32)$$

Cabe comentar que, si bien en el resto de la obra se hará uso de algunas RH con condiciones de contorno triviales, CCD y CCVN, recientemente ha sido demostrado que las RH con condiciones de contorno generales

(ecs.(3.20)) son de gran utilidad para estudiar algunos sistemas cuánticos unidimensionales /32/.

Las expresiones que hemos visto en este parágrafo, al igual que las discutidas en los anteriores, representan relaciones exactas satisfechas por las soluciones de la ecuación de Schrödinger. Todas ellas son sumamente útiles, y serán empleadas en los capítulos siguientes en relación a los métodos de resolución aproximada de la ecuación de Schrödinger.

REFERENCIAS DEL CAPITULO I.

- /1/ L.D. Landau and E.M. Lifshits, Quantum Mechanics: Non-Relativistic Theory, Pergamon, London, 1958.
- /2/ E. Merzbacher, Quantum Mechanics, J. Wiley and Sons, New York, 1970.
- /3/ F.L. Pilar, Elementary Quantum Chemistry, McGraw-Hill, New York, 1969.
- /4/ R. Courant and D. Hilbert, Methods of Mathematical Physics, Interscience, New York, 1966.
- /5/ E. Lieb and D. Mattis, Phys. Rev. 125 (1962) 164.
- /6/ W.H. Kleiner and T.A. Kaplan, J. Math. Phys. 10 (1969) 236.
- /7/ H. Hellmann, Einführung in die Quantenchemie, Deuticke, Leipzig, 1937.
- /8/ R. Feynman, Phys. Rev. 56 (1939) 340.
- /9/ S.T. Epstein, The Hellmann-Feynman Theorem, in B.M. Deb (Ed.), The Force Concept in Chemistry, Van Nostrand-Reinhold, New York, 1981.
- /10/ J.O. Hirschfelder, J. Chem. Phys. 33 (1960) 1462.
- /11/ R.J. Swenson and S.H. Danforth, J. Chem. Phys. 57 (1972) 1734.
- /12/ J. Killingbeck, Phys. Lett. A 65 (1978) 87.
- /13/ M. Grant and C.S. Lai, Phys. Rev. A 20 (1979) 718.
- /14/ R.H. Tipping, J. Chem. Phys. 59 (1973) 6433.
- /15/ R.H. Tipping, J. Chem. Phys. 59 (1973) 6443.
- /16/ P. Niy, C. Coquant et P. Bernage, Can. J. Phys. 57 (1979) 572.
- /17/ F.M. Fernández and E.A. Castro, J. Chem. Phys. 76 (1982) 525.
- /18/ F.M. Fernández and E.A. Castro, Int. J. Quantum Chem. 19 (1981) 533.
- /19/ S.A. Maluendes, F.M. Fernández and E.A. Castro, J. Mol. Spectrosc. 100 (1983) 24.
- /20/ E.J. Austin, Mol. Phys. 40 (1980) 893.
- /21/ C.S. Lai, Phys. Lett. A 83 (1981) 322.
- /22/ G.A. Arteca, F.M. Fernández and E.A. Castro, Rev. Brasil. Fis. 12 (1982) 766.
- /23/ G.A. Arteca, F.M. Fernández and E.A. Castro, Chem. Phys. Lett. 92 (1982) 43.
- /24/ F.M. Fernández and E.A. Castro, Int. J. Quantum Chem. 23 (1983) 915.
- /25/ F.M. Fernández and E.A. Castro, Match 15 (1984) 133.
- /26/ F.M. Fernández and E.A. Castro, Int. J. Quantum Chem. 19 (1981) 521.
- /27/ F.M. Fernández and E.A. Castro, Int. J. Quantum Chem. 20 (1981) 1669.
- /28/ F.M. Fernández and E.A. Castro, J. Math. Phys. 22 (1981) 1669.
- /29/ F.M. Fernández and E.A. Castro, Phys. Rev. A 24 (1981) 2833.
- /30/ F.M. Fernández and E.A. Castro, Physica A 111 (1982) 334.
- /31/ F.M. Fernández, G.A. Arteca, S.A. Maluendes and E.A. Castro, J. Phys A 15 (1982) 2123.
- /32/ G.A. Arteca, F.M. Fernández and E.A. Castro, Nuovo Cimento B 72 (1982) 246.

CAPITULO II

LA APROXIMACION SEMICLASICA Y EL METODO JWKB.

§.4. INVARIANTES ADIABATICOS.

Como es bien sabido la ecuación de Schrödinger puede ser resuelta en forma exacta para muy pocos problemas muy sencillos. Es por lo tanto necesario recurrir a métodos aproximados para obtener la información buscada sobre autovalores, autofunciones y valores medios de ciertos operadores. Entre los métodos más utilizados para obtener dicha información ocupan un importante lugar los métodos semiclásicos, cuyo nacimiento se remonta a los orígenes de la primitiva Mecánica Cuántica. En los últimos 15 años se ha renovado el interés de los investigadores en los métodos semiclásicos, a punto tal que hoy en día poseen una gran relevancia y actualidad.

En esta obra se discutirán nuevos aportes a los métodos fisicomatemáticos que pueden emplearse para estudiar algunos sistemas sencillos, pero no triviales. Para ello utilizaremos dos grandes métodos aproximados: el método semiclásico y la teoría de perturbaciones. En consecuencia, dedicaremos este capítulo al primero de ellos.

El objeto de este párrafo es responder a la siguiente pregunta: ¿Cómo se puede establecer la conexión entre la mecánica cuántica y la clásica, a través de una aproximación semiclásica?

A tal efecto, necesitamos introducir algunos elementos de mecánica clásica, que serán utilizados en lo que sigue de esta sección. Por lo pronto, debemos precisar los términos que hemos de utilizar.

Definición I: Sea λ un parámetro que describe la interacción del sistema en consideración con un campo exterior variable con el tiempo. Se define entonces como régimen adiabático a la condición de evolución de un sistema mecánico caracterizada por:

$$\tau \frac{d\lambda}{dt} \ll \lambda \quad , \quad (4.1)$$

siendo τ el período del movimiento.

Definición II: Sea E la energía de un sistema mecánico en un régimen adiabático. En este caso, al evolucionar el sistema, la energía:

$$E = E(\lambda) \quad , \quad (4.2)$$

no se conserva debido a la variación temporal de λ . Llamaremos, en consecuencia, invariante adiabático a aquella relación entre E y λ que se mantiene como constante, pese a la no conservación de la energía. En otras palabras, se llama invariante adiabático a toda magnitud que se conserva mientras el sistema mecánico evoluciona en una trayectoria

de régimen adiabático.

En el régimen adiabático la energía cambia con el tiempo, siendo su valor medio:

$$\overline{\frac{dE}{dt}} = \frac{\partial H}{\partial t} = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \left(\frac{dE}{dt} \right) dt \quad , \quad (4.3)$$

donde H es la función de Hamilton. Si ahora consideramos que /1/

$$\frac{dH}{dt} = \frac{\partial H}{\partial t} \quad , \quad (4.4)$$

el valor medio (4.3) puede expresarse en términos del cambio de λ con el tiempo:

$$\overline{\frac{dE}{dt}} = \overline{\frac{\partial H}{\partial \lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial t}} = \frac{\partial \lambda}{\partial t} \overline{\frac{\partial H}{\partial \lambda}} \quad , \quad (4.5)$$

donde hemos considerado que $\partial \lambda / \partial t$ cambia muy poco con el tiempo en el régimen adiabático /1/.

Nuestra intención es derivar un invariante adiabático particularmente útil a partir de (4.5). Para ello es conveniente reescribir el valor medio temporal $\overline{\partial H / \partial \lambda}$ en términos de coordenadas; esto puede realizarse mediante el argumento que explicaremos a continuación.

Supongamos, por sencillez, que todo el sistema puede describirse mediante una coordenada generalizada q y su impulso conjugado p . Las ecuaciones canónicas de Hamilton nos aseguran que

$$dq = \frac{\partial H}{\partial p} dt \quad , \quad (4.6)$$

con lo cual el valor medio temporal de una variable mecánica $A(t)$ se podrá escribir como:

$$\overline{A} = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau A(t) dt = \frac{1}{\tau} \oint \frac{A(q)}{\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)} dq = \oint A(q) \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)^{-1} dq / \left\{ \oint \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)^{-1} dq \right\}. \quad (4.7)$$

En la ec.(4.7) hemos transformado la integral temporal sobre el período en la integral espacial sobre el movimiento de ida y vuelta entre los dos puntos de retorno clásico, para una trayectoria $E = \text{const}$ para un dado valor de λ .

Introduciendo (4.7) en (4.5) deducimos:

$$\overline{\frac{dE}{dt}} = \frac{d\lambda}{dt} \oint \left(\frac{\partial H}{\partial \lambda} \right) \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)^{-1} dq / \oint \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)^{-1} dq \quad (4.8)$$

Podemos ahora simplificar el integrando del numerador de (4.8) tomando en cuenta el siguiente hecho: a lo largo de la trayectoria clásica, esto es, para un valor dado constante de λ , se cumple:

$$H(q, p(\lambda)) = E \quad , \quad (4.9)$$

donde la función de Hamilton depende de q , p y paramétricamente de λ . La ec.(4.9) nos asegura entonces que $q=q(p, E(\lambda))$ y por lo tanto sólo hay dos variables independientes en H . Considerando este hecho, y que E y λ son constantes durante la trayectoria adiabática, deducimos que:

$$\frac{dH}{d\lambda} = \frac{\partial H}{\partial p} \frac{\partial p}{\partial \lambda} + \frac{\partial H}{\partial \lambda} = 0 \quad , \quad (4.10)$$

esto es:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right) \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)^{-1} = - \left(\frac{\partial p}{\partial \lambda}\right) \quad (4.11)$$

Con (4.11) y (4.8) podemos demostrar el siguiente teorema, que constituye el primer objetivo de este párrafo.

Teorema 4.1: La magnitud $I = \oint p(q) dq$ es un invariante adiabático.

Demostración: Sustituyendo (4.11) en (4.8), obtenemos la siguiente expresión:

$$\frac{d\bar{E}}{dt} = - \frac{d\lambda}{dt} \oint \left(\frac{\partial p}{\partial \lambda}\right) dq / \oint \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)^{-1} dq \quad , \quad (4.12)$$

a partir de la cual, considerando que $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)^{-1} = \frac{\partial p}{\partial E}$, se deduce:

$$\oint \left\{ \frac{\partial p}{\partial E} \frac{d\bar{E}}{dt} + \frac{\partial p}{\partial \lambda} \frac{d\lambda}{dt} \right\} dq = 0 \quad (4.13)$$

Dado que p se puede escribir como dependiendo exclusivamente de E y λ , la ec.(4.13) se puede expresar de la siguiente manera:

$$\frac{d}{dt} \oint p(q, E(\lambda)) dq = \frac{dI}{dt} = 0 \quad , \quad I = \oint p(q, E(\lambda)) dq \quad , \quad (4.14)$$

lo que demuestra que I se conserva en el período del movimiento, y por lo tanto es un invariante adiabático.*

Observemos que el período del movimiento puede ahora quedar expresado en términos de E e I :

$$\frac{\partial I}{\partial E} = \oint \left(\frac{\partial p}{\partial E}\right) dq = \oint \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)^{-1} dq = \int_0^\tau dt = \tau \quad ,$$

o de otro modo:

$$\frac{\partial E}{\partial I} = \frac{1}{\tau} \quad , \quad (4.15)$$

expresión que luego nos será de utilidad.

La importancia del invariante adiabático (4.14) es enorme en relación a la aproximación semiclásica, como veremos enseguida. Notemos desde ahora que I puede ser interpretado geoméricamente como el área física para la trayectoria $H(p,q)=E$.

El invariante adiabático I es un caso particular de las denominadas

"variables acción": si consideramos el par de coordenadas $\{q,p\}$, existe un nuevo sistema de coordenadas canónicas relacionadas a $\{q,p\}$ a través de la función generatriz S_0 /1/:

$$p = \frac{\partial}{\partial q} S_0(q,I) \quad , \quad w = \frac{\partial}{\partial I} S_0(q,I) \quad (4.16)$$

S_0 es la denominada acción reducida (esto es, la acción clásica en un sistema conservativo), que es función de q y E , pero que hemos hecho función de q e I utilizando (4.15) para relacionar E con I . La variable w se denomina variable angular y junto con I determinan las llamadas variables canónicas /1/.

De la primera igualdad (4.16) se deduce el siguiente resultado para el invariante adiabático y variable acción I :

$$\Delta S_0 = \oint p \, dq = I \quad , \quad (4.17)$$

donde ΔS_0 es el incremento de la acción reducida en cada período.

Estamos ahora en condiciones de establecer la conexión entre la teoría clásica aquí comentada y la teoría cuántica. Tal conexión puede ser introducida en forma axiomática y es conocida como Hipótesis Adiabática de Ehrenfest o de Transformabilidad Mecánica de Born /2/:

- i) Pueden aplicarse las leyes de la mecánica clásica a un sistema cuántico si el mismo atraviesa un régimen adiabático.
- ii) La descripción de un sistema cuántico puede hacerse en términos clásicos, cuantizando sus invariantes adiabáticos (variables acción) y describiendo mediante éstos las trayectorias (semiclásicas) del sistema.

El problema que queda por resolver ahora es, naturalmente, determinar cómo se cuantiza un invariante adiabático. Este punto se discute en el párrafo siguiente.

§.5. CONDICION DE CUANTIZACION DE BOHR-SOMMERFELD Y METODO JWKB.

La llamada aproximación semiclásica para sistemas separables fue establecida sobre bases más o menos rigurosas por Jeffreys, Wentzel, Kramers y Brillouin /3-7/, a quienes debe su nombre (aproximación JWKB). Este formalismo mejora las ideas originales debidas a Bohr, Sommerfeld y Wilson /8/, a la vez que les provee una sólida fundamentación en el contexto de la mecánica cuántica. Los autores nombrados en primer término introdujeron el método semiclásico desde diferentes puntos de vista. En este parágrafo seguiremos el argumento utilizado por Wentzel /4/ para obtener la regla de cuantización, ya que es sencillo y elegante. Cabe comentar que la demostración seguida por Wentzel ha sido criticada por Kramers /5/ y posteriormente por Dunham /9/. Sin embargo Fröman y Fröman /10/ han logrado justificarla y ponerla sobre bases bien rigurosas. En esta sección incorporaremos parte de la argumentación de estos autores en nuestra discusión.

Cabe comentar que el procedimiento que seguiremos en este parágrafo no es el apropiado para describir algunas aplicaciones del método semiclásico. Es por ello que la discusión cerrada del método recién se completa en el parágrafo siguiente. Para bibliografía suplementaria se remite al lector a las refs. 11 y 12.

Consideremos la siguiente ecuación de Schrödinger estacionaria y unidimensional:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V(x))\psi = 0 \quad , \quad (5.1)$$

donde $\psi(x)$ satisface condiciones de contorno triviales:

$$\lim_{x \rightarrow \pm\infty} x^N \psi(x) = 0 \quad , \quad N > 0 \quad (5.2)$$

Consideraremos a $V(x)$ como un pozo simple, tal que $V > E$ para un cierto intervalo $x \in (-\infty, x_1) \cup (x_2, \infty)$, siendo x_1 y x_2 los puntos de retorno clásicos: $V(x_1) = V(x_2) = E$ (ver §.1).

Transformaremos ahora la ec.(5.1) en una nueva ecuación, más conveniente, reescribiendo a la función de onda exacta $\psi(x)$ de la siguiente manera:

$$\psi(x) = A \exp(i\phi(x)) = \exp(i\hbar^{-1} \int \chi(x) dx) \quad , \quad (5.3)$$

donde $\chi(x)$ es desconocida. Dado que $\Psi(x)$ es la función exacta no hay hasta el momento aproximación alguna (como podría ser, por ejemplo, interpretar a Ψ como un frente de ondas clásico /13/).

Si calculamos ahora las derivadas:

$$\frac{d\Psi}{dx} = \frac{i}{\hbar} \chi(x)\Psi \quad , \quad (5.4)$$

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = -\frac{1}{\hbar^2}\Psi\chi^2(x) + \frac{i}{\hbar}\Psi\frac{d\chi}{dx} \quad , \quad (5.5)$$

y reemplazamos en (5.1), obtenemos:

$$-\hbar^{-2}\chi^2\Psi + \frac{i}{\hbar}\Psi\frac{d\chi}{dx} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - V)\Psi = 0 \quad (5.6)$$

En los puntos donde Ψ no se anula (esto es, excluyendo los ceros que pueda tener entre los puntos de retorno clásicos, según el teorema 1.3), podemos escribir la ec.(5.6) como una ecuación de Ricatti:

$$i\hbar\frac{d\chi}{dx} + (2m(E - V) - \chi^2) = 0 \quad (5.7)$$

La aproximación semiclassical radica entonces en el llamado desarrollo eikonal, consistente en aproximar a la función $\chi(x)$ en una serie de potencias en (\hbar/i) :

$$\chi(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \chi_n(x) (\hbar/i)^n \quad (5.8)$$

El desarrollo (5.8) expresa la idea que la mecánica clásica puede ser considerada formalmente como el límite $\hbar \rightarrow 0$ de la mecánica cuántica; luego la serie (5.8) corresponde a un desarrollo Taylor alrededor del límite clásico.

El límite clásico de $\chi(x)$ se deduce inmediatamente tomando $\hbar=0$ en (5.7):

$$\chi_0(x) = (2m(E - V))^{1/2} = p(x) \quad , \quad (5.9)$$

lo que nos da la denominada función de onda semiclassical Ψ_{sc} /12,13/:

$$\Psi_{sc} = \exp(i\hbar^{-1} \int p(x) dx) \quad , \quad x \neq x_0 \text{ donde } V(x_0)=E \quad (5.10)$$

La función (5.10) no está normalizada.

Para calcular las restantes funciones $\chi_n(x)$, introducimos (5.8) en (5.7):

$$i\hbar \sum_{n=0}^{\infty} (\hbar/i)^n \frac{d\chi_n}{dx} = 2m(V - E) + \sum_{j=0}^{\infty} \sum_{s=0}^{\infty} \chi_j \chi_s (\hbar/i)^{s+j} \quad , \quad (5.11)$$

e igualamos miembro a miembro las potencias de \hbar :

$$-\frac{d}{dx} \chi_{j-1} = \sum_{s=0}^j \chi_s \chi_{j-s}, \quad j \geq 1 \quad (5.12)$$

El caso $j=0$ está dado por (5.9). Observemos que para obtener el término de orden \hbar^N es necesario resolver recursivamente N ecuaciones diferenciales de primer orden. Esto configura la llamada aproximación JWKB de orden N y constituye un problema cuya complejidad aumenta rápidamente con N . Para las necesidades de este trabajo nos restringiremos a la aproximación de primer orden ($N=1$), que resulta de tomar $j=1$ en la ec.(5.12):

$$\chi_1 = -\frac{1}{2} \frac{\chi_0'}{\chi_0}, \quad \chi_0' = \frac{d}{dx} \chi_0 \quad (5.13)$$

Estudiemos ahora la condición de cuantización que se obtiene con la aproximación de primer orden. A tal efecto, una importante relación auxiliar nos es provista por el teorema de los residuos para funciones analíticas. Este teorema nos asegura que si $f(z)$ es una función de la variable compleja z , analítica en la región encerrada por una curva cerrada C , excepto en un número finito, n , de singularidades, entonces:

$$\oint_C f(z) dz = 2\pi i \sum_{s=1}^n R_s, \quad (5.14)$$

donde R_s es el residuo del s -ésimo polo simple de $f(z)$.

Apliquemos el resultado anterior a la siguiente función:

$$f(z) = \frac{\Psi_n'(z)}{\Psi_n(z)}, \quad (5.15)$$

donde $\Psi_n(z)$ es la prolongación analítica al plano complejo de la autofunción, con n ceros reales, del hamiltoniano. La función (5.15) es una función analítica con n -polos simples, de residuo igual a 1, dentro de una curva C que encierre la región de movimiento clásico ($\text{Re}(z) \in (x_1, x_2)$). Introduciendo (5.15) en (5.14) deducimos:

$$\oint_C \frac{\Psi_n'(z)}{\Psi_n(z)} dz = 2n\pi i, \quad (5.16)$$

expresión que es totalmente exacta ya que Ψ_n es solución de (5.1). Si deformamos C para incluir los dos puntos de retorno clásicos y tomamos en cuenta la ec.(5.4), obtenemos:

$$\begin{aligned} \oint_C \frac{\Psi_n'}{\Psi_n} dz &= i \hbar^{-1} \oint_C \chi(z) dz = i \hbar^{-1} \oint_C \left\{ \chi_0 + \frac{\hbar}{i} \chi_1 + \dots \right\} dz \\ &= 2n\pi i \end{aligned} \quad (5.17)$$

Analícemos ahora el término del integrando de la ec.(5.17) que contiene a χ_1 ; mediante las ecs.(5.13) y (5.9) dicho término puede reescribirse de la siguiente manera:

$$\oint_C \chi_1(z) dz = -\frac{1}{4} \oint_C \frac{v'(z)}{v(z)} dz, \quad v(z) = V(z) - E \quad (5.18)$$

La función $\frac{v'(z)}{v(z)}$ posee dos polos simples situados en los puntos de retorno clásicos con residuo igual a 1. Utilizando (5.14), y eligiendo el camino C de forma tal de encerrar los puntos de retorno clásicos, deducimos que:

$$\oint_C \chi_1 dz = -\pi i, \quad (5.19)$$

expresión que, reemplazada en (5.17), nos da:

$$\frac{i}{\hbar} \oint_C \chi_0 dz - \pi i + \dots = 2n\pi i \quad (5.20)$$

Para obtener la regla de cuantización JWKB de primer orden sólo quedan por hacer dos consideraciones: i) Truncamos la serie eikonal hasta los dos primeros términos que aparecen en (5.20); ii) Elegimos la integral sobre la curva cerrada C como una integral sobre x real en un período completo del movimiento, lo que según el teorema 1.3 nos permite tomar en cuenta todos los ceros de $\Psi_n(x)$.

Mediante las consideraciones anteriores, y haciendo uso de (5.9), la ec.(5.20) se puede reescribir como:

$$\oint p(x) dx = (n + \frac{1}{2}) h, \quad (5.21)$$

que es la llamada condición de cuantización JWKB de primer orden. Notemos que (5.21) nos permite calcular la energía como solución de la ecuación:

$$\int_1^{x_2} (E_n - V(x))^{1/2} dx = \frac{h}{2} (2m)^{-1/2} (n + \frac{1}{2}), \quad n \geq 0, \quad (5.22)$$

en términos explícitos de n, una vez conocida la forma del potencial. Cabe recordar que siendo (5.22) la aproximación de primer orden JWKB, el resultado obtenido a partir de la misma es una buena representación para E_n , con $n \gg 1$. Debe llamarse la atención sobre el hecho que la ec.(5.22) revela claramente que el número cuántico n que numera los estados (recordar el teorema 1.1), es el número de ceros que posee la función de onda excluyendo aquéllos impuestos por las condiciones de contorno.

En posteriores secciones del presente trabajo realizaremos una serie de estudios relacionados generalmente con la ec.(5.22); cabe puntualizar que esta última ecuación sólo puede resolverse en forma exacta para algunos potenciales V(x) en particular. Para los restantes potenciales de interés, la expresión de E_n como una función de n es aproximada, siendo la técnica usualmente seguida consistente en expresar a E_n como una cierta serie de potencias en n, que pueda determinarse iterativamente a partir de (5.22).

Hasta la actualidad se han estudiado unos pocos modelos mecanocuánticos relativamente simples, mediante la teoría JWKB de orden superior

de modo tal de verificar la precisión con que el método semiclásico permite aproximar a los autovalores cuánticos. La investigación más exhaustiva se ha llevado a cabo sobre un oscilador anarmónico cuártico:

$$V(x) = x^2 + \lambda x^4 \quad , \quad (5.23)$$

problema para el cual (5.22) debe solucionarse numéricamente para cada n, o bien en forma aproximada. El modelo (5.23) ha sido estudiado con una versión del método JWKB /14,15/ debida a Miller y Good /16/, que se sabe equivalente a la aproximación JWKB de tercer orden /17/, y también con las aproximaciones de orden quinto, sexto y superiores /18-20/. La tarea ha sido formidable, pero hoy en día tenemos la certidumbre que el método JWKB, pese a su naturaleza semiclásica, permite aproximar exactamente los autovalores.

Aprovecharemos el resto de esta sección para obtener algunos resultados relativos a la aproximación de primer orden (ec.(5.21)).

Utilizando la notación del §.4 para los invariantes adiabáticos, la ec.(5.21) nos da, obviamente, la respuesta que buscábamos a la pregunta de cómo cuantizar la variable acción:

$$I = (n + \frac{1}{2})h \quad , \quad (5.24)$$

que contiene como caso particular a la llamada condición de cuantización de Bohr-Sommerfeld (o de Wilson-Sommerfeld) para $n \gg 1$:

$$I = nh \quad (5.25)$$

Utilizando ahora (5.25) y la ec.(4.15) para el período τ del movimiento, podemos deducir:

$$\frac{\partial E_n}{\partial I} = \frac{\partial E_n}{\partial n} \frac{\partial n}{\partial I} = \frac{1}{\tau} \quad , \quad \text{luego} \quad \frac{\partial E_n}{\partial n} \approx \frac{h}{\tau} \quad (5.26)$$

La ec.(5.26) es conocida como "principio de correspondencia de Bohr" y determina en forma aproximada la variación de la energía con el número cuántico. Esta relación es de gran importancia pues fija una de las propiedades analíticas de mayor interés para los autovalores. Podemos ver un sencillo ejemplo de aplicación, calculando (5.26) para un oscilador armónico. La energía clásica está dada por:

$$E = \frac{p^2}{2m} + \frac{k}{2} q^2 \quad ,$$

y para el período tenemos:

$$\tau = \frac{2\pi}{\omega} = 2\pi (k/m)^{-1/2} \quad ,$$

con lo cual deducimos de (5.26):

$$E_n = n\hbar\omega + \text{const}$$

Naturalmente, el cálculo exacto de la integral (5.21) nos da el resultado correcto ($\text{const} = \hbar\omega/2$). Para este problema tal integral puede ser evaluada en forma exacta.

Una cuestión que por el momento queda abierta es la atinente a la forma de la función de onda semiclásica y su utilización práctica. Este punto se analiza en la sección siguiente.

Para finalizar esta sección haremos algunos comentarios complementarios sobre la aproximación semiclásica. Debe tenerse en cuenta que la aproximación JWKB aquí desarrollada es estrictamente válida en las condiciones en que la hemos introducido, esto es, para sistemas unidimensionales, reducibles a éstos o N-dimensionales separables y en condiciones de contorno triviales.

Si las condiciones de contorno no son las antes mencionadas, los métodos semiclásicos deben ser modificados. Para los sistemas radiales debe modificarse la forma del término centrífugo mediante la aproximación de Langer /12/, para obtener un mínimo en el potencial efectivo para el estado fundamental. Para condiciones de contorno finitas, la condición de cuantización JWKB debe modificarse de modo de tomar en cuenta la fuerza de ligadura debida a la nueva condición de frontera /21/.

La situación es mucho más complicada para problemas no separables. Estos sistemas no pueden ser descritos en forma semiclásica con tanta sencillez como los separables, ya que en el primer caso el espectro discreto (estados ligados) posee regiones regulares e irregulares, dependiendo de la estabilidad o no de las órbitas clásicas. Básicamente estos sistemas deben tratarse cuantizando cada una de las variables acción mediante la regla debida a Einstein /22/, Brillouin /23/ y Keller /24/ y perfeccionada por Maslov /12/:

$$I_k = (n_k + \frac{\alpha_k}{4})h \quad , \quad (5.27)$$

donde n_k es el k-ésimo número cuántico, y α_k es un entero positivo o cero (índice de Maslov) determinado por la forma del potencial y las condiciones de contorno. A diferencia de lo visto previamente I_k se determina como:

$$I_k = \oint_{C_k} p_k(q_k) dq_k \quad , \quad (5.28)$$

donde ahora C_k es una curva situada sobre un toroide invariante /25/ que, en general, no coincide con una trayectoria clásica. Para mayor información se remite al lector al excelente trabajo de Percival /25/.

§.6. APLICACIONES DEL METODO JWKB.

La construcción de la función de onda semiclásica involucra un problema fundamental: la conexión a través de los puntos de retorno de funciones asintóticas similares a la vista en la ec.(5.10). Dicho problema es el objeto de esta sección.

Consideremos la ec. de Schrödinger escrita del siguiente modo:

$$\psi'' + q^2\psi = 0 \quad , \quad q^2 = E - V \quad , \quad (6.1)$$

donde, por sencillez, hemos eliminado las constantes numéricas.

Si consideramos ahora un punto de retorno como el indicado con x_0 en la figura 2.1 (para un potencial V arbitrario), la solución general de la ec.(6.1) para $x \neq x_0$, se puede expresar en términos de las funciones de Bessel $J_{\pm 1/3}$ /26-28/:

$$\Psi(x) = \left(\frac{w(x)}{q(x)}\right)^{1/2} \{A_0 J_{1/3}(w(x)) + B_0 J_{-1/3}(w(x))\} \quad , \quad (6.2)$$

siendo:

$$w(x) = \int_{x_0}^x q(x') dx' \quad , \quad (6.3)$$

y donde A_0 y B_0 son constantes. El subíndice en dichas constantes indica que Ψ describe las vecindades de x_0 .

Si estudiamos las soluciones asintóticas de la función (6.2) para $x_0 \ll x \ll x_1$ (obviamente la aproximación es útil si $x_0 \ll x_1$), podemos utilizar la siguiente relación auxiliar /26-28/:

$$w^{1/2} J_{\pm 1/3}(w) \rightarrow (2/\pi)^{1/2} \cos(w - \frac{\pi}{4} \mp \frac{\pi}{6}) \quad , \quad (6.4)$$

la cual nos permite escribir la función de onda como sigue:

$$\Psi(x) \rightarrow (2/\pi q)^{1/2} \{A_0 \cos(w - \frac{\pi}{4} - \frac{\pi}{6}) + B_0 \cos(w - \frac{\pi}{4} + \frac{\pi}{6})\},$$

$$q^2 > 0 \quad , \quad (6.5)$$

Para describir la otra región asintótica, $x < x_0$ ($q^2 < 0$), es necesario cambiar el argumento de la función (6.2). Para ello hacemos la siguiente elección /27/:

$$q = i|q| = e^{i\pi/2} |q| \quad , \quad (6.6)$$

$$w = -i|w| = e^{3\pi i/2} |w| \quad (6.7)$$

Con esta última variable la forma asintótica de las funciones de Bessel se puede escribir como:

$$\begin{aligned} w^{1/2} J_{\pm 1/3}(w) &= (e^{3i\pi/2} |w|)^{1/2} J_{\pm 1/3}(e^{3i\pi/2} |w|) \\ &\rightarrow (2\pi)^{-1/2} \{ \mp e^{|w|} + e^{-|w|} e^{\pm\pi i/6} \} \quad , \quad (6.8) \end{aligned}$$

con lo cual la forma asintótica de la función de onda, para $x \ll x_0$, nos da

$$\begin{aligned} \Psi(x) &\rightarrow (2\pi q)^{-1/2} \{ (B_0 - A_0) e^{|w|} \\ &\quad + (A_0 e^{i\pi/6} + B_0 e^{-i\pi/6}) e^{-|w|} \} \quad (6.9) \end{aligned}$$

El procedimiento puede repetirse ahora para el otro punto de retorno x_1 en la fig. 2.1 ($x_0 \ll x_1$).

Análogamente a (6.2), la solución general es en este caso:

$$\begin{aligned} \Psi(x) &= \left(\frac{w'}{q}\right)^{1/2} \{ A_1 J_{1/3}(w') + B_1 J_{-1/3}(w') \} \quad , \\ w' &= -\int_x^{x_1} q(x') dx' \quad (6.10) \end{aligned}$$

A partir de (6.10) deducimos, siguiendo los pasos antes mencionados, la forma asintótica de las funciones de onda a derecha e izquierda del punto de retorno x_1 :

$$\begin{aligned} \Psi(x) &\rightarrow \left(\frac{2}{\pi q}\right)^{1/2} \{ A_1 \cos(w' - \frac{\pi}{4} - \frac{\pi}{6}) + B_1 \cos(w' - \frac{\pi}{4} + \frac{\pi}{6}) \} \quad , \\ x &\ll x_1 \quad , \quad (6.11) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Psi(x) &\rightarrow (2\pi q)^{-1/2} \{ (B_1 - A_1) e^{|w'|} + \\ &\quad + (A_1 e^{i\pi/6} + B_1 e^{-i\pi/6}) e^{-|w'|} \} \quad , \quad x \gg x_1 \quad (6.12) \end{aligned}$$

La ec.(6.12) describe la zona III en la fig.2.1.

Nuestro propósito es ahora construir la función de onda para el estado ligado con energía E, indicado en la fig.2.1.

Naturalmente, la parte de la función de onda $\Psi(x)$ asociada a la zona I queda dada por (6.9). Dado que el estado es ligado, sabemos que $E < \lim_{x \rightarrow \pm\infty} V(x)$, de aquí que $\lim_{x \rightarrow \pm\infty} |w| = \infty$. Esta última condición implica que, para que la función (6.9) sea finita para todo x, se debe cumplir $A_0 = B_0$, esto es:

$$\Psi_I(x) = 2A_0 (2\pi q)^{-1/2} \left(\cos \frac{\pi}{6}\right) e^{-|w|} = A_0 \left(\frac{3}{2\pi q}\right)^{1/2} e^{-|w|} \quad (6.13)$$

Para la zona II utilizamos el resultado (6.5) con la condición arriba

nombrada ($A_0=B_0$):

$$\begin{aligned} \Psi_{II}(x) &+ A_0 \left(\frac{2}{\pi q}\right)^{1/2} \left\{ \cos\left(w - \frac{\pi}{4} - \frac{\pi}{6}\right) + \cos\left(w - \frac{\pi}{4} + \frac{\pi}{6}\right) \right\} \\ &= \left(\frac{6}{\pi q}\right)^{1/2} A_0 \cos\left(w - \frac{\pi}{4}\right) \end{aligned} \quad (6.14)$$

El estudio del punto de retorno x_1 nos permite obtener la función $\Psi_{III}(x)$ para $x \gg x_1$; para ello utilizamos (6.12) con la condición $B_1=A_1$, para tener una solución finita para todo x :

$$\Psi_{III}(x) \rightarrow \left(\frac{3}{2\pi q}\right)^{1/2} A_1 e^{-|w'|} \quad (6.15)$$

Análogamente la ec.(6.11) nos da una función en la zona II:

$$\Psi_{II}(x) \rightarrow \left(\frac{6}{\pi q}\right)^{1/2} A_1 \cos\left(w' - \frac{\pi}{4}\right) \quad (6.16)$$

Naturalmente las funciones $\Psi_{II}(x)$, dadas por las ecs.(6.14) y (6.16), deben poder conectarse, ya que describen el movimiento en la misma región del espacio; tenemos así:

$$A_0 \cos\left(w - \frac{\pi}{4}\right) = A_1 \cos\left(w' - \frac{\pi}{4}\right) \quad (6.17)$$

Utilizando la siguiente identidad trigonométrica:

$$\cos\phi = (-1)^n \cos(n\pi - \phi) \quad , \quad (6.18)$$

podemos obtener las siguientes condiciones para que se satisfaga (6.17):

$$A_0 = (-1)^n A_1 \quad , \quad n\pi = \left(w - \frac{\pi}{4}\right) + \left(w' - \frac{\pi}{4}\right) = w + w' - \frac{\pi}{2} \quad (6.19)$$

De acuerdo a las definiciones de w y w' , la ec.(6.19) nos proporciona una condición de cuantización:

$$w + w' = \int_{x_0}^{x_1} q(x) dx = \left(n + \frac{1}{2}\right)\pi \quad , \quad (6.20)$$

que coincide con la condición JWKB de primer orden vista en la ec.(5.21), una vez establecido el apropiado cambio de unidades. El punto de vista presentado aquí es completamente diferente del seguido en el §.5; en comparación, la presente formulación no permite obtener fácilmente los órdenes superiores en la aproximación semiclásica, pero sí permite obtener aquellas propiedades que requieran utilizar la función de onda semiclásica. Dedicaremos el resto del párrafo al estudio de las mismas.

Apliquemos el procedimiento antes desarrollado para analizar un problema de efecto túnel, representado en la fig.2.2. La onda saliente puede representarse por la solución (6.5) para el punto de retorno x_1 , ya que en este caso $E > V$:

$$\Psi_{III}(x) + \left(\frac{2}{\pi q}\right)^{1/2} \{A_1 \cos(w - \frac{\pi}{4} - \frac{\pi}{6}) + B_1 \cos(w - \frac{\pi}{4} + \frac{\pi}{6})\} ,$$

$$w = \int_{x_1}^x q(x') dx' \quad (6.21)$$

Si ahora elegimos las constantes A_1 y B_1 de modo de tener sólo una onda saliente en la zona III (ver fig.2.2), es decir, hacemos:

$$B_1 = - A_1 e^{i\pi/3} , \quad (6.22)$$

y luego introducimos ésta en (6.21), escribiendo al mismo tiempo los cosenos mediante la identidad de Euler, obtenemos como resultado:

$$\Psi_{III}(x) + - i \left(\frac{3}{2\pi q}\right)^{1/2} A_1 e^{i\pi/6} e^{i(w - \frac{\pi}{4})} , \quad (6.23)$$

que es la representación de la onda saliente.

Para la zona II en la fig.2.2, $E < V$, y por lo tanto podemos aplicar la ec.(6.9) a partir del punto de retorno x_1 :

$$\Psi_{II}(x) + (2\pi q)^{-1/2} \{(B_1 - A_1)e^{|w|} + (A_1 e^{i\pi/6} + B_1 e^{-i\pi/6})e^{-|w|}\} , \quad (6.24)$$

y sustituyendo (6.22) en (6.24), obtenemos sin mayores dificultades:

$$\Psi_{II}(x) + - A_1 (2\pi q)^{-1/2} e^{|w|} (e^{i\pi/3} + 1)$$

$$= - \left(\frac{3}{2\pi q}\right)^{1/2} A_1 e^{i\pi/6} e^{|w|} \quad (6.25)$$

Notando ahora que:

$$|w| = \left| \int_{x_1}^x q dx \right| = \int_x^{x_1} |q| dx , \quad x_0 \leq x \leq x_1 , \quad (6.26)$$

podemos introducir la magnitud auxiliar τ :

$$|w| = \tau - |w'| , \quad \tau = \int_{x_0}^{x_1} |q| dx , \quad |w'| = \int_{x_0}^x |q| dx' , \quad (6.27)$$

y con esta definición, la función de onda (6.25) se puede reescribir como:

$$\Psi_{II}(x) + - \left(\frac{3}{2\pi q}\right)^{1/2} A_1 e^{i\pi/6} e^\tau e^{-|w'|} \quad (6.28)$$

En la zona II tenemos otra expresión alternativa provista por la solución para el punto de retorno x_0 . Dado que en la zona II, $E < V$ corresponde utilizar la función (6.12)

$$\Psi_{II}(x) + (2\pi q)^{-1/2} \{(B_0 - A_0)e^{|w'|} + (A_0 e^{i\pi/6} + B_0 e^{-i\pi/6})e^{-|w'|}\} , \quad (6.29)$$

$$|w'| = \left| \int_{x_0}^x q dx' \right| = \int_{x_0}^x |q| dx' \quad (6.30)$$

Las funciones (6.28) y (6.29) deben ser iguales, lo que implica que debe satisfacerse:

$$A_0 = B_0 \quad , \quad (6.31a)$$

$$A_0 = -A_1 e^{(\tau + i\pi/6)} \quad (6.31b)$$

Nos queda finalmente por calcular la forma de la onda entrante, esto es, estudiar la zona I. Naturalmente corresponde utilizar la ec.(6.11), con w' dado por (6.30):

$$\Psi_I(x) \rightarrow \left(\frac{2}{\pi q}\right)^{1/2} \{A_0 \cos(w' - \frac{\pi}{4} - \frac{\pi}{6}) + B_0 \cos(w' - \frac{\pi}{4} + \frac{\pi}{6})\} \quad (6.32)$$

y empleando la ec.(6.31a) obtenemos:

$$\begin{aligned} \Psi_I(x) &\rightarrow \left(\frac{6}{\pi q}\right)^{1/2} A_0 \cos(w' - \frac{\pi}{4}) \\ &= \left(\frac{3}{2\pi q}\right)^{1/2} A_0 \{e^{i(w' - \frac{\pi}{4})} + e^{-i(w' - \frac{\pi}{4})}\} \end{aligned} \quad (6.33)$$

Podemos calcular con la información anterior, el coeficiente de transmisión a través de la barrera:

$$T = \left| \frac{J_I}{J_{III}} \right| \quad , \quad (6.34)$$

donde $J = \text{Im}(\psi\psi'^*)$, es la densidad de flujo, o de corriente, de probabilidad. Notemos que nuestras ondas entrantes (ec.(6.33)) y salientes (ec.(6.23)) poseen la forma general;

$$\psi(x) = N q^{-1/2} e^{\pm iw} \quad , \quad w = \int_{x_0}^x q dx' \quad , \quad \frac{dw}{dx} = q \quad , \quad (6.35)$$

de donde se deduce que:

$$\begin{aligned} \psi' &= \frac{d\psi}{dx} = \left\{ -\frac{N}{2} q^{-3/2} q' \pm iN q^{1/2} \right\} e^{\pm iw} \quad , \\ \psi\psi'^* &= N^* N \left\{ -\frac{1}{2} q^{-2} q' \mp i \right\} \quad , \end{aligned}$$

esto es:

$$\text{Im}(\psi\psi'^*) = \pm |N|^2 \quad (6.36)$$

Utilizando este resultado en (6.34) y las ecs.(6.23), (6.33) y (6.31b), deducimos:

$$T = \frac{|-i e^{i\pi/6} A_1|^2}{|A_0|^2} = |i e^{-\tau}|^2 = e^{-2\tau} \quad , \quad (6.37)$$

donde τ está dado por (6.27).

El conocimiento del coeficiente de transmisión T , y de la integral τ , es de enorme importancia en relación a la investigación de la TP. Como veremos en un próximo capítulo, es posible obtener información sobre la forma asintótica de los coeficientes perturbacionales, a través del conocimiento de la densidad de flujo de probabilidad $J(x)$ de un determinado problema sin estados ligados. Esta es la gran utilidad que presenta para nuestros fines el método JWKB, tal como lo hemos desarrollado aquí, ya que nos provee una vía para calcular $J(x)$, utilizando la forma asintótica de las funciones de onda.

Completaremos la discusión de esta sección con el modelo que se ve en la fig.2.3. Este sistema no posee estados ligados pero presenta características que encontramos al describir los sistemas de las figs.2.1 y 2.2. El sistema que se muestra en la fig.2.3 presenta tres puntos de retorno clásicos: x_0 , x_1 y x_2 . La forma asintótica de la función de onda alrededor de cada uno de tales puntos puede determinarse siguiendo el procedimiento ya explicado.

En la zona IV tenemos la onda saliente, que se obtiene a partir de la ec.(6.23):

$$\psi_{IV}(x) \rightarrow -i A_2 \left(\frac{3}{2\pi q}\right)^{1/2} e^{i\pi/6} e^{i(w - \pi/4)} \quad , \quad x \gg x_2 \quad , \quad (6.38a)$$

$$w = \int_{x_2}^x q(x') dx' \quad (6.38b)$$

Análogamente, la solución para la zona III es provista por la ec.(6.28):

$$\psi_{III}(x) \rightarrow - \left(\frac{3}{2\pi q}\right)^{1/2} A_2 e^{i\pi/6} e^{\tau} e^{-|w'|} \quad , \quad x_1 \ll x \ll x_2 \quad , \quad (6.39a)$$

$$w' = \int_x^{x_1} q dx \quad , \quad \text{luego: } |w'| = \int_{x_1}^x |q| dx \quad , \quad \tau = \int_{x_1}^{x_2} |q| dx' \quad . \quad (6.39b)$$

La otra solución para la zona III es provista por la propagación desde x_1 . Esta se obtiene a partir de la ec.(6.15), utilizada en la descripción del sistema de la fig.2.1:

$$\psi_{III}(x) \rightarrow \left(\frac{3}{2\pi q}\right)^{1/2} A_1 e^{-|w'|} \quad , \quad x_1 \ll x \ll x_2 \quad , \quad (6.40)$$

donde w' está dado por (6.39b).

La solución para la zona II desde el punto de retorno x_1 , se obtiene a partir de la ec.(6.33) para el sistema de la fig.2.2:

$$\psi_{II}(x) \rightarrow \left(\frac{6}{\pi q}\right)^{1/2} A_1 \cos(w' - \frac{\pi}{4}) \quad , \quad x_0 \ll x \ll x_1 \quad , \quad (6.41)$$

y desde el punto de retorno x_0 la contribución a $\psi_{II}(x)$ se obtiene a partir de la ec.(6.16) para el sistema de la fig.2.1:

$$\psi_{II}(x) \rightarrow \left(\frac{6}{\pi q}\right)^{1/2} A_0 \cos(w' - \frac{\pi}{4}) \quad , \quad x_0 \ll x \ll x_1 \quad , \quad (6.42a)$$

$$w'' = \int_{x_0}^{x'} q \, dx' \quad (6.42b)$$

Finalmente para la zona I utilizamos la ec.(6.13) para el sistema de la fig.2.1:

$$\Psi_I(x) = \left(\frac{3}{2\pi q}\right)^{1/2} A_0 e^{-|w''|} \quad (6.43)$$

Podemos observar que al igualar las ecs.(6.41) y (6.42) obtenemos una suerte de condición de cuantización (comparar con la ec.(6.20)):

$$w' + w'' = \int_{x_0}^{x_1} q(x') \, dx' = \left(n + \frac{1}{2}\right)\pi \quad , \quad (6.44)$$

que debe dar la posición de las resonancias en lugar de los autovalores.

Podemos finalmente calcular la densidad de flujo para el escape hacia la zona IV indicada en la fig.2.3; usando las ecs.(6.23) y (6.36):

$$\begin{aligned} J(x) &= \text{Im}(\Psi_{IV}(x)\Psi_{IV}'^*(x)) = \frac{1}{2i} \{\Psi_{IV}\Psi_{IV}'^* - \Psi_{IV}'^*\Psi_{IV}\} \\ &= -\frac{3}{2\pi} |A_2|^2 \end{aligned} \quad (6.45)$$

Igualando las ecs.(6.40) y (6.39a) obtenemos la relación entre constantes:

$$A_2 = -e^{-i\pi/6} e^{-\tau} A_1 \quad , \quad (6.46)$$

que nos permite escribir nuevamente a J en términos de τ :

$$J = -\frac{3}{2\pi} |A_1|^2 e^{-2\tau} \quad (6.47)$$

Observemos que:

$$\lim_{x_2 \rightarrow \infty} \tau = \lim_{x_2 \rightarrow \infty} \int_{x_1}^{x_2} |(V - E)^{1/2}| \, dx = \infty$$

con lo cual encontramos que los estados resonantes tienden a estados ligados, ya que la condición:

$$\lim_{x_2 \rightarrow \infty} J = 0$$

corresponde, naturalmente, a una barrera muy ancha.

REFERENCIAS DEL CAPITULO II.

- /1/ L.D. Landau y E.M. Lifshits, Mecánica, Ed. Reverté, 2a. edición, 1975.
- /2/ M. Born, The Mechanics of the Atom, Frederick Ungar, New York, 1960.
- /3/ H. Jeffreys, Proc. London Math. Soc. 23 (1923) 428.
- /4/ G. Wentzel, Z. Physik 38 (1926) 518.
- /5/ H.A. Kramers, Z. Physik 39 (1926) 828.
- /6/ L. Brillouin, Comp. Rend. 183 (1926) 24.
- /7/ E.C. Titchmarsh, Eigenfunction Expansions, Oxford University Press, Oxford, 1946.
- /8/ L. Pauling and E.B. Wilson, Jr., Introduction to Quantum Mechanics, McGraw-Hill, New York, 1935.
- /9/ J.L. Dunham, Phys. Rev. 41 (1932) 713.
- /10/ N. Fröman and P.-O. Fröman, J. Math. Phys. 18 (1977) 96.
- /11/ N. Fröman and P.-O. Fröman, JWKB-Approximation. Contributions to the Theory, North Holland, Amsterdam, 1965.
- /12/ M.V. Berry and K.E. Mount, Rep. Prog. Phys. 35 (1972) 315.
- /13/ L.D. Landau and E.M. Lifshits, Quantum Mechanics: Non-Relativistic Theory, Addison-Wesley, Reading, 1965.
- /14/ P. Lu, J. Chem. Phys. 47 (1967) 815; *ibid.* 53 (1970) 845.
- /15/ P. Lu, S.S. Wald and B.-L. Young, Phys. Rev. D7 (1972) 1701.
- /16/ S.C. Miller and R.H. Good, Jr., Phys. Rev. 91 (1953) 174.
- /17/ P.-O. Fröman, F. Karlsson and M. Lakshmanan, Phys. Rev. D 20 (1979) 3435.
- /18/ R.N. Kesarwani and Y.P. Varshni, J. Math. Phys. 22 (1981) 1983, y refs. citadas allí.
- /19/ R.N. Kesarwani and Y.P. Varshni, J. Math. Phys. 23 (1982) 803.
- /20/ C.M. Bender, K. Olaussen and P.S. Wang, Phys. Rev. D 16 (1977) 1740.
- /21/ J.E. Adams and W.H. Miller, J. Chem. Phys. 67 (1977) 5775.
- /22/ A. Einstein, Verhand. Deut. Phys. Ges. 19 (1917) 82.
- /23/ L. Brillouin, J. Physique (Sér. 6) 7 (1926) 353.
- /24/ J.B. Keller, Ann. Phys. (NY) 4 (1958) 180.
- /25/ I.C. Percival, Adv. Chem. Phys. 36 (1977) 1.
- /26/ L.I. Schiff, Quantum Mechanics, McGraw-Hill-Kogakusha (ISE), Tokyo, 1968.
- /27/ S. Flügge, Practical Quantum Mechanics, Springer Verlag (ISE), Heidelberg, 1979.
- /28/ P.M. Morse and H. Feshbach, Methods of Theoretical Physics, McGraw-Hill, New York, 1953.

LEYENDAS PARA LAS FIGURAS (Capítulo II)

Fig.2.1: Pozo de potencial con dos puntos de retorno clásicos.

Fig.2.2: Barrera de potencial con dos puntos de retorno clásicos.

Fig.2.3: Potencial con pozo y barrera, mostrando tres puntos de retorno clásicos.

NO

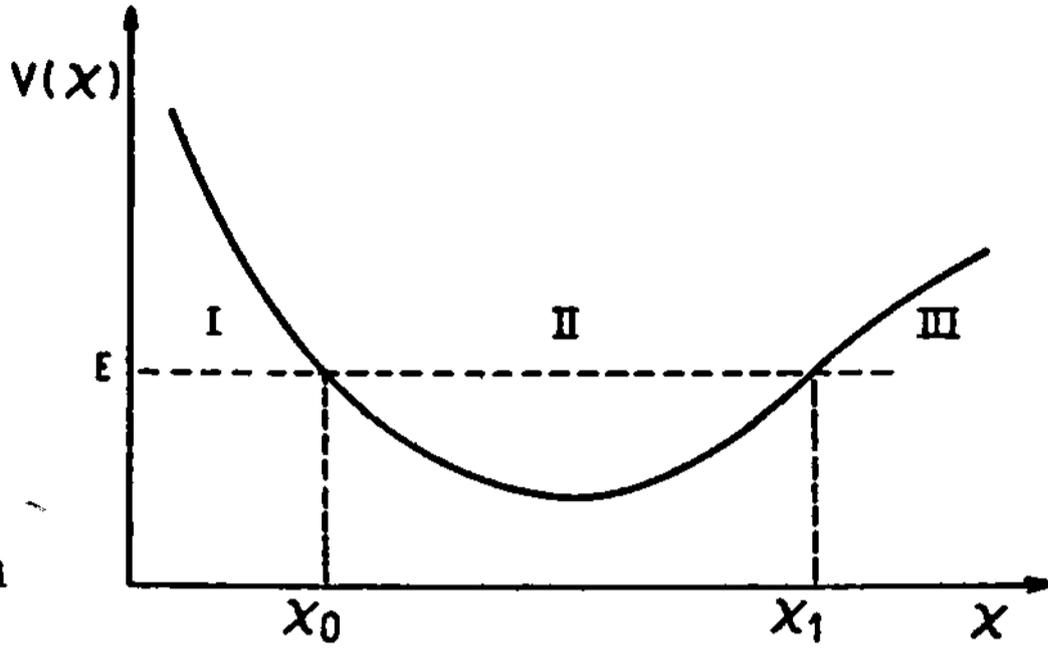


Fig. 2.1

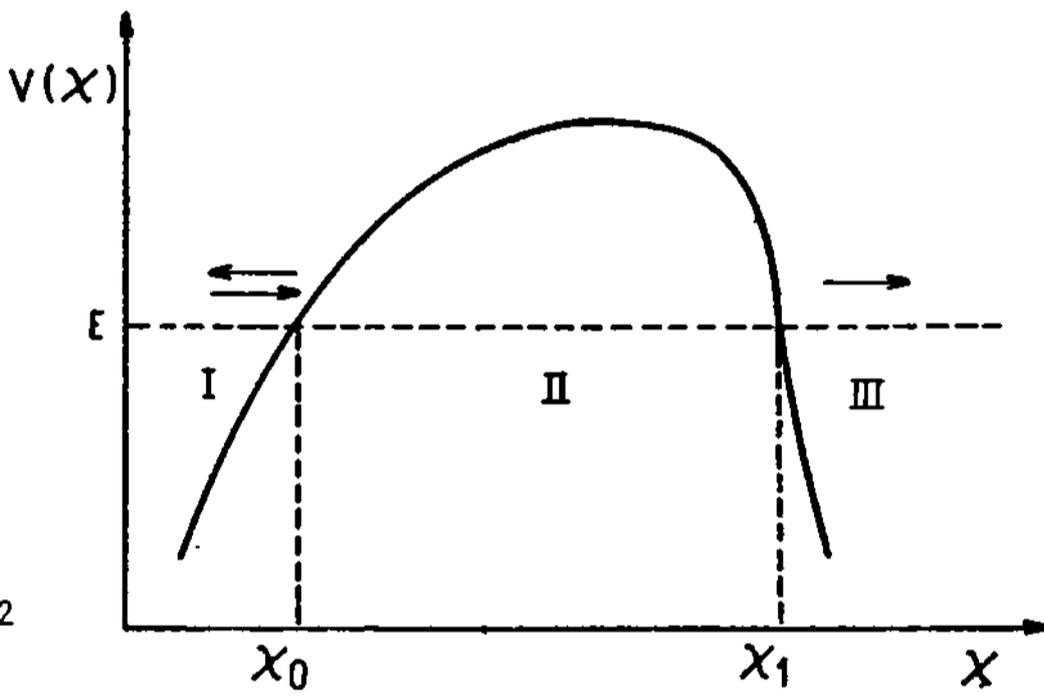


Fig. 2.2

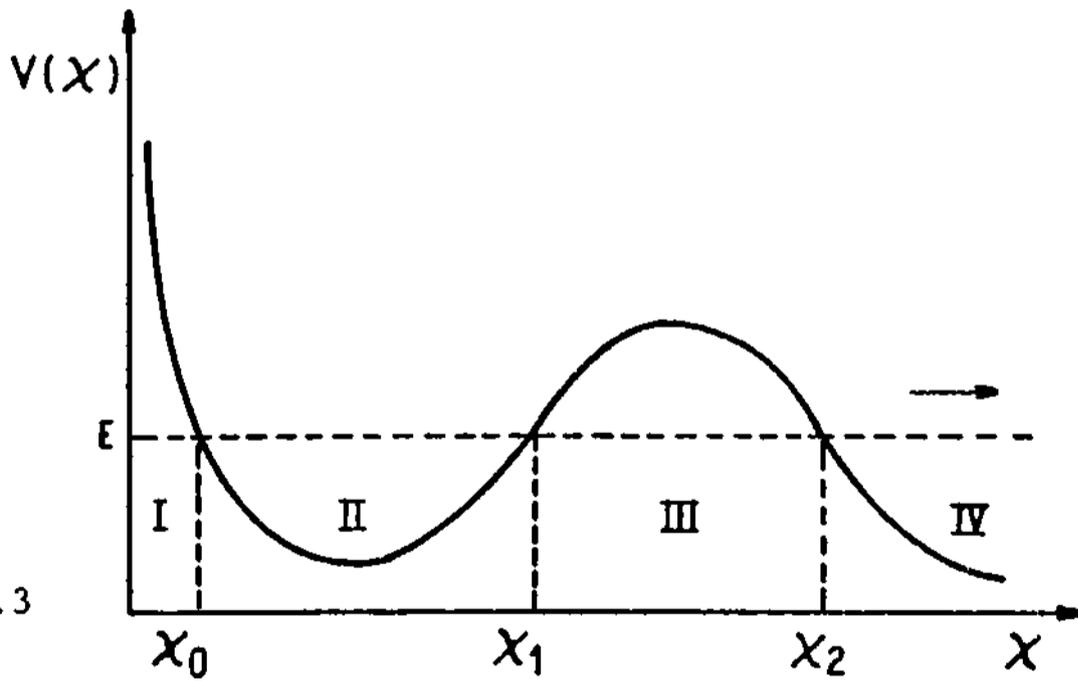


Fig. 2.3

CAPITULO III

TEORIA DE PERTURBACIONES DE RAYLEIGH-SCHRODINGER (TPRS).

"Now fills thy sleep with perturbations."

Richard III, W. Shakespeare, 1593.

§.7. FORMULACION GENERAL DE LA TEORIA DE PERTURBACIONES DE RAYLEIGH-SCHRÖDINGER (TPRS).

Dedicaremos este parágrafo a la presentación de la TPRS, en forma apropiada a nuestras necesidades. Existen varias vías alternativas para introducir el formalismo que pueden consultarse en la bibliografía estándar /1-3/.

En todo lo que sigue desarrollaremos exclusivamente la TP para estados ligados (esto es, espectro discreto de autovalores) ya que es suficiente para nuestros propósitos. Consideremos entonces la siguiente ecuación de Schrödinger:

$$H\Psi_k(\lambda) = E_k(\lambda)\Psi_k(\lambda) \quad , \quad (7.1)$$

$$H = H_0 + \lambda V \quad , \quad (7.2)$$

donde H_0 es un operador que denominaremos de orden cero, y del cual conocemos los autovalores y autovectores, que supondremos ortonormales:

$$H_0|k\rangle = E^{(0)}|k\rangle \quad , \quad \langle i|j\rangle = \delta_{ij} \quad , \quad (7.3a)$$

donde elegiremos las funciones $|k\rangle$ tal que:

$$|k\rangle = \lim_{\lambda \rightarrow 0} \Psi_k \quad (7.3b)$$

El operador H_0 puede o no tener algún sentido físico, cuestión que por el momento no tiene interés para nosotros. Como es usual, λ es el parámetro perturbacional. La ec.(7.3b) define el llamado conjunto de autofunciones "correctas" de orden cero /1-3/. Estas funciones pueden ser combinación lineal de las autofunciones de H_0 , que designaremos como:

$$|\bar{k}\rangle = \Psi_k(0) \quad , \quad (7.3c)$$

en el caso que parte del espectro de H_0 sea degenerado. Para fijar ideas, y sin pérdida alguna de generalidad, supongamos que existe un solo nivel del espectro de H_0 que sea degenerado $g+1$ veces; designemos con B a la base que expande dicho nivel, digamos $B = \{|\bar{s}\rangle, |\bar{s+1}\rangle, \dots, |\bar{s+g}\rangle\}$. Tenemos entonces que $|k\rangle = |\bar{k}\rangle$ si $|\bar{k}\rangle \in B$ y, en general, $|j\rangle \neq |\bar{j}\rangle$ si $|\bar{j}\rangle \notin B$. En este último caso, cuando hay degeneración, la función correcta de orden cero debe determinarse apropiadamente como mostraremos a continuación.

Ahora bien, podemos desarrollar a Ψ_k en la base completa de autofunciones de H_0 :

$$\Psi_k = \sum_i c_{ik} |i\rangle \quad , \quad (7.4)$$

donde en la sumatoria, que se extiende sobre todos los estados del espectro discreto, omitiremos por el momento el rango de variación del índice. Introduciendo (7.4) en (7.1) y aplicando $\langle i|$ obtenemos:

$$\begin{aligned} E_i^{(0)} \langle i|\Psi_k\rangle &= -\lambda \langle i|V\Psi_k\rangle + E_k \langle i|\Psi_k\rangle \\ &= -\lambda \sum_j c_{jk} \langle i|V|j\rangle + E_k c_{ik} \quad , \end{aligned} \quad (7.5)$$

de donde se llega a:

$$\{E_k - E_i^{(0)}\} c_{ik} = \lambda \sum_j V_{ij} c_{jk} \quad , \quad V_{ij} = \langle i|V|j\rangle \quad (7.6)$$

Arbitrariamente podemos imponer la condición $c_{kk}=1$, para llevar a cabo los cálculos. Esta elección impone ciertas restricciones sobre el conjunto de funciones $\{|k\rangle, k=0,1,\dots\}$ que se verán más adelante. Con esta condición, y tomando $i=k$ en la ec.(7.6) se arriba a que:

$$E_k = E_k^{(0)} + \lambda \sum_j V_{kj} c_{jk} \quad (7.7)$$

Cabe comentar que existen otras alternativas posibles de construcción del desarrollo perturbacional que pueden obtenerse mediante una elección diferente del coeficiente c_{kk} . Si bien tales alternativas no son el objeto de este parágrafo, podemos agregar que las mismas pueden originar teorías de perturbaciones con propiedades de convergencia que, en general, son diferentes. Esto es, tales aproximaciones alternativas no representan cambios triviales respecto de la que discutiremos en este capítulo.

Si reemplazamos (7.7) en (7.6) obtenemos:

$$(E_k^{(0)} - E_i^{(0)}) c_{ik} = -\lambda c_{ik} \sum_j V_{kj} c_{jk} + \lambda \sum_j V_{ij} c_{jk} \quad (7.8)$$

La TPRS consiste en tratar la ec.(7.8) por medio de una serie de potencias en λ . Para ilustrar este procedimiento, comenzaremos por desarrollar los coeficientes c_{ij} (ec.(7.4)) y el autovalor E_k en serie de Taylor en λ :

$$c_{ij} = \sum_{r=0}^{\infty} c_{ij}^{(r)} \lambda^r \quad , \quad (7.9a)$$

$$E_k = \sum_{r=0}^{\infty} E_k^{(r)} \lambda^r \quad , \quad (7.9b)$$

con lo cual, introduciendo los desarrollos (7.9) en (7.7), obtenemos los coeficientes del desarrollo Taylor para los autovalores (coeficientes RS):

$$E_k^{(r)} = E_k^{(0)} \delta_{r0} + \sum_j V_{kj} c_{jk}^{(r-1)} \quad (7.10)$$

Si ahora reemplazamos (7.9) y (7.10) en (7.8) obtenemos una recurrencia para calcular todos los coeficientes $c_{jk}^{(r)}$:

$$(E_k^{(0)} - E_i^{(0)}) c_{ik}^{(r)} = - \sum_j \sum_{s=0}^{r-1} V_{kj} c_{jk}^{(s)} c_{ik}^{(r-1-s)} + \sum_j V_{ij} c_{jk}^{(r-1)} \quad (7.11)$$

Dicha recurrencia queda en términos de magnitudes que pueden determinarse a partir del espectro de H_0 .

La elección que hemos realizado para el coeficiente c_{kk} y la condición de ortonormalidad para el conjunto $\{|k\rangle, k=0,1,\dots\}$ nos conducen inmediatamente a:

$$c_{kk}^{(p)} = \delta_{p0} \quad (7.12a)$$

Por otro lado la condición (7.3b) y la propiedad de ortogonalidad nos conducen a:

$$c_{ij}^{(0)} = \delta_{ij} \quad , \quad (7.12b)$$

relación que no es válida en el conjunto ortonormal $\{|\bar{k}\rangle, k=0,1,\dots\}$ Para este último conjunto en particular podemos escribir:

$$|k\rangle = \sum_{|\bar{j}\rangle \in B} A_{jk} |\bar{j}\rangle = \sum_{j=s}^{s+g} A_{jk} |\bar{j}\rangle \quad , \quad (7.13)$$

para $|k\rangle \in \bar{B}$, esto es para las funciones $|k\rangle$ pertenecientes al subespacio degenerado de H_0 . Debe notarse que, en general, $A_{jk} \neq \delta_{jk}$ ya que $\langle i|\bar{j}\rangle \neq \delta_{ij}$.

El manejo de la recurrencia (7.11) junto a las ecs.(7.12) nos permite obtener las correcciones perturbacionales a la energía y la función de onda. Calcularemos a modo de ejemplo los primeros términos dando valores crecientes a r .

a) Primer orden: Haciendo $r=1$ en (7.11) encontramos:

$$(E_k^{(0)} - E_i^{(0)}) c_{ik}^{(1)} = - c_{ik}^{(0)} \sum_j V_{kj} c_{jk}^{(0)} + \sum_j V_{ij} c_{jk}^{(0)} \quad , \quad (7.14)$$

que mediante las condiciones (7.12) se transforma en:

$$(E_k^{(0)} - E_i^{(0)}) c_{ik}^{(1)} = - \delta_{ik} V_{kk} + V_{ik} \quad (7.15)$$

Obtenemos en consecuencia los coeficientes $c_{ik}^{(1)}$ en términos de las funciones correctas de orden cero, a través de los elementos de matriz de la perturbación V_{ij} :

$$c_{ik}^{(1)} = V_{ik} / (E_k^{(0)} - E_i^{(0)}) , \quad i \neq k \quad (7.16)$$

La ec.(7.16) nos revela que, si $|k\rangle$, $|i\rangle$ son degenerados, se debe cumplir la siguiente propiedad:

$$V_{ik} = 0 , \quad s \leq i, k \leq s+g \quad , \quad (7.17)$$

para que los coeficientes $c_{ik}^{(1)}$ sean finitos. Cuando $|i\rangle$, $|k\rangle \in \bar{B}$ dichos coeficientes deben calcularse mediante el segundo orden perturbacional, tal como lo mostraremos seguidamente. En el caso que haya degeneración, el cálculo de la corrección de primer orden requiere el conocimiento de los coeficientes A_{jk} (ec.(7.13)), ya que el dato que se posee normalmente está constituido por las funciones $\{|\bar{k}\rangle, k=0,1,\dots\}$. Para resolver este problema sólo debemos cambiar $c_{ij}^{(0)}$ por A_{ij} y V_{ij} por $\bar{V}_{ij} = \langle \bar{i} | V | \bar{j} \rangle$ y considerar que $E_k^{(0)} = E_i^{(0)}$; tenemos así:

$$0 = - A_{ik} E_k^{(1)} + \sum_{j=s}^{s+g} \bar{V}_{ij} A_{jk} , \quad s \leq i, k \leq s+g \quad (7.18)$$

Para arribar a (7.18) hemos utilizado la ec.(7.10) para $E_k^{(1)}$. La ec. (7.18) se puede escribir en una forma más conveniente:

$$\sum_{j=s}^{s+g} \{ \bar{V}_{jk} - E_k^{(1)} \delta_{ij} \} A_{jk} = 0 , \quad s \leq i, k \leq s+g \quad , \quad (7.19)$$

que nos muestra que los coeficientes perturbacionales de primer orden pueden calcularse a partir de la siguiente ecuación secular:

$$\det (\bar{V} - E^{(1)} \mathbb{I}) = 0 , \quad (\bar{V})_{ij} = \bar{V}_{ij} , \quad (\mathbb{I})_{ij} = \delta_{ij} ,$$

$$\bar{V}, \mathbb{I} \in R^{(g+1) \times (g+1)} \quad (7.20)$$

Una vez determinadas las raíces $E^{(1)}$ de la ec.(7.20) se obtienen los coeficientes A_{jk} y con ellos las funciones $|k\rangle$

Si hacemos $g=0$ en la ecuación anterior encontramos como caso particular la corrección perturbacional de primer orden para un estado no degenerado:

$$E_s^{(1)} = \bar{V}_{ss} = V_{ss} , \quad |s\rangle \notin \bar{B} \quad (7.21)$$

De aquí en más continuaremos nuestra discusión con la base de funciones correctas de orden cero ya que con ella (y merced a propiedades como (7.17)) la discusión de las correcciones perturbacionales superiores es

más simple. Sin embargo debe tenerse presente que en el caso de haber de generación dicho conjunto de funciones debe determinarse tal como mostramos más arriba.

b) Segundo orden: Tomando $r=2$ en la ec.(7.11), tenemos:

$$\begin{aligned} (E_k^{(0)} - E_i^{(0)}) c_{ik}^{(2)} = & - c_{ik}^{(0)} \sum_j V_{kj} c_{jk}^{(1)} - c_{ik}^{(1)} \sum_j V_{kj} c_{jk}^{(0)} \\ & + \sum_j V_{ij} c_{jk}^{(1)} \end{aligned} \quad (7.22)$$

Invocando las ecs.(7.12) y (7.17) la ecuación anterior se simplifica:

$$\begin{aligned} (E_k^{(0)} - E_i^{(0)}) c_{ik}^{(2)} = & - \delta_{ik} V_{kk} c_{kk}^{(1)} - \delta_{ik} \sum_{|j\rangle \notin \bar{B}} V_{kj} c_{jk}^{(1)} \\ & - V_{kk} c_{ik}^{(1)} + \sum_j V_{ij} c_{jk}^{(1)} \end{aligned} \quad (7.23)$$

Esta ecuación nos permite complementar la ec.(7.16) y determinar los coeficientes $c_{ik}^{(1)}$ en el caso en que $|i\rangle$, $|j\rangle$ sean estados degenerados. Para ello consideramos que en esa condición la ec.(7.23) queda:

$$\begin{aligned} 0 = & - V_{kk} c_{ik}^{(1)} + \sum_j V_{ij} c_{jk}^{(1)} = - V_{kk} c_{ik}^{(1)} + \sum_{|j\rangle \notin \bar{B}} V_{ij} c_{jk}^{(1)} \\ & + \sum_{|j\rangle \in \bar{B}} V_{ij} c_{jk}^{(1)} \\ = & c_{ik}^{(1)} \{V_{ii} - V_{kk}\} + \sum_{|j\rangle \notin \bar{B}} V_{ij} c_{jk}^{(1)} \end{aligned} \quad (7.24)$$

Si ahora tomamos en cuenta que $V_{ii} = E_i^{(1)}$ aún si $|i\rangle \in \bar{B}$ (ver ec.(7.21)), y utilizamos la ec.(7.16), la ec.(7.24) nos conduce al resultado buscado

$$c_{ik}^{(1)} = \frac{1}{E_k^{(1)} - E_i^{(1)}} \sum_{|j\rangle \notin \bar{B}} \frac{V_{ij} V_{jk}}{E_k^{(0)} - E_j^{(0)}} \quad , \quad s \leq i, k \leq s+g \quad (7.25)$$

Observemos que si la degeneración no fuera removida al primer orden, esto es $E_k^{(1)} = E_i^{(1)}$, la condición necesaria para que los coeficientes $c_{ik}^{(1)}$ sean finitos resulta ser:

$$\sum_{|j\rangle \notin \bar{B}} \frac{V_{ij} V_{jk}}{E_k^{(0)} - E_j^{(0)}} = 0 \quad , \quad |i\rangle, |k\rangle \in \bar{B} \quad (7.26)$$

La ec.(7.26) constituye una condición necesaria para que la degeneración sea removida en segundo orden.

Si ahora tomamos el caso $|i\rangle \notin \bar{B}$ y $|k\rangle \in \bar{B}$ en la ec.(7.23), podemos cal-

cular los coeficientes $c_{ik}^{(2)}$:

$$(E_k^{(0)} - E_i^{(0)}) c_{ik}^{(2)} = -c_{ik}^{(1)} V_{kk} + \sum_j V_{ij} c_{jk}^{(1)}, \quad s \leq k \leq s+g. \quad (7.27)$$

Introduciendo las ecs.(7.16) y (7.25) en (7.27) encontramos:

$$\begin{aligned} c_{ik}^{(2)} = & - \frac{V_{kk} V_{ik}}{(E_k^{(0)} - E_i^{(0)})^2} \\ & + \sum_{|j\rangle \in \bar{B}} \sum_{|\ell\rangle \in \bar{B}} \frac{V_{ij} V_{j\ell} V_{\ell k}}{(E_k^{(1)} - E_j^{(1)})(E_k^{(0)} - E_\ell^{(0)})(E_k^{(0)} - E_i^{(0)})} \\ & + \sum_{|j\rangle \in \bar{B}} \frac{V_{ij} V_{jk}}{(E_k^{(0)} - E_i^{(0)})(E_k^{(0)} - E_j^{(0)})}, \quad |k\rangle \in \bar{B}, \quad |i\rangle \in \bar{B} \quad (7.28) \end{aligned}$$

Tomando $g=0$ en la ec.(7.28), esto es $k=s$, obtenemos la corrección de segundo orden a los coeficientes del desarrollo de la función de onda en el caso de dos estados no degenerados:

$$c_{is}^{(2)} = - \frac{E_s^{(1)} V_{is}}{(E_s^{(0)} - E_i^{(0)})^2} + \frac{1}{E_s^{(0)} - E_i^{(0)}} \sum_{\ell \neq s} \frac{V_{i\ell} V_{\ell s}}{E_s^{(0)} - E_\ell^{(0)}}, \quad i \neq s \quad (7.29)$$

Consideremos nuevamente $|k\rangle \in \bar{B}$. Para calcular la corrección de segundo orden en la energía sólo debemos combinar las ecs.(7.10), (7.12) y (7.17):

$$\begin{aligned} E_k^{(2)} &= \sum_j V_{kj} c_{jk}^{(1)} = \sum_{|j\rangle \in \bar{B}} V_{kj} c_{jk}^{(1)} + \sum_{|j\rangle \notin \bar{B}} V_{kj} c_{jk}^{(1)} \\ &= V_{kk} c_{kk}^{(1)} + \sum_{|j\rangle \notin \bar{B}} V_{kj} c_{jk}^{(1)} \\ &= \sum_{|j\rangle \notin \bar{B}} V_{kj} c_{jk}^{(1)} \quad (7.30) \end{aligned}$$

Introduciendo (7.16) en (7.30) obtenemos el resultado buscado:

$$E_k^{(2)} = \sum_{|j\rangle \notin \bar{B}} \frac{|V_{jk}|^2}{(E_k^{(0)} - E_j^{(0)})}, \quad s \leq k \leq s+g \quad (7.31)$$

Nuevamente tomando $g=0$ en la ecuación anterior ($k=s$) obtenemos la corrección de segundo orden para estados no degenerados:

$$E_s^{(2)} = \sum_{j \neq s} \frac{|V_{js}|^2}{E_s^{(0)} - E_j^{(0)}} \quad (7.32)$$

c) Tercer orden: Por sencillez discutiremos aquí solamente la corrección a la energía. A tal efecto sólo es necesario introducir (7.28) en (7.10)

para obtener para el estado $|k\rangle \in \bar{B}$ el siguiente resultado:

$$\begin{aligned}
 E_k^{(3)} &= \sum_j V_{kj} c_{jk}^{(2)} = \sum_{|j\rangle \notin \bar{B}} V_{kj} c_{jk}^{(2)} \\
 &= - E_k^{(1)} \sum_{|j\rangle \notin \bar{B}} \frac{|V_{kj}|^2}{(E_k^{(0)} - E_j^{(0)})^2} \\
 &+ \sum_{|j\rangle \notin \bar{B}} \sum_{|m\rangle \notin \bar{B}} \sum_{|n\rangle \in \bar{B}} \frac{V_{jn} V_{nm} V_{mk}}{(E_k^{(1)} - E_n^{(1)})(E_k^{(0)} - E_m^{(0)})(E_k^{(0)} - E_j^{(0)})} \\
 &+ \sum_{|j\rangle \notin \bar{B}} \sum_{|n\rangle \notin \bar{B}} \frac{V_{kj} V_{jn} V_{nk}}{(E_k^{(0)} - E_j^{(0)})(E_k^{(0)} - E_n^{(0)})}, \quad s \leq k \leq s+g \quad (7.33)
 \end{aligned}$$

Nuevamente al tomar $g=0$ en la ec.(7.33) (ver ec.(7.29)) obtenemos la corrección de tercer orden para un estado no degenerado:

$$\begin{aligned}
 E_s^{(3)} &= - E_s^{(1)} \sum_{j \neq s} \frac{|V_{sj}|^2}{(E_s^{(0)} - E_j^{(0)})^2} \\
 &+ \sum_{j \neq s} \sum_{n \neq s} \frac{V_{sj} V_{jn} V_{ns}}{(E_s^{(0)} - E_j^{(0)})(E_s^{(0)} - E_n^{(0)})} \quad (7.34)
 \end{aligned}$$

Cabe comentar que todas las ecuaciones que hemos discutido hasta aquí son inmediatamente generalizables, mediante una extensión trivial, al caso que el espectro de H_0 posea más de un nivel degenerado.

Como surge de la observación de las ecs.(7.21), (7.32) y (7.34), el cálculo de las correcciones perturbacionales a la energía se complica rápidamente a medida que el orden aumenta debido a la presencia de sumas que usualmente son infinitas. Sin lugar a dudas el procedimiento no es práctico si uno desea calcular un número elevado de coeficientes perturbacionales. Existen otros procedimientos alternativos que permiten superar estas dificultades y los mismos serán objeto de estudio en los párrafos siguientes. Sin embargo deseamos, antes de terminar este párrafo, introducir un resultado adicional que nos permite conocer de antemano si hay coeficientes RS que sean nulos, en algunos casos particulares.

Teorema 7.1: Sea $H(\lambda)$ un hamiltoniano dependiente de λ , considerado como parámetro perturbativo, y sobre el cual un cambio de coordenadas produce el cambio de signo del parámetro λ . Luego si no hay degeneración para todo valor de λ , todas las correcciones perturbacionales de orden impar para la energía son nulas.

Demostración: Sea U la transformación unitaria sobre las coordenadas que produce el efecto mencionado en la hipótesis del teorema:

$$UH(\lambda)U^{-1} = H(-\lambda) \quad (7.35)$$

La ecuación de Schrödinger que está asociada a $H(\lambda)$ es la siguiente:

$$H(\lambda)\Psi_n(\lambda) = E_n(\lambda)\Psi_n(\lambda) \quad , \quad (7.36)$$

donde $E_n(\lambda)$ puede desarrollarse en serie de λ :

$$E_n(\lambda) = \sum_{m=0}^{\infty} E_n^{(m)} \lambda^m \quad (7.37)$$

Dado que U actúa sobre las coordenadas y no sobre λ , podemos aplicar U a (7.36) y escribir:

$$UH(\lambda)\Psi_n(\lambda) = UH(\lambda)U^{-1}U\Psi_n(\lambda) = H(-\lambda)\{U\Psi_n(\lambda)\} = E_n(\lambda)\{U\Psi_n(\lambda)\} \quad (7.38)$$

Es evidente que $H(\lambda)$ tiene los mismos autovalores que $H(-\lambda)$, los que indicaremos como $E_m(-\lambda)$, en general ordenados en forma diferente ya que $U\Psi_n \neq \Psi_n$; esto es:

$$E_n(\lambda) = E_m(-\lambda) \quad (7.39)$$

Desarrollando en serie de λ a ambos miembros de la ec.(7.39) e igualando las potencias obtenemos:

$$E_n^{(i)} = (-1)^i E_m^{(i)} \quad , \quad i \geq 0 \quad (7.40)$$

Dado que por hipótesis no hay degeneración para todo valor de λ , sabemos que $E_n^{(0)} = E_m^{(0)}$ sii $n=m$. Deducimos entonces de (7.40) el resultado buscado:

$$\{1 - (-1)^i\} E_n^{(i)} = 0 \quad , \quad \text{luego: } E_n^{(2i+1)} = 0 \quad , \quad i=0,1,2,\dots * \quad (7.41)$$

Ejemplo:

Podemos ejemplificar la aplicación del teorema precedente tomando en cuenta un sencillo modelo mecanocuántico. Consideremos entonces el siguiente oscilador armónico bidimensional perturbado:

$$H(\lambda) = - \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) + x^2 + y^2 + \lambda xy \quad , \quad (7.42)$$

que nos brinda un sencillo ejemplo de aplicación ya que sus autovalores pueden calcularse en forma exacta sin dificultad:

$$E_{nm}(\lambda) = (2n+1) (1+\lambda/2)^{1/2} + (2m+1) (1-\lambda/2)^{1/2} \quad , \quad n,m=0,1,2,\dots \quad (7.43)$$

Observemos que el espectro es no degenerado para $\lambda > 0$ pero sí presenta degeneración el espectro de orden cero:

$$E_{nm}(0) = E_{nm}^{(0)} = 2(n+m+1) \quad (7.44)$$

El único estado que es no degenerado para todo $\lambda \geq 0$ es el fundamental (E_{00}).

Es fácil encontrar operadores unitarios U merced a los cuales se produzca el cambio de signo en $H(\lambda)$; si tomamos en cuenta las siguientes rotaciones de orden 2:

$$\hat{C}_{2x} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ -y \end{pmatrix}, \quad \hat{C}_{2y} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -x \\ y \end{pmatrix}, \quad (7.45)$$

es evidente que el cambio de signo se produce tomando $U = \hat{C}_{2x}$ o $U = \hat{C}_{2y}$. Aplicando dichos operadores es inmediato verificar el "reordenamiento de autovalores" que mencionamos en la demostración del teorema, ya que se obtiene:

$$E_{nm}(\lambda) = E_{mn}(-\lambda) \quad (7.46)$$

Por lo visto hasta aquí es evidente que las hipótesis del teorema 7.1 sólo se satisfacen para el estado fundamental, y por lo tanto podemos asegurar que:

$$E_{00}^{(2i+1)} = 0, \quad i=0,1,2,\dots \quad (7.47)$$

Es inmediato verificar el resultado (7.47) desarrollando a la solución exacta (7.43) en serie de potencias de λ .

§.8. METODO HIPERVIRIAL PARA GENERAR EL DESARROLLO PERTURBATIVO.

En la sección anterior (§.7) mostramos que la formulación usual de la TPRS introduce expresiones de muy difícil evaluación, si uno está interesado en calcular un número grande de coeficientes perturbacionales. Naturalmente se debe recurrir a formalismos alternativos para salvar esta dificultad. Uno de los primeros métodos exitosos desarrollados para calcular correcciones perturbacionales RS, sin recurrir al cálculo explícito de sumas infinitas, fue desarrollado por Dalgarno y col. /4-11/. El método propuesto por estos autores consiste en evaluar las correcciones perturbacionales mediante integrales que involucran un cierto operador, que se obtiene como solución de una ecuación diferencial determinada por el problema de orden cero. El método (que representa una mejora respecto de la aproximación de Unsöld /12/, usada previamente para evaluar las sumas involucradas en el cálculo de las correcciones perturbacionales) ha probado ser muy efectivo para aquellas propiedades atómicas /4,6,10,11/ y moleculares /6-11/ que pueden ser aproximadas razonablemente mediante un número pequeño de términos perturbacionales. Si bien el método permite resolver un problema muy complicado, como es el cálculo de la corrección de segundo orden para sistemas coulómicos (el espectro de orden cero posee infinitos estados discretos más el continuo), es muy difícil generalizarlo más allá del tercer orden. Luego, no es un método práctico para estudiar TP a órdenes elevados.

Uno de los métodos surgidos posteriormente, y que ha demostrado ser aplicable a una amplia variedad de sistemas, es el hoy denominado método perturbativo hipervirial(MPH). El método fue originalmente desarrollado por Swenson y Danforth /13/ para estudiar osciladores anarmónicos unidimensionales de interés en espectroscopía vibracional y teorías de campos (ver Apéndices A y B al final de esta obra). Killingbeck /14/ generalizó el método a problemas radiales. Posteriormente el MPH fue mejorado, generalizado y extendido en su aplicabilidad, merced a un intenso trabajo llevado a cabo en nuestro laboratorio, en el cual se han realizado la mayoría de los aportes sobre el tema.

Al presente el método es aplicable a una clase muy grande de sistemas que verifican una condición fundamental: ser unidimensionales o bien sistemas separables en N sistemas unidimensionales. Para algunos sencillos problemas no separables se puede recurrir a algunos métodos particulares que comentaremos más adelante.

El MPH está basado en una combinación de los teoremas y recurrencias

hiperviriales vistas en el §.3, el teorema de Hellmann-Feynman (§.2) y la TPRS (§.7). El método permite calcular todas las correcciones perturbacionales a los autovalores y a los elementos de matriz de funciones pertenecientes a un conjunto elegido apropiadamente, sin calcular explícitamente las correcciones perturbacionales a la función de onda. Por esta causa, el MPH es también llamado teoría de perturbaciones sin función de onda (TPSFO) /14/.

Por simplicidad, y dado que es suficiente para nuestros propósitos, desarrollaremos aquí el MPH para un sistema unidimensional con condiciones de contorno triviales:

$$H = -\frac{1}{2} D^2 + V_0(x) + \lambda V_1(x) = H_0 + \lambda V_1(x) \quad , \quad D = \frac{d}{dx} \quad , \quad \lambda > 0 \quad , \quad (8.1)$$

$$H_0 \psi^{(0)} = E^{(0)} \psi^{(0)} \quad , \quad H \psi(\lambda) = E(\lambda) \psi(\lambda) \quad , \quad (8.2)$$

donde ψ cumple:

$$\lim_{|x| \rightarrow \infty} x^N \psi(\lambda) = 0 \quad , \quad N > 0 \quad , \quad \lambda \geq 0 \quad (8.3)$$

Ahora bien, sabemos que el sistema unidimensional definido a través de las ecs.(8.1)-(8.3) satisface una recurrencia de elementos de matriz, deducible a partir de las ecs.(3.15), (3.31) y (3.32). Dicha relación es en este caso:

$$\frac{1}{4} \langle f'''' \rangle + 2E \langle f' \rangle - 2 \langle f' V_0 \rangle - 2 \lambda \langle f' V_1 \rangle - \langle f V_0' \rangle - \lambda \langle f V_1' \rangle = 0 \quad , \quad (8.4)$$

donde $f=f(x)$ es una función diferenciable, y donde, por sencillez, hemos escrito:

$$\langle A \rangle = \langle \psi | A \psi \rangle \quad (8.5)$$

Si V_0 y V_1 se pueden expresar como series de potencias de x , el operador f se puede elegir convenientemente como:

$$f(x) = x^N \quad (8.6)$$

Reemplazando (8.6) en (8.4) obtenemos:

$$\begin{aligned} \frac{1}{4} N(N-1)(N-2) \langle x^{N-3} \rangle + 2NE \langle x^{N-1} \rangle - \{2N \langle x^{N-1} V_0 \rangle + \langle x^N V_0' \rangle\} \\ - \lambda \{2N \langle x^{N-1} V_1 \rangle + \langle x^N V_1' \rangle\} = 0 \quad , \quad (8.7) \end{aligned}$$

que es una recurrencia que nos vincula los autovalores con diversos elementos de matriz. Por otro lado, si recordamos el THF (ec.(2.10)), la dependencia de E con λ está dada por:

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = \langle V_1 \rangle \quad , \quad (8.8)$$

y nos proporciona una vinculación adicional entre los autovalores y algunos elementos de matriz.

La TPRS nos proporciona un desarrollo en serie de potencias de λ para los autovalores E:

$$E = \sum_{m=0}^{\infty} E^{(m)} \lambda^m \quad , \quad (8.9)$$

donde $E^{(m)}$ es la m-ésima corrección RS para el n-ésimo autovalor. Por otro lado, sabemos que $\Psi(\lambda)$ se puede desarrollar en serie de λ , de allí que todo valor medio de un operador lineal también pueda serlo:

$$\langle A \rangle = \sum_{m=0}^{\infty} A_m \lambda^m \quad , \quad (8.10)$$

donde A_m es el m-ésimo coeficiente RS.

El MPH consiste finalmente en introducir (8.9) y (8.10) en las ecs. (8.7) y (8.8), para luego utilizar en forma recursiva el último par de ecuaciones de modo de determinar los coeficientes $\{E^{(m)}\}$ y $\{A_m\}$.

Naturalmente, para alcanzar tal objetivo, deben asegurarse ciertas condiciones, que discutiremos a continuación.

En primer lugar debemos tener un punto inicial para la recurrencia; obviamente, éste debe estar ligado al espectro de orden cero, ya que el mismo constituye nuestro sistema de referencia. Es así que una apropiada relación auxiliar nos es provista por la condición que las funciones de onda exacta $\Psi(\lambda)$ y de orden cero $\Psi^{(0)}$ estén normalizadas a la unidad:

$$\langle \Psi(\lambda) | \Psi(\lambda) \rangle = \langle \Psi^{(0)} | \Psi^{(0)} \rangle = 1 \quad (8.11)$$

Si escribimos la relación anterior en términos del valor medio de un operador en potencias de x , y desarrollamos dicho valor medio en serie de potencias de λ , entonces la ec.(8.11) nos permite arribar a:

$$X_m^{(0)} = \delta_{0m} \quad , \quad (8.12)$$

donde hemos indicado:

$$X^{(N)} = \langle x^N \rangle \quad , \quad (8.13)$$

manteniendo la notación de la ec.(8.10).

En segundo lugar la recurrencia debe poder cerrarse, esto es, debe haber un número finito M de iteraciones tras el cual pueda evaluarse una corrección perturbacional cualquiera. Para lograr ello en el caso que aquí estamos discutiendo, tanto V_0 como V_1 deben ser potencias de las coordenadas x , al menos, desarrollables en serie de potencias de x .

En tercer lugar debe haber una relación explícita entre $E^{(m)}$ y algunos de los coeficientes $\{A_m\}$. Como ya lo discutimos más arriba, dicha relación es provista por el THF (ec.(8.8)); si introducimos (8.9) y (8.10) en (8.8) e igualando las potencias de λ entre ambos miembros; el THF se traduce en la siguiente relación:

$$E^{(m)} = \frac{1}{m} (V_1)_{m-1} \quad , \quad m \geq 1 \quad , \quad (8.14)$$

donde $(V_1)_{m-1}$ es el coeficiente de orden $m-1$ del desarrollo de $\langle V_1 \rangle$ en serie de potencias de λ .

Ejemplo:

Para ilustrar el manejo de las ecuaciones anteriores consideramos, a modo de ejemplo, al oscilador anarmónico. Estos modelos poseen un enorme interés en diversos campos de la física y la química, ya que describen ciertas oscilaciones moleculares y procesos de difusión (Apéndice A), y algunas simples teorías de campos (Apéndice B). Asimismo han recibido mucha atención desde el punto de vista teórico, ya que constituyen modelos sencillos sin solución analítica, en los cuales están presentes ciertas propiedades características de modelos más complicados. Aquí los utilizaremos como un ejemplo de aplicación del MPH, y por ello nos restringiremos al modelo del oscilador anarmónico cuártico definido por:

$$V_0 = x^2 \quad , \quad V_1 = x^4 \quad , \quad E^{(0)} = E_n^{(0)} = (n+1/2) 2^{1/2} \quad (8.15)$$

Reemplazando (8.15) en (8.7), obtenemos la recurrencia siguiente:

$$\begin{aligned} \frac{1}{4}N(N-1)(N-2) X^{(N-3)} + 2NE_n X^{(N-1)} - 2(N+1) X^{(N+1)} \\ - 2\lambda(N+2) X^{(N+3)} = 0 \quad , \end{aligned} \quad (8.16)$$

donde, de acuerdo a la notación de la ec.(8.13):

$$X^{(N)} = \int_{-\infty}^{\infty} |\psi|^2 x^N dx \quad (8.17)$$

Dado que el potencial es par, el teorema 1.2 nos asegura que:

$$X^{(2s+1)} = 0 \quad , \quad s \geq 0 \quad , \quad (8.18)$$

y en consecuencia, sólo deben considerarse los valores impares de N en la ec.(8.16) ya que las potencias pares no suministran información alguna.

Si ahora introducimos (8.9) y (8.10) en la ec.(8.16), y colectamos el coeficiente de λ^s , obtenemos el siguiente resultado:

$$\begin{aligned} \frac{1}{4}N(N-1)(N-2)X_s^{(N-3)} + 2N \sum_{j=0}^s E_n^{(j)} X_{s-j}^{(N-1)} - 2(N+1)X_s^{(N+1)} - 2(N+2)X_{s-1}^{(N+3)} \\ = 0 \quad (8.19) \end{aligned}$$

Utilizando la ec.(8.14) obtenemos la siguiente relación, que complementa a la recurrencia (8.19)

$$E_n^{(s)} = \frac{1}{s} X_{s-1}^{(4)} \quad , \quad s \geq 1 \quad (8.20)$$

El método se aplica dando valores crecientes a N y s . El mismo ha sido empleado recientemente para calcular 145 coeficientes con 25 cifras significativas para el estado fundamental del oscilador anarmónico cuártico, si bien los valores de los mismos no se han publicado /15/.

El MPH aquí presentado resulta de gran utilidad para obtener las correcciones perturbativas tanto en forma analítica como numérica, a partir de la simplicidad con que pueden programarse las recurrencias como (8.19). Nuestra experiencia nos indica que, sin embargo, tales recurrencias deben manejarse con sumo cuidado, debido a la rapidez con que los errores numéricos pueden propagarse con el aumento de s .

El MPH para sistemas con condiciones de contorno triviales, ha sido aplicado al estudio de otros osciladores unidimensionales /16/, de interés en teorías de campos con lagrangianos escalares; potenciales radiales /14/ y de tipo coulombico apantallado /17/; osciladores y potenciales vibracionales con varios parámetros /18,19/. Asimismo se han estudiado problemas multidimensionales separables en algún sistema de coordenadas, como por ejemplo el efecto Stark en el átomo de hidrógeno /20,21/; otros modelos sencillos no separables han podido estudiarse en forma aproximada, combinando el MPH y la aproximación autoconsistente, entre los que podemos nombrar a los modelos de "átomos unidimensionales" /22/ y los osciladores acoplados /23/. El MPH se ha aplicado también para calcular la serie perturbativa RS para el oscilador de Morse perturbado, que es un modelo frecuentemente usado para describir las oscilaciones de moléculas diatómicas /24-27/. El método ha sido introducido desde diferentes puntos de vista: desarrollando el potencial en serie de potencias /24/ o tomando el potencial completo junto a ciertos operadores hiperviriales ad hoc /25/. Se han calculado, siguiendo dichos procedimientos, tanto las correcciones perturbacionales a la energía como también a varios elementos de matriz diagonales y no diagonales /26,27/.

En varias de las aplicaciones del MPH comentadas más arriba es necesario introducir operadores hiperviriales diferentes del expresado en la ec.(8.6). La elección de tales operadores no será objeto de discusión en el presente trabajo, pero puede consultarse en la literatura /28/.

El MPH puede ser extendido sin inconvenientes a sistemas definidos en otras condiciones de contorno, mediante la modificación de las relaciones hiperviriales. Las modificaciones que deben introducirse han sido ya discutidas en el §.3. El procedimiento a seguir posteriormente es similar al presentado en esta sección, de modo que sólo nombraremos algunos sistemas que han podido tratarse exitosamente con el MPH: 1) sistemas periódicos como el rotor plano en un campo eléctrico (ecuación de Mathieu) /29-31/, las moléculas tromposimétricas en campos eléctricos externos /32/ y el efecto Zeeman rotacional para el H_2^+ /33/; 2) sistemas con con-

diciones de contorno de Dirichlet como el oscilador armónico acotado simétrica /34,35/ y no simétricamente /36/, el oscilador cuártico acotado /37/, los osciladores radiales multidimensionales /38,39/, el átomo de hidrógeno acotado esféricamente /39,40/ y en superficies parabólicas /41/; el efecto Stark para el átomo de hidrógeno confinado en recintos de simetría parabólica /42/ y el efecto Stark para el modelo del cristal vacío unidimensional /43/; 3) sistemas con condiciones de contorno de von Neumann como el oscilador armónico /31/, y 4) modelos que exigen la introducción de condiciones de contorno generales, como el doble pozo con condiciones de contorno de Dirichlet /44/ y ciertos potenciales con funciones delta de Dirac /44/.

Para finalizar, cabe comentar que las relaciones hiperviriales y el MPH han resultado muy útiles desde el punto de vista matemático para calcular elementos de matriz en una base de funciones de Bessel /45,46/ y de Airy /47/ en forma cerrada, llenando así un hueco presente en la literatura especializada.

§.9. OTROS METODOS PARA GENERAR EL DESARROLLO PERTURBATIVO.

Existen varios formalismos desarrollados para calcular los coeficientes RS, que evitan la evaluación de las sumas involucradas, que pueden ser infinitas. Hemos comentado que algunos métodos como el de Dalgarno /4-11/, al que podría agregarse el basado en la utilización de las reglas de Feynman /48,49/, permiten calcular las correcciones inferiores para una amplia variedad de problemas. Para cálculos de orden superior es necesario aplicar otros métodos, uno de los cuales (el MPH) fue discutido en el §.8. Estudiaremos aquí algunos métodos frecuentemente empleados en la literatura, pero que poseen una aplicabilidad más restringida que el MPH.

Los métodos más efectivos para generar la serie de RS se basan en transformar las ecuaciones generatrices de la TPRS /50/ en recurrencias algebraicas a partir de las cuales se puedan evaluar los coeficientes perturbacionales. Discutiremos aquí tres métodos con aquellas características: el método de la derivada logarítmica o de no-linealización, la TPSFO generalizada y el método de Bender-Wu.

i) Método de la derivada logarítmica:

Este método (también conocido como teoría de perturbaciones logarítmica) ha sido objeto de investigación por parte de numerosos autores /51-71/. El procedimiento consiste en transformar la ecuación de Schrödinger en la ecuación de Ricatti (ecuación de Schrödinger para el logaritmo de la función de onda, de allí el nombre del método) para luego aplicar la TP.

Partimos de la ecuación de Schrödinger para una partícula:

$$\left\{ -\frac{1}{2} \Delta + V_0 + \lambda V_1 \right\} \Psi = E \Psi \quad , \quad (9.1)$$

donde hemos indicado con Δ al laplaciano.

Escribimos ahora la función de onda exacta:

$$\Psi(\vec{r}) = e^{-G(\vec{r})} \quad , \quad \lim_{|\vec{r}| \rightarrow \infty} \Psi(\vec{r}) = 0 \quad , \quad (9.2)$$

con G una función regular. Esto restringe todo el tratamiento que sigue al estado fundamental. A partir de (9.2) deducimos inmediatamente:

$$\Delta \Psi = \nabla \cdot \nabla \Psi = - \{ \nabla \cdot \vec{g} - \vec{g} \cdot \vec{g} \} e^{-G} = - \{ \text{div } \vec{g} - g^2 \} e^{-G} \quad , \quad (9.3)$$

donde:

$$\bar{g} = \text{grad } G \quad , \quad g = ||\bar{g}|| \quad \dots (9.4)$$

Introduciendo (9.3) en (9.1) encontramos la ecuación de Ricatti:

$$\text{div } \bar{g} - g^2 = 2 (E - \lambda V_1 - V_0) \quad (9.5)$$

La TPRS puede introducirse ahora, desarrollando la energía y la función de onda en serie de potencias de λ :

$$E = \sum_{n=0}^{\infty} E^{(n)} \lambda^n \quad , \quad (9.6a)$$

$$G = \sum_{n=0}^{\infty} G_n \lambda^n \quad ; \quad \bar{g} = \sum_{n=0}^{\infty} \bar{g}_n \lambda^n \quad ; \quad \bar{g}_n = \text{grad } G_n \quad (9.6b)$$

Si ahora reemplazamos los desarrollos (9.6) en (9.5), y retenemos los términos en λ^n , encontramos inmediatamente:

$$\text{div } \bar{g}_n - \sum_{s=0}^n \bar{g}_s \cdot \bar{g}_{n-s} = 2 (E^{(n)} - V_1 \delta_{n1} - V_0 \delta_{n0}) \quad (9.7)$$

Si el sistema considerado fuera unidimensional, sólo debe tomarse en cuenta que:

$$\text{div } \bar{g}_n = g'_n \quad (9.8)$$

Observemos que mediante el procedimiento seguido, hemos transformado el problema (9.1) en una serie de ecuaciones diferenciales de primer orden (9.7). El factor integrante de estas ecuaciones es $\psi_0^2 = e^{-2G_0}$, donde ψ_0 es la solución de (9.1) para $\lambda \rightarrow 0$.

El primer caso no trivial de (9.7) es $n=1$, lo que nos da:

$$\text{div } \bar{g}_1 - 2 \bar{g}_0 \cdot \bar{g}_1 = 2 (E^{(1)} - V_1) \quad (9.9)$$

Si tomamos en cuenta que, usando (9.6b), podemos escribir:

$$\{ \text{div } \bar{g}_1 - 2 \bar{g}_0 \cdot \bar{g}_1 \} e^{-2G_0} = \text{div} \{ \bar{g}_1 e^{-2G_0} \} \quad (9.10)$$

entonces, al multiplicar (9.9) por el factor integrante obtenemos (invocando el teorema de la divergencia o de Gauss):

$$\int_S \psi_0^2 \bar{g}_1 \cdot \bar{n} \, dS = 2 \int_V \psi_0^2 (E^{(1)} - V_1) \, dV \quad , \quad (9.11)$$

donde V es el dominio de las coordenadas y S la superficie que lo contiene. De acuerdo a las condiciones de contorno para ψ_0 , la integral de superficie se anula y nos conduce al resultado conocido:

$$E^{(1)} = \frac{1}{N} \int V_1 \psi_0^2 dV, \quad N = \int \psi_0^2 dV \quad (9.12)$$

Para $n \geq 2$, la ec.(9.7) se puede reescribir en forma similar a (9.9):

$$\text{div } \bar{g}_n - 2 \bar{g}_0 \cdot \bar{g}_n = 2 (E^{(n)}) + \frac{1}{2} \sum_{s=0}^{n-1} \bar{g}_{n-s} \cdot \bar{g}_s \quad (9.13)$$

Al multiplicar por el factor integrante y usar (9.10), deducimos el siguiente par de ecuaciones:

$$E^{(n)} = - \frac{1}{2} \sum_{s=0}^{n-1} \int (\bar{g}_{n-s} \cdot \bar{g}_s) \frac{1}{N} \psi_0^2 dV, \quad (9.14a)$$

$$g_n(\bar{r}) = \frac{2}{\psi_0^2(\bar{r})} \int^{(\bar{r})} (E^{(n)}) + \frac{1}{2} \sum_{s=0}^{n-1} \bar{g}_s \cdot \bar{g}_{n-s} dV \quad (9.14b)$$

Estas ecuaciones se manejan en forma recursiva, comenzando por introducir (9.12) en (9.14b) para calcular g_1 . Con este último valor se calcula $E^{(2)}$ en (9.14a) y el procedimiento se continúa del mismo modo, pudiéndose calcular un número grande de correcciones perturbacionales.

La TP logarítmica ha sido aplicada para calcular un buen número de coeficientes RS para los estados fundamentales de diversos problemas: oscilador anarmónico /53-56/, efecto Stark en átomos /57,58,64/, modelos de confinamiento de partículas /66,67,69/, y efecto Zeeman para el átomo de hidrógeno /68,70/. Un resumen pedagógico de las propiedades del método puede verse en la ref./71/.

Si se desea estudiar los estados excitados del sistema en consideración, debe modificarse el punto de partida para aplicar la TP logarítmica. Para el estado m -ésimo, podemos escribir a la función de onda (con m ceros) del siguiente modo:

$$\psi_m(\bar{r}) = \prod_{i=1}^m (\bar{r} - \bar{r}_{0i}) e^{-G^m(\bar{r})} \quad (9.15)$$

Las ecuaciones necesarias para calcular los coeficientes $\{E_m^{(n)}\}$ se complican rápidamente, por lo que el procedimiento no es práctico para generar el desarrollo RS de estados excitados.

ii) TPSFO generalizada:

El procedimiento ha sido desarrollado recientemente por Fernández y Castro /72,73/ y ha probado ser muy eficaz para tratar sistemas como el efecto Zeeman para el átomo de hidrógeno y la molécula de H_2^+ /72/, y el efecto combinado Zeeman-Stark en campos cruzados /73/.

Consideremos nuevamente el hamiltoniano (9.1), pero escribamos la función de onda correcta de orden cero del siguiente modo:

$$\psi_0 = \lim_{\lambda \rightarrow 0} \psi(\bar{r}) = F(\bar{r}) \phi(\bar{r}), \quad (9.16)$$

donde:

$$\phi(\vec{r}) = e^{-S(\vec{r})} \quad (9.17)$$

Si tomamos en cuenta los siguientes resultados auxiliares:

$$\Delta\Psi_0 = \nabla \cdot \nabla\Psi_0 = 2 \nabla\phi \cdot \nabla F + \phi\Delta F + F\Delta\phi \quad , \quad (9.18a)$$

$$\Delta\phi = \phi(\nabla S \cdot \nabla S - \Delta S) \quad , \quad (9.18b)$$

deducimos inmediatamente de la ecuación de Schrödinger para $\lambda \rightarrow 0$, que:

$$(V_0 - E^{(0)})F = \frac{1}{2} \Delta F + FQ - \nabla S \cdot \nabla F \quad , \quad (9.19a)$$

$$Q = \frac{1}{2} (\nabla S \cdot \nabla S - \Delta S) \quad (9.19b)$$

Consideremos ahora una función $f(\vec{r})$ diferenciable, y tal que $f\phi$ pertenezca al dominio del hamiltoniano. A partir de esta condición, sabemos que se satisface la igualdad siguiente:

$$\langle \Psi | Hf\phi \rangle = E \langle \Psi | f\phi \rangle \quad , \quad (9.20)$$

y que utilizando (9.18) se puede transformar en:

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2} \langle \Psi | \Delta f\phi \rangle + \langle \Psi | \nabla S \cdot \nabla S\phi \rangle - \langle \Psi | (V_0 - Q)\phi \rangle &= E \langle \Psi | f\phi \rangle \\ &- \lambda \langle \Psi | V_1 f\phi \rangle \end{aligned} \quad (9.21)$$

La idea es simple, y consiste en transformar a (9.21) en una recurrencia a partir de la cual se puedan calcular los coeficientes RS. Observemos que la energía se puede obtener tomando $f \equiv F$ en (9.21) y utilizando (9.19):

$$\Delta E = E - E_0 = \lambda \frac{\langle \Psi | V_1 \Psi_0 \rangle}{\langle \Psi | \Psi_0 \rangle} \quad (9.22)$$

Para llevar adelante los cálculos es conveniente introducir la siguiente normalización /74/:

$$\langle \Psi | \Psi_0 \rangle = 1 \quad (9.23)$$

Si ahora consideramos los desarrollos perturbacionales:

$$\Psi = \sum_{n=0}^{\infty} \Psi_n \lambda^n ; \quad E = \sum_{n=0}^{\infty} E^{(n)} \lambda^n \quad , \quad (9.24)$$

la ec.(9.23) se transforma en:

$$\langle \Psi_n | \Psi_0 \rangle = \delta_{n0} \quad , \quad (9.25)$$

y la ec.(9.22), si no hay degeneración, nos da:

$$E^{(n)} = \langle \psi_{n-1} | V_1 \psi_0 \rangle \quad (9.26)$$

Si el nivel de orden cero que estuviéramos considerando fuera g veces degenerado, la función de orden cero (9.16) se deberá reescribir tomando como F a:

$$F = \sum_{n=1}^g c_n F_n \quad , \quad (9.27)$$

donde las funciones F_n son soluciones de (9.19).

Si reemplazamos (9.27) en (9.16), y ésta en (9.22), obtenemos para el desdoblamiento de estados al primer orden, la siguiente expresión:

$$\sum_{n=1}^g \{V_1^{mn} - E_1 T^{mn}\} c_n = 0 \quad , \quad m=1,2, \dots, g \quad , \quad (9.28)$$

donde:

$$V_1^{mn} = \langle F_m \phi | V_1 F_n \phi \rangle \quad , \quad (9.29a)$$

$$T^{mn} = \langle F_m \phi | F_n \phi \rangle \quad (9.29b)$$

Para utilizar el procedimiento en forma algebraica, evitando calcular la función de onda, se debe generar una recurrencia entre las ecs. (9.21) y (9.22), en combinación con la TPRS (ec.(9.24)). Para lograr esto, debemos elegir un conjunto de funciones:

$$G = \{f_s; s=1,2, \dots\} \quad , \quad (9.30)$$

tal que $\nabla S, \nabla f_s, f_s f_t, \Delta f_s, Q-V_0$ y V_1 se puedan escribir como combinación lineal de las funciones del conjunto (9.30).

La condición anterior está obviamente determinada por la naturaleza de las funciones V_0 y V_1 . Si $S(\vec{r}), V_0$ y V_1 fueran funciones de $r=||\vec{r}||$, entonces un conjunto de funciones $f_s=r^s$ podría ser apropiado.

El procedimiento aquí discutido se aplicará más adelante (§.32) para calcular los coeficientes RS para el efecto Zeeman del átomo de H, para varios estados y hasta 20 órdenes perturbacionales.

iii) Método de Bender y Wu:

El método algebraico de Bender y Wu /48/ fue desarrollado para calcular un número elevado de correcciones perturbacionales en el modelo del oscilador anarmónico cuártico, que ya hemos introducido como ejemplo en el §.8 (ver también los Apéndices A y B). El método es apropiado para tratar todos los osciladores anarmónicos, y al igual que el MPH, permite obtener en forma analítica las correcciones perturbacionales en función del número cuántico. Estudiaremos aquí el caso del oscilador anarmónico cuártico:

$$-\frac{1}{2} \psi_k'' + x^2 \psi_k + \lambda x^4 \psi_k = E_k \psi_k, \quad k=0,1,2, \dots, \quad (9.31)$$

utilizando la misma notación que introdujimos en las ecs.(8.1) y (8.15). Si escribimos la función de onda ψ_k como (omitimos en las funciones u y v el índice k , por simplicidad):

$$\psi_k = u(x) v(x), \quad (9.32)$$

y la introducimos en (9.31), obtenemos:

$$-\frac{1}{2} u'' + (x^2 + \lambda x^4 - E_k - \frac{1}{2} \frac{v''}{v}) u - \frac{u'v'}{v} = 0 \quad (9.33)$$

Si ahora elegimos a la función $v(x)$ como:

$$v(x) = e^{-x^2/\sqrt{2}}, \quad (9.34)$$

y la reemplazamos en (9.33), encontramos:

$$-\frac{1}{2} u'' + (\lambda x^4 - \epsilon_k) u + 2^{1/2} u' x = 0, \quad (9.35)$$

donde:

$$\epsilon_k = E_k - 2^{-1/2}, \quad \lim_{\lambda \rightarrow 0} \epsilon_k = 2^{1/2} k, \quad (9.36)$$

Si ahora invocamos la TPRS para ϵ y u :

$$u = \sum_{n=0}^{\infty} u_n(x) \lambda^n, \quad \epsilon_k = \sum_{n=0}^{\infty} \epsilon_k^{(n)} \lambda^n, \quad (9.37)$$

reemplazamos éstas en (9.35), e igualamos a cero el coeficiente de λ^n , obtenemos:

$$-\frac{1}{2} u_n'' + x^4 u_{n-1} - \sum_{s=0}^n \epsilon_k^{(s)} u_{n-s} + 2^{1/2} x u_n' = 0 \quad (9.38)$$

Construyamos ahora las funciones $u_n(x)$ como polinomios (a determinar) en x :

$$u_n(x) = x^p \sum_{i=0}^{\infty} u_n^{(i)} x^{2i}, \quad (9.39)$$

siendo $p=0, 1$ el exponente que establece el carácter par o impar de $\psi(x)$ (recordar el teorema 1.2).

Reemplazando (9.39) en (9.38) e igualando a cero el coeficiente de x^{2r+p} , deducimos sin dificultad:

$$\begin{aligned}
 & - \frac{1}{2} (2r+p+2)(2r+p+1) u_n^{(r+1)} + u_{n-1}^{(r-2)} - \sum_{s=0}^n \epsilon_k^{(s)} u_{n-s}^{(r)} \\
 & + 2^{1/2} (2r+p) u_n^{(r)} = 0
 \end{aligned} \tag{9.40}$$

Si ahora consideramos que por (9.39):

$$\lim_{x \rightarrow 0} x^{-p} u(x) = a = \text{cte.} \tag{9.41}$$

podemos concluir en que:

$$\sum_{n=0}^{\infty} u_n^{(0)} \lambda^n = a \quad , \quad \text{para todo } \lambda \quad , \quad \text{sii: } u_n^{(0)} = a \delta_{n0} \tag{9.42}$$

La ec.(9.42), junto a (9.40), nos permite encontrar la vinculación entre los coeficientes $u_n^{(m)}$ y las correcciones perturbacionales $\epsilon_k^{(n)}$ (cf.ec.(9.36)). Tomando $r=0$ en (9.40) (observando que $u_n^{(r)}=0$, si $r < 0$) y utilizando (9.42), es inmediato encontrar que:

$$a \epsilon_k^{(n)} = - \frac{(p+1)(p+2)}{2} u_n^{(1)} + a 2^{1/2} p \delta_{n0} \tag{9.43}$$

Dado que la constante a no ha sido aún fijada, y considerando que la misma puede elegirse arbitrariamente, la elección siguiente es adecuada:

$$a = \frac{1}{2} (p+1)(p+2) \quad , \tag{9.44}$$

y nos conduce a una expresión simple:

$$\epsilon_k^{(n)} = - u_n^{(1)} + 2^{1/2} p \delta_{n0} \tag{9.45}$$

Para calcular $\epsilon_k^{(n)}$ debemos determinar el coeficiente $u_n^{(1)}$ mediante una apropiada recurrencia. Para lograr esto, primero introducimos (9.45) en (9.40):

$$\begin{aligned}
 & - \frac{1}{2} (2r+p+2)(2r+p+1) u_n^{(r+1)} + 2^{1/2} (2r+p) u_n^{(r)} - u_{n-1}^{(r-2)} \\
 & + \sum_{s=0}^n u_s^{(1)} u_{n-s}^{(r)} - 2^{1/2} p u_n^{(r)} = 0
 \end{aligned} \tag{9.46}$$

Una conveniente reescritura de la ecuación anterior como:

$$\begin{aligned}
 & - \frac{1}{2} (2r+p+2)(2r+p+1) u_n^{(r+1)} + \{ 2^{1/2} (2r+p) - 2^{1/2} p + u_0^{(1)} \} u_n^{(r)} \\
 & + u_n^{(1)} u_0^{(r)} + \sum_{s=1}^{n-1} u_s^{(1)} u_{n-s}^{(r)} - u_{n-1}^{(r-2)} = 0 \quad ,
 \end{aligned} \tag{9.47}$$

nos permite utilizar (9.45) (y (9.36)) en el término entre llaves, y obtener:

$$\begin{aligned}
 & - \frac{1}{2} (2r+p+2)(2r+p+1) u_n^{(r+1)} + 2^{1/2} (2r+p-k) u_n^{(r)} + u_n^{(1)} u_0^{(r)} \\
 & + \sum_{s=1}^{n-1} u_s^{(1)} u_{n-s}^{(r)} - u_{n-1}^{(r-2)} = 0
 \end{aligned} \tag{9.48}$$

Para emplear (9.48) en forma recursiva, necesitamos un punto de partida. Para obtenerlo razonamos del siguiente modo: si tomamos $n=0$ en (9.48) (observando que a partir de (9.36) y (9.45) tenemos $u_0^{(1)} = 2^{1/2}(p-k)$), encontramos:

$$- \frac{1}{2} (2r+p+2)(2r+p+1) u_0^{(r+1)} + 2^{3/2} (r+p-k) u_0^{(r)} = 0 \quad , \tag{9.49}$$

lo que conduce inmediatamente a:

$$u_0^{(r)} = 0 \quad , \quad \text{si } r > I_0 = k-p \tag{9.50}$$

Supongamos ahora que una relación similar se mantenga para otros coeficientes:

$$u_{n-1}^{(r)} = 0 \quad , \quad \text{si } \tilde{r} > I_{n-1} \geq I_0 \quad ; \tag{9.51}$$

donde por el momento I_n es desconocido. A partir de (9.51) es evidente que:

$$r > I_{n-1} + 2 \quad , \quad \text{luego: } u_{n-1}^{(r-2)} = u_0^{(r)} = u_{n-1}^{(r)} = 0 \tag{9.52}$$

Por otro lado, si introducimos (9.52) en (9.48), encontramos:

$$- \frac{1}{2} (2r+p+2)(2r+p+1) u_n^{(r+1)} + 2^{1/2} (2r+p-k) u_n^{(r)} = 0 \quad , \tag{9.53}$$

ecuación que nos indica que con la condición (9.51) se alcanza habiendo:

$$I_n = I_{n-1} + 2 \tag{9.54}$$

La condición (9.54) nos da la forma de la función $u(x)$:

$$u(x) = x^p \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{r=0}^{k+2n-p} u_n^{(r)} x^{2i} \lambda^n \quad , \tag{9.55}$$

y nos proporciona el punto de partida para la recurrencia:

$$u_n^{(r)} = 0 \quad , \quad r = k + 2n + 1 - p \tag{9.56}$$

El procedimiento es el siguiente: para calcular $\epsilon_k^{(n)}$ se fijan n, k, p ;

se procede en forma recursiva: se toma $r=k+2n-p$, y se reemplaza (9.56) en (9.48) expresando $u_n^{(r)}$ en términos de coeficientes $u_m^{(s)}$, $s < r$, $m \leq n$; se toma $r=k+2n-p-1$ en (9.48) y se repite el cálculo, utilizando los resultados de la etapa anterior; el procedimiento se reitera descendiendo en r , hasta $r=1$. El coeficiente RS se calcula finalmente según (9.45).

Bender y Wu /48/ llevaron a cabo el cálculo anterior para el estado fundamental ($p=k=0$, $n=1,2,\dots$) hasta el orden 75. Sin embargo existen importantes errores numéricos involucrados en la recurrencia, que han sido marcados recientemente por otros autores /75/. En esta obra utilizaremos repetidamente los coeficientes RS para este modelo, pero para órdenes inferiores a 40. Hasta este nivel, los resultados a 12 cifras significativas de la ref./48/ pueden considerarse como exactos. Cabe agregar que el procedimiento aquí discutido ha sido extendido por varios autores, para estudiar el efecto Zeeman del átomo de hidrógeno /76/ y el efecto superpuesto Zeeman y Stark /77/.

REFERENCIAS DEL CAPITULO III.

- /1/ E. Merzbacher, Quantum Mechanics, Wiley and Sons, New York, 1970.
- /2/ L.I. Schiff, Quantum Mechanics, McGraw-Hill-Kogakusha, International Student Edition, Tokyo, 1968.
- /3/ L.D. Landau and E.M. Lifshits, Quantum Mechanics: Non-Relativistic Theory, Pergamon, London, 1958.
- /4/ A. Dalgarno and J.T. Lewis, Proc. R. Soc. London Ser. A 233 (1955) 70.
- /5/ A. Dalgarno and J.T. Lewis, Proc. Phys. Soc. A 69 (1956) 628.
- /6/ A. Dalgarno and A.L. Stewart, Proc. R. Soc. London Ser. A 238 (1956) 269.
- /7/ A. Dalgarno and A.L. Stewart, Proc. R. Soc. London Ser. A 238 (1956) 276.
- /8/ A. Dalgarno and N. Lynn, Proc. Phys. Soc. A 70 (1957) 223.
- /9/ A. Dalgarno and A.L. Stewart, Proc. R. Soc. London Ser. A 240 (1957) 274.
- /10/ A. Dalgarno and J.T. Lewis, Proc. R. Soc. London Ser. A 240 (1957) 284.
- /11/ A. Dalgarno and A.L. Stewart, Proc. R. Soc. London Ser. A 247 (1958) 245.
- /12/ A. Unsöld, Z. Physik 43 (1927) 563.
- /13/ R.J. Swenson and S.H. Danforth, J. Chem. Phys. 57 (1972) 1734.
- /14/ J. Killingbeck, Phys. Lett. A 65 (1978) 87.
- /15/ M.F. Marziani, J. Phys. A 17 (1984) 547.
- /16/ C.S. Lai and H.E. Lin, J. Phys. A 15 (1982) 1495.
- /17/ M. Grant and C.S. Lai, Phys. Rev. A 20 (1979) 718.
- /18/ G.A. Arteca, F.M. Fernández and E.A. Castro, Phys. Lett. A 86 (1981) 133.
- /19/ A. Requena, R. Peña and A. Serna, An. Quím. 77 (1981) 231.
- /20/ E.J. Austin, Molec. Phys. 40 (1980) 893.
- /21/ C.S. Lai, Phys. Lett. A 83 (1981) 322.
- /22/ G.A. Arteca, F.M. Fernández and E.A. Castro, Rev. Bras. Fís. 12 (1982) 766.
- /23/ G.A. Arteca, F.M. Fernández and E.A. Castro, Chem. Phys. Lett. 92 (1982) 43.
- /24/ A. Requena, R. Peña and A. Serna, Int. J. Quantum Chem. 17 (1980) 1931.
- /25/ F.M. Fernández and E.A. Castro, J. Chem. Phys. 76 (1982) 525.
- /26/ F.M. Fernández and E.A. Castro, J. Mol. Spectrosc. 94 (1982) 28.
- /27/ A. Requena, R. Peña and J. Zúñiga, J. Chem. Phys. 78 (1983) 4792.
- /28/ F.M. Fernández and E.A. Castro, Match 15 (1984) 133.
- /29/ S.A. Malvendes, F.M. Fernández and E.A. Castro, Match 16 (1984) 95.
- /30/ A. Requena, R. Peña and A. Serna, Int. J. Quantum Chem. 22 (1982) 1263.

- /31/ F.M. Fernández and E.A. Castro, *Int. J. Quantum Chem.* 19 (1981) 533.
- /32/ S.A. Maluendes, F.M. Fernández and E.A. Castro, *J. Mol. Spectrosc.* 100 (1983) 24.
- /33/ S.A. Maluendes, F.M. Fernández and E.A. Castro, *Phys. Rev. A* 28 (1983) 2057.
- /34/ F.M. Fernández and E.A. Castro, *Int. J. Quantum Chem.* 19 (1981) 521.
- /35/ F.M. Fernández and E.A. Castro, *J. Math. Phys.* 22 (1981) 1669.
- /36/ F.M. Fernández and E.A. Castro, *Int. J. Quantum Chem.* 20 (1981) 623.
- /37/ F.M. Fernández and E.A. Castro, *Phys. Lett. A* 88 (1982) 4.
- /38/ F.M. Fernández and E.A. Castro, *Phys. Rev. A* 24 (1981) 2883.
- /39/ G.A. Arteca, S.A. Maluendes, F.M. Fernández and E.A. Castro, *Int. J. Quantum Chem.* 24 (1983) 169.
- /40/ F.M. Fernández and E.A. Castro, *J. Math. Phys.* 23 (1982) 1103.
- /41/ F.M. Fernández and E.A. Castro, *J. Chem. Phys.* 76 (1982) 2506.
- /42/ G.A. Arteca, F.M. Fernández and E.A. Castro, *Z. Physik A* 308 (1982) 115.
- /43/ F.M. Fernández and E.A. Castro, *Physica A* 111 (1982) 334.
- /44/ G.A. Arteca, F.M. Fernández and E.A. Castro, *Nuovo Cimento B* 72 (1982) 246.
- /45/ F.M. Fernández, A.M. Mesón and E.A. Castro, *J. Math. Phys.* 23 (1982) 254.
- /46/ F.M. Fernández and E.A. Castro, *Kinam* 8 (1982) 193.
- /47/ F.M. Fernández, G.A. Arteca, S.A. Maluendes and E.A. Castro, *J. Phys. A* 15 (1982) 2123.
- /48/ C.M. Bender and T.T. Wu, *Phys. Rev.* 184 (1969) 1231.
- /49/ C.M. Bender, *J. Math. Phys.* 11 (1970) 796.
- /50/ C.E. Solivérez and E. Gagliano, *Chem. Phys. Lett.* 91 (1982) 47.
- /51/ V.S. Polikanov, *Sov. Phys.-JETP* 25 (1967) 882.
- /52/ A.I. Mukhailov and V.S. Polikanov, *Sov. Phys.-JETP* 27 (1968) 95.
- /53/ A.D. Dolgov and V.S. Popov, *Phys. Lett. B* 79 (1978) 403.
- /54/ A.D. Dolgov and V.S. Popov, *Phys. Lett. B* 86 (1979) 185.
- /55/ A.D. Dolgov and V.S. Popov, *Sov. Phys.-JETP* 48 (1978) 1012.
- /56/ V.L. Eletsky and V.S. Popov, *Phys. Lett. B* 94 (1980) 65.
- /57/ S.P. Alliluev, V.L. Eletskii, V.S. Popov and V.M. Vainberg, *Phys. Lett. A* 78 (1980) 43.
- /58/ S.P. Alliluev, V.L. Eletskii, V.S. Popov and V.M. Vainberg, *Sov. Phys. Dokl.* 25 (1980) 851.
- /59/ A.L. Dolgov, V.L. Eletskii and V.S. Popov, *Sov. Phys.-JETP* 52 (1980) 861.
- /60/ Y. Aharonov and C.K. Au, *Phys. Rev. Lett.* 42 (1979) 1582.
- /61/ Y. Aharonov and C.K. Au, *Phys. Rev. A* 20 (1979) 2245.
- /62/ C.K. Au, *Phys. Lett. A* 77 (1980) 221.
- /63/ A.V. Turbiner, *JETP Lett.* 30 (1979) 352.

- /64/ A.D. Dolgov and A.V. Turbiner, Phys. Lett. A 77 (1980) 15.
/65/ A.V. Turbiner, Sov. Phys.-JETP 52 (1980) 868.
/66/ V. Privman, Phys. Rev. A 22 (1980) 1833.
/67/ V. Privman, Phys. Lett. A 81 (1981) 326.
/68/ A.V. Turbiner, JETP Lett. 33 (1981) 173.
/69/ V.M. Vainberg, V.L. Eletskii and V.S. Popov, Sov. Phys.-JETP 54 (1981) 833.
/70/ A.V. Turbiner, Preprint ITEP-79, Moscow, 1982.
/71/ T. Imbo and M. Sukhatme, Am. J. Phys. 52 (1984) 140. ^{26 (1984) 497}
/72/ F.M. Fernández and E.A. Castro, Int. J. Quantum Chem. ~~(en prensa)~~
/73/ F.M. Fernández and E.A. Castro, ~~resultados no publicados.~~
/74/ F.L. Pilar, Elementary Quantum Chemistry, McGraw-Hill, New York, 1968.
/75/ C.K. Au, G.W. Rogers and Y. Aharonov, Phys. Lett. A 95 (1983) 287.
/76/ J. Cizek and E.R. Vrscaj, Int. J. Quantum Chem. 21 (1982) 27.
/77/ B.R. Johnson, K.F. Scheibner and D. Farrelly, Phys. Rev. Lett. 51 (1983) 2280.

⊗ Int. J. Quantum Chem. 28 (1984) 603

CAPITULO IV

DIVERGENCIA DE LAS SERIES PERTURBATIVAS.

"Divergent series are the invention of the devil,
and it is shameful to base on them any demonstration
whatsoever."

N.H. Abel, 1828.

§.10. DIVERGENCIA DE LAS SERIES PERTURBACIONALES.

La teoría de perturbaciones de Rayleigh-Schrödinger (cap.III) permite aproximar a los autovalores (E_n) de un hamiltoniano, por medio de una serie de potencias en algún parámetro (λ) real o ficticio contenido en dicho operador. Sin embargo la aplicación de esta serie está condicionada a un problema fundamental: su convergencia.

Como sabemos el cálculo de los coeficientes RS no es trivial, pero el conocimiento de los mismos no resuelve en modo alguno el problema de la aplicación de la TP. El segundo problema no trivial que debe resolverse es lograr sumar la serie perturbativa, si la misma es divergente o bien si presenta un radio de convergencia finito.

La determinación de las propiedades de convergencia de las series RS constituye todo un capítulo de la fisicomatemática, que ha recibido un impulso constante desde principios de la década del '70. Dichas propiedades de convergencia están determinadas, en esencia, por las características que posee $E_n(\lambda)$ como una función analítica de λ . La presencia de algún tipo de singularidades para $E_n(\lambda)$ en el plano λ complejo es quien determina que, en consecuencia, el desarrollo en serie de potencias:

$$E_n(\lambda) = \sum_{m=0}^{\infty} E_n^{(m)} \lambda^m \quad , \quad (10.1)$$

posea radio de convergencia finito, nulo o infinito.

Rellich /1,2/ y Kato /3,4/ demostraron tiempo atrás una condición suficiente para que una serie de potencias de RS tenga radio de convergencia finito. Mostraremos aquí los resultados principales y ejemplificaremos su manejo; omitiremos, sin embargo, su demostración ya que cae fuera del interés y el nivel de esta obra.

El resultado más importante que deseamos resaltar aquí es debido a Rellich /1-4/:

Teorema 10.1: Sea H_0 un operador autoadjunto y V otro operador, tal que $D_V \subseteq D_{H_0}$. Entonces si para toda función $\phi \in D_{H_0}$ existen dos constantes reales y positivas a y $b < 1$ tal que:

$$\|V\phi\| \leq a \|\phi\| + b \|H_0\phi\| \quad , \quad (10.2)$$

entonces $H = H_0 + \lambda V$ es un operador autoadjunto para todo $\lambda \in \mathbb{R}$ y sus autovalores $E_n(\lambda)$ y autofunciones $\psi_n(\lambda)$ son funciones analíticas en $\lambda=0$, y desarrollables en serie de λ , con radio de convergencia no nulo.*

Veamos a continuación algunos ejemplos de sistemas que satisfacen el teorema 10.1 y para los cuales la TP permite obtener desarrollos convergentes para diversas magnitudes de interés físico.

1) Sistemas periódicos: Consideremos el efecto Stark sobre un rotor rígido plano, si bien las conclusiones son válidas para todos los sistemas periódicos. El operador H_0 es (a menos de una constante multiplicativa):

$$H_0 = - \frac{d^2}{d\theta^2} \quad , \quad 0 \leq \theta < 2\pi \quad , \quad (10.3)$$

cuyas autofunciones y autovalores son bien conocidos:

$$H_0 \phi_n = E_n \phi_n \quad , \quad (10.4a)$$

$$\phi_n = e^{\pm i E_n^{1/2} \theta} \quad , \quad (10.4b)$$

$$\phi_n(\theta) = \phi_n(\theta + 2\pi) \quad , \quad (10.4c)$$

$$E_n = n^2 \quad , \quad n = 0, 1, 2, \quad (10.4d)$$

Tenemos como operador V a:

$$V(\theta) = \cos \theta \quad (10.5)$$

El conjunto de autofunciones de H_0 , $\{\phi_n(\theta)\}$, es un conjunto completo de funciones para expandir $D_{H_0} \supseteq D_V$, y por lo tanto satisface la condición impuesta a la función ϕ en el teorema 10.1. Un cálculo elemental nos proporciona los resultados:

$$\|V\phi_n\| = \pi^{1/2} \quad , \quad (10.6a)$$

$$\|\phi_n\| = (2\pi)^{1/2} \quad , \quad (10.6b)$$

$$\|H_0\phi_n\| = E_n (2\pi)^{1/2} \quad , \quad (10.6c)$$

Reemplazando estos resultados en (10.2) obtenemos la siguiente desigualdad:

$$1 \leq 2^{1/2} (a + b n^2) \quad , \quad (10.7)$$

que se satisface para todo n , con elegir $a \geq 2^{-1/2}$ y $0 < b < 1$. Luego el teorema nos asegura que el operador (operador diferencial de la ecuación de Mathieu):

$$H = - \frac{d^2}{d\theta^2} + \lambda \cos \theta \quad , \quad (10.8)$$

tiene autovalores que son funciones analíticas en $\lambda=0$, y desarrollables en una serie convergente de λ , en un intervalo finito de valores de λ . Podemos acotar que se conoce que $E_n(\lambda)$ posee singularidades del tipo

imaginario puro, que son puntos de ramificación aislados, en los que se "cortan" diferentes autovalores $E_n(\lambda)$ /5/.

2) Sistemas con condiciones de contorno finitas: Consideremos el problema con condiciones de contorno de Dirichlet:

$$H_0 = - \frac{d^2}{dx^2} \quad , \quad -1 \leq x \leq 1 \quad , \quad (10.9)$$

donde las autofunciones $\phi_n(x)$ de H_0 satisfacen la siguiente propiedad:

$$\phi_n(\pm 1) = 0 \quad (10.10)$$

Los autovalores son bien conocidos:

$$E_n = \frac{(n+1)^2 \pi^2}{4} \quad , \quad n=0,1,2,\dots \quad (10.11)$$

Si consideramos un operador:

$$V = |x|^N$$

es fácil mostrar que la TP origina un desarrollo convergente. Utilizando la recurrencia (3.31) podemos obtener fácilmente el siguiente resultado:

$$\|V\phi_n\|^2 = \frac{1}{2N+1} - \frac{(2N)!}{2\pi(n+1)} \sum_{s=0}^{N-1} \frac{(-1)^s}{(2N-(2s+1))!} (2\pi(n+1))^{-(2s+1)} \quad , \quad (10.12)$$

donde hemos considerado que las funciones de onda están normalizadas, esto es $\|\phi_n\|=1$. Es inmediato deducir que la siguiente desigualdad:

$$\|V\phi_n\| \leq a + b \frac{(n+1)^2 \pi^2}{4} \quad , \quad (10.13)$$

se satisface si $a \geq (2N+1)^{-1/2}$ y $0 < b < 1$. En consecuencia, el teorema 10.1 nos asegura que los autovalores del hamiltoniano $H = -d^2/dx^2 + \lambda|x|^N$, con $-1 \leq x \leq 1$, poseen un desarrollo Taylor en serie de potencias de λ , convergente para $|\lambda| < \lambda_0$, con λ_0 finito.

3) Osciladores unidimensionales: Consideremos el operador H_0 correspondiente a un oscilador armónico (eliminando, por sencillez, las constantes numéricas):

$$H_0 = \frac{1}{2} \left(- \frac{d^2}{dx^2} + x^2 \right) \quad , \quad (10.14)$$

y tomemos como conjunto de funciones $\{\phi_n(x)\}$, a las autofunciones de H_0 :

$$H_0 \phi_n(x) = \left(n + \frac{1}{2} \right) \phi_n(x) \quad , \quad \|\phi_n\| = 1 \quad (10.15)$$

Tomando el operador $V(x)=x$ y utilizando la recurrencia (8.7) para elementos de matriz deducimos:

$$||V\phi_n|| = \langle \phi_n | x^2 \phi_n \rangle^{1/2} = (n + \frac{1}{2})^{1/2} \quad , \quad (10.16)$$

con lo cual la desigualdad (10.2) toma la forma:

$$(n + \frac{1}{2})^{1/2} \leq a + b(n + \frac{1}{2}) \quad , \quad (10.17)$$

que evidentemente se satisface para todo n con $a=1$ y $1/4 < b < 1$. Luego, los autovalores $E_n(\lambda)$ de

$$H(\lambda) = -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} x^2 + \lambda x \quad , \quad (10.18)$$

son funciones analíticas en $\lambda=0$. En este caso el resultado es trivial, ya que los autovalores de (10.18) son bien conocidos:

$$E_n(\lambda) = (n + \frac{1}{2}) - \frac{\lambda^2}{2} \quad , \quad (10.19)$$

y en consecuencia el desarrollo RS se reduce al segundo orden en λ .

Es interesante analizar el caso del operador siguiente:

$$V(x) = x^2 \quad , \quad (10.20)$$

para el cual la recurrencia (8.7) nos permite encontrar:

$$||V\phi_n|| = \left\{ \frac{3}{2} \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 + \frac{3}{8} \right\}^{1/2} \quad (10.21)$$

Es fácil mostrar que con (10.21) la desigualdad (10.2) no se satisface para $b < 1$. Luego el teorema 10.1 no nos asegura nada respecto de la convergencia de los autovalores del hamiltoniano

$$H(\lambda) = \frac{1}{2} \left(-\frac{d^2}{dx^2} + x^2 \right) + \lambda x^2 \quad (10.22)$$

Naturalmente los autovalores de (10.22) están dados por

$$E_n(\lambda) = \left(n + \frac{1}{2} \right) (1 + 2\lambda)^{1/2} \quad , \quad (10.23)$$

que originan una serie convergente para $|\lambda| < 1/2$, sin que el teorema 10.1 de Rellich nos asegurara nada respecto de la misma.

En el caso (10.22) los autovalores presentan una singularidad que es un punto de ramificación en el que se cortan todos los autovalores $E_n(\lambda)$. Para todos los potenciales del tipo $V(x) = x^{2k}$, $k=2,3,\dots$ (más singulares que x^2 en $1/x=0$) el teorema 10.1 tampoco es aplicable. Sin embargo, las propiedades analíticas de $E_n(\lambda)$ no son tan simples en estos casos, y las discutiremos posteriormente.

Existe un conjunto adicional de sistemas de gran interés fisicoquímico para los cuales el teorema 10.1 nos asegura una serie de potencias RS convergente. Estos están comprendidos por el siguiente teorema debido a Kato /3,4/:

Teorema 10.2: Bajo las condiciones impuestas por el teorema 10.1, la TPRS origina desarrollos convergentes en un intervalo finito de λ para cualquier partición del hamiltoniano electrostático H

$$H = H_0 + \lambda V \quad , \quad (10.24)$$

de una molécula, átomo o cristal infinito, mientras que no existan en V singularidades más fuertes que la correspondiente al polo del potencial coulombico.*

Este teorema, cuya demostración omitiremos aquí, es de fundamental importancia en Química, por lo que creemos oportuno realizar algunos comentarios. Notemos que el teorema nos asegura que si consideramos al potencial λr_{ij}^{-1} , de interacción interelectrónica, como la perturbación λV , el desarrollo en serie de potencias de λ es convergente en un intervalo finito de valores de λ . Esto nos conduce a un resultado ya conocido: las series de potencias en Z^{-1} para la energía electrónica de átomos y moléculas son convergentes para $Z > Z_0$, con Z_0 finito /6/.

Para las moléculas diatómicas (por sencillez nos restringiremos a ellas), suele ser de importancia considerar al potencial de perturbación V como dependiente de un parámetro R, que representa la distancia internuclear. Si por simplicidad tomamos a las cargas nucleares $Z=1$, este potencial puede escribirse de la siguiente manera:

$$V = \frac{1}{R} - \sum_{i=1}^N ||\bar{r}_i - \bar{R}||^{-1} \quad , \quad N \text{ electrones,} \quad (10.25a)$$

donde \bar{r}_i es la coordenada de posición del electrón i, medido desde un origen de coordenadas, usualmente coincidente con la posición de uno de los núcleos. Si ahora reescribimos (10.25a), definiendo $\lambda=R^{-1}$.

$$V = \lambda \{ 1 - \sum_i ||1 - \bar{r}_i \lambda||^{-1} \} \quad , \quad (10.25b)$$

podemos notar que el parámetro λ aparece dentro del potencial, con lo que las hipótesis de los teoremas 10.1 y 10.2 no son satisfechas. De hecho, se conoce que el desarrollo en serie de potencias de R^{-1} posee radio de convergencia nulo. Sobre este punto volveremos a insistir más adelante.

Existe un enorme conjunto de sistemas de gran interés físico que no satisfacen los teoremas de Kato y Rellich, y que dan origen a series perturbativas con radio de convergencia nulo, esto es, desarrollos de Taylor que no permiten representar a la función en ninguna región del plano complejo λ . El descubrimiento de las causas profundas de estas divergencias marca un hito fundamental en la TP.

Para una revisión bastante completa del status teórico de la TP, y sus aplicaciones, previo al descubrimiento ya comentado, se remite al lector a la ref./7/.

Los primeros trabajos completos sobre las series perturbativas de RS con radio de convergencia nulo, fueron llevados a cabo en forma independiente y desde diferentes puntos de vista por Bender y Wu /8/ y Simon /9/, sobre el oscilador anarmónico:

$$H = p^2 + x^2 + \lambda x^{2k} = -\frac{d^2}{dx^2} + x^2 + \lambda x^{2k}, \quad (10.26)$$

en particular para el caso cuártico, $k=2$. Como lo comentamos previamente, el modelo (10.26) es de enorme interés en física y química. Especialmente interesante es la conexión de dicho modelo con ciertas teoría de campos (ver Apéndice B), problema que originalmente motivó el estudio de las divergencias de la TP. La relevancia de dicho estudio de la TP es tanto más notable cuando se toma en cuenta que, frecuentemente, tal aproximación es el único medio disponible para obtener información en teoría de campos, vista la imposibilidad de realizar el cálculo de los elementos de matriz requeridos por el método variacional u otra técnica no perturbativa.

El hecho que la TPRS origine una serie de potencias con radio de convergencia nulo implica dos cosas: i) El autovalor E_n no es una función analítica en $\lambda=0$, y ii) El coeficiente RS m -ésimo satisface la propiedad: $\lim_{m \rightarrow \infty} |E_n^{(m)}| = \infty$. Dedicaremos el resto del párrafo a discutir brevemente la primer cuestión, en tanto que la segunda es el objeto del párrafo siguiente.

Varios autores han intentado dar simples e intuitivas explicaciones a la divergencia de la serie perturbativa de RS para el autovalor $E_n(\lambda)$ de (10.26). Entre ellos podemos nombrar aquí la debida a Hioe y colaboradores /10-12/. La idea es la siguiente: si escribimos el hamiltoniano (10.26) en la representación de momentos, en lugar de la de coordenadas, éste adopta la forma

$$H = p^2 - \frac{d^2}{dp^2} + \lambda \frac{d^{2k}}{dp^{2k}} \quad (10.27)$$

En este caso la ecuación de Schrödinger se transforma en una ecuación similar a la Navier-Stokes para fluidos turbulentos. En el marco de esta analogía, la TP genera un desarrollo en serie de potencias de λ , tomando como perturbación al término con la derivada de mayor orden. Es bien conocido en matemática que el desarrollo así generado es divergente /10-12/. Obviamente este argumento, si bien válido, no explica la naturaleza de las singularidades responsables de dicho comportamiento.

Otro argumento que ha sido frecuentemente utilizado para determinar si el desarrollo RS posee radio de convergencia nulo es el llamado "argumento de cambio de signo". Esta proposición fue originalmente introducida por Dyson /13/, para explicar la divergencia de las series de potencias en la carga electrónica que aparecen en la teoría electrodinámica cuántica. Posteriormente tal argumentación ha sido revisado críticamente por Killingbeck en su excelente revisión sobre TP /14/, suscitándose luego una gran controversia sobre su interpretación y justificación /15-19/. En esencia la idea es la siguiente: las series de potencias convergen en

general en un disco de radio $|\lambda_0|$ alrededor del origen; luego, si la serie converge para $|\lambda| < |\lambda_0|$, debería también converger para $-|\lambda|$. Si ahora, al realizar el cambio $|\lambda| \rightarrow -|\lambda|$, el problema en cuestión pasa a describir un sistema que no posee estados ligados, entonces la TP no podría converger a un autovalor del espectro discreto. En consecuencia, al no haber convergencia para $-|\lambda|$, los autovalores deben poseer una singularidad en el origen conducente a un radio de convergencia nulo.

Este argumento funciona correctamente para los autovalores $E_n(\lambda)$ del hamiltoniano (10.26): al cambiar $\lambda \rightarrow -\lambda$ el problema pasa a ser un "doble pozo invertido", que no posee estados ligados.

Sin embargo deben manejarse con sumo cuidado las conclusiones extraídas a partir del argumento de cambio de signo /16,18,19/. El razonamiento seguido más arriba posee una suposición implícita: la TPRS debería aproximar algo con significado físico, tal como la energía de un estado ligado. Sin embargo esto no es necesariamente así, y tal suposición ha traído una aparente confusión conceptual /16,18,19/, sólo recientemente subsanada. Podemos decir que, en general, las perturbaciones regulares /4/ (aquéllas que satisfacen los teoremas 10.1 y 10.2) convergen a estados ligados, que es el sentido que usualmente se da a la convergencia a magnitudes con significado físico; análogamente las perturbaciones asintóticas (desarrollos con radio de convergencia nulo) convergen en general a la parte real de los polos de la resolvente para problemas de autovalores, aunque no a través de la simple adición término a término. Por lo tanto, la serie perturbativa para sistemas que poseen singularidades en $\lambda=0$, tiene sentido tanto para valores de λ positivos como negativos. La diferencia radicará en que en el primer caso la TPRS convergirá al estado ligado a través de algún método apropiado de suma, y en el segundo caso a la parte real de las resonancias del sistema.

Podemos decir entonces (y éste es un punto de central importancia, que debe tenerse presente de aquí en más) que la TPRS es un algoritmo para derivar una serie de potencias regular o asintótica, que es sumable por algún método apropiado a alguna magnitud de significado perfectamente definido.

Recordamos aquí al lector que el punto esencial acerca del porqué de la no analiticidad de $E_n(\lambda)$ en $\lambda=0$, no queda respondido a través de los criterios arriba mencionados, que sólo tienen cierto valor predictivo respecto de la aparición o no de series de potencias con radio de convergencia nulo. La explicación detallada de las causas profundas de la divergencia requiere conocer en forma detallada la estructura analítica de $E_n(\lambda)$ para λ complejo. Naturalmente esto no constituye una cuestión muy simple, por lo que ha podido ser completada para muy pocos problemas de autovalores. El primer sistema estudiado fue el oscilador anarmónico cuártico ($k=2$ en (10.26)) /8,9/ y resumiremos aquí los principales resultados encontrados:

(i) La energía $E_n(\lambda)$ posee una periodicidad de 6π en $\arg(\lambda)$, esto es, al girar el $\arg(\lambda)$ desde 0 a 6π se recuperan los autovalores reales para $\text{Re}\lambda > 0$.

(ii) Para valores de $\arg(\lambda) = \frac{3\pi}{2}$ y $\frac{9\pi}{2}$ (fase asintótica) aparecen singularidades de punto de ramificación complejos conjugados unidos por una línea de ramificación con forma de arco (ver fig.4.1).

(iii) Cada par de puntos de ramificación (λ_b) corresponde a un punto de corte entre autovalores de la siguiente forma:

$$E_n(\lambda_b^{(n)}) = E_{n+1}(\lambda_b^{(n)}), \quad n=0,1,2,\dots \quad (10.28)$$

Estos puntos de ramificación son únicos, esto es, un autovalor sólo puede 'cortarse' con otro adyacente.

(iv) La secuencia de puntos de ramificación tiene como límite un punto de acumulación en el origen $\lambda=0$ (ver fig.4.1), luego $E_n(\lambda)$ tiene en el origen una singularidad no aislada. Observemos que obviamente ésta es una situación más compleja que la singularidad aislada que origina un radio de convergencia finito en el caso $k=1$ (ec.(10.23)).

Los resultados aquí resumidos se mantienen cualitativamente invariantes con el grado de anarmonicidad ($k=2,3,\dots$) /20/ y con el número de términos incluidos en el potencial de perturbación /21/. Cabe añadir que una alternativa diferente a la presentada por Bender y Wu /8/ y Simon /9/ para analizar las propiedades analíticas de $E_n(\lambda)$ ha sido propuesta por Katriel /22/.

La discusión aquí presentada ha intentado dar un panorama sobre la existencia de TP regulares y asintóticas, y de las causas de la divergencia de las series perturbativas. Queda abierta aún la cuestión de cómo se manifiesta tal divergencia en los coeficientes RS, esto es, con qué velocidad diverge la serie. Este punto es el objeto del siguiente párrafo.

⊙ The type and location of singularities for the quartic anharmonic oscillator has been realized by Shanley (P.E. Shanley, Phys. Lett. A 117 (1986) 161). The results confirm rigorously some conjectures stated by Bender and Wu /8/.

§.11. METODOS MATEMATICOS PARA EL ESTUDIO DE LA ESTRUCTURA ASINTOTICA DE LOS COEFICIENTES RS.

Supongamos que tenemos una función arbitraria $E(\lambda)$ que puede desarrollarse en serie de Taylor de λ :

$$E(\lambda) = \sum_{n=0}^{\infty} E^{(n)} \lambda^n, \quad (11.1)$$

serie sobre cuyas propiedades de convergencia no haremos por el momento suposición alguna. El problema que aquí nos ocupa es determinar $E^{(n)}$, $n \gg 1$, para funciones $E(\lambda)$ que satisfacen ciertas propiedades.

El radio de convergencia R de la serie (11.1) puede determinarse a través del teorema de D'Alembert, que establece que:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} |E^{(n+1)}| / |E^{(n)}| = R^{-1}, \quad R \geq 0, \quad (11.2a)$$

siempre que dicho límite exista, o bien a través del teorema de Cauchy-Hadamard, que nos dice que:

$$\sup \lim_{n \rightarrow \infty} |E^{(n)}|^{1/n} = R^{-1}, \quad (11.2b)$$

donde la ec.(11.2b) indica el límite superior de la secuencia de números positivos $|E^{(1)}|$, $|E^{(2)}|^{1/2}$, ... Es evidente, de los resultados anteriores, que es de fundamental importancia el conocimiento del comportamiento asintótico para $E^{(n)}$, $n \gg 1$.

El propósito de este parágrafo es determinar dicho comportamiento para una amplia clase de funciones que incluyan a aquéllas para las cuáles $R=0$. Según vimos en el §.10, estas funciones constituyen las de mayor interés en física y química.

Mostraremos a continuación una relación sumamente útil, que nos permitirá calcular posteriormente $E^{(n)}$. La relación que comentamos es denominada usualmente "relación de dispersión", y ha sido presentada por diferentes autores /9,23,24/ desde distintos puntos de vista. En esta obra introducimos una aproximación diferente que presenta algunas ventajas.

Definición I: Se dice que la serie (11.1) es asintótica si para un número cualquiera m de términos se cumple que:

$$\lim_{|\lambda| \rightarrow 0} \{ \lambda^{-m} (E(\lambda) - \sum_{i=0}^m E^{(i)} \lambda^i) \} = 0 \quad (11.3)$$

En consistencia con la ec.(11.3), una serie asintótica presenta las siguientes propiedades características: (i) si se fija el número de términos m , el error disminuye en forma monótona a medida que λ disminuye; (ii) Para $|\lambda| < 1$ el error disminuye primero con el aumento de m , se estaciona, y luego comienza a aumentar. La serie asintótica puede dar una aceptable descripción a $E(\lambda)$ si $|\lambda| \ll 1$ y la misma es truncada.

La serie asintótica no puede utilizarse en forma directa cuando $|\lambda| \gtrsim 1$.

Consideremos ahora una función $E(\lambda)$ que satisfaga las siguientes condiciones: (i) $E(\lambda)$ es una función analítica para $|\arg(\lambda)| < \pi$, donde $\lambda = |\lambda| e^{i\theta}$ y $\theta = \arg(\lambda)$; (ii) $E(\lambda)$ es asintótica (ec.(11.3)), y (iii) La función satisface la igualdad:

$$\lim_{|\lambda| \rightarrow \infty} E(\lambda) = 0 \quad (11.4)$$

La condición (11.4) no es excluyente para nuestras necesidades. Supongamos que la función $E(\lambda)$ satisface:

$$\lim_{|\lambda| \rightarrow \infty} |\lambda|^{-\beta} E(\lambda) = e_0, \quad \beta > 0, \quad (11.5)$$

luego la función puede ser redefinida sin mayores inconvenientes como:

$$E'(\lambda) = \lambda^{-s} \{ E(\lambda) - \sum_{n=0}^s E^{(n)} \lambda^n \}, \quad \beta < s < \beta + 1, \quad (11.6)$$

que es una nueva serie asintótica y cumple (11.4).

Sea λ un punto del plano complejo en el que E es analítica, y alrededor del cual ésta puede desarrollarse. Tomando el paso de integración C en el plano complejo tal como se ve en la fig.4.2, el teorema de Cauchy nos asegura que:

$$E(\lambda) = \frac{1}{2\pi i} \oint_C \frac{E(\lambda')}{\lambda' - \lambda} d\lambda', \quad C = \bigcup_{n=1}^4 C_n, \quad (11.7)$$

donde C es una curva de Jordan. Notemos que la curva C no corta el semi-eje $-|\operatorname{Re}\lambda|$ donde, por (i), la función no es analítica.

La condición (11.4) nos permite concluir en que:

$$\lim_{R \rightarrow \infty} C_1 \int \frac{E(\lambda')}{\lambda' - \lambda} d\lambda' = 0 \quad (11.8)$$

Además, si tomamos en cuenta que

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} C_3 \int \frac{E(\lambda')}{\lambda' - \lambda} d\lambda' = 0, \quad (11.9)$$

el resultado para la integral de camino (11.7), con $\epsilon \rightarrow 0$, es el siguiente:

$$\lim_{\substack{r \rightarrow 0 \\ R \rightarrow \infty}} \oint_C \frac{E(\lambda')}{\lambda' - \lambda} d\lambda' = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int_{-\infty}^0 \frac{D(\lambda')}{\lambda' - \lambda} d\lambda' \quad , \quad (11.10a)$$

donde:

$$D(\lambda') = \frac{1}{2\pi i} \{E(\lambda' + i\epsilon) - E(\lambda' - i\epsilon)\} = \frac{\text{Im}E(\lambda' + i\epsilon)}{\pi} \quad (11.10b)$$

Introduciendo (11.10b) en (11.10a) encontramos la expresión de $E(\lambda)$ como generatriz de una serie de Stieltjes /24/

$$E(\lambda) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^0 \frac{\text{Im}E(\lambda')}{\lambda' - \lambda} d\lambda' = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\{-\text{Im}E(-1/y)/y\}}{1 + \lambda y} dy \quad (11.11)$$

Si desarrollamos el integrando de (11.11) en serie de potencias de λ :

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^0 \frac{\text{Im}E(\lambda')}{\lambda' - \lambda} d\lambda' &= \int_{-\infty}^0 \frac{1}{\lambda'} \text{Im}E(\lambda') \left(1 - \frac{\lambda}{\lambda'}\right)^{-1} d\lambda' \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n \left\{ \int_{-\infty}^0 \lambda'^{-n-1} \text{Im}E(\lambda') d\lambda' \right\} \quad , \quad (11.12) \end{aligned}$$

podemos luego utilizar (11.1) para el miembro izquierdo de (11.11), e igualar término a término las potencias de λ . El resultado es la buscada relación de dispersión:

$$E^{(n)} = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^0 \frac{\text{Im}E(\lambda)}{\lambda^{n+1}} d\lambda \quad (11.13)$$

El resultado (11.13) nos dice que el coeficiente n -ésimo del desarrollo Taylor (o RS) puede calcularse a través del conocimiento de la parte imaginaria de la función E , prolongada analíticamente al plano complejo, con $|\arg(\lambda)| < \pi$. En otras palabras, el coeficiente $E^{(n)}$ queda ligado a las discontinuidades que posee la función $E(\lambda)$ producto de cortes en la superficie de Riemann.

Existen diversas técnicas que nos permiten obtener la parte imaginaria de una función E , y de allí calcular la integral (11.13). Estas técnicas son de desarrollo reciente, y gracias a ellas se ha logrado calcular el coeficiente RS genérico $E^{(n)}$, $n \gg 1$, para un número bastante grande de problemas de interés fisicoquímico.

En esta sección nos restringiremos a dos técnicas y modelos en particular que resultan de relevancia para esta obra, pero que además son representativos de las técnicas empleadas para estudiar otros sistemas. Si bien la mayoría de los resultados que presentaremos en el resto de esta sección no son originales, son de importancia pedagógica ya que la presentación que haremos es más detallada que la que aparece en la literatura especializada.

Consideremos la siguiente integral, que es una función cuyo desarrollo en serie de potencias de λ posee radio de convergencia nulo:

$$E(\lambda) = \pi^{-1/2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(x^2 + \lambda x^4)} dx \quad (11.14)$$

La integral (11.14), que pese a su sencillez no posee una expresión analítica como una función de λ , resulta de interés en diferentes campos de la física. Por ejemplo, $E(\lambda)$ representa un modelo cerodimensional de teorías de campos para un lagrangiano con interacción ϕ^4 /25/, por lo que ha sido estudiado como test elemental de distintas aproximaciones /23, 26-30/. Además la ec.(11.14) representa, a menos de una constante, la función de partición clásica de un oscilador anarmónico cuártico, por lo cual se lo ha utilizado en mecánica estadística /31/. En esta sección consideraremos la función $E(\lambda)$ a modo de ejemplo, ya que por su sencillez nos permitirá realizar todos los cálculos propuestos en forma cerrada y rigurosa.

Es fácil ver que la función (11.14) no es analítica en el origen ya que la integral no existe para $\lambda < 0$. Luego, sabemos que el desarrollo Taylor en serie de potencias de λ , para $E(\lambda)$, tiene radio de convergencia nulo.

Para lograr información adicional sobre $E(\lambda)$ debemos estudiar su estructura como una función de variable compleja. Esta función, al igual que muchas de las que discutiremos más adelante, posee dos tipos de singularidades: (i) Las singularidades, que podríamos denominar "triviales", correspondientes a los cortes que en las hojas de la superficie de Riemann posee la función en su carácter de multivaluada. Estas singularidades, que pueden determinarse a través de relaciones de dilatación, son las que aparecen tomadas en cuenta en la relación de dispersión (11.13), para obtener el comportamiento asintótico de los coeficientes $E^{(n)}$ (ii) Las singularidades, que podríamos denominar "esenciales", que fijan el dominio de analiticidad de $E(\lambda)$ y que son las responsables de la divergencia de la serie de potencias de λ alrededor de $\lambda=0$.

Para estudiar la estructura del plano de Riemann y analizar el primer tipo de singularidades, el procedimiento es simple. Si realizamos el cambio de variables $x = \lambda^{-1/4} y$ en la ec.(11.14) se llega a:

$$E(\lambda) = \lambda^{-1/4} \left\{ \pi^{-1/2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(y^4 + \lambda^{-1/2} y^2)} dy \right\} \quad (11.15)$$

El factor dominante $\lambda^{-1/4}$, nos revela que la superficie de Riemann para λ complejo consta de 4 hojas. Es decir, es necesario girar 4 veces alrededor del origen para obtener el valor inicial de la función. En consecuencia, la función presenta cortes en el plano complejo pero es analítica para $|\arg(\lambda)| < \pi$, tal como lo exige la validez de la ec.(11.13).

Estudiemos ahora el dominio de analiticidad de $E(\lambda)$ en el plano complejo. Para ello prolongamos analíticamente x y λ :

$$\lambda = |\lambda| e^{i\theta} \quad , \quad |\lambda| > 0 \quad , \quad (11.16a)$$

$$x = |x| e^{i\alpha} \quad , \quad |x| > 0 \quad (11.16b)$$

Introduciendo (11.16a) y (11.16b) en el exponente del integrando de (11.14), obtenemos:

$$x^2 + \lambda x^4 = |x|^2 e^{2i\alpha} + |\lambda| |x|^4 e^{4i\alpha + \theta i} \quad (11.16c)$$

Para que la integral (11.14) exista (esto es, para que su parte real sea finita) se debe satisfacer:

$$\operatorname{Re}\{e^{4i\alpha + \theta i}\} \geq 0, \quad (11.17a)$$

$$\operatorname{Re}\{e^{2i\alpha}\} \geq 0 \quad (11.17b)$$

Inmediatamente deducimos a partir de (11.17b):

$$\cos 2\alpha > 0, \text{ luego: } -\pi < 4\alpha < \pi, \quad (11.18a)$$

y análogamente, a partir de (11.17a) encontramos:

$$\cos(4\alpha + \theta) > 0, \text{ luego: } -\frac{\pi}{2} - 4\alpha < \theta < \frac{\pi}{2} - 4\alpha \quad (11.18b)$$

Para obtener (11.18) nos hemos restringido a la primer hoja del plano de Riemann. Introduciendo (11.18a) en (11.18b), deducimos el dominio de λ en el cual $E(\lambda)$ es analítica:

$$-\frac{3\pi}{2} < \theta < \frac{3\pi}{2}, \text{ luego: } |\arg(\lambda)| < \frac{3\pi}{2} \quad (11.19)$$

El resultado (11.19) fija también el dominio de λ , en el cual existe la serie asintótica de $E(\lambda)$ en potencias de λ .

Cabe añadir para completar esta discusión que, pese a que hemos logrado determinar el dominio de analiticidad de $E(\lambda)$, no podemos decir nada respecto de la naturaleza de las singularidades que hacen que la función no sea analítica en $\lambda=0$. Sin embargo podríamos suponer, por analogía a otros problemas similares, que las singularidades tienen al origen como punto de acumulación (comparar con lo discutido en el §.10 para el oscilador anarmónico).

Estudiemos ahora algunos métodos que nos permitan obtener el coeficiente RS para $E(\lambda)$:

$$E(\lambda) = \sum_{n=0}^{\infty} E^{(n)} \lambda^n, \quad E^{(n)} = 2\pi^{-1/2} \frac{(-1)^n}{n!} \int_0^{\infty} x^{4n} e^{-x^2} dx \quad (11.20)$$

Resolviendo la integral (11.20) podemos obtener, obviamente, el resultado siguiente:

$$E^{(n)} = \pi^{-1/2} \frac{(-1)^n}{n!} \Gamma\left(2n + \frac{1}{2}\right), \quad (11.21a)$$

que para $n \gg 1$ se puede escribir, utilizando la aproximación de Stirling (Apéndice C), de la siguiente manera:

$$E^{(n)} \approx \pi^{-1} \frac{(-4)^n}{2^{1/2}} (n-1)! , \quad n \gg 1 \quad (11.21b)$$

Sin embargo estamos interesados aquí en calcular $E^{(n)}$, $n \gg 1$, en forma aproximada mediante métodos que sean de validez general. Mostraremos aquí dos aproximaciones diferentes.

Método I: Una forma elemental de calcular (11.20) en forma aproximada es mediante el método del punto de ensilladura ("saddle point method" o "steepest descent") que exponemos por separado en el Apéndice C.

Si escribimos la integral (11.20) del siguiente modo:

$$\int_0^\infty e^{-x^2} x^{4n} dx = \int_0^\infty e^{f(x)} dx , \quad f(x) = 4n \ln x - x^2 , \quad (11.22)$$

la misma puede calcularse en forma aproximada, encontrando la contribución máxima del integrando. Estudiando los extremos de $f(x)$, encontramos:

$$f'(x_0) = 0 , \quad x_0 = (2n)^{1/2} , \quad (11.23)$$

que es un máximo:

$$f''(x_0) = -4 \quad (11.24)$$

Utilizando ahora (11.23) y (11.24), podemos desarrollar $f(x)$ alrededor de x_0 en serie de Taylor hasta el segundo orden:

$$f(x) = f(x_0) - 2(x-x_0)^2 + \dots , \quad f(x_0) = 2n \ln(2n) - 2n , \quad (11.25)$$

e introducir este resultado en (11.22) para obtener:

$$\begin{aligned} \int_0^\infty e^{f(x)} dx &\approx e^{f(x_0)} \int_0^\infty e^{-2(x-x_0)^2} dx = e^{f(x_0)} \int_{-x_0}^\infty e^{-2y^2} dy \\ &\approx 2e^{f(x_0)} \int_0^\infty e^{-2y^2} dy \end{aligned} \quad (11.26)$$

Hemos considerado en (11.26) que $x_0 \gg 1$, si $n \gg 1$. La introducción de (11.25) en (11.26) completa el cálculo:

$$E^{(n)} \approx 4 \pi^{-1/2} \frac{(-1)^n}{n!} e^{f(x_0)} \int_0^\infty e^{-2y^2} dy \approx \frac{(-4)^n}{2^{1/2} \pi} (n-1)!$$

Este procedimiento para determinar $E^{(n)}$, $n \gg 1$, es muy simple y obviamente sólo puede llevarse a cabo para algunos problemas muy particulares.

Método II: Utilizaremos aquí la relación de dispersión (11.13) para calcular $E^{(n)}$. Naturalmente debemos calcular $\text{Im}E(\lambda)$. El procedimiento que seguiremos es debido a Zinn-Justin /23/ y se basa en lo siguiente: La ec(11.13) contiene la parte imaginaria de E a lo largo del eje $\text{Re } \lambda > 0$ para el cual la función $E(\lambda)$ diverge. Definamos entonces el siguiente pará-

metro:

$$\lambda = -g = g e^{\pm i\pi}, \quad g > 0, \quad (11.27)$$

y prolonguemos x al plano complejo según (11.16b); obtenemos así:

$$\lambda x^4 = g|x|^4 e^{4i\alpha \pm i\pi} \quad (11.28)$$

Para calcular $\text{Im}E(\lambda)$ debemos determinar $E(\lambda+i.0)$ y $E(\lambda-i.0)$, para $\lambda < 0$. De modo de llevar a cabo este cálculo, utilizaremos la definición de la función (11.14) con x complejo. La ec.(11.28) nos marca cuáles son los caminos apropiados para llevar a cabo la integración; para determinarlos primero igualamos a 1 el exponencial en la ec.(11.28), esto es:

$$\alpha_{\pm} = \mp \frac{\pi}{4}, \quad \alpha_- = \alpha_-(\lambda + ge^{i\pi}), \quad \alpha_+ = \alpha_+(\lambda + ge^{-i\pi}) \quad (11.29)$$

La igualdad anterior nos da las trayectorias de integración:

$$c_+: \quad x = |x| e^{-i\pi/4}, \quad (11.30a)$$

$$c_-: \quad x = |x| e^{i\pi/4}, \quad (11.30b)$$

que se ven en la fig.4.3. La notación c_{\pm} indica en qué situación nos encontramos respecto del corte en λ (fig.4.2): c_+ y c_- corresponden al segundo y tercer cuadrante, respectivamente.

En consecuencia podemos escribir:

$$E(\lambda+i.0) = \pi^{-1/2} \int_{c_+} e^{-(x^2 + \lambda x^4)} dx, \quad (11.31a)$$

$$E(\lambda-i.0) = \pi^{-1/2} \int_{c_-} e^{-(x^2 + \lambda x^4)} dx \quad (11.31b)$$

Recurriremos ahora al método del punto de ensilladura (Apéndice C), para calcular las integrales (11.31). Analizando la función $f(x) = -(x^2 + \lambda x^4)$ encontramos tres extremos:

$$f'(x_0) = 0, \quad (11.32a)$$

$$x_0: \begin{cases} s_1 = -(-2\lambda)^{-1/2} \\ s_3 = 0 \\ s_2 = (-2\lambda)^{-1/2} \end{cases}, \quad \lambda < 0, \quad (11.32b)$$

para los cuales la derivada segunda nos da:

$$f''(s_1) = f''(s_2) = 4, \quad f''(s_3) = -2 \quad (11.33)$$

Tenemos por lo tanto un máximo de $f(x)$ en el origen y dos mínimos equidistantes de éste en el eje $\text{Re}x$. Con los resultados anteriores, expresamos $f(x)$ mediante el desarrollo Taylor alrededor de los extremos:

$$f(x) = -x^2, \quad x=0=s_3, \quad (11.34a)$$

$$f(x) = \frac{1}{4\lambda} + 2(x + (-2\lambda)^{-1/2})^2, \quad x=s_1, \quad (11.34b)$$

$$f(x) = \frac{1}{4\lambda} + 2(x - (-2\lambda)^{-1/2})^2, \quad x=s_2, \quad (11.34c)$$

Si notamos ahora que la parte imaginaria de E queda expresada, según (11.31), del siguiente modo:

$$\text{Im}E = \frac{\pi^{-1/2}}{2i} \{ c_+ \int e^{-(x^2 + x^4)} dx - c_- \int e^{-(x^2 + x^4)} dx \}, \quad (11.35)$$

al evaluar (11.35) por el método del punto de ensilladura, es claro que la contribución de s_3 a la misma se cancela. Quedan por lo tanto las contribuciones de s_1 y s_2 , que evidentemente son distintas, pero que para tomarse en cuenta exigen deformar los caminos de integración ya que c_+ y c_- no pasan por ellos. Tal deformación se ve en la fig.4.3 indicada con los caminos c_1 y c_2 . Mediante estos caminos de integración (y recordando la cancelación de la contribución del origen), la ec.(11.35) se reescribe finalmente como sigue:

$$\text{Im}E = \frac{\pi^{-1/2}}{2i} \{ c_1 \int e^{-(x^2 + x^4)} dx + c_2 \int e^{-(x^2 + x^4)} dx \} \quad (11.36)$$

Calculamos entonces la primera integral mediante (11.34b); es claro que la misma sólo tiene una contribución significativa alrededor de s_1 , por lo que podemos escribir (ver fig.4.3):

$$\begin{aligned} c_1 \int e^{f(x)} dx &\approx e^{1/4\lambda} c_1 \int e^{2(x + (-2\lambda)^{-1/2})^2} dx \approx i e^{1/4\lambda} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-2y^2} dy \\ &\approx -i e^{1/4\lambda} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-2y^2} dy = -i \left(\frac{\pi}{2}\right)^{1/2} e^{1/4\lambda}, \quad \lambda \neq 0 \end{aligned} \quad (11.37)$$

El mismo argumento nos da para la otra integral idéntico resultado:

$$c_2 \int e^{f(x)} dx \approx -i \left(\frac{\pi}{2}\right)^{1/2} e^{1/4\lambda}, \quad (11.38)$$

con lo cual encontramos el resultado buscado (ec.(11.36)):

$$\text{Im}E(\lambda) = -2^{-1/2} e^{1/4\lambda}, \quad \lambda \neq 0 \quad (11.39)$$

La ec.(11.39) y la relación de dispersión (11.13) completan el cálculo (recordando que la mayor contribución a la integral (11.13) proviene de $\lambda=0$):

$$\begin{aligned} E^{(n)} &= \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^0 \frac{\text{Im}E(\lambda)}{\lambda^{n+1}} d\lambda = -\frac{2^{-1/2}}{\pi} \int_{-\infty}^0 \frac{e^{1/4\lambda}}{\lambda^{n+1}} d\lambda \\ &= \frac{(-1)^n}{2^{1/2}\pi} \int_0^{\infty} y^{n-1} e^{-y/4} dy = \frac{(-4)^n}{2^{1/2}\pi} (n-1)!, \end{aligned} \quad (11.40)$$

resultado que coincide con (11.21) y con el obtenido a través del método I. El método que hemos desarrollado aquí es esencialmente el utilizado con mayor intensidad hasta el presente para determinar el comportamiento asintótico de los coeficientes perturbacionales ($n \gg 1$). El método pone de manifiesto la estrecha relación existente entre ese comportamiento asintótico y la discontinuidad que la función posee en el semieje $\text{Re} \lambda < 0$. Para aplicar el procedimiento a diferentes funciones $E(\lambda)$, el principal problema a resolver radica en determinar $\text{Im} E$. El método II que hemos seguido más arriba puede generalizarse para tratar otros sistemas de interés en teorías de campos y mecánica cuántica: Lipatov originalmente lo aplicó al modelo ϕ^4 de teoría de campos /32-35/, Brézin y colaboradores lo aplicaron a diferentes magnitudes físicas en el marco de la integral de camino /36/ y Zinn-Justin al oscilador anarmónico /23/. La generalización realizada por estos últimos autores ha sido muy fructífera, y diríamos revolucionaria en muchos aspectos, pero no es sin embargo la única posible. La primera aproximación al cálculo del comportamiento asintótico de $E^{(n)}$ fue obtenida por Bender y Wu /8/ utilizando métodos semiclásicos. Desde un diferente punto de vista, más riguroso, se ha demostrado que los resultados obtenidos por Bender y Wu son enteramente correctos /9/. La utilización del método JWKB para calcular $\text{Im} E$, presenta varias ventajas en lo que hace a sencillez, respecto de los métodos basados en la integral de camino, si bien su aplicación está restringida a problemas de interés en mecánica cuántica. Como este último es nuestro caso, utilizaremos el resto de este parágrafo para ilustrar detalladamente la aplicación del método JWKB para estudiar la divergencia de la TPRS, para algunos osciladores anarmónicos.

Para comenzar el tratamiento necesitamos el siguiente resultado:

Lema 11.1: Consideremos la ecuación de Schrödinger estacionaria unidimensional:

$$-\psi'' + V(x)\psi = E\psi \quad (11.41)$$

Si definimos a la densidad de corriente cuántica /37/ como:

$$J(x) = \frac{1}{2i} \{\psi\psi'^* - \psi^*\psi'\} = \text{Im} \psi\psi'^* \quad , \quad (11.42)$$

entonces:

$$\text{Im} E = J(x) / \int_{-\infty}^{\infty} |\psi|^2 dx' \quad (11.43)$$

Demostración: La demostración es inmediata a partir de la ec.(11.41):

$$\psi^*\psi'' = (V - E)|\psi|^2 \quad , \quad (11.44a)$$

$$\psi\psi''^* = (V - E^*)|\psi|^2 \quad , \quad V=V^* \quad (11.44b)$$

Restando la primera ecuación de la segunda, deducimos:

$$\begin{aligned} \psi\psi''^* - \psi^*\psi'' &= \frac{d}{dx} (\psi\psi'^* - \psi^*\psi') = |\psi|^2(E - E^*) \\ &= 2i \operatorname{Im}E |\psi|^2 \end{aligned} \quad (11.45)$$

La integración sobre x de (11.45) nos da el resultado (11.43).*

El lema 11.1 nos transfiere el problema de determinar $\operatorname{Im}E$ al problema de determinar la densidad de corriente $J(x)$. La determinación de J requiere estudiar un problema de escape a través de barreras, y es aquí donde emplearemos el método JWKB, utilizando los resultados del §.6.

Consideremos el hamiltoniano de un oscilador anarmónico:

$$H(Z, \lambda) = p^2 + Zx^2 + \lambda x^m, \quad p^2 = -\frac{d^2}{dx^2}, \quad (11.46)$$

y sean $E(\lambda)$ sus autovalores. La relación de dispersión (11.13) nos obliga a calcular $\operatorname{Im}E$ para $\lambda \uparrow 0$, luego, por el lema 11.1, deberemos calcular J para $\lambda \uparrow 0$. Si $m > 2$ en (11.46), al tomar $\lambda < 0$ tenemos un problema sin estados ligados y por lo tanto hay escape a través de barreras y $J \neq 0$. Pasemos pues a estudiar ejemplos concretos.

Ejemplo I:

Consideremos el oscilador anarmónico cúbico, con $m=3$ en (11.46). El hamiltoniano no posee verdaderos estados ligados, ya que el potencial no está acotado inferiormente cuando $x \rightarrow -\infty$. El hamiltoniano posee resonancias ϵ que se pueden escribir del siguiente modo:

$$\epsilon = E + \frac{i}{2} \Gamma, \quad (11.47)$$

donde E es la posición de la resonancia y Γ su ancho. Ha sido demostrado que (11.47) es un autovalor, en alguna hoja del plano complejo, del hamiltoniano (11.46) dilatado analíticamente /38/. Para este tipo de problemas la TPRS proporciona una serie asintótica para E , parte real de la resonancia /39/.

Para calcular $E^{(n)}$ debemos obtener $J(\lambda \uparrow 0)$. Para $\lambda < 0$ la forma del potencial se ve en la fig.4.4:

$$H = p^2 + V, \quad V = x^2 - gx^3, \quad g = -\lambda > 0 \quad (11.48)$$

De acuerdo a la fig.4.4, la densidad de corriente J es debida a que las "partículas" escapan hacia la zona IV. Esta situación es la misma que estudiamos en §.6 y que está descripta por la fig.2.3. De acuerdo a lo que discutimos en §.6, la densidad de corriente J está dado por (ec. (6.45)):

$$J = \operatorname{Im}\{\psi_{IV}(x)\psi_{IV}^*\} = -\frac{3}{2\pi} |A_2|^2, \quad (11.49)$$

donde A_2 es el coeficiente para la función de onda asintótica en la zona III (ec.(6.39)):

$$\psi_{III}(x) \rightarrow - e^{i\pi/6} \left(\frac{3}{2\pi q}\right)^{1/2} A_2 e^{\tau} e^{-|w'|} \quad , \quad (11.50)$$

$$\tau = \int_{x_1}^{x_2} (V(x) - E)^{1/2} dx \quad , \quad (11.51a)$$

$$|w'| = \int_{x_1}^x (V(x) - E)^{1/2} dx \quad , \quad x_1 \ll x \ll x_2 \quad , \quad (11.51b)$$

$$q = |(V(x) - E)| \quad (11.51c)$$

Los puntos de retorno clásicos x_1 y x_2 están indicados en la fig.4.4. Nuestro problema radica en determinar A_2 , lo que haremos mediante el siguiente razonamiento: Para $\lambda \rightarrow 0$ y $x \rightarrow \infty$, la función (11.50) debe comportarse asintóticamente como $\psi_n^{(0)}$, autofunción del problema de orden cero:

$$H(\lambda=0)\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(0)} \quad , \quad E_n^{(0)} = (2n + 1) \quad , \quad n=0,1,2,\dots \quad (11.52)$$

donde n es el número de ceros de la función de onda. Para deducir el comportamiento asintótico de (11.50) como función de x , debemos obtener τ y w' . En primer lugar calculamos los puntos de retorno:

$$x^2 - gx^3 - E = 0 \quad (11.53)$$

Si $g \rightarrow 0$ obtenemos los dos primeros de ellos:

$$x_0 \cong -E^{1/2} \quad , \quad x_1 \cong E^{1/2} \quad (11.54a)$$

El tercer punto de retorno lo obtenemos considerando que $x_2 \gg E^{1/2}$ cuando $g \rightarrow 0$:

$$x_2 \cong 1/g \quad (11.54b)$$

Calculamos entonces la integral τ del siguiente modo, utilizando el método propuesto en la ref./38/,

$$\tau = E^{1/2} \int_{x_1}^{x_2} (x^2 - gx^3 - E)^{1/2} dx = \tau_1 + \tau_2 \quad , \quad (11.55a)$$

$$\tau_1 = E^{1/2} \int_{x_1}^R (x^2 - gx^3 - E)^{1/2} dx \quad , \quad (11.55b)$$

$$\tau_2 = \int_R^{x_2} (x^2 - gx^3 - E)^{1/2} dx \quad , \quad (11.55c)$$

donde R satisface: $E^{1/2} \ll R \ll 1/g$. Para la integral (11.55b) tenemos, cuando $g \rightarrow 0$, el siguiente resultado:

$$\begin{aligned} \tau_1 &\cong E^{1/2} \int_{x_1}^R (x^2 - E)^{1/2} dx = \frac{1}{2} \{x(x^2 - E)^{1/2} - E \ln(x + (x^2 - E)^{1/2})\} \Big|_{x_1}^R \\ &\cong \frac{1}{2} \{R^2 + E \ln(\frac{E^{1/2}}{2R})\} - \frac{E}{4} + \quad , \quad R \gg E^{1/2} \end{aligned} \quad (11.56)$$

Para calcular la integral (11.55c), es conveniente reescribirla del siguiente modo:

$$\tau_2 = R \int^{1/g} x(1-gx)^{1/2} \left(1 - \frac{E}{(1-gx)x^2}\right)^{1/2} dx \quad (11.57)$$

Dado que $x \gg E^{1/2}$, situación que se magnifica cuando $x \rightarrow 1/g$, sabemos que:

$$\frac{E}{(1-gx)x^2} \ll 1, \quad (11.58)$$

con lo cual desarrollando hasta el primer orden el integrando de (11.57), obtenemos:

$$\tau_2 = R \int^{1/g} x(1-gx)^{1/2} dx - \frac{E}{2} R \int^{1/g} \frac{dx}{x(1-gx)^{1/2}} \quad (11.59)$$

Calculando la primera integral del término derecho de (11.59), y reteniendo los dos primeros términos significativos se llega a:

$$\begin{aligned} R \int^{1/g} x(1-gx)^{1/2} dx &= \frac{2}{15g^2} (2 + 3gR)(1 - gR)^{3/2} \\ &\approx \frac{4}{15g^2} - \frac{R^2}{2} + O(g) \end{aligned} \quad (11.60)$$

Procediendo en forma análoga para la segunda integral de (11.59) /40/, obtenemos como término más importante:

$$R \int^{1/g} \frac{dx}{x(1-gx)^{1/2}} = - \ln\left(\frac{1-(1-gR)^{1/2}}{1+(1-gR)^{1/2}}\right) \approx - \ln\left(\frac{gR}{4}\right) \quad (11.61)$$

Introduciendo (11.60) y (11.61) en (11.59), finalmente calculamos τ_2 :

$$\tau_2 = \frac{4}{15g^2} - \frac{R^2}{2} + \frac{E}{2} \ln\left(\frac{gR}{4}\right), \quad (11.62)$$

y uniendo a (11.56), deducimos:

$$\tau \approx \frac{4}{15g^2} + \frac{E}{2} \ln\left(\frac{gE^{1/2}}{8}\right) - \frac{E}{4} \quad (11.63)$$

Notemos que el resultado no depende de R, lo que cabía esperar pues éste era un valor arbitrario.

Cuando $g \rightarrow 0$, y para $E^{1/2} \ll x \ll 1/g$, el cálculo de $|w'|$ (ec.(11.51b)) nos da aproximadamente el siguiente resultado (es importante notar que retenemos el mismo número de términos que en (11.56)):

$$\begin{aligned} |w'| &\approx \int_{E^{1/2}}^x (x^2 - E)^{1/2} dx = \frac{1}{2} \left\{ x^2 \left(1 - \frac{E}{x^2}\right)^{1/2} - E \ln\left(x + x \left(1 - \frac{E}{x^2}\right)^{1/2}\right) \right. \\ &\quad \left. + E \ln E^{1/2} \right\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{1}{2} \left(x^2 \left(1 - \frac{E}{2x^2} \right) - E \ln 2x + \frac{E}{2} \ln E \right) \\
 &= \frac{x^2}{2} - \frac{E}{2} \ln 2x + \frac{E}{4} (\ln E - 1)
 \end{aligned} \tag{11.64}$$

Para calcular el comportamiento asintótico de (11.50), debemos estudiar $e^{-|w'|}$ para $x \gg E^{1/2}$. A partir de (11.64) y (11.52) obtenemos:

$$\begin{aligned}
 e^{-|w'|} &= (2x)^{E/2} E^{-E/4} e^{E/4} e^{-x^2/2} \\
 &= 2^{(n+1/2)} \left\{ \left(\frac{e}{2n+1} \right)^{(n+1/2)} \right\}^{1/2} x^{(n+1/2)} e^{-x^2/2},
 \end{aligned} \tag{11.65}$$

resultado que es válido para todo n .

Cabe hacer aquí una reflexión antes de seguir adelante: el resultado (11.65) es independiente del grado de anarmonicidad m en el hamiltoniano (11.46), ya que para deducir (11.65) hemos partido de (11.64) haciendo $g \rightarrow 0$. En esta última ecuación no hay más términos que los correspondientes al oscilador armónico, ya que sólo aparece el punto de retorno $x_1 = E^{1/2}$.

Si tomamos en cuenta que para $x \gg x_1$, la ec. (11.51c) se reduce a:

$$q \approx x, \tag{11.66}$$

estamos en condiciones de escribir el comportamiento asintótico ($g \rightarrow 0$, $x \rightarrow \infty$) de (11.50). Introduciendo (11.65) y (11.66) en la ecuación antes mencionada, obtenemos:

$$\Psi_{III}(x) \rightarrow (-e^\tau A_2 e^{i\pi/6} \left(\frac{3}{2\pi} \right)^{1/2} \left\{ \left(\frac{2e}{n+1/2} \right)^{(n+1/2)} \right\}^{1/2}) x^n e^{-x^2/2} \tag{11.67}$$

Sólo queda entonces igualar (11.67) al comportamiento asintótico de $\Psi_n^{(0)}$ (ec. (11.52)), para asegurar el comportamiento correcto de la función de onda semiclásica cuando $g \rightarrow 0$.

Utilizando la forma de las funciones de onda de orden cero normalizadas /37/:

$$\Psi_n^{(0)} = (2^n n! \pi^{1/2})^{-1/2} H_n(x) e^{-x^2/2}, \tag{11.68a}$$

$$H_n(x) = (-1)^n e^{x^2} \frac{d^n}{dx^n} e^{-x^2}, \tag{11.68b}$$

deducimos inmediatamente el comportamiento asintótico, $x \gg 1$:

$$H_n(x) \rightarrow (-2)^n x^n, \tag{11.69a}$$

$$\Psi_n^{(0)}(x) \rightarrow (-1)^n \left(\frac{2^n}{n! \pi^{1/2}} \right)^{1/2} x^n e^{-x^2/2} \tag{11.69b}$$

Igualando (11.69b) y (11.67), obtenemos finalmente la forma del coeficiente A_2 :

$$A_2 = (-1)^{n+1} \left(\frac{2^n}{n!}\right)^{1/2} \left(\frac{4\pi}{9}\right)^{1/4} \left(\frac{n+1/2}{2e}\right)^{(2n+1)/4} e^{-\tau} e^{-i\pi/6}, \quad (11.70)$$

y su módulo cuadrado:

$$|A_2|^2 = \frac{(2\pi)^{1/2}}{3} \frac{1}{n!} \left(\frac{n+1/2}{e}\right)^{(n+1/2)} e^{-2\tau}, \quad (11.71)$$

y la densidad de corriente de probabilidad (ec.(11.49)):

$$J = - \frac{1}{(2\pi)^{1/2}} \frac{e^{-2\tau}}{n!} \left(\frac{n+1/2}{e}\right)^{(n+1/2)} \quad (11.72)$$

Recordando la discusión realizada más arriba, notemos que la ec.(11.72) es la expresión general de J para el escape a través de una barrera para un hamiltoniano del tipo (11.46), con $\lambda \neq 0$.

Para calcular la parte imaginaria de E , sólo hace falta notar que:

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi|^2 dx' = \int_{-\infty}^{\infty} |\psi_n^{(0)}|^2 dx = 1, \quad (11.73)$$

de donde concluimos que la ec.(11.72) representa $\text{Im}E$ (según el lema 11.1).

Particularizamos ahora nuestro problema; utilizando el resultado (11.63) encontramos:

$$e^{-2\tau} = \left(\frac{g(2n+1)^{1/2}}{8}\right)^{-(2n+1)} e^{n+1/2} e^{-8/15g^2}, \quad (11.74)$$

que introduciendo en (11.72) nos da:

$$\text{Im}E(g) = - \frac{e^{-8/15g^2}}{(2\pi)^{1/2}} g^{-(2n+1)} \frac{(32)^{n+1/2}}{n!}, \quad g \neq 0 \quad (11.75)$$

Realizando el cambio de variables apropiado, el resultado (11.75) coincide con el de Yaris y col./38/.

Podemos ahora calcular el k -ésimo coeficiente de la serie perturbativa de RS , utilizando la relación de dispersión (11.13). Debemos notar solamente que la parte imaginaria (11.75) está calculada para $g \neq 0$, por lo que es conveniente reescribir la relación de dispersión (11.13) en función de $g = -\lambda$, esto es, integrando en el corte $g \geq 0$:

$$E_n^{(k)} = \frac{(-1)^k}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\text{Im}E(g)}{g^{k+1}} dg \quad (11.76)$$

Introduciendo (11.75) en (11.76) deducimos:

$$E_n^{(k)} \approx - \frac{(-1)^k (32)^{n+1/2}}{(2\pi^3)^{1/2} n!} \int_0^\infty e^{-8y^2/15} y^{k+2n} dy$$

$$= \frac{(-1)^{k+1}}{(2\pi^3)^{1/2}} \frac{(32)^{n+1/2}}{2(n!)} \left(\frac{15}{8}\right)^{(k+2n+1)/2} \Gamma\left(\frac{k+2n+1}{2}\right) \quad (11.77)$$

En el caso de la resonancia inferior, $n=0$, el resultado es:

$$E_n^{(k)} = (-1)^{k+1} \frac{2}{\pi^{3/2}} \left(\frac{15}{8}\right)^{(k+1)/2} \left(\frac{k}{2} - \frac{1}{2}\right)! \quad (11.78)$$

Creemos importante hacer notar al lector que, para evaluar la integral (11.76), hemos calculado sólo $\text{Im}E(g)$ para $g \neq 0$. Esta contribución es la dominante en la integral sólo si $k \gg 1$, por lo que nuestro procedimiento nos proporciona el comportamiento asintótico de los coeficientes $E_n^{(k)}$ para $k \gg 1$.

Ejemplo II:

Consideremos el ejemplo del oscilador anarmónico cuártico, $m=4$ en la ec.(11.46), que, como ya lo señalamos, constituyó el primer sistema estudiado en relación al comportamiento asintótico de la TPRS. Krieger /41/ hizo un primer análisis simplificado, pero los primeros resultados completos son debidos a Bender y Wu /8/ y Simon /9/. Aplicaremos aquí el procedimiento seguido al tratar el ejemplo I, que es prácticamente el utilizado en la ref./42/.

Debemos calcular la discontinuidad de $E(\lambda)$ a través del corte para $\lambda \neq 0$. En esta región el potencial toma la forma:

$$V(x) = x^2 - gx^4, \quad g > 0, \quad (11.79)$$

que se ve en la fig.4.5. El potencial es par, y en este caso ocurre el "escape de partículas" hacia las zonas indicadas como IV. Naturalmente la contribución a la densidad de corriente de probabilidad en ambas zonas es la misma.

El procedimiento a seguir es exactamente el mismo que vimos en el ejemplo I; si J indica el escape a través de una de las barreras, luego el Lema 11.1 y la ec.(11.73) nos permiten escribir en este caso:

$$\text{Im}E(\lambda) = 2 J(\lambda), \quad (11.80)$$

donde J está dado por (11.72). Evidentemente la diferencia entre ambos problemas radica en la forma de τ .

Calculamos primero los puntos de retorno clásicos cuando $g \neq 0$:

$$x_1 = E^{1/2}, \quad x_2 = g^{-1/2}, \quad (11.81)$$

tal como se hallan indicados en la fig.4.5. El procedimiento para calcular τ es el que ya discutimos:

$$\tau = \tau_1 + \tau_2 \quad , \quad (11.82a)$$

$$\tau_1 = E^{1/2} \int_0^R (x^2 - gx^4 - E)^{1/2} dx \quad , \quad (11.82b)$$

$$\tau_2 = R \int_0^g x(1-gx^2)^{1/2} \left(1 - \frac{E}{x^2(1-gx^2)}\right)^{1/2} dx \quad , \quad E^{1/2} \ll R \ll g^{-1/2} \quad (11.82c)$$

Para la integral (11.82b), cuando $g \neq 0$, el resultado es (11.56). Para la integral τ_2 tenemos:

$$\tau_2 = R \int_0^g x(1-gx^2)^{1/2} dx - \frac{E}{2} R \int_0^g \frac{dx}{x(1-gx^2)^{1/2}} \quad (11.83)$$

El primer término nos da las siguientes contribuciones:

$$R \int_0^g x(1-gx^2)^{1/2} dx = \frac{1}{3g} (1-gR^2)^{3/2} \approx \frac{1}{3g} - \frac{R^2}{2} + O(g) \quad , \quad (11.84a)$$

y el segundo:

$$R \int_0^g \frac{dx}{x(1-gx^2)^{1/2}} = \ln\left(\frac{1+(1-gR^2)^{1/2}}{Rg^{1/2}}\right) \approx \ln\left(\frac{2}{Rg^{1/2}}\right) \quad (11.84b)$$

Reemplazando (11.84a) y (11.84b) en (11.83), y sumando ésta a (11.56), obtenemos:

$$\tau \approx \frac{1}{3g} + \frac{E}{4} \ln\left(\frac{gE}{16}\right) - \frac{E}{4} + \quad (11.85)$$

Introducimos ahora (11.85) en (11.72), y luego ésta en (11.80); el resultado es inmediato:

$$\text{Im}E(g) = - \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \frac{1}{n!} \left(\frac{8}{g}\right)^{n+1/2} e^{-2/3g} \quad (11.86)$$

El coeficiente asintótico ($k \gg 1$) de la TPRS se obtiene nuevamente introduciendo (11.86) en (11.76), lo que nos da:

$$\begin{aligned} E_n^{(k)} &\sim (-1)^{k+1} \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \frac{8^{n+1/2}}{n!} \int_0^\infty y^{k+n-1/2} e^{-2y/3} dy \\ &\approx 2 (-1)^{k+1} \left(\frac{6}{\pi}\right)^{1/2} \frac{8^n}{n!} \left(\frac{3}{2}\right)^{k+n} \Gamma\left(n+k+\frac{1}{2}\right) \end{aligned} \quad (11.87)$$

Nuevamente el cambio de unidades apropiado nos permite encontrar el resultado de las refs./8,42/. Particularmente importante para el resto de la obra, es la forma del coeficiente RS para el estado fundamental del oscilador anarmónico cuártico ($n=0$):

$$E_0^{(k)} \approx - 2 \left(\frac{6}{\pi}\right)^{1/2} \left(-\frac{3}{2}\right)^k \left(k-\frac{1}{2}\right)! \quad (11.88)$$

El análisis llevado a cabo en esta sección es especialmente relevante para comprender las propiedades de los desarrollos perturbacionales. Observemos que en los ejemplos I y II, y en la función (11.14), aquí discutidos nos encontramos con series de radio de convergencia nulo, con coeficientes que crecen en forma aproximadamente factorial con el orden perturbacional. Esta situación es general, y característica de las series perturbacionales que aparecen asociadas a la mayoría de los problemas de autovalores de interés en fisicoquímica, integrales de teorías de campos y mecánica estadística, etc. For a general see, for example the issue JJPCC 21(1)1982 and A.V. Tutubalin, Sov Phys - Usp 27 (1984) 663

No es nuestro interés encontrar la forma asintótica de los coeficientes RS para problemas de autovalores más complicados, ya que el cálculo es muy engorroso; antes bien, hemos querido dar ejemplos ilustrativos significativos, y detalladamente resueltos, de modo de dejar en claro las metodologías de la TP de órdenes elevados.

Aprovecharemos esta sección para resumir los resultados para los coeficientes asintóticos RS de dos problemas que serán objeto de estudio posterior en esta obra, además de los hasta aquí discutidos:

(i) Efecto Zeeman en el átomo de hidrógeno: El menor autovalor $E(\lambda)$ del hamiltoniano:

$$H = -\frac{\Delta}{2} - \frac{1}{r} + \frac{\lambda}{8} (x^2 + y^2) \quad , \quad (11.89)$$

tiene como coeficiente asintótico /43-45/:

$$E^{(n)} \rightarrow (-1)^{n+1} \left(\frac{4}{\pi}\right)^{5/2} \left(\frac{8}{\pi^2}\right)^n (2n + \frac{1}{2})! \quad (11.90)$$

(ii) El estado fundamental del hamiltoniano con potencial de confinamiento lineal:

$$H = -\frac{\Delta}{2} - \frac{1}{r} + \lambda r \quad , \quad (11.91)$$

tiene para el coeficiente n-ésimo el comportamiento /46/:

$$E^{(n)} \rightarrow -\left(\frac{18}{\pi e}\right)^n n (n!) \left(-\frac{3}{2}\right)^n \quad (11.92)$$

La determinación de los comportamientos (11.90) y (11.92) se ha realizado mediante técnicas que son variantes, o generalizaciones, de las dos utilizadas en este parágrafo: la integral de camino y el método JWKB. Existen otros sistemas de interés que poseen comportamientos similares a los arriba mencionados, pero al igual que éstos serán objeto de estudio en capítulos posteriores.

Es importante notar aquí qué tienen en común todos los ejemplos tratados: el coeficiente k-ésimo posee en general la forma:

$$E^{(k)} \sim a k^b c^k (k!) \quad , \quad (11.93)$$

con a, b y c constantes. El conocimiento de la forma genérica del coefi-

ciente $RS E^{(k)}$, para $k \gg 1$, resulta de gran importancia para atacar el problema que nos queda por resolver: extraer información útil a partir de la serie de potencias divergente, de modo de conocer $E(\lambda)$ para un valor arbitrario de λ . El estudio de este problema fundamental (suma de la serie perturbativa) es el objeto de prácticamente todo el resto de la obra.

REFERENCIAS DEL CAPITULO IV.

- /1/ F. Rellich, Math. Ann. (Leipzig) 116 (1939) 555; 117 (1940) 356.
- /2/ F. Rellich, Perturbation Theory of Eigenvalue Problems, Gordon and Breach, New York, 1969.
- /3/ T. Kato, J. Fac. Sci. Univ. Tokyo Ser. I 6 (1951) 145.
- /4/ T. Kato, Perturbation Theory for Linear Operators, Springer, 2nd. Edition, 1976.
- /5/ M. Abramowitz and I.A. Stegun, Handbook of Mathematical Functions, Dover, New York, 1970.
- /6/ J.N. Silverman, Phys. Rev. A 23 (1981) 441, y referencias allí citadas.
- /7/ C.H. Wilcox (Ed.), Perturbation Theory and Its Applications in Quantum Mechanics, J. Wiley, New York, 1966.
- /8/ C.M. Bender and T.T. Wu, Phys. Rev. 189 (1969) 1231.
- /9/ B. Simon, Ann. Phys. (NY) 58 (1970) 76.
- /10/ F.T. Hioe and E.W. Montroll, J. Math. Phys. 16 (1975) 1945.
- /11/ F.T. Hioe, D. MacMillen and E.W. Montroll, J. Math. Phys. 17 (1976) 1320.
- /12/ F.T. Hioe, D. MacMillen and E.W. Montroll, Phys. Rep. 43 (1978) 305.
- /13/ F.J. Dyson, Phys. Rev. 85 (1952) 631.
- /14/ J. Killingbeck, Rep. Prog. Phys. 40 (1977) 963.
- /15/ J. Killingbeck, Phys. Lett. A 67 (1978) 13.
- /16/ K. Bhattacharyya and S.P. Bhattacharyya, Chem. Phys. Lett. 76 (1980) 117.
- /17/ K. Bhattacharyya, Chem. Phys. Lett. 80 (1981) 257.
- /18/ J. Killingbeck, Chem. Phys. Lett. 80 (1981) 601.
- /19/ K. Bhattacharyya and S.P. Bhattacharyya, Chem. Phys. Lett. 80 (1981) 604.
- /20/ C.M. Bender, J. Math. Phys. 11 (1970) 796.
- /21/ T.I. Banks and C.M. Bender, J. Math. Phys. 13 (1972) 1320.
- /22/ J. Katriel, Phys. Lett. A 72 (1979) 94.
- /23/ J. Zinn-Justin, Phys. Rep. 70 (1981) 109.
- /24/ E.A. Austin, Molec. Phys. 40 (1980) 893, ^H J.W. Müller-Kirsten, Fortsch. Phys. 34 (1986) 775
- /25/ R. Seznec and J. Zinn-Justin, J. Math. Phys. 20 (1979) 1398.
- /26/ J. Zinn-Justin, J. Math. Phys. 22 (1981) 511.
- /27/ J.C. Le Guillou and J. Zinn-Justin, Phys. Rev. B 21 (1980) 3976.
- /28/ C.M. Bender and R.Z. Roskies, Phys. Rev. D 25 (1982) 427.
- /29/ V.L. Eletskii and V.S. Popov, Sov. J. Nucl. Phys. 28 (1978) 570.
- /30/ C. Itzykson, Perturbation Theory at Large Orders, en S. Albeverio et al. (Eds.), Feynman Path Integrals, Lecture Notes in Physics 106, Springer Verlag, Berlin, 1978.
- /31/ W. Witschel, Z. Naturforsch. a36 (1981) 481.
- /32/ L.N. Lipatov, JETP Lett. 24 (1976) 157.
- /33/ L.N. Lipatov, Sov. Phys.-JETP 44 (1976) 1055.
- /34/ L.N. Lipatov, JETP Lett. 25 (1977) 104.

- /35/ L.N. Lipatov, Sov. Phys.-JETP 45 (1977) 216.
- /36/ E. Brézin, J.C. Le Guillou and J. Zinn-Justin, Phys. Rev. D 15 (1977) 1544.
- /37/ L.I. Schiff, Quantum Mechanics, International Student Edition, McGraw-Hill-Kogakusha, 3rd. Ed., Tokyo, 1968.
- /38/ R. Yaris, J. Bendler, R.A. Lovett, C.M. Bender and P.A. Fedders, Phys. Rev. A 18 (1978) 1816.
- /39/ E. Caliceti, S. Graffi and M. Maioli, Commun. Math. Phys. 75 (1980) 51.
- /40/ I. Bronshtèin y K. Semendiaev, Manual de Matemáticas para Ingenieros y Estudiantes, MIR, Moscú, 1982.
- /41/ J.B. Krieger, J. Math. Phys. 9 (1968) 432.
- /42/ C.M. Bender and T.T. Wu, Phys. Rev. Lett. 27 (1971) 461.
- /43/ J.E. Avron, B.G. Adams, J. Cizek, M. Clay, M. Glasser, P. Otto, J. Paldus and E. Vrscay, Phys. Rev. Lett. 43 (1979) 691.
- /44/ J.E. Avron, Ann. Phys. (NY) 131 (1981) 73.
- /45/ S.C. Kanavi and S.H. Patil, Phys. Lett. A 75 (1980) 189.
- /46/ V.M. Vainberg and V.S. Popov, Sov. Phys. Dokl. 27 (1982) 386.

LEYENDAS PARA LAS FIGURAS (Capítulo IV)

- Fig.4.1: Esquema simplificado de la estructura de $E(\lambda)$ (autovalor del oscilador anarmónico cuártico) para varias hojas del plano complejo de λ . Se indican las singularidades de punto de ramificación./8/
- Fig.4.2: Camino de integración para $E(\lambda)$ en el plano complejo de λ .
- Fig.4.3: Camino de integración en el plano complejo de x para calcular $\text{Im}E(\lambda)$ para la integral (11.14).
- Fig.4.4: Determinación del comportamiento asintótico de los coeficientes RS: problema de resonancias asociado al oscilador anarmónico cúbico.
- Fig.4.5: Determinación del comportamiento asintótico de los coeficientes RS: problema de resonancias asociado al oscilador anarmónico cuártico.

NO

Fig. 4.1

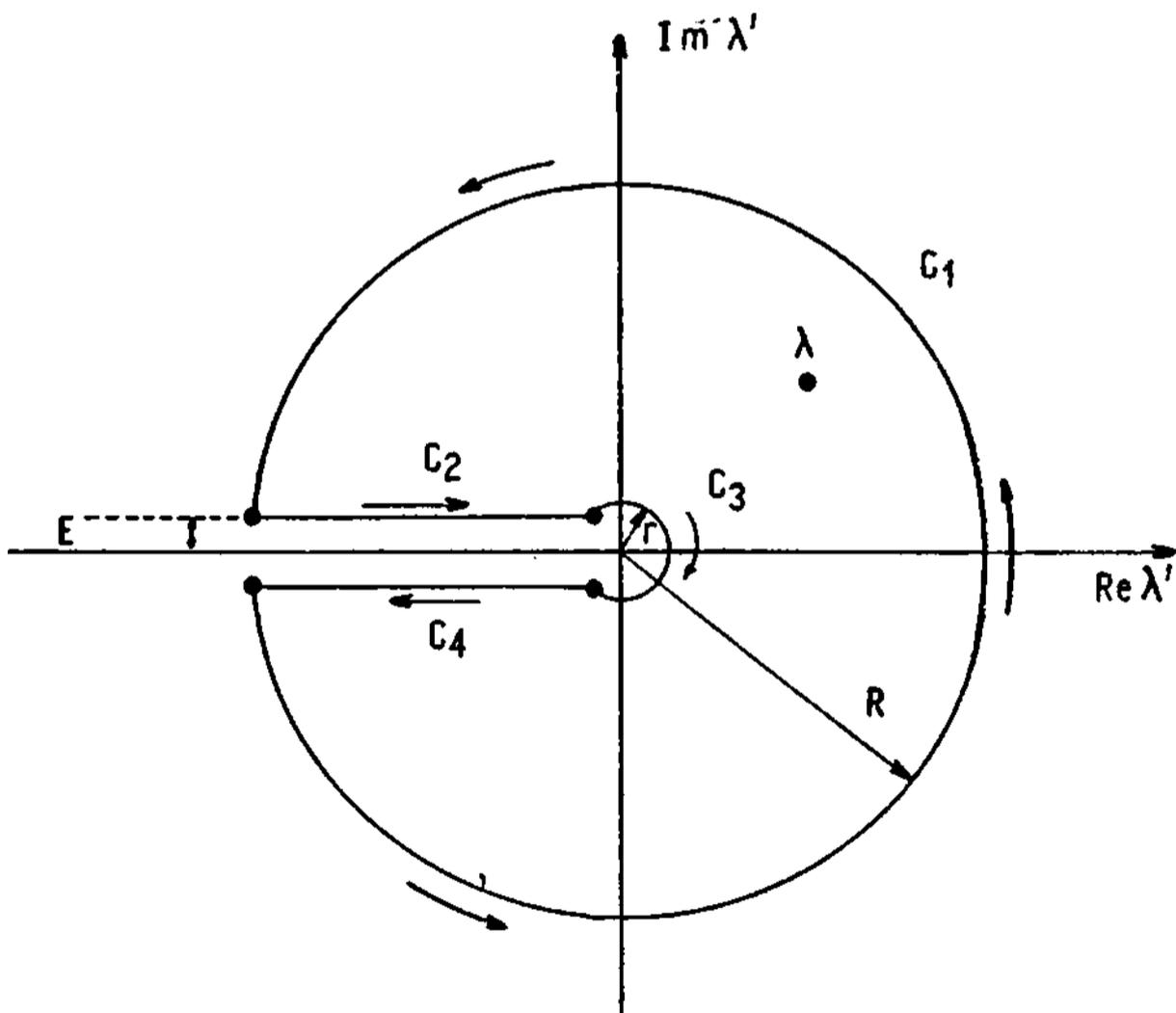
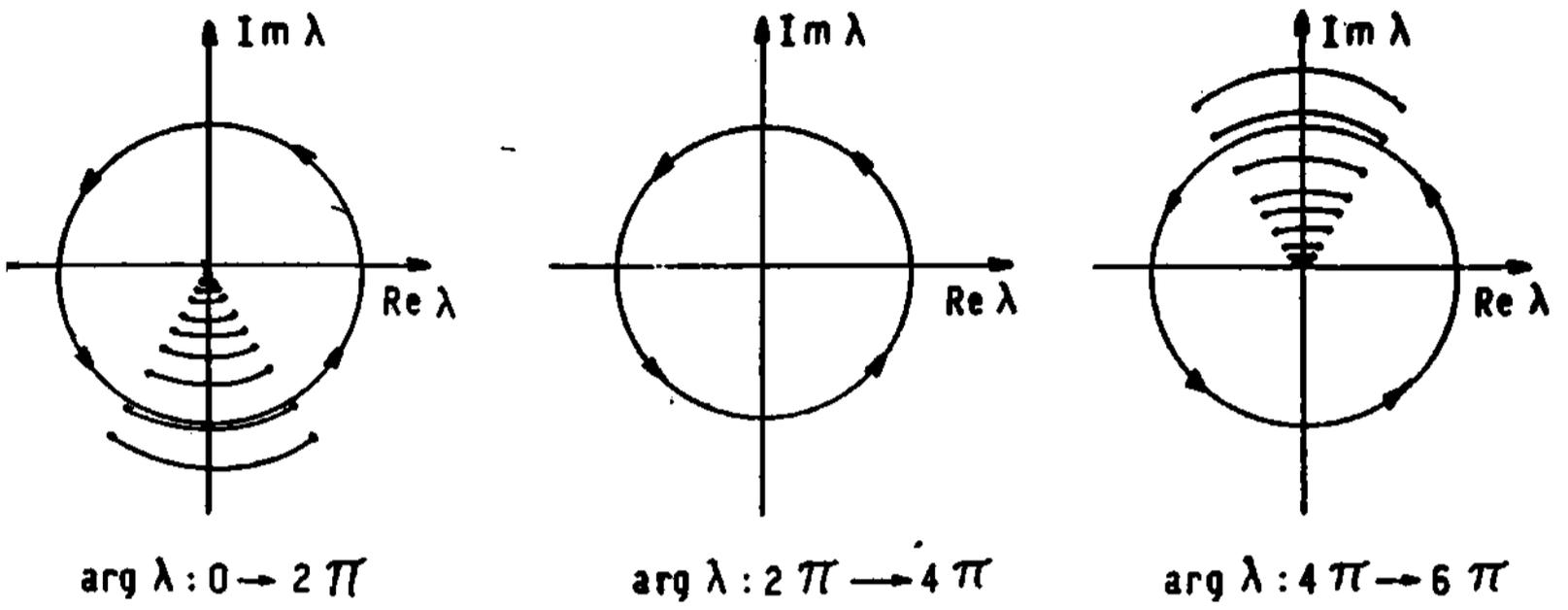


Fig. 4.2

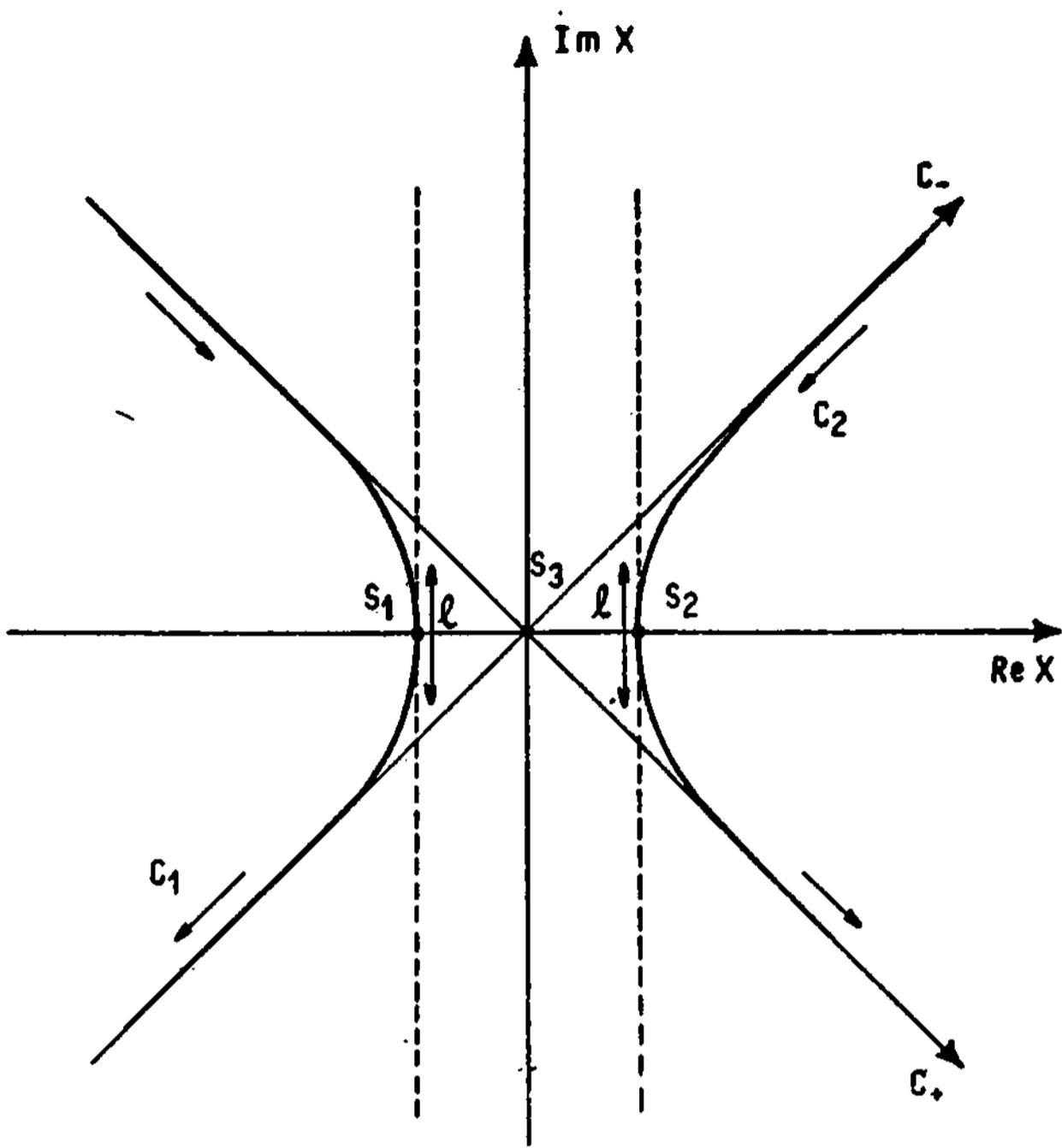


Fig. 4.3

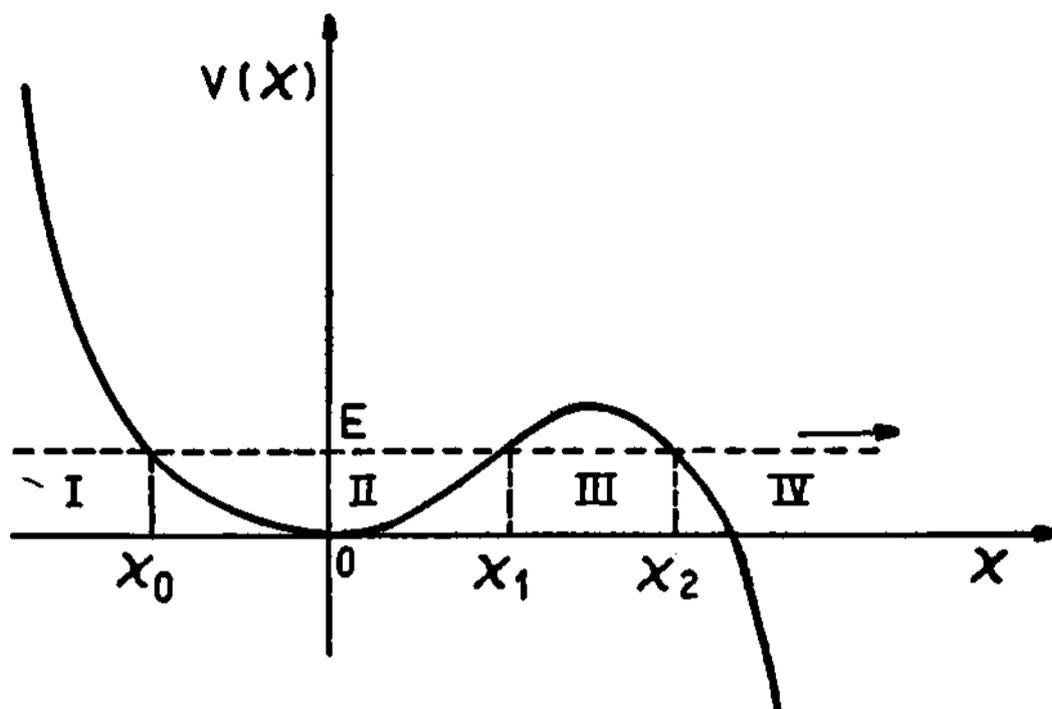


Fig. 4.4

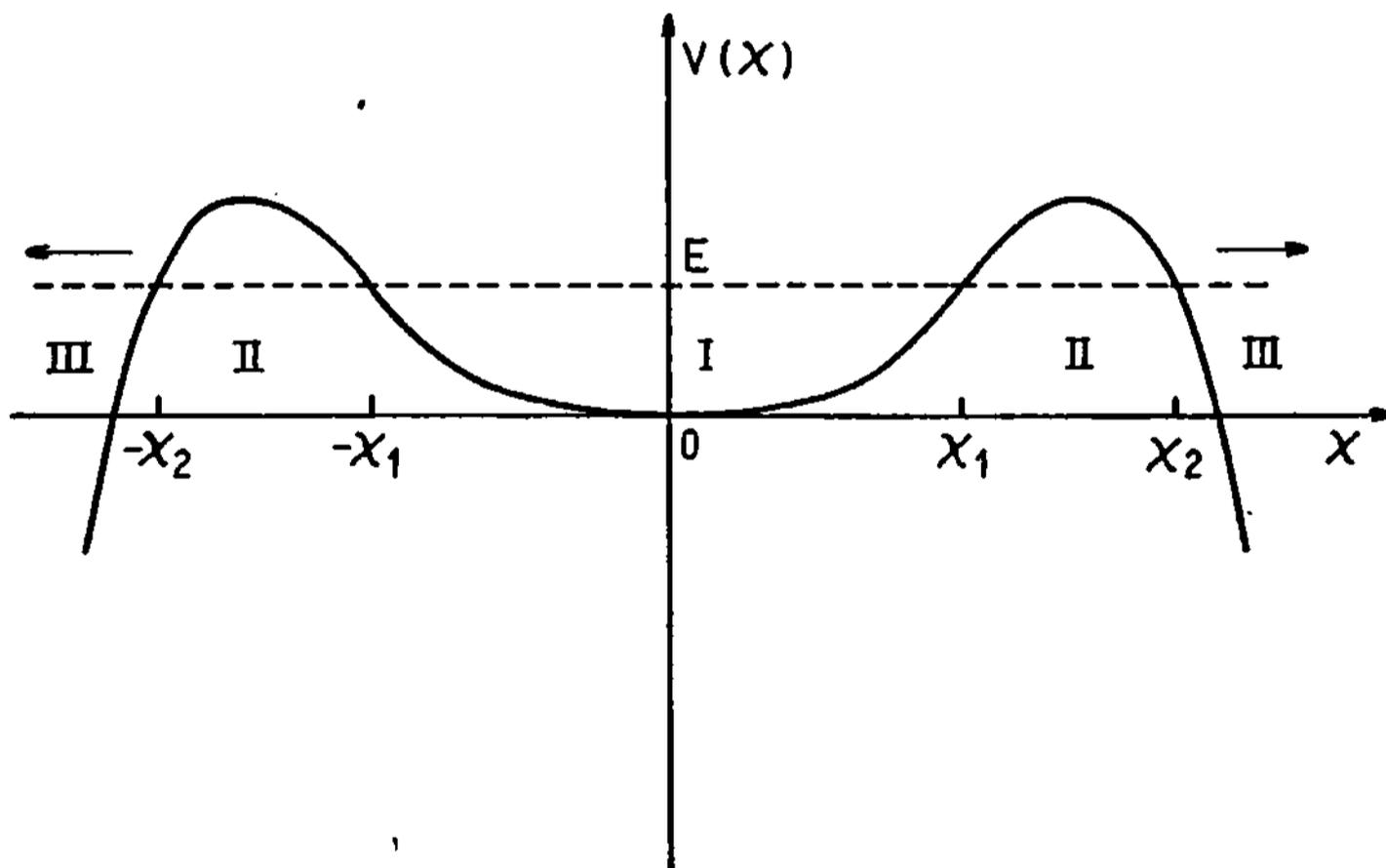


Fig. 4.5

CAPITULO V

TECNICAS DE SUMA DE SERIES PERTURBATIVAS DIVERGENTES.

"J'ai été forcé d'admettre diverses propositions qui paraîtront peut-être un peu dures; par exemple, qu'une série divergente n'a pas de somme."

A.L. Cauchy, Analyse Algébrique, 1821.

§.12. INTRODUCCION A LAS TECNICAS DE SUMA DE SERIES DIVERGENTES O LENTAMENTE CONVERGENTES.

En los capítulos precedentes hemos estudiado dos problemas esenciales de la TP: la construcción del desarrollo en serie de potencias del parámetro perturbacional y la determinación del comportamiento asintótico de los coeficientes perturbacionales.

Desde el momento en que la amplia mayoría de las series perturbacionales que aparecen en mecánica cuántica y teoría de campos poseen radio de convergencia nulo, debemos resolver un tercer problema, esto es, sumar la serie divergente.

Las series de potencias con radio de convergencia nulo son desarrollos asintóticos (ec.(11.3)) que representan el desarrollo Taylor alrededor del origen, de una función que no es analítica en ese punto. En consecuencia, el desarrollo en serie original debe ser transformado en alguna otra función para obtener resultados útiles. Dicha función aproxima lo que denominaremos "suma de la serie-divergente", y debe ser construida a partir de los coeficientes de la serie original; es de este modo en que es aprovechada la información analítica contenida en los coeficientes de la TPRS.

Desde el punto de vista estrictamente matemático las series divergentes comenzaron a estudiarse en forma rigurosa a principios de este siglo, siendo los trabajos de Borel /1/ una referencia obligada. Los métodos de suma de series divergentes inicialmente utilizados son el objeto del fundamental trabajo de Hardy /2/, pero la gran mayoría de las aplicaciones estudiadas en dicho libro corresponden a series con radio de convergencia finito, excluyendo así a la mayoría de los problemas de interés fisicoquímico. Es así que la aplicación de las técnicas de suma de series divergentes a la TPRS es bastante reciente. Los primeros métodos aplicados fueron el de Padé /3/ y el de Borel /4/ para estudiar el modelo del oscilador anarmónico en 1970. De allí en adelante una enorme cantidad de trabajo ha sido realizada, buena parte de la cual ha estado involucrada con los dos métodos antes mencionados.

Desde 1979 ha cobrado un gran impulso el desarrollo de técnicas de suma alternativas, de alcance más restringido, es decir, de menor generalidad, pero que permitieran obtener resultados muy superiores a los derivados a través de los métodos de Padé y Borel.

Estos métodos representan una situación de compromiso entre el rigor matemático y la precisión de un cálculo numérico, ya que sus propiedades de convergencia no son bien conocidas, pero sí se ha demostrado numéricamente su gran utilidad. Uno de los objetivos de esta obra es desarrollar tanto teoría como aplicación de un nuevo método de suma de series diver-

gentes, basado en la apropiada utilización de propiedades analíticas que puedan conocerse de la función cuyo desarrollo en serie (divergente) se desea sumar. Para que la importancia y generalidad de dicho procedimiento puedan ser apreciados, dedicaremos este capítulo a un análisis somero de las técnicas de suma más importantes que aparecen en la literatura, y que como tales utilizaremos a guisa de marco de referencia y comparación.

§.13. APROXIMANTES DE PADE.

Los aproximantes de Padé constituyen una técnica universalmente utilizada para prolongar analíticamente los desarrollos Taylor fuera de sus radios de convergencia. Para fijar algunas ideas consideremos una función $f(z)$, a la que asociaremos el siguiente desarrollo formal en serie de potencias:

$$f(z) = \sum_{n=0}^{\infty} f_n z^n \tag{13.1}$$

Dados ahora dos enteros N y M positivos, entonces se define como aproximante de Padé $|M/N|$ (o $|N,M|$) para la función $f(z)$, a la siguiente función racional:

$$f^{|M/N|}(z) = P^{|M|}(z)/Q^{|N|}(z) \tag{13.2}$$

que es única si se satisface:

$$f^{|M/N|}(z) - \sum_{n=0}^{M+N} f_n z^n = O(z^{N+M+1}) \tag{13.3}$$

Las funciones P y Q son polinomios de grado M y N respectivamente, y sus coeficientes pueden ser determinados en función de los $\{f_n\}$, según hemos discutido en el Apéndice D.

La bibliografía sobre aproximantes de Padé es demasiado amplia como para ser citada aquí, por lo que apenas remitiremos al lector a las refs. /5-7/, a modo de bibliografía general. Si bien las propiedades más importantes de los aproximantes de Padé pueden verse en la literatura antes citada, nos interesa en esta obra tratar los siguientes puntos: i) construcción de los aproximantes (que discutimos en el Apéndice D), ii) condiciones bajo las cuales los aproximantes convergen, y iii) problemas de interés físico y químico a los que se los ha aplicado.

La exposición rigurosa de los resultados analíticos sobre la convergencia de los aproximantes de Padé excede el nivel y el interés de esta obra. Sin embargo resumiremos a continuación los teoremas más importantes sobre este punto, que servirán como punto de referencia de futuros capítulos.

Teorema 13.1 (Teorema de Stieltjes): Supongamos que existe una función $\rho(x)$ positiva para $x \geq 0$ y exponencialmente decreciente para $x \rightarrow \infty$, esto es,

$\lim_{x \rightarrow \infty} x^n \rho(x) = 0$, para todo $n \geq 0$, y tal que se verifique además:

$$f_n = (-1)^n \int_0^\infty \rho(x) x^n dx, \quad (13.4)$$

con lo cual diremos que $f(z)$ es desarrollable en una serie de Stieltjes. Entonces, para cada $j \geq 0$ y $z \in R_0^+$, el siguiente límite:

$$f^{(j)}(z) = \lim_{N \rightarrow \infty} f^{[N+j/N]}(z), \quad (13.5)$$

existe y es:

$$f^{(j)}(z) = \int_0^\infty (1+xz)^{-1} \rho_j(x) dx, \quad (13.6)$$

siendo $\rho_j(x)$ una función con las mismas propiedades que $\rho(x)$.*

Respecto de la función (13.5) se conoce que si j es par o cero $f^{[N+j/N]}(z > 0)$ es una función monótona decreciente para N creciente; si j es impar $f^{[N+j/N]}(z > 0)$ es monótona creciente para N creciente.

Para establecer si la secuencia de aproximantes de Padé converge, según el teorema 13.1, debemos establecer si existe $\rho(x)$ y es única.

Teorema 13.2: Si $|f_n| \leq C^{n+1} (2n)!$, $C > 0$, entonces existe a lo sumo una función $\rho(x)$ que permite expresar a $f(z)$ como una serie de Stieltjes.*

Teorema 13.3: La función $\rho(x)$ es única sii: $f^{(1)}(z) = f^{(0)}(z)$ para todo $z \in R_0^+$.*

Analícemos algunas consecuencias de los teoremas anteriores. Aplicando los métodos matemáticos discutidos en el §.11 podemos determinar el comportamiento asintótico ($n \gg 1$) de los coeficientes f_n de la serie de potencias, y de este modo establecer si se satisface la hipótesis del teorema 13.2. Si se cumple dicho teorema, y si la secuencia de aproximantes de Padé diagonales $[N/N]$ y no diagonales $[N+1/N]$ convergen al mismo valor para $N \rightarrow \infty$, entonces $f(z)$ tiene una serie de Stieltjes unívocamente asociada y todas las secuencias $[N+j/N]$ de Padé convergen rigurosamente al valor de $f(z)$, para todo z real positivo y $j=2,3,\dots$. Además las secuencias con j par (impar) determinan una cota superior (inferior) rigurosa a $f(z)$.

Los aproximantes de Padé han permitido obtener los primeros resultados aceptables al sumar series perturbacionales de interés en fisicoquímica. El primer ejemplo considerado fue el modelo del oscilador anarmónico. Para el oscilador anarmónico generalizado (11.46):

$$H(g, \lambda) = p^2 + gx^2 + \lambda x^{2K}, \quad (13.7)$$

el comportamiento asintótico del coeficiente n -ésimo $(E_N^{(n)})_K$ para el estado con número cuántico N es el siguiente /8/ (determinado por el método discutido en el §.11):

$$(E_N^{(n)})_K \rightarrow (-1)^{n+1} a^{(K-1)} \frac{b^N}{N!} c^n \left\{ \frac{\Gamma(\frac{2K}{K-1})}{\{\Gamma(\frac{N}{N-1})\}^2} \right\}^{(nK-n+\frac{1}{2})} (nK-n+N-\frac{1}{2})! \quad (13.8)$$

donde a , b y c son tres constantes positivas. Es evidente que todos los estados del oscilador anarmónico cuártico ($K=2$, $N \geq 0$) satisfacen el teorema 13.2; de hecho todos ellos son aproximables a través de los aproximantes de Padé /3,9/. El oscilador anarmónico séxtico se encuentra en el límite de la convergencia a través del método de Padé: sólo el estado fundamental ($K=3$, $N=0$) satisface el teorema 13.2. Los osciladores con anarmonicidad superior, $K \geq 4$ (óctico, etc) no satisfacen dicho teorema. Se ha encontrado que los aproximantes de Padé no convergen cuando la TPRS se aplica a estos modelos debido a que la función $\rho(x)$ en la ec.(13.4) no es única /10/.

Así como hemos visto que los aproximantes de Padé no convergen para diversos desarrollos perturbativos, para aquellos otros en los que hay convergencia la misma suele ser muy lenta. Simon /9/ estudió la convergencia de los aproximantes para el oscilador anarmónico cuártico con aproximantes $|N/N|$, $|N+1/N|$ con $N=1,2,\dots,20$, esto es, con la TP de orden 40 a 41. Los resultados obtenidos revelan una rápida convergencia de la secuencia de aproximantes de Padé al resultado "exacto", calculado mediante técnicas numéricas, para $\lambda \leq 1.0$, que se hace más lenta a medida que crece; de hecho el acuerdo es tan pobre para $\lambda = 10.0$ que el método deja ya de ser aplicable en la práctica para valores mayores de λ . En líneas generales podemos decir que la aproximación de Padé no permite obtener resultados en el "régimen de acoplamiento infinito", a partir de la serie perturbacional asociada al "régimen de acoplamiento cero" si ésta posee radio de convergencia nulo. Sin embargo, los aproximantes permiten obtener muy buenos resultados para acoplamientos intermedios. Debido a este último hecho se han desarrollado diversas aplicaciones en los últimos años, entre las que podemos nombrar: 1) dinámica de interacciones fuertes /11/; 2) polos y ceros de funciones medidas experimentalmente /12/; 3) series de Born en problemas de dispersión /13/; 4) propiedades termodinámicas del modelo de Ising /14/, y otras /15/.

En resumen, la aproximación Padé constituye un método sistemático y general para derivar expresiones analíticas para ciertas magnitudes, bajo la forma de funciones racionales o fracciones continuadas, a partir de los correspondientes desarrollos en serie de potencias, siendo además muy simple la implementación del mismo. Sin embargo, el método no toma provecho de ninguna información adicional de tipo analítico, asequible para la función en estudio (como pueden ser ciertos comportamientos asíntóticos, etc), y desde el punto de vista numérico no es muy eficiente para los modelos de interés en esta obra. Cabe agregar como una desventaja adicional del método de Padé, que se conoce que el mismo no es regular, esto es, que si (13.1) converge para $|z| < |z_0|$, $f^{|N/N|}$ puede no convergir en ese mismo intervalo.

§.14. TRANSFORMADA DE BOREL Y METODO DE BOREL-PADE.

El método de la transformada de Borel es el segundo gran método general para sumar las series de potencias de la TPRS. El método ha sido investigado muy intensamente en los últimos años y presenta grandes ventajas respecto del de Padé.

El método puede presentarse, en su versión más simplificada /1,2/ partiendo de la fórmula siguiente:

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-x/z} dx = z^{n+1} n! \tag{14.1}$$

Supongamos ahora que estamos considerando una función desarrollable en una serie asintótica:

$$f(z) = \sum_{n=0}^{\infty} f_n z^n, \quad |f_n| \leq C^{n+1} n!, \quad C > 0, \tag{14.2}$$

entonces, la transformada de Borel, $B(x)$, de la serie (14.2) se define del siguiente modo:

$$B(x) = \sum_{n=0}^{\infty} B_n x^n, \quad B_n = f_n/n! \tag{14.3}$$

para todo $|x| < C^{-1}$. Supongamos ahora que existe la prolongación analítica de $B(x)$ para $x \geq 0$ y que la misma se encuentra acotada por:

$$B(x) \leq e^{Dx}, \quad D \geq 0, \tag{14.4}$$

entonces para todo z tal que $|z| < D^{-1}$, existe la 'suma de Borel' de $f(x)$ dada por:

$$f(z) = \frac{1}{z} \int_0^{\infty} B(x) e^{-x/z} dx \tag{14.5}$$

De la ec.(14.5) podemos notar lo siguiente: si $f(z)$ tiene asociada una serie convergente en alguna región, podemos reemplazar (14.3) en (14.5), luego intercambiar la suma con la integral y obtener, mediante (14.1), el desarrollo en serie (14.2). En este caso tendremos convergencia en la serie (14.3) y de allí en la antitransformada (14.5). Esto demuestra que el procedimiento es regular y ello marca una importante diferencia con el de Padé estudiado previamente.

Podemos ver un sencillo problema ilustrativo que permita mostrar el manejo de la transformada de Borel. Consideremos una serie con radio de convergencia nulo cuyos coeficientes sean:

$$f_n = (-1)^n n! \quad , \quad (14.6)$$

que ha sido frecuentemente discutida en la literatura /16/ en relación a otros métodos de suma.

A partir de (14.6) los coeficientes de la transformada de Borel quedan dados por:

$$B_n = (-1)^n \quad (14.7)$$

serie que es inmediatamente sumable, a diferencia de la original (con coeficientes (14.6)):

$$B(x) = (1 + x)^{-1} \leq 1 \quad , \quad \text{para todo } x \geq 0 \quad (14.8)$$

La transformada (14.8) está acotada tal como lo exige la ec.(14.4) con $D=0$, y en consecuencia es una función analítica para $x \geq 0$. El resultado final para $f(z)$, es el siguiente, en virtud de la ec.(14.5):

$$f(z) = \int_0^\infty \frac{e^{-x}}{1+zx} dx \quad , \quad |z| < \infty \quad (14.9)$$

La ec.(14.9) nos da la representación analítica a través de la suma de Borel de la función que tiene a (14.6) como desarrollo en serie asociado.

Observemos que, de acuerdo a (14.9), los coeficientes f_n corresponden a una serie de Stieltjes:

$$f_n = (-1)^n \int_0^\infty x^n \rho(x) dx \quad , \quad \rho(x) = e^{-x} \quad (14.10)$$

De hecho el método de Padé puede ser aplicado a esta serie logrando también convergencia.

El manejo de la transformada de Borel introduce dos cuestiones fundamentales de índole analítica: i) La región de analiticidad de la transformada, donde el método permite sumar la serie, y ii) la prolongación analítica, esto es, cómo construir la función $B(x)$ a partir de la ec. (14.3).

En lo que hace al primer punto, la determinación del dominio de analiticidad es sencillo si el desarrollo en serie de Taylor original posee un radio de convergencia finito. Dicho dominio queda determinado por las singularidades de punto de ramificación que posea $f(z)$ (usualmente singularidades de tipo radical, en el caso de problemas de autovalores). Supongamos que la función $f(z)$ posea n puntos de ramificación, que anotaremos con el conjunto $A = \{z_1, z_2, \dots, z_n\}$. Recordemos que si z_i es complejo, luego $z_i^* \in A$. Para construir la región propuesta, procedemos del siguiente

modo: asociamos a cada punto de ramificación z_i un semiplano, D_i , del plano complejo determinado por:

$$D_i = \{z/: \operatorname{Im} z \leq -\frac{\operatorname{Re} z_i}{\operatorname{Im} z_i} \operatorname{Re} z + \frac{|z_i|^2}{\operatorname{Im} z_i} ; \text{ si } \operatorname{Im} z_i > 0\} \quad , \quad (14.11a)$$

y:

$$D_i = \{z/: \operatorname{Re} z \geq \operatorname{Re} z_i ; \text{ si } \operatorname{Re} z_i > 0, \operatorname{Im} z_i = 0\} \quad (14.11b)$$

El dominio de analiticidad (Ω) es, finalmente:

$$\Omega = \bigcap_{i=1}^n D_i \quad (14.12)$$

Notemos que el origen está siempre incluido en D_i y de allí en Ω . En el caso que Ω corresponda a un área finita del plano complejo, Ω es el área encerrada dentro de un polígono denominado polígono de Borel. En la fig. 5.1 se ilustra la forma del mismo en un caso particular en que

$$A = \{z_1^*, z_1^*, z_2^*, z_2^*\}.$$

Para todo $z \in \Omega$ existe la transformada de Borel y $f(z)$ es aproximable a través de (14.5). Diremos entonces que $f(z)$ es sumable por el método de Borel. Observemos que el dominio de convergencia a través del método de Borel es siempre mayor que el correspondiente dominio de la serie Taylor, que es un disco alrededor del origen cuyo radio es el menor módulo de entre los $|z_i|$.

En el caso que $f(z)$ no sea analítica en el origen, es decir, en el caso que $f(z)$ tenga asociado un desarrollo en serie asintótico divergente, el dominio de analiticidad debe determinarse en una forma diferente, utilizando el teorema de Watson-Nevalinna /17-19/. Esta extensión cae fuera del alcance de esta obra.

El segundo problema de importancia antes comentado está referido a la construcción de $B(x)$ a partir de (14.3). El método primeramente utilizado para construir la prolongación analítica de la transformada de Borel fue el de los aproximantes de Padé /4,20/, en lo que es conocido como método de Borel-Padé:

$$f(z) \approx \frac{1}{z} \int_0^\infty B^{|N+j/N|}(x) e^{-x/z} dx \quad , \quad (14.13a)$$

$$|B^{|N+j/N|}(x) - \sum_{s=1}^{2N+j} B_s x^s| = O(x^{2N+j+1}) \quad (14.13b)$$

El método de Borel-Padé ha sido muy extensamente aplicado a problemas de interés en mecánica cuántica y teorías de campos: osciladores anarmónicos /4,20/, modelos de entrecruzamiento de niveles /21/, y modelos con diversos potenciales de confinamiento /22-24/. Cabe comentar que el método de Borel permite obtener convergencia para todos los osciladores anarmónicos a partir de la TPRS, independientemente del grado de anarmonicidad, a

diferencia de lo que discutimos en el §.13 para el método de Padé.

Existen otras técnicas de prolongación analítica que se han utilizado recientemente, aprovechando la información disponible sobre el comportamiento asintótico de los coeficientes de la TPRS (§.11). En esencia, el procedimiento consiste en lo siguiente: utilizando el análisis desarrollado en el §.11 y el criterio de D'Alembert (ec.(11.2)), se determina el radio de convergencia de la transformada de Borel, R_B ; luego se realiza una transformación conforme de modo tal de enviar a infinito la singularidad de la transformada de Borel más cercana al origen; finalmente se puede aplicar en la nueva región el método de Borel-Padé. Por ejemplo, las ecs. (11.2), (11.88) y (14.3) nos permiten obtener R_B para el estado fundamental del oscilador anarmónico cuártico:

$$R_B^{-1} = \lim_{n \rightarrow \infty} \left| \frac{n! E_0^{(n+1)}}{(n+1)! E_0^{(n)}} \right| = \lim_{n \rightarrow \infty} \left| -\frac{3}{2} \frac{(n+1/2)!}{(n-1/2)! n+1} \right| = \frac{3}{2} \quad (14.14)$$

Por

Han sido discutidas en la literatura varias alternativas para combinar la transformada de Borel con una transformación conforme /18,25-28/, y, a tal efecto, se remite al lector a la ref./18/ para una excelente revisión sobre el tema. Recientemente ha sido desarrollado un nuevo procedimiento de prolongación analítica basado en la primera forma confluyente del algoritmo épsilon de Wynn /29/. Dicho procedimiento ha sido aplicado a los osciladores anarmónicos /30/ y comparado favorablemente con el método basado en la transformación conforme.

La transformada de Borel puede ser generalizada apropiadamente para utilizar el conocimiento de la forma asintótica de los coeficientes f_n . Es inmediato verificar que la transformada definida a través del par de ecuaciones siguientes (transformada de Borel-Le Roy):

$$B_b(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{f_n}{(an+b)!} x^n, \quad (14.15a)$$

$$f(z) = \frac{1}{z^{b+1}} \int_0^{\infty} x^b B_b(x^a z^{1-a}) e^{-x/z} dx, \quad (14.15b)$$

es equivalente a la definida mediante las ecs.(14.3) y (14.5). Sin embargo las ecs.(14.15a) y (14.15b) nos proporcionan un grado de libertad a través de los coeficientes a y b, los que pueden ser convenientemente elegidos de modo tal que el radio de convergencia de (14.15a) pueda ajustarse según la forma de los coeficientes f_n originales. Esta transformación generalizada ha sido estudiada para teorías de campo sencillas del tipo ϕ^{2N} /25,28,31/, y también para problemas de autovalores como el efecto Zeeman para el átomo de hidrógeno /32/. Cabe comentar que, eventualmente, el parámetro b puede ser utilizado en forma variacional para acelerar la convergencia. ⊗

Resumiendo las conclusiones encontradas al discutir el método de Borel podemos remarcar lo siguiente: i) El mismo permite sumar una amplia clase de problemas, incluyendo a los sumables mediante aproximantes de Padé

⊗ Some other problems have been studied by means of alternative implementation of the Borel transform. Among them, one

A. Sidi, *SIAM J. Math. Anal.* 17 (1986) 1222;
V.S. Popov, V.M. Uzunberg and U.D. Huzar,
Sov. J. Nucl. Phys. 44 (1986) 714;
C.M. Bender, L.R. Mead and D. Papanicolaou,
J. Math. Phys. 28 (1987) 1016.

(series de Stieltjes); ii) El método permite incorporar en forma sistemática la información analítica disponible sobre la función. Particularmente útil resulta la utilización del comportamiento asintótico de los coeficientes de la TPRS (§.11) para remover las singularidades en la transformada de Borel; iii) Es regular y la región de convergencia es bien conocida.

Desde el punto de vista aplicativo la utilización del método de Borel presenta serias dificultades que deben tenerse presentes para los capítulos siguientes: la prolongación analítica de la función no es un problema simple, ya se haga mediante los aproximantes de Padé o con una transformación conforme. Observemos además que para obtener $f(z)$ es necesaria una integración numérica (ecs.(14.5), (14.13a) y (14.15b)) que resulta siempre complicada cuando el número de coeficientes f_n utilizados es elevado.

Desde el punto de vista numérico los resultados son de aceptable calidad para valores de $|z|$ (o el parámetro perturbacional λ) intermedios, $|z| \lesssim 1$, pero el método, al igual que el de Padé, tampoco permite obtener resultados aceptables para la mayoría de los problemas de interés mecanocuántico, en el rango de valores $|z| > 1$. Como ejemplo típico, el uso de la transformada de Borel, en cualquiera de sus alternativas, permite alcanzar estabilidad hasta 4 o 5 cifras significativas para $E_0(\lambda=1)$ del oscilador anarmónico cuártico, usando unos 80 coeficientes RS. En otras palabras, el método estudiado converge con extremada lentitud y no permite alcanzar el régimen de acoplamiento infinito ($1/\lambda \rightarrow 0$) a partir de la TP del régimen de acoplamiento nulo ($\lambda \rightarrow 0$).

It is worth mentioning here that other transforms have recently been introduced for studying divergent series of physical interest, as it is the case of the Mellin transform (D. Birmingham and S. Sen, J. Phys. A 20(1987) 4557) the Sezn transform (E. J. Weniger, Communication presented at the Sanibel Symposia, Part B, Florida, USA, 1987); and the Euler-Knopp method (B. Gabutti, Numer. Math. 43(1984) 439)

§.15. METODO DE EULER.

Uno de los primeros métodos desarrollados para acelerar la convergencia de las series de potencias ha sido el método de Euler /2,33/. Sin embargo, su utilización en conexión a la TPRS es muy reciente /34-36/.

Para aplicar el método consideremos una función $f(z)$ que posea un desarrollo formal en serie de potencias de z alternante en signo:

$$f(z) = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n f_n z^n, \quad f_n > 0 \quad (15.1)$$

El método de Euler consiste en reemplazar el desarrollo (15.1) por una serie en la variable z' definida por:

$$z' = \frac{z}{z+1} \quad (15.2)$$

La función $f(z)$ se puede escribir en la nueva variable de la siguiente manera:

$$f(z) = \sum_{s=0}^{\infty} \bar{f}_s z'^s, \quad (15.3)$$

existiendo algunas otras formas alternativas de escribir la función $f(z)$ en términos de z' /35/. Si reemplazamos (15.2) en (15.3) e igualamos los coeficientes de las potencias de z con (15.1), obtenemos:

$$\bar{f}_s = \sum_{i=0}^{s-1} \binom{s-1}{i} f_i (-1)^{i+1}, \quad s \geq 1, \quad \bar{f}_0 = f_0 \quad (15.4)$$

Si la función de partida no es alternante en signo, la transformación de Euler puede ser elegida como:

$$z' = \frac{z}{1-z} \quad (15.5)$$

El método de Euler posee algunas características importantes; el mismo es regular, y acelera siempre la convergencia de los desarrollos Taylor dentro del intervalo de convergencia. Bajo ciertas condiciones, el dominio de convergencia de la serie en z' puede coincidir con el dominio de analiticidad (y convergencia) de la transformada de Borel /2/.

Podemos estudiar algunos ejemplos sencillos de funciones $f(z)$, para resaltar las propiedades de la transformación de Euler. Consideremos la

función siguiente:

$$f(z) = (1 + z)^{1/2} \quad , \quad (15.6)$$

que posee un desarrollo Taylor convergente para $|z| < 1$. Si escribimos z en función de z' usando (15.2), y reemplazando en (15.6), tenemos:

$$f(z) = (1 - z')^{-1/2} \quad , \quad (15.7)$$

que posee un desarrollo Taylor convergente para $|z'| < 1$, y por lo tanto para todo $z \geq 0$.

Este ejemplo elemental pone de manifiesto una de las propiedades esenciales del método de Euler: la variable utilizada, z' , está acotada mientras que la original, z , no lo está. Dicha propiedad permitiría suavizar la divergencia de $f(z')$ si $f(z)$ poseyera radio de convergencia nulo, o incrementar el radio de convergencia si éste fuera no nulo.

Similares conclusiones pueden obtenerse con la serie logarítmica:

$$\ln(1+z) = z(1 - \frac{z}{2} + \frac{z^2}{3} - \frac{z^3}{4} + \dots) \quad , \quad (15.8)$$

que aparece en física del estado sólido en relación a la constante de Madelung /15,35/. La serie (15.8) es absolutamente convergente para $|z| < 1$, condicionalmente convergente para $z=1$ y diverge para $z > 1$. Realizando el cambio de variables (15.2) obtenemos:

$$\ln(1+z) = z'(1 + \frac{z'}{2} + \frac{z'^2}{3} + \frac{z'^3}{4} + \dots) \quad (15.9)$$

que converge para $|z'| < 1$, y por lo tanto para $z > 0$. Esta serie ha sido estudiada exhaustivamente por Bhattacharyya /35/ en forma numérica, utilizando variantes de la transformación de Euler y otros métodos de suma.

El procedimiento que hemos seguido aquí para introducir la transformación de Euler se conoce como aplicación "repetida" /35,36/, ya que todas las potencias de z se transforman en potencias de z' . Existe una alternativa diferente, consistente en la aplicación de la transformación un número finito de veces /35/. La idea es simple: primero generalizamos la transformación introduciendo una función auxiliar /33/:

$$g(z) = \sum_{n=0}^{\infty} g_n z^n \quad , \quad (15.10)$$

que nos permite expresar a la función original, $f(z)$, del siguiente modo:

$$f(z) = \frac{1}{g(z)} \{f(z)g(z)\} = \frac{1}{g(z)} \cdot \sum_{s=0}^{\infty} \left\{ \sum_{n=0}^s f_n g_{s-n} (-1)^n \right\} z^s \quad (15.11)$$

La función (15.10) puede elegirse ahora de modo tal de disminuir el valor de los coeficientes en (15.11) respecto de los originales f_n ; a tal efecto

existen varias posibles elecciones de funciones $g(z)$ /33/. Para nuestros fines basta con tomar:

$$g(z) = 1+z, \quad g_0=g_1=1, \quad g_s=0 \text{ si } s \geq 2 \quad (15.12)$$

Introduciendo (15.12) en (15.11), obtenemos:

$$f(z) = \frac{f_0}{1+z} + z' \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n (f_n - f_{n-1}) z^n, \quad f_{-1}=0 \quad (15.13)$$

Observemos que la ec.(15.13) equivale a haber aplicado una s3la vez la transformaci3n de Euler. El algoritmo puede repetirse varias veces, utilizando el procedimiento (15.11) en la suma (15.13), extrayendo as3 potencia tras potencia de z' . Naturalmente, para aplicar (15.13), la suma debe truncarse hasta un cierto orden N , y luego estudiar la convergencia para $N \rightarrow \infty$

Si bien la transformaci3n (15.11) puede resultar muy 3til para algunos problemas /33/, se ha hecho notar que en general la misma es poco pr3ctica /35/, pues se requiere tener bastante informaci3n sobre las propiedades anal3ticas de $f(z)$ para lograr una exitosa elecci3n de $g(z)$. Bhattacharyya /35/ ha introducido una generalizaci3n de la transformaci3n de Euler basada en el cambio de variables:

$$z' = \frac{z}{(1+nz)^m}, \quad (15.14)$$

donde n y m han sido tomados como par3metros ajustables. Dicha transformaci3n ha sido estudiada en el contexto de la TPRS de peque3os 3rdenes, para el oscilador anarm3nico (Ap3ndices A y B), modelo de confinamiento lineal (Ap3ndice F) y la teor3a de perturbaciones en Z^{-1} para 3tomos. Los resultados num3ricos obtenidos mediante este m3todo para las series con radio de convergencia nulo son aceptables s3lo si $|z| < 1$. Podemos decir adem3s que el m3todo logra mejorar apenas los aproximantes de Pad3, pero se desconoce hasta el presente si es realmente convergente.

M3s exitosa ha sido la modificaci3n propuesta por Silverman /36/, que toma $m=1$ en (15.14) y utiliza una transformaci3n similar a (15.11). Este autor ha aplicado el procedimiento al efecto Zeeman del estado fundamental de 3tomo de hidr3geno. Los resultados obtenidos con la TPRS de orden 35 son excelentes en el rango de valores de campo peque3os e intermedios y se comparan favorablemente con los obtenidos utilizando el m3todo de Borel.

§.16. TECNICAS DE RENORMALIZACION DE SERIES PERTURBACIONALES.

En los últimos años se han desarrollado una serie de técnicas nuevas para sumar series perturbacionales asociadas a ciertos problemas de autovalores. Estos métodos están basados en una transformación del parámetro perturbacional que es denominada genéricamente como "renormalización" de la serie perturbativa. Estas técnicas son especialmente importantes para nosotros pues introducen ideas realmente nuevas respecto de los métodos discutidos en los §§.13-15.

El método usualmente denominado de "renormalización" de series perturbativas, consiste en realizar una transformación de reordenamiento en el hamiltoniano, antes de aplicar la TPRS /37-39/. Dicho procedimiento está íntimamente relacionado a las técnicas de partición de hamiltonianos /40-44/. Para fijar ideas consideremos el siguiente operador:

$$H(g, \lambda) = H_0 + \lambda W \quad , \quad (16.1a)$$

$$H_0 = T + gV \quad , \quad (16.1b)$$

donde T es el operador asociado a la energía cinética y V y W, los correspondientes al potencial. Si $E^{(0)}$ indica los autovalores de H_0 y $E(g, \lambda)$ los autovalores de $H(g, \lambda)$, la aplicación de la TPRS nos conduce al siguiente desarrollo:

$$E(g, \lambda) - E^{(0)} = \sum_{n=1}^{\infty} E^{(n)} \lambda^n \quad (16.2)$$

En el caso que nos interesa considerar aquí, el desarrollo en serie (16.2) es divergente para algún intervalo infinito de λ .

La renormalización del hamiltoniano consiste en reescribirlo de la siguiente manera:

$$H(g, \lambda) = H'_0 + \lambda W'(\lambda, \mu) \quad , \quad (16.3a)$$

$$H'_0 = T + (g+\mu)V \quad W'(\lambda, \mu) = W - \frac{\mu}{\lambda} V \quad , \quad (16.3b)$$

mediante la introducción del parámetro real μ . Si ahora $E'^{(0)}(\mu)$ indica los autovalores de H'_0 , que también suponemos conocidos, la aplicación de la TPRS al hamiltoniano (16.3a), esto es, tomando como perturbación a $W'(\lambda, \mu)$, nos conduce al siguiente desarrollo:

$$E(g, \lambda) - E^{(0)}(\mu) = \sum_{n=1}^{\infty} E^{(n)}(\mu) \lambda^n \quad (16.4)$$

En principio los desarrollos (16.2) y (16.4) son diferentes, y por lo tanto se podría esperar extender la utilidad de los resultados de la aplicación de la TPRS, mediante la utilización de (16.4) en lugar de (16.2). El valor de μ es hasta ahora arbitrario, y debe determinarse apropiadamente. Killingbeck /37/ y Austin y Killingbeck /38/ han recurrido a un criterio de estabilización de naturaleza variacional. La idea es simple: si truncamos el desarrollo (16.4) y formamos la secuencia

$$SE'_N(\mu) = \sum_{n=1}^N E^{(n)}(\mu) \lambda^n, \quad N \geq 1, \quad (16.5)$$

la misma, para ser convergente, debe hacerse independiente de μ , ya que este parámetro es ficticio y no aparece en el resultado exacto $E(g, \lambda)$. Procediendo en consecuencia, μ se puede elegir de modo tal que /37,38/:

$$\left(\frac{\partial}{\partial \mu} SE'_N(\mu) \right) (\mu = \mu^*) = 0 \quad (16.6)$$

El procedimiento así presentado ha sido aplicado por Killingbeck /37/ a osciladores anarmónicos, modelos con potenciales de confinamiento lineal, y átomos helioides. Los valores obtenidos, mediante la utilización de unos 10 órdenes perturbacionales en la ec.(16.5), son razonables para $\lambda \lesssim 1.0$, pero no ya para valores mayores de λ .

Para subsanar este problema Austin y Killingbeck /38/ han propuesto escribir a (16.5) como un aproximante de Padé, antes de aplicar la condición (16.6). Si bien esta modificación representa una mejora, no permite obtener resultados aceptables para $\lambda \gg 1$. Recientemente Austin /39/ ha obtenido resultados mejores para los osciladores anarmónicos y las resonancias del efecto Stark, combinando el método de renormalización de series perturbativas con otro método de renormalización, basado en relaciones de dilatación de hamiltonianos, desarrollado previamente /45-47/. Veremos brevemente en qué consiste dicho método en el resto de este parágrafo.

Pascual /45/ y Dmitrieva y Plindov /46,47/ ha desarrollado un procedimiento diferente para "renormalizar" la serie perturbativa, introduciendo el reordenamiento del hamiltoniano desde un punto de vista distinto. La importancia de esta nueva aproximación, basada en lo que se denomina el "reescalado" de la serie perturbativa, había sido puntualizada simultáneamente por Banerjee /48/, mediante una argumentación diferente. El método se aplica de la siguiente manera: consideremos a V y W como funciones homogéneas, de N variables $\vec{r} = (x_1, \dots, x_N)$, de grado m y n respectivamente:

$$V(a\vec{r}) = a^m V(\vec{r}), \quad W(a\vec{r}) = a^n W(\vec{r}), \quad (16.7)$$

Dado que T es una función homogénea de grado -2 , esta propiedad y la expresada en la ec.(16.7) nos permiten, al aplicar una transformación unitaria en el hamiltoniano (16.1), obtener la siguiente equivalencia unitaria (ver el procedimiento seguido en el Apéndice A):

$$H(g, \lambda) = a^{-2} \{T + a^{m+2} gV + a^{n+2} \lambda W\} \quad , \quad (16.8)$$

donde a es un parámetro real arbitrario, que, por conveniencia, se puede fijar como $\lambda a^{n+2} = 1$; obtenemos de ese modo la siguiente igualdad formal:

$$H(g, \lambda) = \lambda^{2/(n+2)} H(g\lambda^{-(m+2)/(n+2)}, 1) \quad , \quad (16.9a)$$

y si por otro lado hacemos $ga^{m+2} = 1$, obtenemos una igualdad equivalente a la anterior:

$$H(g, \lambda) = g^{2/(m+2)} H(1, \lambda g^{-(n+2)/(m+2)}) \quad (16.9b)$$

Las relaciones anteriores son el punto de partida para aplicar el método. Consideremos entonces el operador \bar{H} definido por

$$\bar{H} = T + \mu V + \nu(W - \mu V) = T + \mu(1 - \nu)V + \nu W = H(\mu(1-\nu), \nu). \quad (16.10)$$

Si hacemos $g = \mu(1-\nu)$ y $\lambda = \nu$, tenemos exactamente la partición estudiada en las refs./37-39/. Para obtener un resultado diferente aplicamos la relación de dilatación (16.9b) en la definición (16.10), encontrando entonces:

$$\bar{H} = \{\mu(1-\nu)\}^{2/(m+2)} H(1, \nu\{\mu(1-\nu)\}^{-(n+2)/(m+2)}) \quad (16.11)$$

Eligiendo ahora el parámetro perturbacional λ tal que:

$$\lambda = \nu\{\mu(1-\nu)\}^{-(n+2)/(m+2)} \quad , \quad (16.12)$$

y ec.(16.11) nos conduce a:

$$H(1, \lambda) = \{\mu(1-\nu)\}^{-2/(m+2)} \bar{H} \quad (16.13)$$

La transformación de variables (16.12) nos proporciona una partición del hamiltoniano (16.1) diferente de la utilizada en las ecs.(16.3). El procedimiento que se debe aplicar ahora consiste en utilizar la TPRS para obtener una serie de potencias en ν , que aproxime a los autovalores \bar{E} de \bar{H} en la ec.(16.10):

$$\bar{E}(\mu) = \sum_{n=0}^{\infty} \bar{E}^{(n)}(\mu) \nu^n \quad (16.14)$$

La serie (16.14) posee en general propiedades de convergencia diferentes del desarrollo RS original en serie de potencias de λ . Si ahora $S\bar{E}_N$ indica la secuencia obtenida a partir de la serie (16.14):

$$S\bar{E}_N(\mu) = \sum_{n=0}^N \bar{E}^{(n)}(\mu) v^n, \quad (16.15)$$

los autovalores resultan aproximados por:

$$E(1, \lambda) \underset{\sim}{\approx} \{(1-v)\mu\}^{-2/(m+2)} S\bar{E}_N(\mu) \quad (16.16)$$

El nuevo procedimiento presenta también un grado de libertad en el parámetro μ ; el mismo puede determinarse mediante una condición de estabilidad (ec.(16.6)) o bien utilizando el llamado método de dilatación variacional (ver §.21).

Observemos que la variable v , a partir de la ec.(16.12), resulta acotada a diferencia de la original $\lambda \geq 0$. Por consiguiente, se puede esperar que las propiedades de convergencia a través de la secuencia (16.15) sean mejores que las obtenidas con la secuencia (16.5). Notemos además que, por construcción, la nueva TP permite construir una función ($S\bar{E}_N(\mu)$) en la que se ha introducido el comportamiento analítico correcto para $E(1, \lambda)$ con $\lambda \gg 1$. Esto está garantizado por la relación de dilatación (16.13). El procedimiento ha sido aplicado a los osciladores anarmónicos /45-47/, y, utilizando un pequeño número de coeficientes perturbacionales, se ha mostrado que los resultados son razonables aún para $\lambda \gg 1$. Sin embargo los desarrollos utilizados en las refs./45-47/ siguen siendo asintóticas y de hecho no convergen para $1/\lambda \rightarrow 0$. Este inconveniente ha querido superarse mediante la construcción de aproximantes de Padé con la secuencia (16.15) /45/, sin que hasta el presente haya sido demostrado concluyentemente si esa mejora es tal.

Cabe acotar que otras técnicas de renormalización de series perturbativas, basadas en particiones diferentes del hamiltoniano, se han presentado recientemente /49,50/. La causa profunda de la no convergencia de estas series renormalizadas es un problema de enorme interés teórico y se estudiará más adelante en esta obra.

En resumen, las técnicas de renormalización de hamiltonianos proveen, para algunos problemas de autovalores, resultados más precisos que los obtenidos a partir de las técnicas generales vistas en los §§.13-15. La renormalización de la TPRS constituye un procedimiento de validez más restringida que los estudiados previamente, pero en el cual se ha introducido alguna información de tipo analítico disponible sobre la función que se estudia.

Hasta el presente, las técnicas de renormalización sólo han sido estudiadas numéricamente y no son claras sus propiedades de convergencia. En ese sentido las propiedades y posibilidades del método son una interesante cuestión abierta sobre la que volveremos más adelante.

§.17. ORDENAMIENTO NORMAL DE HAMILTONIANOS Y LA SUMA DE LAS SERIES PERTURBATIVAS.

Un método muy interesante para sumar ciertas series de potencias que aparecen en mecánica cuántica y teoría de campos ha sido presentado recientemente por Caswell /51/. El método está basado en la construcción de una secuencia convergente a partir del desarrollo perturbativo, mediante la utilización del ordenamiento normal (Wick-ordering) del hamiltoniano asociado al problema que se estudia. El procedimiento es de validez mucho más restringida que los vistos en los párrafos anteriores, pero introduce ideas realmente nuevas para sumar las series perturbativas, por lo que resulta de importancia discutirlo aquí en forma separada.

El método formulado por Caswell /51/ es rigurosamente aplicable sólo a la teoría de campos descrita por el siguiente hamiltoniano:

$$H(m^2, \lambda) = \frac{1}{2} \dot{\phi}^2 + \frac{m^2}{2} \phi^2 + \lambda \phi^4, \quad \lambda > 0, \quad (17.1a)$$

$$|\phi, \dot{\phi}| = i, \quad (17.1b)$$

donde ϕ es un campo unidimensional asociado a la partícula de masa m , $\dot{\phi}$ su derivada temporal. Tal como se muestra en el Apéndice B, el modelo (17.1) es rigurosamente equivalente al problema cuántico siguiente:

$$H(m^2, \lambda) = -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{m^2}{2} x^2 + \lambda x^4, \quad \lambda > 0, \quad (17.2)$$

donde las autofunciones de H satisfacen condiciones de contorno triviales cuando $x \rightarrow \pm \infty$.

Utilizando el teorema de Symanzik /9/, esto es, aplicando una transformación unitaria de dilatación al hamiltoniano (17.2) (ver Apéndice A), es fácil demostrar que el mismo verifica la siguiente relación de equivalencia:

$$H(m^2, \lambda) = m H(1, \lambda m^{-3}) \quad (17.3)$$

A partir de la ec.(17.3), y del hecho que los autovalores $E(m^2, \lambda)$ de $H(m^2, \lambda)$ son desarrollables en serie de potencias de λ (TPRS), concluimos que E puede desarrollarse de la siguiente manera:

$$E(m^2, \lambda) = m \sum_{n=0}^{\infty} E^{(n)} (\lambda m^{-3})^n \quad (17.4)$$

La variable λm^{-3} no está acotada ya que $\lambda \geq 0$ y, como vimos en los capítulos precedentes, el radio de convergencia del desarrollo Taylor (17.4) es nulo.

La idea central del procedimiento de Caswell /51/ es utilizar el reordenamiento de H en su forma normal como el camino para sumar la serie con coeficientes $E^{(n)}$, mediante la vinculación de la TPES a otra serie de potencias pero en una variable acotada. El punto de partida es el siguiente: escribimos el hamiltoniano H en la representación de segunda cuantificación y lo ordenamos en forma normal, esto es, con todos los operadores de creación a la izquierda de los de aniquilación. Esta transformación se indica usualmente como:

$$:H: = \frac{1}{2} : \dot{\phi}^2 : + \frac{M^2}{2} : \phi^2 : + \lambda : \phi^4 : \quad , \quad (17.5)$$

introduciendo la masa efectiva o renormalizada M . En el Apéndice E encontramos cuál es la relación entre el hamiltoniano H y el hamiltoniano ordenado normalmente $:H:$, la que escrita en términos de los hamiltonianos cuánticos equivalentes es:

$$H = :H: + \frac{M}{2} - \frac{3\lambda}{4M^2} \quad (17.6)$$

La masa M está vinculada a la masa m por la siguiente ecuación (Apéndice E):

$$\left(\frac{m}{M}\right)^2 + \frac{6\lambda}{M^3} = 1 \quad (17.7)$$

Si ahora indicamos con $\bar{E}(M^2, \lambda)$ a los autovalores del hamiltoniano $:H:$, la ec.(17.6) nos asegura que éstos deben estar vinculados a los $E(m^2, \lambda)$ por:

$$E(m^2, \lambda) = \bar{E}(M^2, \lambda) + \frac{M}{2} - \frac{3\lambda}{4M^2} \quad (17.8)$$

Ahora bien, aplicando la relación de dilatación (17.3) a $:H:$, sabemos que los autovalores $\bar{E}(M^2, \lambda)$ se pueden desarrollar en serie de la siguiente manera:

$$\bar{E}(M^2, \lambda) = M \sum_{n=0}^{\infty} E_M^{(n)} (\lambda M^{-3})^n \quad , \quad (17.9)$$

donde los coeficientes $E_M^{(n)}$ pueden expresarse en términos de los coeficientes $E^{(n)}$ del desarrollo perturbativo de $E(m^2, \lambda)$.

En virtud de la ec.(17.7), la variable (λM^{-3}) está acotada, a diferencia de λm^{-3} que no lo está (ec.(17.4)). Esto implica que las propiedades de convergencia de la serie (17.9) deben ser diferentes de las que posee la serie original, y por lo tanto se podría esperar sumar la serie divergente mediante una transformación similar a la determinada por la ec.(17.7). Sin embargo, se se utiliza estrictamente la variable λM^{-3} que se obtiene

de la definición (17.7), la serie (17.9) es una nueva serie divergente. Para solucionar esto, Caswell /51/ ha propuesto modificar la ecuación que determina la masa M utilizando un factor ℓ :

$$\left(\frac{m}{M}\right)^2 + \frac{\ell\lambda}{M^3} = 1, \quad \ell > 0 \quad (17.10)$$

y aproximando a los autovalores $\bar{E}(M^2, \lambda)$ mediante una secuencia $S\bar{E}_N$ dada por:

$$S\bar{E}_N(\ell) = M \sum_{n=0}^N E_M^{(n)}(\ell) (\lambda M^{-3})^n \quad (17.11)$$

Dado que la función $\bar{E}(M^2, \lambda)$ no depende del factor ℓ , éste podría determinarse de forma tal de que $S\bar{E}_N$ no dependa del mismo cuando N crece. En consecuencia Caswell ha propuesto determinar $\ell(=\ell^*)$ tal que:

$$\left(\frac{\partial}{\partial \ell} \lim_{\lambda \rightarrow \infty} \{M^{-1} S\bar{E}_N\}\right)(\ell=\ell^*) = 0, \quad (17.12)$$

con lo cual, haciendo uso de la ec.(17.8), los autovalores quedan aproximados por:

$$E(m^2, \lambda) \approx S\bar{E}_N(\ell^*) + \frac{M}{2} - \frac{3\lambda}{4M^2} \quad (17.13)$$

El estudio numérico de la ec.(17.13) para valores de $N=20$ (esto es, utilizando la TPRS hasta el orden 20) muestra que el método es extraordinariamente preciso para sumar la serie perturbativa para todo $\lambda > 0$. En este sentido, este método ha permitido obtener para el oscilador anarmónico cuártico resultados enormemente más precisos que los derivados mediante los métodos de Padé y Borel-Padé hasta el mismo orden.

El procedimiento ha sido aplicado también al modelo con potencial de doble mínimo asociado al oscilador (esto es, $m^2 < 0$) pero los resultados son de menor precisión. En este caso, como se verá más adelante, la masa renormalizada no está acotada.

El método aquí presentado puede aplicarse sólo al oscilador anarmónico cuártico (ec.(17.1)); por ejemplo en el Apéndice E se muestra que el oscilador anarmónico séxtico:

$$H = \frac{1}{2} \dot{\phi}^2 + \frac{m^2}{2} \phi^2 + \lambda \phi^6, \quad (17.14)$$

no puede ser reordenado normalmente para obtener un nuevo oscilador anarmónico séxtico. En consecuencia no es posible definir la masa efectiva M en una ecuación como la ec.(17.7). Pese a esto, Caswell /51/ ha propuesto, sobre la base de argumentos dimensionales, una ecuación para la masa renormalizada M:

$$\left(\frac{m}{M}\right)^2 + \frac{\ell\lambda}{M^4} = 1 \quad (17.15)$$

Los resultados obtenidos para el oscilador séxtico (y su potencial de doble mínimo asociado) no son tan precisos como los derivados para el oscilador anarmónico cuártico.

Cabe agregar que otros posibles reordenamientos de las series perturbacionales han sido discutidos recientemente, a partir de la representación en segunda cuantificación de los hamiltonianos /52-54/. Todos estos métodos, pese a tener una validez restringida a ciertos y determinados problemas de autovalores, configuran un intento muy importante para combinar el método de suma de series perturbacionales con algunas propiedades analíticas de la función que se desea estudiar.

§.18. TECNICAS DE SUMA DE SERIES PERTURBATIVAS MEDIANTE TRANSFORMACIONES DEPENDIENTES DEL ORDEN.

En los últimos años se ha desarrollado un nuevo método para sumar ciertas series perturbacionales que aparecen en mecánica cuántica y teoría de campos. Dicho método está basado en un cambio del parámetro perturbacional mediante lo que se conoce como transformación dependiente del orden /55-57/. Pese a que este procedimiento parece muy efectivo sólo se lo ha aplicado a teorías de campos del tipo ϕ^4 con distinto número de dimensiones, al oscilador anarmónico cuártico /55/ y al efecto Zeeman para el átomo de hidrógeno /57/.

El procedimiento se basa en una extensión de los métodos utilizados para prolongar analíticamente el desarrollo Taylor de una función, fuera de su radio de convergencia (ver §.15). Para fijar ideas, consideremos nuevamente una función $f(z)$ que pueda desarrollarse formalmente en una serie de potencias asintótico-divergente:

$$f(z) = \sum_{n=0}^{\infty} f_n z^n \quad (18.1)$$

Si introducimos ahora el siguiente cambio de variables /55,56/:

$$z = \xi h(g) , \quad \xi \in \mathbb{R} , \quad (18.2)$$

tal que la función $h(g)$ cumpla la propiedad:

$$h(g) \rightarrow 0(g) , \quad g \rightarrow 0 , \quad (18.3)$$

la función original queda representada por el nuevo desarrollo:

$$f(h(g)) = \sum_{n=0}^{\infty} P_n(\xi) g^n \quad (18.4)$$

El método otorga la libertad de determinar la función $h(g)$ de acuerdo a alguna propiedad analítica que se conozca sobre la función $f(z)$. Cabe notar que no se ha presentado al presente un procedimiento sistemático para construir $h(g)$; por ejemplo, para el oscilador anarmónico y las teorías de campos (en estos caso $f(z)$ corresponde a los autovalores del hamiltoniano) se ha propuesto una transformación /55/:

$$z = \xi g(1 - g)^{-s} , \quad s > 0 , \quad (18.5)$$

donde s puede ser determinado merced al comportamiento asintótico de $f(z)$ cuando $|z| \rightarrow \infty$. La transformación que recientemente se ha propuesto para tratar la TP correspondiente al efecto Zeeman del átomo de hidrógeno es, por el contrario, mucho más complicada /57/. La ec.(18.5) muestra una de las ventajas de utilizar un desarrollo en serie de potencias de g , ya que esta variable está acotada, ent tanto que la original no lo está ($z \geq 0$).

El procedimiento establecido a través de las ecs.(18.2) y (18.4) posee un segundo grado de libertad en el parámetro real ξ . De acuerdo a Zinn-Justin y col./55-57/, dicho parámetro puede determinarse de modo de acelerar la convergencia de la secuencia obtenida al truncar el desarrollo (18.4), es decir:

$$F_N(\xi) = \sum_{n=0}^N P_n(\xi) g^n \tag{18.6}$$

Esto último se consigue eligiendo a $\xi (= \xi_N)$, como un cero del último coeficiente de la secuencia (18.6):

$$P_N(\xi_N) = 0 \tag{18.7}$$

La condición (18.3) nos asegura que el coeficiente $P_n(\xi)$ puede expresarse en función de los coeficientes originales $\{f_j; j=0,1,\dots,n\}$. En consecuencia, el parámetro ξ_N que se obtiene de la ec.(18.7) depende del número de términos considerados en la construcción de F_N . De aquí que la transformación (18.2) sea una transformación dependiente del orden.

Mediante la aplicación de este tipo de transformaciones sólo se han obtenido pruebas rigurosas de convergencia para algunos modelos muy simples que poseen desarrollos en serie de potencias con radio de convergencia nulo. Sin embargo se posee suficiente evidencia numérica como para sospechar que si los coeficientes f_n divergen como $f_N \rightarrow (N!)^M$, la serie puede ser sumada mediante una transformación dependiente del orden en la cual $\xi_N \rightarrow N^{-M}$ /55,56/.

Pese a la falta de pruebas rigurosas, el estudio numérico de estas transformaciones /55-57/ ha revelado que las mismas permiten sumar series con divergencia $N!$ para todos los valores de $z \geq 0$. En este sentido, para los modelos a los que se ha aplicado, este método presenta enormes ventajas, en lo que hace a velocidad y estabilidad de la convergencia, respecto de los métodos de Padé (§.13) y Borel-Padé (§.14).

Lo comentado anteriormente, así como lo visto en los §§.16 y 17, nos sugiere que las técnicas de suma de series perturbacionales más poderosas son aquéllas en las que se introduce alguna información de tipo analítico sobre la función a aproximar. Hemos visto que tal información puede obtenerse a partir de reordenamientos de operadores, en el caso de problemas de autovalores, o bien a partir de desarrollos asintóticos. Una pregunta a la que sería interesante responder es la siguiente: ¿de qué forma sistemática se pueden vincular las propiedades analíticas de la función $f(z)$ con una técnica de suma de series de potencias divergentes?. Un posible camino para dilucidar ese problema sería intentar

vincular entre sí a los procedimientos vistos en los §§.16-18, de forma tal de resaltar los puntos que fueran esenciales. A partir del capítulo siguiente comenzaremos el estudio de esta cuestión, empezando por analizar cuáles son las propiedades analíticas esenciales que se deben tomar en cuenta, para lograr aproximar una función de interés fisicoquímico en todo el rango de valores de los parámetros de los que la misma depende.

Los resultados que se mostrarán son enteramente originales, y están organizados de forma tal de presentar un nivel creciente de generalidad con el correr de los capítulos. Dicho ordenamiento es consistente desde el punto de vista lógico y sigue los pasos en los que ha avanzado nuestra investigación.

REFERENCIAS DEL CAPITULO V.

- /1/ E. Borel, *Leçons sur les séries divergentes*, Gauthier-Villars, 2ème Ed., Paris, 1928.
- /2/ G.H. Hardy, *Divergent Series*, Oxford University Press, Oxford, 1949.
- /3/ J.J. Loeffel, A. Martin, B. Simon and A.S. Wightman, *Phys. Lett. B* 30 (1969) 659.
- /4/ S. Graffi, V. Grecchi and B. Simon, *Phys. Lett. B* 32 (1970) 631.
- /5/ P.R. Graves-Morris (Ed.), *Padé Approximants*, The Institute of Physics, London and Bristol, 1972.
- /6/ L. Wuytack (Ed.), *Padé Approximants and Its Applications*, Lecture Notes in Mathematics 765, Antwerp, Springer Verlag, 1979.
- /7/ G. Baker and J. Gammel (Eds.), *The Padé Approximant in Theoretical Physics*, Academic, New York, 1970.
- /8/ C.M. Bender and T.T. Wu, *Phys. Rev. Lett.* 27 (1971) 461.
- /9/ B. Simon, *Ann. Phys. (NY)* 58 (1970) 76.
- /10/ S. Graffi and V. Grecchi, *J. Math. Phys.* 19 (1978) 1002.
- /11/ J. Zinn-Justin, *Phys. Rep.* 1 (1971) 55.
- /12/ Ref./6/, pág.338.
- /13/ J.S.R. Chisholm, *J. Math. Phys.* 4 (1963) 1506.
- /14/ G.A. Baker, *Phys. Rev.* 161 (1967) 434.
- /15/ J. Killingbeck, *Rep. Prog. Phys.* 40 (1977) 963.
- /16/ C.E. Reid, *Int. J. Quantum Chem.* 1 (1967) 521.
- /17/ B. Simon, *Int. J. Quantum Chem.* 21 (1982) 3.
- /18/ B. Hirsbrunner, *Helv. Phys. Acta* 55 (1982) 295.
- /19/ A.D. Sokal, *J. Math. Phys.* 21 (1980) 261.
- /20/ S. Graffi, V. Grecchi and G. Turchetti, *Nuovo Cimento B* 4 (1971) 313.
- /21/ J.M. Leinaas and E. Osnes, *Phys. Scr.* 22 (1980) 193.
- /22/ V.L. Eletskii and V.S. Popov, *Sov.J. Nucl. Phys.* 28 (1978) 134.
- /23/ V.L. Eletskii and V.S. Popov, *Sov.J. Nucl. Phys.* 28 (1978) 570.
- /24/ V.S. Popov and V.M. Weinberg, *Phys. Lett. A* 90 (1982) 107.
- /25/ J.C. Le Guillou and J. Zinn-Justin, *Phys. Rev. Lett.* 39 (1977) 95.
- /26/ G. Parisi, *Phys. Lett. B* 69 (1977) 329.
- /27/ G.E. Sobelman, *Phys. Rev. D* 19 (1979) 3754.
- /28/ J. Zinn-Justin, *Phys. Rep.* 70 (1981) 109 , y referencias citadas allí
- /29/ L. Lovitch and M.F. Marziani, *Nuovo Cimento A* 76 (1983) 615.
- /30/ M. Marziani, *J. Phys. A* 17 (1984) 547.
- /31/ J.C. Le Guillou and J. Zinn-Justin, *Phys. Rev. B* 21 (1980) 3976.
- /32/ J.C. Le Guillou and J. Zinn-Justin, *Ann. Phys. (NY)* 147 (1983) 57.
- /33/ P.M. Morse and H. Feshbach, *Methods of Theoretical Physics*, McGraw-Hill, New York, 1953.
- /34/ J. Gunson and P.H. Ng, *Nuovo Cimento A* 8 (1972) 63.
- /35/ K. Bhattacharyya, *Int. J. Quantum Chem.* 22 (1982) 307.
- /36/ J.N. Silverman, *Phys. Rev. A* 28 (1983) 498.
- /37/ J. Killingbeck, *J. Phys. A* 14 (1981) 1005.
- /38/ E.J. Austin and J. Killingbeck, *J. Phys. A* 15 (1982) L 443.

D. Bessis, Ed, Cargèse Lectures in Physics, Gordon and Breach, New York 1972

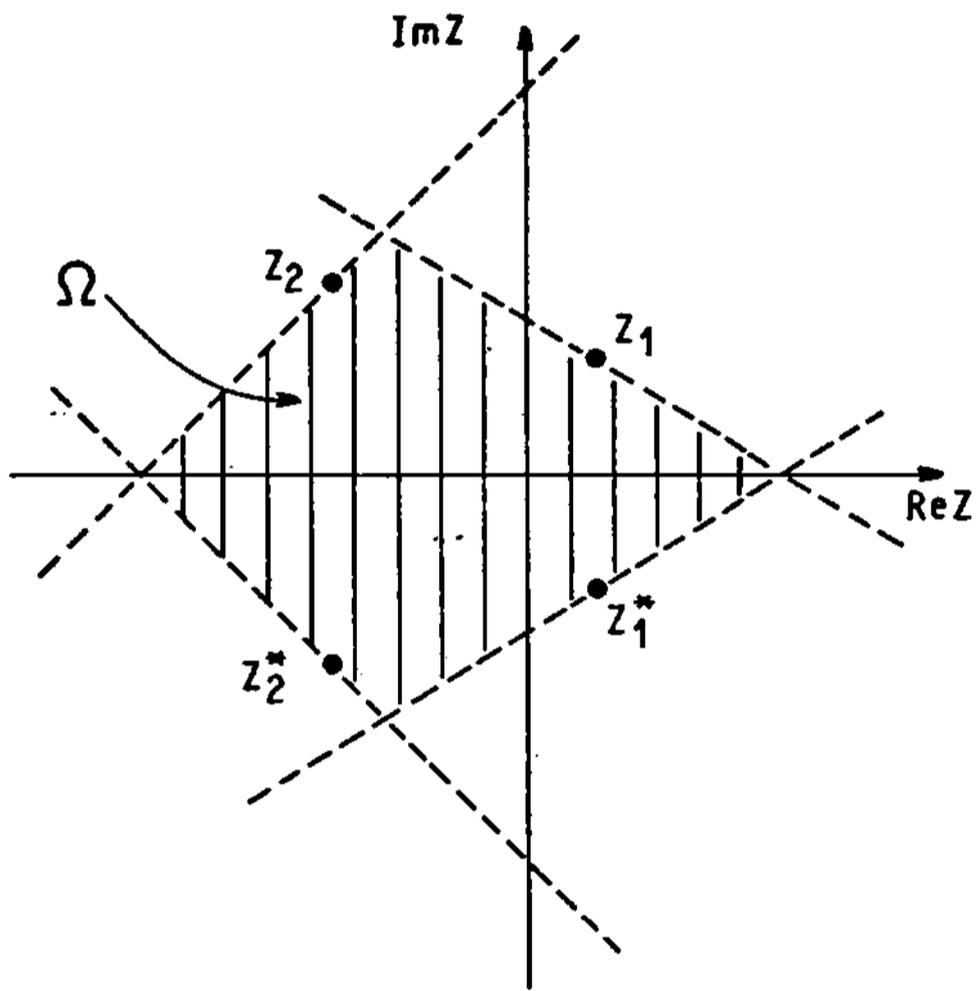
- /39/ E.J. Austin, J. Phys. A 17 (1984) 367.
/40/ A. Dalgarno and A.L. Stewart, Proc. R. Soc. London Ser. A 257 (1960) 534.
/41/ E. Feenberg, Ann. Phys. (NY) 3 (1958) 292.
/42/ K. Bhattacharyya, J. Phys. B 14 (1981) 783.
/43/ K. Bhattacharyya, Int. J. Quantum Chem. 20 (1981) 1273.
/44/ P.-O. Löwdin, Int. J. Quantum Chem. 21 (1982) 69.
/45/ P. Pascual, An. Fis. 75 (1979) 77.
/46/ I.K. Dmitrieva and G.I. Plindov, Phys. Lett. A 79 (1980) 47.
/47/ I.K. Dmitrieva and G.I. Plindov, Phys. Scr. 22 (1980) 386.
/48/ K. Banerjee, Proc. R. Soc. London Ser. A 368 (1979) 155.
/49/ I.G. Halliday and P. Suranyi, Phys. Lett. B 85 (1979) 421.
/50/ I.G. Halliday and P. Suranyi, Phys. Rev. D 21 (1980) 1529.
/51/ W.E. Caswell, Ann. Phys. (NY) 123 (1979) 153.
/52/ I.D. Feranchuk and L.J. Komarov, Phys. Lett. A 88 (1982) 211.
/53/ F.M. Fernández and E.A. Castro, Phys. Lett. A 91 (1982) 339.
/54/ ~~F.M. Fernández~~, A.M. Mesón and E.A. Castro, Phys. Lett. A (en prensa)
/55/ R. Seznec and J. Zinn-Justin, J. Math. Phys. 20 (1979) 1398. ↑ ⊗
/56/ Ref./28/, pág. 159. agregan
/57/ Ref./32/, pág. 67.

⊗ G.A. Antica, F.M. Fernández and E.A. Castro, Phys. Lett. A
119 (1986) 149
M Znojil, J. Phys. A 20 (1987) 1907; Phys. Lett. A 120
(1987) 317; Phys. Rev. A 35 (1987) 2448

LEYENDA PARA LA FIGURA (Capítulo V)

Fig.5.1: Dominio de analiticidad Ω para la transformada de Borel de una función $f(z)$ con cuatro puntos de ramificación.

Fig. 5.1



CAPITULO VI

FUNDAMENTOS DEL METODO DEL FUNCIONAL VARIACIONAL (MFV)

§.19. ENERGIA DE SISTEMAS DEPENDIENTES DE PARAMETROS.

En capítulos anteriores hemos visto cómo resulta sumamente conveniente para sumar la TPRS, utilizar alguna información de tipo analítico acerca de las funciones cuyo desarrollo en serie de potencias se desea estudiar. En virtud de ello, resulta oportuno investigar cuáles son las propiedades analíticas que deben tomarse en cuenta. Un camino muy interesante para lograr este propósito, es el que estudiaremos a partir de este capítulo.

Recientemente Rosen /1/ demostró que un cierto tipo de funcionales semiclásicos extremados en el espacio de configuraciones, permitían satisfacer el TV y THF para un sistema de osciladores acoplados anarmónicamente. Similares conclusiones habían sido extraídas por Orland /2/ previamente, analizando, desde un punto de vista diferente, qué ecuación diferencial determinaba en forma aproximada, la dependencia paramétrica de los autovalores del hamiltoniano de un oscilador anarmónico.

Dado que estos dos trabajos constituyen un importante punto dentro de la estructura de esta obra, discutiremos ciertos aspectos de interés. Nuestra idea es estudiar representaciones funcionales bien generales para los autovalores de sistemas mecanocuánticos de interés fisicoquímico, que puedan ser construídas tomando en cuenta diversas propiedades analíticas. Estos funcionales semiclásicos son el punto de partida para el desarrollo de un método sistemático de construcción de soluciones aproximadas para la ecuación de Schrödinger, que nos permitirá aprovechar la información contenida en los métodos discutidos en los capítulos precedentes.

Consideremos el hamiltoniano de un oscilador 2K-anarmónico, cuya importancia en física y química molecular y teorías de campo se discute en los Apéndices A y B:

$$H(g,\lambda) = p^2 + gx^2 + \lambda x^{2K} ; \quad g,\lambda,K > 0 \quad (19.1)$$

Sea $E_n(g,\lambda)$ el n-ésimo autovalor de (19.1), para el cual, como es conocido, no se posee expresión analítica para K entero y mayor que 2.

A partir de lo visto en el Cap.I, sabemos que $E_n(g,\lambda)$ satisface el THF:

$$\frac{\partial E_n}{\partial \lambda} = \langle x^{2K} \rangle, \quad (19.2)$$

y el TV:

$$2 \langle T \rangle = \langle xV' \rangle, \quad (19.3)$$

que, para el modelo (19.1), toma la forma siguiente:

$$\langle p^2 \rangle = g \langle x^2 \rangle + K \lambda \langle x^{2K} \rangle \quad (19.4)$$

Para el autovalor E_n , el TV (19.4) nos conduce a

$$E_n = 2g \langle x^2 \rangle + (K+1) \lambda \langle x^{2K} \rangle = 2g \langle x^{2K} \rangle + (K+1) \lambda \frac{\partial E_n}{\partial \lambda} \quad (19.5)$$

A partir de la ec.(19.5), Orland /2/ ha derivado una ecuación diferencial para la energía a partir de la consideración de una aproximación de tipo semiclásico:

$$\langle x^{2s} \rangle = \langle x^2 \rangle^s \quad (19.6)$$

Esta ecuación no es de validez general, y la misma debería escribirse introduciendo una dependencia apropiada con s , n y λ :

$$\langle x^{2s} \rangle = B_n^{(s)}(\lambda) \langle x^2 \rangle^s \quad (19.7)$$

Orland /2/, al igual que Rosen /1/, han utilizado arbitrariamente $B_n^{(s)}(\lambda) = 1$. Volveremos más adelante a discutir esta función.

Reemplazando (19.6) en (19.5), deducimos, tomando $g=1$ sin pérdida alguna de generalidad, el siguiente resultado:

$$E_n = 2 \left(\frac{\partial E_n}{\partial \lambda} \right)^{1/K} + (K+1) \lambda \frac{\partial E_n}{\partial \lambda} \quad (19.8)$$

Esta ecuación, que de aquí en adelante denominaremos ecuación de Orland, determina la dependencia aproximada del autovalor E_n con el parámetro λ de acoplamiento (autoacoplamiento) presente en el hamiltoniano.

El procedimiento seguido hasta aquí nos permite transformar el problema original de una ecuación diferencial lineal de segundo orden a autovalores, en otro de una ecuación diferencial no lineal de primer orden en los autovalores.

Para resolver la ec.(19.8) se puede proponer una solución paramétrica a través del método de series de potencias /2/; comenzamos por hacer:

$$\frac{\partial E_n}{\partial \lambda} = p^{-K}, \quad (19.9a)$$

que reemplazada en la ec.(19.8) nos da:

$$E_n = 2p^{-1} + (K+1)\lambda p^{-K} \quad (19.9b)$$

Si ahora consideramos que E_n y λ son desarrollables en serie de potencias de p :

$$E_n = \sum_m E_n^{(m)} p^m, \quad (19.10a)$$

$$\lambda = \sum_m \lambda_m p^m, \quad (19.10b)$$

y reemplazando tales desarrollos en (19.9b), obtenemos:

$$\sum_m E_n^{(m)} p^m = 2p^{-1} + (K+1) \sum_m \lambda_m p^{m-K} \quad (19.11)$$

Los coeficientes $E_n^{(m)}$ y λ_m están vinculados a través de la ec.(19.9a):

$$\frac{\partial E_n}{\partial p} = \frac{\partial \lambda}{\partial p} p^{-K}, \quad (19.12)$$

con lo cual obtenemos:

$$m E_n^{(m)} = (m+K) \lambda_{m+K} \quad (19.13)$$

Si introducimos ahora (19.13) en (19.11), generamos una recurrencia para calcular los coeficientes λ_m :

$$\sum_m \left\{ \frac{m+K}{m} - (K+1) \right\} \lambda_{m+K} p^m = 2p^{-1} \quad (19.14)$$

Cuando $m=-1$ deducimos:

$$\lambda_{K-1} = -K^{-1}, \quad (19.15a)$$

y por otro lado para $m \neq -1$ tenemos:

$$\lambda_s = 0, \text{ para todo } s \neq (K \pm 1) \quad (19.15b)$$

Con estos resultados, podemos finalmente escribir el desarrollo (19.10b) de la siguiente manera:

$$\lambda = -K^{-1} p^{K-1} + a p^{K+1} \quad (19.16)$$

donde $a = \lambda_{K+1}$ es una constante de integración de la ecuación de Orland cuyo valor debe elegirse adecuadamente.

Si ahora reemplazamos (19.16) en (19.9b), obtenemos una expresión paramétrica compacta para la energía:

$$E_n = \left(\frac{K-1}{K} \right) p^{-1} + (K+1) a p \quad (19.17)$$

Analícemos con cuidado el significado de las ecs.(19.16) y (19.17): La energía dada por (19.17), con p determinado por (19.16), satisface la ecuación de Orland para cada λ , y por lo tanto satisface el TV y el THF. El hecho que se verifiquen estos dos teoremas nos asegura que la dependencia de E_n con λ (deducible de las ecs.(19.16) y (19.17)) es, cualita-

tivamente, la del autovalor exacto. Desde el punto de vista cuantitativo la aproximación está limitada por la utilización de la relación semiclásica (19.6) y por la elección que se haga de a en la ec.(19.16).

Para el oscilador anarmónico cuártico ($K=2$), Orland /2/ eligió a de modo de ajustar un autovalor calculado con aceptable exactitud mediante técnicas numéricas, obteniendo resultados razonables para E_n en un amplio rango de valores de n y λ . Por el momento no nos detendremos a discutir otras parametrizaciones posibles, sino que avanzaremos en el estudio de relaciones generales atinentes a las soluciones de la ecuación de Orland.

Para nuestra discusión es particularmente importante analizar la solución de la ec.(19.8) desde un punto de vista diferente. Consideremos el siguiente funcional en q , que asociaremos al modelo descrito por el hamiltoniano (19.1) (con $g=1$):

$$F = \frac{A}{q^2} + q^2 + \lambda q^{2K}, \quad A=\text{cte}, \quad (19.18)$$

ya que posee tres términos, cada uno de los cuales posee la misma homogeneidad en q que aquélla que poseen en x cada uno de los términos presentes en el hamiltoniano.

Si ahora extremamos $F(q)$:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial q}\right)(q=q^*) = 0, \text{ luego: } \frac{A}{Kq^{*2}} = \frac{q^{*2}}{K} + \lambda q^{*2K}, \quad (19.19)$$

obtenemos un mínimo, ya que:

$$\frac{\partial^2 F}{\partial q^2} = \frac{6A}{q^4} + 2 + 2K(2K-1) \lambda q^{2K-2},$$

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial q^2}\right)(q=q^*) = 8 + 4(K^2+K) \lambda q^{*2K-2} > 0, \text{ para todo } \lambda > 0 \quad (19.20)$$

Finalmente, obtenemos la expresión de F en el mínimo:

$$F(q^*) = \left(\frac{K+1}{K}\right) \frac{A}{q^{*2}} + \left(\frac{K-1}{K}\right) q^{*2} \quad (19.21)$$

Es muy interesante notar que las ecuaciones (19.19) y (19.21) son idénticas a las ecs.(19.16) y (19.17), respectivamente, si se elige:

$$A = aK, \quad p = q^{*-2} \quad (19.22)$$

La conclusión extraída es significativa: un funcional como (19.18), construido respetando la estructura del hamiltoniano que define al modelo, y extremado respecto de las variables de las que depende, satisface la ecuación de Orland y por consiguiente satisface el TV y el THF, dentro del esquema establecido por la aproximación semiclásica. Es claro que entre la dos aproximaciones ensayadas para solucionar la ec.(19.8), la correspondiente a la construcción del funcional minimizado F es más simple y

presenta mayores posibilidades de generalización.

Es particularmente ilustrativo para nuestros propósitos mostrar de qué manera el funcional F satisface una relación similar al THF. A partir de la condición de extremo sabemos que q depende de λ y además sabemos que A es una constante independiente de λ. En consecuencia, al derivar (19.18) respecto de dicho parámetro tenemos:

$$\frac{\partial F}{\partial \lambda} = \left(\frac{\partial F}{\partial q}\right)_\lambda \frac{\partial q}{\partial \lambda} + \left(\frac{\partial F}{\partial \lambda}\right)_q, \quad (19.23)$$

e, invocando la condición de extremo $(\partial F / \partial q)_\lambda (q=q^*)=0$, deducimos:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \lambda}\right)(q=q^*) = \left(\frac{\partial F}{\partial \lambda}\right)_q (q=q^*), \quad (19.24)$$

que para el ejemplo particular que hemos utilizado aquí nos da:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \lambda}\right)(q=q^*) = q^{*2K} \quad (19.25)$$

Es evidente que la ec.(19.25) es equivalente al THF sii: $q^{*2K} = \langle x^{2K} \rangle$, siendo F la aproximación a E.

Hasta el momento hemos utilizado un modelo sencillo de un oscilador unidimensional, para estudiar la ecuación que determina la dependencia de la energía con los parámetros contenidos en el hamiltoniano. Sin embargo, Rosen /1/ obtuvo resultados equivalentes a los aquí discutidos para el siguiente hamiltoniano, más general:

$$H = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \xi_i x_i^2 + \sum_{j=1}^N \gamma_{ij} x_i^2 x_j^2 \right) \quad (19.26)$$

Este hamiltoniano describe un conjunto de N osciladores acoplados anarmónicamente. Rosen /1/ demostró que el funcional siguiente:

$$F = 2A \left(\sum_{i=1}^N q_i^2 \right)^{-1} + \sum_{i=1}^N \xi_i q_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \gamma_{ij} q_i^2 q_j^2, \quad (19.27)$$

extremado sobre $\bar{q}=(q_1, q_2, \dots, q_N)$:

$$F(\bar{q}=\bar{q}^*) = \min_{(\bar{q})} F(\bar{q}), \quad (19.28)$$

satisface las ecuaciones siguientes:

$$F = 2 \sum_{i=1}^N \xi_i \frac{\partial F}{\partial \xi_i} + 3 \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \gamma_{ij} \frac{\partial F}{\partial \gamma_{ij}} \quad (19.29a)$$

$$\frac{\partial F}{\partial \xi_i} \frac{\partial F}{\partial \xi_j} = \frac{\partial F}{\partial \gamma_{ij}} \quad (19.29b)$$

La ec.(19.29a) queda determinada a partir del TV y THF, en tanto que la ec.(19.29b) se sigue de la validez de la aproximación semiclassical:

$$\langle x_i^2 x_j^2 \rangle = \langle x_i^2 \rangle \langle x_j^2 \rangle$$

No es nuestro interés repetir aquí la demostración realizada por Rosen, ya que la misma es engorrosa y válida sólo para (19.26). En su lugar, seguiremos la demostración propuesta recientemente por Fernández y Castro /3/, ya que es más eficiente, general y aplicable a una amplia variedad de problemas cuánticos. Estudiaremos cuidadosamente esta demostración aquí, ya que es de suma importancia para las investigaciones que se presentan en el resto de la obra.

Consideremos un funcional $F(\bar{q})$ asociado a un sistema N-dimensional con la siguiente estructura:

$$F(\bar{q}) = \tilde{T}(\bar{q}) + \tilde{V}(\alpha, \bar{q}) \quad , \quad (19.30)$$

donde α es un parámetro o conjunto de parámetros contenidos en el hamiltoniano, y que por ende han sido transferidos al funcional. No discutiremos por el momento el significado de los términos \tilde{T} y \tilde{V} , sin embargo veremos que los extremos del funcional $F(\bar{q})$ satisfacen, bajo ciertas condiciones, relaciones idénticas al TV y THF.

Teorema 19.1: Sea $F(\bar{q})$, dado por (19.30), un funcional dependiente de \bar{q} y del conjunto de parámetros α . Sea \tilde{T} una función homogénea de grado -2 en \bar{q} . Luego $F(\bar{q})$ satisface el siguiente par de ecuaciones:

$$2 \tilde{T}(\bar{q}=\bar{q}^*) = \{\bar{q} \cdot \nabla \tilde{V}\}(\bar{q}=\bar{q}^*) \quad , \quad \bar{q}^* = (q_1^*, q_2^*, \dots, q_N^*) \quad , \quad (19.31)$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \alpha}\right)_{\bar{q}}(\bar{q}=\bar{q}^*) = \left(\frac{\partial F}{\partial \alpha}\right)_{\bar{q}}(\bar{q}=\bar{q}^*) \quad , \quad (19.32)$$

si se cumple que:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial q_i}\right)_{\alpha}(q_i=q_i^*) = 0 \quad , \quad i=1,2,\dots,N \quad (19.33)$$

Demostración: Aplicando el operador virial v :

$$v = \sum_{i=1}^N q_i \frac{\partial}{\partial q_i} = \bar{q} \cdot \nabla \quad , \quad (19.34)$$

al funcional (19.30) obtenemos (utilizando la hipótesis del teorema):

$$\begin{aligned} \bar{q} \cdot \nabla F &= \sum_{i=1}^N q_i \left(\frac{\partial F}{\partial q_i}\right)_{\alpha} = \sum_{i=1}^N \left\{ q_i \left(\frac{\partial \tilde{T}}{\partial q_i}\right)_{\alpha} + q_i \left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial q_i}\right)_{\alpha} \right\} \\ &= -2\tilde{T} + \sum_{i=1}^N q_i \left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial q_i}\right)_{\alpha} \end{aligned} \quad (19.35)$$

Introduciendo ahora la condición de extremo (19.33) obtenemos la ec. (19.31), que representa el equivalente al TV para el funcional.

Por otro lado, si estudiamos la variación de F con α :

$$\frac{\partial F}{\partial \alpha} = \left(\frac{\partial F}{\partial \alpha}\right)_{\bar{q}} + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial F}{\partial q_i}\right)_{\alpha} \left(\frac{\partial q_i}{\partial \alpha}\right) \quad , \quad (19.36)$$

y utilizamos (19.33), obtenemos como resultado la ec.(19.32).
La expresión (19.32) es análoga al THF, y generaliza la ec.(19.24).*

A partir del teorema anterior, hay una serie de cuestiones que quedan abiertas a la discusión y que podemos resumir a continuación: (i) La forma de la función \tilde{T} no está determinada. La condición de que \tilde{T} sea una función de grado -2 en $q(=||\tilde{q}||)$ puede ser satisfecha por una amplia variedad de funciones /1/. (ii) Tampoco ha sido determinada cuál debe ser la forma de la función $\tilde{V}(\alpha, \tilde{q})$ para un hamiltoniano dado. (iii) Si bien el THF fija la dependencia de F con α , nada hemos dicho respecto de la dependencia de F con los números cuánticos que definen a un estado del sistema. Esta debe ser determinada apropiadamente para obtener una aproximación razonable a E_n mediante el funcional F .

El teorema 19.1 permitiría diseñar un nuevo método para obtener aproximaciones a las energías de sistemas dependientes de parámetros, si las cuestiones planteadas más arriba fueran respondidas. Este método, que denominaremos "método del funcional variacional" (MFV), es objeto de investigación en el resto de la obra. El procedimiento, que desarrollaremos a partir del funcional (19.32), es totalmente original y, como veremos, reúne características de los métodos variacionales, semiclásicos y perturbacionales.

§.20. REPRESENTACIONES FUNCIONALES SEMICLASICAS PARA LA ENERGIA Y DEPENDENCIA ANALITICA CON LOS NUMEROS CUANTICOS.

En esta sección discutiremos algunos resultados de reciente aparición en la literatura /4,5/, que pueden ser considerados también como antecedentes del MFV, cuyos lineamientos generales se introdujeron en el §.19.

Banerjee /4/ ha considerado recientemente algunas propiedades de las soluciones de la ecuación de Schrödinger para el hamiltoniano:

$$H = p^2 + gV(x) \quad , \quad (20.1)$$

asociando a los autovalores de H un cierto funcional. Es interesante analizar cómo ha sido construido dicho funcional: supongamos que s es la longitud del intervalo de la variable x en el cual puede considerarse restringido el movimiento, siendo x_1 y x_2 los dos puntos de retorno clásicos. Desde un punto de vista semiclásico podemos considerar que en el intervalo s debe existir un número entero de semilongitudes de onda $L/2$, para evitar la interferencia destructiva

$$s = \frac{n}{2} L \quad , \quad n=1,2,\dots \quad (20.2a)$$

Mediante la igualdad de de Broglie /4/ podemos representar al impulso p en términos de s:

$$p = \frac{h}{L} = \frac{\hbar n \pi}{s} \quad , \quad (20.2b)$$

para arribar finalmente a una expresión funcional para la energía E semiclásica:

$$E(s) = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2s^2} + gV(s) \quad (20.3)$$

La ec.(20.3) muestra en una forma natural la dependencia funcional de grado -2 asociada a la energía cinética. Es particularmente importante notar que la utilización de la condición semiclásica (20.2a) nos conduce a que la constante A en la ec.(19.20) debe ser proporcional a n^2 , cuando $n \gg 1$. Volveremos sobre este punto en la sección siguiente.

El teorema 19.1 nos asegura que el funcional (20.3) satisface el TV THF si se cumple:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial s}\right)_{g(s=s^*)} = 0 \quad (20.4)$$

Banerjee /4/ ha discutido la posibilidad de introducir una constante adicional C en el funcional, de forma tal que E(s) satisfaga el principio de correspondencia de Bohr (ec.(5.25)):

$$E = \frac{C\hbar^2 \pi^2 n^2}{s^2} + gV(s) ; \quad \left(\frac{\partial E}{\partial n}\right)_{(s=s^*)} = \frac{\hbar}{\tau_c} , \quad (20.5)$$

siendo τ_c el período clásico del movimiento:

$$\tau_c = \int_{x_1}^{x_2} p(x)^{-1} dx , \quad p(x_1) = p(x_2) = 0 \quad (20.6)$$

Combinado las ecs.(20.5) y (20.6) obtenemos la forma de la constante C:

$$C = \frac{s^{*2}}{2n} \oint (E-gV(x))^{-1/2} dx \quad (20.7)$$

La utilización de la constante C en E(s) significa una mejora adicional al funcional, ya que introduce una mayor información sobre las propiedades analíticas de los autovalores; en este caso, la correcta dependencia con los números cuánticos en el límite semiclásico. Nuestro propósito al desarrollar el MFV es precisamente ése: introducir en el funcional toda la información teórica disponible sobre los autovalores, de forma tal de obtener sencillas expresiones analíticas para los mismos. En los capítulos siguientes extenderemos en forma sistemática el MFV, y el trabajo de Banerjee /4/ puede considerarse en cierto modo un antecedente de nuestros resultados.

Una aproximación diferente se ha introducido muy recientemente /5/ para la construcción de funcionales del tipo semiclásico. Para discutir aquí las principales ideas, seguiremos la argumentación de Gerck y col. /5/ adaptada a nuestras necesidades. Consideremos la ecuación de Schrödinger asociada al operador (20.1) (tomando $\hbar=m=1$):

$$-\psi''(x) + gV(x)\psi(x) = E\psi(x) , \quad 0 \leq x < \infty , \quad (20.8)$$

con la condición de contorno:

$$\psi(x \rightarrow \infty) = 0 \quad (20.9)$$

Para derivar un funcional podemos "discretizar" la ec.(20.8), esto es, transformar la ecuación diferencial de segundo orden en una recurrencia. A tal efecto consideremos el siguiente resultado auxiliar: sea U un conjunto de funciones que satisfacen las condiciones de contorno (20.9):

$$U = \{u_1, u_2, u_3\} = \{e^{-\alpha x}, xe^{-\alpha x}, x^2 e^{-\alpha x}\} , \quad (20.10)$$

y aproximemos con ellas a la función $\psi(x)$:

$$\Psi(x) = \sum_{n=1}^3 c_n u_n \quad (20.11)$$

Mediante la ec.(20.11), es posible determinar tres constantes reales a, b, y c tal que se cumpla:

$$\Psi''(x) = a \Psi(x-b) + c \Psi(x) \quad (20.12)$$

Introduciendo (20.11) en (20.12), e igualando los coeficientes de las funciones u_i (linealmente independientes) obtenemos:

$$a = 2\alpha^2/e, \quad lne=1, \quad (20.13a)$$

$$b = 1/\alpha, \quad (20.13b)$$

$$c = -\alpha^2 \quad (20.13c)$$

Consideremos ahora una malla de N puntos: $x_1, x_2, \dots, x_k, \dots, x_N$, y definamos además la siguiente cantidad auxiliar:

$$x_k - x_{k-1} = \Delta x_k = \frac{1}{\alpha_k} \quad (20.14)$$

Para cada uno de los puntos de la malla, la ec.(20.12) se puede escribir:

$$\Psi_k''(x) = a_k \Psi_k(x-b) + c_k \Psi_k(x); \quad \Psi_k(x) = \Psi(x_k), \quad (20.15)$$

que mediante las ecs.(20.13) se puede transformar en:

$$\Psi_k'' = a_k \Psi_{k-1} + c_k \Psi_k \quad (20.16)$$

Introduciendo ahora (20.16) en la ec.(20.8), obtenemos la recurrencia buscada:

$$-2\frac{\alpha_k^2}{e} \Psi_{k-1} + \alpha_k^2 \Psi_k + g V_k \Psi_k = E \Psi_k, \quad V_k = V(x_k) \quad (20.17)$$

Escribiendo la ec.(20.17) en forma matricial:

$$\underline{\underline{H}} \underline{\underline{\Psi}} = E \underline{\underline{\Psi}}, \quad \underline{\underline{\Psi}} = \begin{bmatrix} \Psi_1 \\ \vdots \\ \Psi_N \end{bmatrix}$$

$$\underline{\underline{H}} = \begin{bmatrix} \alpha_0^2 + V_0 & 0 & 0 & \dots \\ -2\alpha_1^2/e & \alpha_1^2 + V_1 & 0 & \dots \\ 0 & -2\alpha_2^2/e & \alpha_2^2 + V_2 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix} \quad (20.18)$$

encontramos que E indica los autovalores de una matriz bidiagonal:

$$E_n = \alpha_n^2 + g V_n \quad (20.19)$$

Para derivar una forma funcional para E_n a partir de (20.19), Gerck y col. /5/ han introducido una aproximación de tipo semiclásica, haciendo:

$$x_n (x_n - x_{n-1})^{-1} = (1 - \frac{x_{n-1}}{x_n})^{-1} \approx s_1 n + s_2 + O(n^{-1}) \quad (20.20)$$

Las ecs.(20.14) y (20.20) nos permiten expresar a los puntos de la malla x_n en función de n , para $n \gg 1$:

$$x_n = x_n \left(\frac{\alpha_n^{-1}}{\Delta x_n} \right) = x_n (x_n - x_{n-1})^{-1} \alpha_n^{-1} \approx (s_1 n + s_2) \alpha_n^{-1} + O((m_n)^{-1}), \quad (20.21)$$

habida cuenta que las constantes s_1 y s_2 se puedan determinar de alguna manera. La ec.(20.21) nos conduce inmediatamente al funcional buscado, al reemplazar (20.21) en la ec.(20.19):

$$E_n = \frac{(ns_1 + s_2)^2}{y_n^2} + g V(y_n), \quad y_n = (s_1 n + s_2) / \alpha_n \quad (20.22)$$

El parámetro α es arbitrario y por lo tanto puede fijarse variacionalmente. La ec.(20.22) nos transforma dicha condición variacional en la condición de extremo respecto de y_n en el funcional:

$$\left(\frac{\partial E_n}{\partial y_n} \right)_{y_n = y_n^*} = 0 \quad (20.23)$$

A partir del análisis realizado más arriba podemos notar dos hechos fundamentales: i) El término de grado -2 en el funcional (20.22) posee una constante proporcional a n^2 tal como obtuvo Banerjee /4/ mediante la condición de de Broglie; ii) El término correspondiente al potencial en el funcional (20.22) posee, en forma natural, términos con la misma homogeneidad que aquéllos presentes en el hamiltoniano, en el caso que los mismos existieran. En el §.19 vimos que lo mismo ocurría para las soluciones de la ecuación de Orland (ec.(19.8)).

Cabe comentar que Gerck y col. /5/ aplicaron la formulación aquí presentada sólo a ciertos problemas radiales determinados por un potencial V con un único término. En todos estos casos las constantes s_i en (20.20) se determinaron numéricamente de modo de ajustar el resultado respecto de algunos problemas particulares. La formulación seguida por Gerck y col. /5/ tiene algunos inconvenientes en lo que hace a su generalización: la inclusión de los términos de orden $O(n^{-1})$ en la ec.(20.20) transforma a la matriz H de bidiagonal a tridiagonal, con lo cual se pierde la estructura de un funcional sencillo para E_n .

Nuestro propósito en este párrafo ha sido traer a discusión dos de los más recientes y relevantes intentos para aproximar los aspectos más salientes de las soluciones de la ecuación de Schrödinger por medio de funcionales sencillos. Los dos procedimientos presentados, al igual que lo visto en el §.19, revelan la estrecha relación entre el MFV y las apro-

ximaciones de tipo semiclásico. Veremos en las secciones siguientes otras aproximaciones relacionadas, que pueden unificar en una formulación general aplicable a un número grande de problemas.

§.21. METODO DE DILATACION VARIACIONAL (SCALING VARIATIONAL METHOD).

El llamado método de dilatación variacional (SVM, scaling variational method) consiste en analizar las propiedades de sistemas mecanocuánticos mediante la utilización de funciones de prueba con un factor de dilatación que puede ser optimizado variacionalmente /6-8/. La optimización de dicho factor provee, como es conocido, una cota superior a la energía del estado más bajo de cada una de las representaciones irreducibles a las que están asociadas las autofunciones del hamiltoniano. Realizaremos en esta sección una discusión somera del método y de sus propiedades más importantes, ya que resulta de gran interés teórico establecer su relación con el MFV.

Consideremos una función de onda $\Psi(\bar{x})$ normalizada en un espacio N-dimensional:

$$||\Psi(\bar{x})|| = 1, \quad \bar{x} = (x_1, \dots, x_N), \quad (21.1)$$

e introduzcamos en ella un factor de dilatación $a > 0$ mediante el operador unitario U_a (ver Apéndice A):

$$U_a \Psi(\bar{x}) = a^{1/2} \Psi(a\bar{x}) \quad (21.2)$$

Consideremos ahora un sistema descrito por un hamiltoniano $H=T+V$, y construyamos el funcional $E(a)$ utilizando la función (21.2):

$$E(a) = \langle \Psi(\bar{x}) | U_a^\dagger H U_a \Psi(\bar{x}) \rangle = a \langle \Psi(a\bar{x}) | H \Psi(a\bar{x}) \rangle = \langle H \rangle(a) \quad (21.3)$$

El SVM consiste en determinar \underline{a} tal que:

$$\left(\frac{\partial E(a)}{\partial a} \right)_{(a=a^*)} = 0, \quad (21.4)$$

con lo cual se satisface el TV ⁹ /~~8~~/:

$$\langle U_{a^*} \Psi(\bar{x}) | |H, \bar{x} \cdot \nabla | U_{a^*} \Psi(\bar{x}) \rangle = \langle |H, \bar{x} \cdot \nabla | \rangle (a^*) = 0, \quad (21.5a)$$

$$2 \langle T \rangle (a^*) = \langle \bar{x} \cdot \nabla V \rangle (a^*) \quad (21.5b)$$

Utilizando los resultados del Apéndice A obtenemos el efecto de la transformación unitaria de dilatación sobre el valor medio de la energía cinética:

$$\langle T \rangle (a^*) = (a^*)^{-2} \langle T \rangle (1) \quad (21.6)$$

Por lo tanto, si V es una función homogénea de grado m , encontramos:

$$\langle \bar{x} \cdot \nabla V \rangle (a^*) = (a^*)^m m \langle V \rangle (1) \quad (21.7)$$

Finalmente, las ecs.(21.5b), (21.6) y (21.7) nos proporcionan la siguiente expresión para el factor óptimo de dilatación o de escala:

$$a^* = \left\{ \frac{m \langle V \rangle (1)}{2 \langle T \rangle (1)} \right\}^{1/(m+2)} \quad (21.8)$$

Si se introducen las ecs.(21.6), (21.7) y (21.8) en (21.5) obtenemos el valor extremo del funcional $E(a)$:

$$E(a^*) = \left\{ \left(\frac{m}{2} \right)^{2/(m+2)} + \left(\frac{2}{m} \right)^{m/(m+2)} \right\} \langle T \rangle (1)^{m/(m+2)} \langle V \rangle (1)^{2/(m+2)} \quad (21.9)$$

Es muy fácil mostrar que, a partir de las relaciones anteriores, se cumple:

$$\left(\frac{\partial^2 E(a)}{\partial a^2} \right) (a=a^*) = 2(m+2) \langle T \rangle (1) > 0, \quad \text{si: } m > -2, \quad (21.10)$$

lo que nos determina la condición que debe satisfacer el potencial $V(\bar{x})$ para obtener un mínimo en $E(a^*)$. La ec.(21.9) ha sido utilizada recientemente para mostrar que el SVM predice la correcta dependencia analítica de la energía con los números cuánticos que definen al sistema /10,11/, y con los parámetros contenidos en el hamiltoniano /10-15/. Cabe notar que la dependencia con los números cuánticos que predice el SVM coincide con la obtenida a través del método JWKB (Cap.II), y además el resultado parece ser independiente de la base de funciones $\{\psi_i(\bar{x})\}$ que se haya escogido /10,11/.

Los resultados antes obtenidos mantienen su vigencia en el caso que el potencial $V(\bar{x})$ conste de dos términos de diferente homogeneidad:

$$V(\bar{x}) = \lambda_1 V_1(\bar{x}) + \lambda_2 V_2(\bar{x}), \quad (21.11a)$$

$$\bar{x} \cdot \nabla V_1 = m_1 V_1, \quad \bar{x} \cdot \nabla V_2 = m_2 V_2 \quad (21.11b)$$

En este caso no se obtiene una ecuación sencilla para el factor de escala a^* al aplicar el SVM (comparar con lo visto en §.16). Si se elige como conjunto de funciones de prueba al conjunto de autofunciones de uno de los dos posibles problemas de orden cero:

$$H_i^0 \psi_i = E_i \psi_i \quad H_i^0 = \tau + \lambda_i V_i, \quad i=1 \text{ o } i=2, \quad (21.12)$$

es posible obtener la TPRS hasta el primer orden al desarrollar el extremo $E(a^*)$ en serie de $\lambda_2=0$, si se utiliza H_1^0 , o bien al desarrollar

$E(a^*)$ en serie de λ_1 alrededor de $\lambda_1=0$, si se utiliza H_2^0 . Simultáneamente a la TPRS el SVM permite satisfacer el TV, mediante el ajuste variacional del factor de escala.

Esto nos sugiere que la TPRS es también una posible fuente de información analítica adicional sobre los autovalores, que puede ser introducida en las representaciones funcionales para la energía. Esta idea ha sido aprovechada por diferentes autores para diseñar series perturbacionales renormalizadas variacionalmente (§.16), combinando la TP con el SVM /16-19/.

Recientemente ha sido demostrado que las mismas conclusiones discutidas aquí respecto de la estructura analítica de $E(a^*)$, se mantienen válidas para otras magnitudes de interés tales como, por ejemplo, $\Psi_n(0)$ /20/.

El SVM constituye una alternativa, respecto de los métodos discutidos en el §.20, para estudiar las propiedades analíticas más relevantes de la energía. Veremos más adelante que el MFV permite unificar las diferentes aproximaciones de un modo elegante y sencillo.

§.22. FORMULACION DEL MFV A PARTIR DE LAS DESIGUALDADES DE HEISENBERG.

Consideremos un problema N-dimensional definido a través de un hamiltoniano H (en unidades atómicas, es decir, haciendo $\hbar=m=1$):

$$H = \sum_{n=1}^N p_n^2 + V(\bar{x}) \quad , \quad \bar{x}=(x_1, \dots, x_N) \quad , \quad p_n = -i \frac{d}{dx_n} \quad , \quad (22.1)$$

siendo la ecuación de Schrödinger asociada:

$$H\Psi(\bar{x}) = E\Psi(\bar{x}) \quad ; \quad \lim_{|x_i| \rightarrow \infty} \Psi(\bar{x}) = 0 \quad , \quad i=1,2,\dots,N \quad (22.2)$$

Nos proponemos ahora construir el funcional variacional (FV) asociado a los autovalores E, satisfaciendo el teorema 19.1. A tal efecto, partimos de las desigualdades de Heisenberg para construir el término de grado -2 que representa la energía cinética en el FV. De acuerdo a lo visto en el §.1 sabemos que se cumple:

$$(\Delta p_i)^2 (\Delta x_i)^2 = A_i \geq \frac{1}{4} \quad , \quad i = 1,2,\dots,N \quad , \quad (22.3)$$

siendo $(\Delta M)^2 = \langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2$, la desviación cuadrática asociada al operador M.

Si ahora tomamos en cuenta las condiciones de contorno (22.2), obtenemos:

$$\langle p \rangle = -i \langle \Psi | \Psi' \rangle = -\frac{i}{2} \lim_{R \rightarrow \infty} |\Psi|^2 \Big|_{-R}^R = 0 \quad , \quad (22.4)$$

con lo cual la ec.(22.3) nos conduce a:

$$\langle p_n^2 \rangle = \frac{A_n}{q_n} \quad , \quad q_n = \Delta x_n \quad (22.5)$$

Utilizando la ec.(22.5) podemos encontrar la representación del funcional $\tilde{T}(\bar{q})$ (ec.(19.32)) como una función de grado -2 en $\{q_i\}$ (si se supone que A_n es independiente de q_n):

$$\tilde{T}(\bar{q}) = \sum_{n=1}^N p_n^2 = \sum_{n=1}^N \frac{A_n}{q_n} \quad , \quad \bar{q}=(q_1, \dots, q_N) \quad (22.6)$$

El funcional F(\bar{q}) puede ahora escribirse en forma general, haciendo:

$$F = \sum_{n=1}^N \frac{A_n}{q_n^2} + \tilde{V}(\bar{q}-\bar{q}_0) , \quad (22.7)$$

donde $\tilde{V}(\bar{q}-\bar{q}_0)$ es la representación del valor medio $\langle \psi | V(\bar{x}) \psi \rangle$ en términos de \bar{q} . El vector $\bar{q}_0 = (q_{01}, \dots, q_{0N})$ se introduce debido a que, como veremos, V puede no quedar totalmente determinado en términos de \bar{q} .

De acuerdo al teorema 19.1, el funcional (22.7) satisface relaciones similares a los TV y THF cuando es minimizado en el espacio de configuraciones, que es este caso es una minimización respecto de las desviaciones cuadráticas representadas por q_i , es decir:

$$E \approx F(q^*) , \quad (22.8a)$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial q_i}\right)(q_i=q_i^*) = 0 , \quad \bar{q}^* = (q_1^*, \dots, q_N^*) \quad (22.8b)$$

Para completar la construcción de F , debemos encontrar $V(\bar{q}-\bar{q}_0)$. Rosen /1/ utilizó un cierto tipo de relaciones semiclásicas, que constituyen un apropiado punto de partida para nuestro análisis. Las igualdades semiclásicas se pueden justificar mediante el siguiente argumento /21/: si N es el número de dimensiones del espacio, una amplia clase de operadores satisfacen la siguiente propiedad:

$$\langle AB \rangle = \langle A \rangle \langle B \rangle + O(1/N) \quad (22.9)$$

Tomando en cuenta que el límite $N \rightarrow \infty$, puede relacionarse al límite semiclásico de números cuánticos grandes, $n \rightarrow \infty$, podríamos concluir que para algunos operadores se debe cumplir /21/:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \{ \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2 \} = 0 \quad (22.10)$$

Si ahora nos restringimos a un potencial que satisfaga la propiedad:

$$V((x_1, \dots, x_i, \dots, x_N)) = V((x_1, \dots, -x_i, \dots, x_N)) , \quad i=1, 2, \dots, N , \quad (22.11)$$

y tomamos en cuenta que, en virtud del teorema 1.2, se cumple: $\langle x_i \rangle = 0$, para todo i , la ec.(22.10) sugiere que podría introducirse la siguiente igualdad:

$$\langle x_i^{2s} \rangle = B_{si} \langle x_i^2 \rangle^s = B_{si} q_i^{2s} , \quad (22.12)$$

que constituye un apropiado punto de partida para expresar $\tilde{V}(\bar{q})$ en términos de $\{q_i\}$. La aproximación semiclásica propuesta por Rosen /1/ consiste en hacer:

$$B_{si} = 1 , \quad \text{para todo } s, i , \quad (22.13)$$

que para los modelos considerados por dicho autor, y otros de interés,

no se cumple nunca, ni aún en el límite semiclásico. La ec.(22.13) corresponde a hacer:

$$\tilde{V}(\bar{q}) = V(\bar{q}) \quad , \quad (22.14)$$

esto es, la representación funcional del potencial, \tilde{V} , se obtiene cambiando las coordenadas por desviaciones cuadráticas en el potencial V . Sin embargo, dado que la ec.(22.13) no se satisface exactamente, la aproximación utilizada por Rosen /1/ no permite tomar en cuenta el número correcto de constantes de integración para la ecuación diferencial (19.31). Esta deficiencia nos sugiere que las funciones $\{B_{s_i}\}$ pueden jugar un importante papel para introducir información analítica adicional sobre E en el funcional F . Dichas funciones, al igual que las $\{A_i\}$, son por el momento desconocidas, pero deberán depender de los números cuánticos y de todos los parámetros contenidos en el hamiltoniano.

REFERENCIAS DEL CAPITULO VI.

- /1/ G. Rosen, Phys. Rev. A 20 (1979) 1287.
- /2/ H. Orland, Phys. Rev. Lett. 42 (1979) 285.
- /3/ F.M. Fernández and E.A. Castro, Phys. Rev. A 27 (1983) 2735.
- /4/ K. Banerjee, Proc. R. Soc. London Ser. A 380 (1982) 489.
- /5/ E. Gerck, J.A.C. Gallas and A.B. d'Oliveira, Phys. Rev. A 26 (1982) 662.
- /6/ V. Fock, Z. Physik 63 (1930) 855.
- /7/ R. McWeeny and C.A. Coulson, Proc. Camb. Phil. Soc. 44 (1948) 413.
- /8/ P.-O. Löwdin, J. Mol. Spectrosc. 3 (1959) 46.
- /9/ J.C.Y. Chen, J. Chem. Phys. 39 (1963) 3167.
- /10/ F.M. Fernández and E.A. Castro, Phys. Rev. A 27 (1983) 663.
- /11/ F.M. Fernández and E.A. Castro, J. Chem. Phys. 79 (1983) 321.
- /12/ J. Killingbeck, Phys. Lett. A 62 (1977) 285.
- /13/ D. Gromes and I.O. Stamatescu, Nucl. Phys. B 112 (1976) 213.
- /14/ D. Gromes and I.O. Stamatescu, Z. Physik C 3 (1979) 43.
- /15/ J. Dias de Deus, A.B. Henriques and J.M.R. Puñido, Z. Physik C 7 (1981) 157.
- /16/ P. Pascual, An. Fís. 75 (1979) 77.
- /17/ I.K. Dmitrieva and G.I. Plindov, Phys. Lett. A 79 (1980) 47.
- /18/ I.K. Dmitrieva and G.I. Plindov, Phys. Scr. 22 (1980) 386.
- /19/ C.C. Gerry and S. Silverman, Phys. Rev. A 29 (1984) 1574.
- /20/ G.A. Arteca, F.M. Fernández y E.A. Castro, ~~resultados no publicados.~~
- /21/ L.G. Yaffe, Rev. Mod. Phys. 54 (1982) 407. J. Math. Phys 25 1984

CAPITULO VII

APLICACION DEL MFV A SISTEMAS UNIDIMENSIONALES CON CONDICIONES DE
CONTORNO TRIVIALES.

§.23. OSCILADORES ANARMONICOS Y FUNCIONAL VARIACIONAL: PROPIEDADES GENERALES.

Consideremos por simplicidad un modelo unidimensional constituido por un oscilador $2K$ -anarmónico, cuya importancia en física y química molecular y teorías de campos se discute en los Apéndices A y B. El sistema está definido por el hamiltoniano $H(g,\lambda)$:

$$H(g,\lambda) = p^2 + gx^2 + \lambda x^{2K} \quad , \quad K=2,3,\dots \quad , \quad \lambda > 0 \quad , \quad (23.1)$$

el cual, por el teorema de Symanzik /1/ (Apéndice A), satisface la siguiente equivalencia unitaria:

$$H(g,\lambda) = \lambda^{1/(K+1)} H(g\lambda^{-2/(K+1)}, 1) \quad (23.2)$$

Sea $E(g,\lambda)$ un autovalor de $H(g,\lambda)$; sabemos que dicha función posee un desarrollo formal en serie de potencias de λ (con radio de convergencia nulo) y un desarrollo en serie de potencias de $\lambda^{-2/(K+1)}$ (con radio de convergencia no nulo) /1/. Indicaremos a dichos desarrollos de la siguiente manera:

$$E(1,\lambda) = \sum_{n=0}^{\infty} E^{(n)} \lambda^n \quad , \quad \lambda \ll 1 \quad , \quad (23.3a)$$

$$E(1,\lambda) = \lambda^{1/(K+1)} \sum_{n=0}^{\infty} e^{(n)} \lambda^{-2n/(K+1)} \quad , \quad \lambda \gg 1 \quad (23.3b)$$

De acuerdo a las ecuaciones generales desarrolladas en el §.22, el FV asociado al autovalor $E(g,\lambda)$ puede construirse a partir de las desigualdades de Heisenberg, que en este caso nos dan el siguiente resultado:

$$(\Delta x)^2 (\Delta p)^2 = \langle p^2 \rangle \langle x^2 \rangle = A_n > 0 \quad , \quad (23.4)$$

Para simplificar la notación hemos omitido toda referencia al número cuántico n en los valores medios. El funcional que obtenemos utilizando (23.4) es:

$$F_n(q) = \frac{A_n}{q^2} + q^2 + B_n q^{2K} \quad , \quad (23.5a)$$

donde:

$$q^2 = \langle x^2 \rangle, \quad (23.5b)$$

$$B_n = \langle x^{2K} \rangle \langle x^2 \rangle^{-K} \quad (23.5c)$$

Sin pérdida alguna de generalidad hemos hecho $g=1$ en (23.5a). Las funciones A_n y B_n deben ser, en general, dependientes de λ además de serlo de n . Tal dependencia puede encontrarse del siguiente modo: de acuerdo al teorema 19.1 tenemos:

$$\left(\frac{\partial F_n}{\partial \lambda}\right)_{(q=q^*)} = \left(\frac{\partial F_n}{\partial \lambda}\right)_q (q=q^*), \quad (23.6)$$

donde q^* es la solución de la ecuación determinada por la condición de extremo:

$$\left(\frac{\partial F_n}{\partial q}\right)_{(q=q^*)} = 0 \quad (23.7)$$

Derivando la ec.(23.5a) respecto de λ encontramos el siguiente resultado:

$$\left(\frac{\partial F_n}{\partial \lambda}\right)_q = \frac{1}{q^2} \frac{\partial A_n}{\partial \lambda} + q^{2K} B_n + \lambda q^{2K} \frac{\partial B_n}{\partial \lambda} \quad (23.8)$$

La ec.(23.8) nos proporciona una vinculación entre A_n y B_n , si obligamos al funcional a satisfacer el THF, es decir:

$$\left(\frac{\partial F_n}{\partial \lambda}\right)_{(q=q^*)} = \left(\frac{\partial E_n}{\partial \lambda}\right) = \langle x^{2K} \rangle = B_n q^{*2K} \quad (23.9)$$

Finalmente, utilizando las ecs.(23.6) y (23.8), es inmediato concluir que el THF (ec.(23.9)) se satisface si y sólo si:

$$\frac{\partial A_n}{\partial \lambda} = - \lambda q^{*(2K+2)} \frac{\partial B_n}{\partial \lambda} \quad (23.10)$$

La ec.(23.10) es muy significativa: si deseamos construir una aproximación razonable al autovalor $E(1, \lambda)$ mediante el FV, se debe resolver la ec.(23.10) junto con las ecs.(23.7) y (23.9) en lugar de la ecuación de Schrödinger. Naturalmente, esto es muy complicado, y debe hacerse en forma aproximada. Recientemente hemos mostrado que puede obtenerse una aceptable descripción de $E(1, \lambda)$ recurriendo a la solución trivial de (23.10), esto es, eligiendo a A_n y B_n como constantes independientes de λ /2/. Esta aproximación constituye la primera generalización realizada respecto del procedimiento original de Rosen /3/.

La ec.(23.10) representa una complicación innecesaria si es que se desea encontrar una representación funcional razonable para $E(1, \lambda)$, ya que introduce dos funciones dependientes de λ . La causa última de esta complicación es la ec.(23.5b). Mostraremos a continuación cómo puede desarrollarse la teoría del MFV utilizando una sola función de λ : $B_n = B_n(\lambda)$.

Redefinamos el funcional F_n de la siguiente manera:

$$F_n = \frac{A'_n}{q'^2} + q'^2 + \lambda B'_n q'^{2K} \quad , \quad (23.11)$$

donde ahora A'_n no depende de λ , y por lo tanto A'_n y B'_n no coinciden con las funciones A_n y B_n , tal como fueron definidas en las ecs.(23.4) y (23.5c).

Consideremos ahora la condición de extremo respecto de q' en el funcional definido por la ec.(23.11):

$$\left(\frac{\partial F_n}{\partial q'}\right)(q'=q'^*) = 0 \quad , \quad (23.12a)$$

$$A'_n = q'^{*4} + \lambda K B'_n q'^{*2K+2} \quad (23.12b)$$

Con la ecuación anterior podemos expresar el extremo de F_n de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} F_n(q^*) &= \frac{A'_n}{q'^{*2}} + q'^{*2} + \lambda B'_n q'^{*2K} \\ &= 2 q'^{*2} + \lambda(K+1)B'_n q'^{*2K} \end{aligned} \quad (23.13)$$

Podemos fácilmente verificar que se trata de un mínimo, calculando:

$$\frac{\partial^2 F_n}{\partial q'^2} = 6 \frac{A'_n}{q'^4} + 2K(2K-1) \lambda B'_n q'^{(2K-2)} \quad , \quad (23.14)$$

y luego utilizando la ec.(23.12b):

$$\left(\frac{\partial^2 F_n}{\partial q'^2}\right)(q'=q'^*) = 4 + 4(K^2+K) \lambda B'_n q'^{*2K-2} > 0 \quad (23.15)$$

La aproximación al autovalor $E(1,\lambda)$ está entonces determinada por $F_n(q'^*)$. Para obtener el THF calculamos la derivada del funcional F_n respecto del parámetro λ :

$$\left(\frac{\partial F_n}{\partial \lambda}\right)_{q'} = q'^{2K} \frac{\partial}{\partial \lambda}(\lambda B'_n) \quad , \quad (23.16)$$

y deducimos que el THF se satisface si:

$$\langle x^{2K} \rangle = q'^{*2K} \frac{\partial}{\partial \lambda}(\lambda B'_n) \quad (23.17)$$

De la ec.(23.17) encontramos una expresión para la función $B'_n(\lambda)$:

$$B'_n(\lambda) = \int_0^\lambda \langle x^{2K} \rangle q'^{*2K} d\lambda' + \lim_{\lambda \rightarrow 0} \{\lambda B'_n(\lambda)\} \quad (23.18)$$

Nos proponemos ahora establecer la relación entre los valores medios de $\langle p^2 \rangle$ y $\langle x^2 \rangle$ y las cantidades q'^* , B'_n y A'_n . Recordemos que al introducir el funcional (23.11), las ecs.(23.5b) y (23.5c) dejan de tener va-

lidez. A tal efecto, partimos del TV que cumplen las autofunciones de $H(1, \lambda)$:

$$2\langle T \rangle = \langle xV' \rangle, \quad \langle p^2 \rangle = \langle x^2 \rangle + K\lambda \langle x^{2K} \rangle \quad (23.19)$$

Esto nos permite escribir a la energía como:

$$E(1, \lambda) = 2\langle x^2 \rangle + (K+1)\lambda \langle x^{2K} \rangle \quad (23.20)$$

Considerando que $F_n(q'^*) = E(1, \lambda)$, e introduciendo la ec.(23.17) en (23.20), fácilmente se deduce la primera de las ecuaciones buscadas:

$$\langle x^2 \rangle = q'^{*2} - \frac{\lambda^2}{2} (K+1) \left(\frac{\partial B'_n}{\partial \lambda} \right) q'^{*2K} \quad (23.21)$$

Por otro lado, introduciendo (23.21) y (23.17) en (23.19), y utilizando la igualdad (23.12b), encontramos:

$$\langle p^2 \rangle = \frac{A'_n}{q'^{*2}} + \frac{K-1}{2} \lambda^2 q'^{*2K} \left(\frac{\partial B'_n}{\partial \lambda} \right) \quad (23.22)$$

Las ecs. (23.21) y (23.22) revelan claramente que todos los valores medios de interés, al igual que la energía, pueden calcularse para todo valor de λ , en términos de la función $B'_n(\lambda)$.

La función $B'_n(\lambda)$ es por el momento desconocida, pero posee algunas propiedades generales que pasaremos a estudiar. Si tomamos $\lambda=0$, podemos deducir a partir de la ec.(24.11) que:

$$q'^*(\lambda=0) = (A'_n)^{1/4} \quad (23.23)$$

Dado que $q'^*(\lambda=0)$ queda ligado exclusivamente a A'_n , esta constante puede determinarse a partir del conocimiento del espectro de autovalores para $\lambda=0$ (del cual usualmente se posee conocimiento).

A partir de la ec.(23.23) se deduce:

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0} F_n(q'^*) = 2 (A'_n)^{1/2} = \lim_{\lambda \rightarrow 0} E_n(1, \lambda) = E_n(1, 0), \quad (23.24)$$

que nos permite obtener la constante A'_n :

$$A'_n = \frac{1}{4} E_n(1, 0)^2 \quad (23.25)$$

De las ecs.(23.17) y (23.24) encontramos una primera propiedad para la función $B'_n(\lambda)$:

$$0 < \left\{ \lim_{\lambda \rightarrow 0} B'_n(\lambda) = B'_n(0) \right\} < \infty, \quad (23.26)$$

dado que $\langle x^{2K} \rangle > 0$, para todo K .

Para estudiar el comportamiento de la función $B'_n(\lambda)$ en el límite de λ grande, podemos partir de la ec.(23.12b) notando que, si $\lambda \gg 1$, se debe

cumplir:

$$q'^{*2K} \rightarrow \left(\frac{A'_n}{\lambda K B'_n}\right)^{K/(K+1)}, \quad \lambda \gg 1 \quad (23.27)$$

Utilizando la ec.(23.27) y la ec.(23.13), obtenemos la forma asintótica del funcional:

$$F_n(q'^{*}) \rightarrow \left(\frac{A'_n}{K}\right)^{K/(K+1)} (K+1) (\lambda B'_n)^{1/(K+1)} + O(\lambda^{-1/(K+1)}), \quad \lambda \gg 1 \quad (23.28)$$

Si comparamos la ec.(23.28) con el término dominante en λ en la ec.(23.3b) para el autovalor exacto, es evidente que se debe cumplir:

$$0 < \left\{ \lim_{\lambda \rightarrow \infty} B'_n(\lambda) = B'_n(\infty) \right\} < \infty \quad (23.29)$$

Las desigualdades (23.26) y (23.29) nos sugieren que $B'_n(\lambda)$ debe ser una función acotada, en el sentido que debe mantenerse finita para todo $\lambda \geq 0$. Este resultado es de fundamental importancia en la concepción de esta obra, pues implica que el MFV permite transformar el problema original de describir una función monótonamente creciente como $E(1, \lambda)$, en otro problema más simple como es ajustar la función acotada $B'_n(\lambda)$.

Estudiemos ahora con mayor detenimiento los valores límite de $B'_n(\lambda)$. A partir de las ecs.(23.26), (23.17) y (23.23) se deduce sin dificultad que:

$$B'_n(0) = (A'_n)^{-K/2} \lim_{\lambda \rightarrow 0} \langle x^{2K} \rangle \quad (23.30)$$

Por otro lado, a partir de las ecs.(23.21) y (23.26) es inmediato concluir en que:

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0} \langle x^2 \rangle = \lim_{\lambda \rightarrow 0} q'^{*2} = (A'_n)^{1/2} \quad (23.31)$$

Esta última ecuación nos revela que q'^{*2} se puede interpretar como $\langle x^2 \rangle$ (y, en este caso, como la desviación cuadrática $(\Delta x)^2$) sólo si $\lambda \rightarrow 0$. Como consecuencia de esto, la relación entre valores medios $\langle x^{2K} \rangle$ y $\langle x^2 \rangle^K$ se podrá interpretar como B'_n sólo cuando $\lambda \rightarrow 0$. Tal es así que combinando (23.30) y (23.31), se deduce:

$$B'_n(0) = \lim_{\lambda \rightarrow 0} \{ \langle x^{2K} \rangle \cdot \langle x^2 \rangle^{-K} \} \quad (23.32)$$

Como consecuencia de que $B'_n(\lambda)$ es una función acotada, la ec.(23.18) nos permite expresar $B'_n(\lambda)$ para $\lambda \rightarrow 0$ de la siguiente manera:

$$B'_n(\lambda) = \frac{1}{\lambda} \int_0^\lambda \langle x^{2K} \rangle (q'^{*})^{-2K} d\lambda' \quad (23.33)$$

En este punto es conveniente realizar un comentario sobre la construc-

ción aproximada del FV. Según marcamos más arriba, la elección de A_n y B_n como constantes constituye una solución trivial de la ec.(23.10); una solución de ese tipo podría ser entonces expresada en términos de las funciones estudiadas más arriba, haciendo:

$$A_n = A'_n, \quad B_n = B'_n(0) \quad (23.34)$$

Analícemos cuidadosamente el significado de esta última solución. El reemplazo de (23.25) y (23.30) en el funcional (23.11) nos da la expresión:

$$F_n(q'^*) = \frac{A'_n}{q'^{*2}} + q'^{*2} + \lambda \left\{ \lim_{\lambda \rightarrow 0} \langle x^{2K} \rangle \right\} (A'_n)^{-K/2} q'^{*2K}, \quad (23.35)$$

que, mediante el cambio de variables siguiente:

$$a^{*2} = A'_n{}^{1/2} (q'^*)^{-2}, \quad (23.36)$$

se puede reescribir en una forma más conveniente:

$$F_n(a^*) = (A'_n)^{1/2} a^{*2} + (A'_n)^{1/2} a^{*-2} + \lambda a^{*-2K} \lim_{\lambda \rightarrow 0} \langle x^{2K} \rangle \quad (23.37)$$

Por otro lado, a partir del TV (ec.(23.19)), y de la ec.(23.25), se deduce la siguiente igualdad:

$$(A'_n)^{1/2} = \frac{1}{2} E_n(1,0) = \lim_{\lambda \rightarrow 0} \langle p^2 \rangle = \lim_{\lambda \rightarrow 0} \langle x^2 \rangle, \quad (23.38)$$

ecuación esta última que, introducida en (23.37), nos da la expresión para el extremo que posee el funcional como una función de a^* :

$$F_n(a^*) = a^{*2} \lim_{\lambda \rightarrow 0} \langle p^2 \rangle + a^{*-2} \lim_{\lambda \rightarrow 0} \langle x^2 \rangle + \lambda a^{*-2K} \lim_{\lambda \rightarrow 0} \langle x^{2K} \rangle, \quad (23.39)$$

La ec.(23.39) se puede expresar por medio del operador unitario U_{a^*} generador de dilataciones (ver §.21):

$$F_n(a^*) = \langle \psi^{(0)} | U_{a^*}^+ H(1, \lambda) U_{a^*} \psi^{(0)} \rangle, \quad (23.40a)$$

donde:

$$U_a \psi^{(0)}(x) = a^{1/2} \psi^{(0)}(ax), \quad U_a^+ = U_{1/a}, \quad (23.40b)$$

y considerando que $\psi^{(0)}(x) = \lim_{\lambda \rightarrow 0} \psi(x)$, es una autofunción del hamiltoniano $H(1,0)$ (hamiltoniano de "orden cero"). La ec.(23.40a) no es más que el resultado del SVM (§.21) que vimos en las ecs.(21.3) y (21.4), ya que el funcional $F_n(q'^*)$ resulta igual al valor medio del hamiltoniano en una base de autofunciones de orden cero en las que se ha introducido un factor de escala, respecto del cual dicho valor medio es un extremo /4,5/

La condición de extremo del funcional (teorema 19.1) se corresponde, en

este presente caso, con la condición de extremo variacional que fija el valor del factor de dilatación \underline{a} en el SVM. En consecuencia, nuestra discusión pone claramente de manifiesto que el SVM es un caso particular del MFV, sujeto a la elección establecida en la ec.(23.34).

Como ya lo han comentado otros autores /5/, el SVM da una descripción cualitativamente razonable para los autovalores de osciladores anarmónicos para valores de λ no muy grandes. El MFV explica claramente la causa, ya que existe un funcional asociado al SVM, que satisface el TV y THF (teorema 19.1), pero que sólo posee información característica del problema para $\lambda \rightarrow 0$.

Se ha hecho notar que el SVM asegura una dependencia de los autovalores con los números cuánticos similar al obtenido a través del método JWKB. Puede demostrarse inmediatamente que dicha dependencia está totalmente garantizada por la elección de la constante $A_n = A'_n$ (ec.(23.25)), y es independiente de la elección de $B'_n(\lambda)$. A tal efecto, si tomamos en cuenta los autovalores del oscilador armónico:

$$E_n(1,0) = (2n+1) \quad , \quad (23.41)$$

y los reemplazamos en las ecs.(23.25) y (23.28), obtenemos la dependencia con el número cuántico para el comportamiento asintótico del funcional:

$$F_n(q'^*) \rightarrow \{ (4K)^{-K/(K+1)} (K+1) (B'_n(\infty))^{1/(K+1)} \} (2n+1)^{2K/(K+1)} \lambda^{1/(K+1)} + O(\lambda^{-1/(K+1)}) \quad , \quad (23.42)$$

que es exactamente la dependencia con los números cuánticos de los autovalores en el límite semiclásico. Es evidente que a partir de una elección adecuada de $B'_n(\infty)$ podremos obtener el resultado JWKB (en lugar del SVM) para la constante multiplicativa indicada entre llaves en la ec.(23.42). Del mismo modo que la ec.(23.32) determina la forma de $B'_n(0)$, la ec.(23.42) es apropiada para proveernos la constante $B'_n(\infty)$.

Sin embargo cabe comentar que dicho propósito tropieza con la dificultad de que los coeficientes $\{e^{(n)}\}$ no se conocen en forma analítica. Algunos de dichos coeficientes han sido determinados numéricamente para ciertos osciladores /6-8/.

No contando con resultados exactos, podemos utilizar el resultado semiclásico como punto de partida aproximado haciendo $e^{(n)} = e^{(n)}_{(JWKB)}$.

En el §.5 hemos discutido los primeros órdenes de la aproximación JWKB para problemas unidimensionales; para el caso que aquí nos ocupa la aproximación hasta el segundo orden nos da /6-8/:

$$e^{(0)} = e_n^{(0)} = \lambda^{K/(K+1)} C_1 \{ (n+\frac{1}{2}) + \delta_K (n+\frac{1}{2})^{-1} + O((n+\frac{1}{2})^{-2}) \}^{2K/(K+1)} \quad , \quad (23.43a)$$

$$C_1 = 2^{(K-2)/(K+1)} \{ (K+1) \pi \Gamma(\frac{1}{K}) \Gamma(\frac{1}{2K})^{-2} \}^{2K/(K+1)} \quad , \quad (23.43b)$$

$$\delta_K = \frac{2K-1}{12\pi(K+1)} \cotg\left(\frac{\pi}{2K}\right) \quad (23.43c)$$

Si ahora introducimos (23.43) en (23.3b), e igualamos el primer término del desarrollo en serie con la expresión asintótica (23.42), obtenemos la siguiente ecuación para $B'_n(\infty)$ en función de K y n:

$$B'_n(\infty) = \left(\frac{C_1}{K+1}\right)^{K+1} (2K)^K \left\{1 + \frac{\delta_K}{(n+1/2)^2}\right\}^{2K} \quad (23.44)$$

Observemos que la diferencia de la ec.(23.44), $B'_n(0)$ (ec.(23.32)) no puede ser expresada en forma simple como una función de K. No obstante, cabe añadir que $B'_n(0)$ puede calcularse en forma simple para $K=2,3,\dots$ utilizando las recurrencias hiperviriales vistas en el §.3.

El resultado que hemos obtenido más arriba nos permite construir una solución trivial para la ec.(23.10) diferente de la estudiada previamente (ec.(23.34)) haciendo:

$$A'_n = A'_n, \quad B'_n = B'_n(\infty) \quad (23.45)$$

Esta solución es particularmente significativa, pues en primer lugar permite establecer que el MFV es suficientemente general como para unificar el SVM, con otras aproximaciones como las de Rosen /3/ y Fernández y Castro /5/. Pero en un segundo lugar nos muestra que el MFV proporciona una alternativa para prolongar la serie semiclásica JWKB, de modo de obtener resultados de validez en todo el rango de valores del parámetro λ . De este modo, la discusión presentada aquí para el MFV pone en evidencia la conexión entre los resultados predichos por los métodos JWKB y SVM. Estas relaciones ya habían sido insinuadas previamente por otros autores /5/, pero el tratamiento presentado en este parágrafo es más clarificador sobre este punto.

Cabe comentar que el hecho que la función $B'_n(\lambda)$ esté acotada constituye un punto clave en el método aquí presentado. Dicha propiedad hace al método especialmente apto para la aproximación de autovalores de hamiltonianos, que admiten dos regímenes bien diferentes de valores de los parámetros incluidos en el mismo. En nuestro caso los regímenes corresponden a $\lambda \rightarrow 0$ y $1/\lambda \rightarrow 0$, cuyos desarrollos en serie característicos son (23.3a) y (23.3b). Al elegir las constantes según la ec.(23.45), la información del comportamiento analítico de la energía para $\lambda \rightarrow 0$ se introduce a través de A'_n , y la correspondiente al régimen de $1/\lambda \rightarrow 0$, a través de $B'_n(\infty)$. Existen otras posibles elecciones de B'_n , tomando $B'_n = \text{cte}$. Naturalmente, podría haberse elegido A'_n utilizándolo como un parámetro ajustable, de modo de reproducir un autovalor "exacto" (determinado numéricamente) para un valor dado de λ . Este procedimiento fue seguido por Orland /9/ en un contexto diferente del utilizado aquí ya que dicho autor tomó en cuenta un único parámetro libre. Según hemos visto, es conveniente utilizar dos parámetros, A'_n y B'_n , el primero de los cuales es especialmente apropiado para fijar la dependencia de los autovalores con los números

cuánticos.

Los resultados obtenidos mediante diferentes elecciones de B'_n (como una constante) se pueden ver en forma comparativa, en la ref./2/ tomando como ejemplo al oscilador anarmónico cuártico ($K=2$). Por brevedad y dado que presentaremos posteriormente resultados de mayor generalidad, no nos detendremos aquí a discutir los resultados numéricos.

§.24. PAPEL DE LA TRASLACION EN EL FUNCIONAL VARIACIONAL.

En el §.22 hemos discutido brevemente la necesidad de considerar una magnitud \bar{q}_0 en la construcción del FV, cuando el sistema en estudio posee un potencial sin paridad definida (ver ec.(22.7)). Tal modificación debe introducirse ya que el funcional no posee un único extremo respecto de las variaciones en \bar{q} , si el potencial tiene las características antes mencionadas. Esta multiplicidad de soluciones puede eliminarse mediante el parámetro \bar{q}_0 . En otras palabras, el parámetro \bar{q}_0 puede ser utilizado de modo de lograr un único valor para el funcional para todas las raíces \bar{q}^* . Esta última propiedad ha sido utilizada por Gersch y Braden /10/, para estudiar sistemas radiales mediante un funcional ligeramente diferente al que hemos discutido hasta aquí.

Dado que no volveremos a estudiar en el resto de la obra, mediante el presente formalismo, problemas con potenciales sin paridad definida, tomaremos un ejemplo muy sencillo para exponer las principales ideas.

Consideremos el hamiltoniano que describe a un oscilador desplazado:

$$H(g, \lambda) = p^2 + gx^2 + \lambda x \quad , \quad (24.1)$$

que posee un potencial sin paridad definida, tal como lo habíamos exigido. Hemos elegido este sencillo modelo por ser sus autovalores bien conocidos:

$$E_n(g, \lambda) = (2n+1) g^{1/2} - \frac{\lambda^2}{4g} \quad (24.2)$$

Por simplicidad, construiremos el funcional variacional del siguiente modo:

$$F_n(q) = \frac{A}{q} + \tilde{V}(q-q_0) = \frac{A}{q} + g(q-q_0)^2 + \lambda(q-q_0) \quad (24.3)$$

Si ahora calculamos el extremo variacional:

$$\left(\frac{\partial F_n}{\partial q}\right)(q=q^*) = 0 \quad (24.4)$$

a partir de la ec.(24.3) se obtiene:

$$A = gq^{*3} \left(q^* - q_0 + \frac{\lambda}{2g}\right) \quad (24.5)$$

Observemos ahora que q_0 puede ser ajustado de modo de tener una única

raíz real para q^* ; para ello elegimos:

$$q_0 = \frac{\lambda}{2g} \quad , \quad (24.6)$$

y obtenemos para q^* el siguiente resultado:

$$q^* = \left(\frac{A}{g}\right)^{1/4} \quad (24.7)$$

En consiguiente, introduciendo las ecs.(24.5)-(24.7) en (24.3), el extremo del funcional resulta:

$$\begin{aligned} F_n(q^*) &= \frac{A}{q^{*2}} + g(q^{*2} - 2q_0q^* + q_0^2) + \lambda(q^* - q_0) \\ &= 2\left(\frac{A}{g}\right)^{1/2} - \frac{\lambda^2}{4g} \end{aligned} \quad (24.8)$$

Es evidente que la elección de A conforme a la ec.(23.25):

$$A = \frac{1}{4} E_n(1,0)^2 = (n+1/2)^2 \quad , \quad (24.9)$$

nos permite obtener los autovalores exactos (ec.(24.2)), a partir de la ec.(24.8)).

El significado del parámetro q_0 surge inmediatamente siguiendo el siguiente razonamiento: Por un lado, a partir del funcional (24.3) se deduce:

$$\left(\frac{\partial F_n}{\partial \lambda}\right)_q = -q_0 = -\frac{\lambda}{2g} \quad , \quad (24.10)$$

y por otro lado los autovalores satisfacen el THF, que nos asegura que:

$$\frac{\partial E_n}{\partial \lambda} = -\frac{\lambda}{2g} = \langle x \rangle \quad (24.11)$$

Finalmente, podemos igualar las ecs.(24.10) y (24.11) si $F_n = E_n$, para obtener:

$$q_0 = -\langle x \rangle \quad (24.12)$$

El significado de la ec.(24.12) es claro: el factor q_0 está relacionado a la "traslación" que sufre el sistema considerado respecto del de orden cero. Es evidente entonces que si el potencial fuera par, y en consecuencia se cumpliera $\langle x \rangle = 0$ (teorema 1.3), entonces $q_0 = 0$. Esta última condición ($q_0 = 0$) es la que se utilizó en las secciones anteriores.

Podemos obtener algunos otros resultados significativos. Por el THF sabemos que:

$$\frac{\partial E_n}{\partial g} = \langle x^2 \rangle \quad , \quad (24.13)$$

y, por una nueva aplicación del teorema 19.1, concluimos en que:

$$\left(\frac{\partial F_n}{\partial g}\right)_q (q=q^*) = \left(\frac{A}{g}\right)^{1/2} + \frac{\lambda^2}{4g^2} = \langle x^2 \rangle \quad (24.14)$$

Introduciendo ahora las ecs.(24.6), (24.7) y (24.12) en la ec.(24.14) obtenemos:

$$q^{*2} = \langle x^2 \rangle - q_0^2 = (\Delta x)^2, \quad (24.15)$$

lo que nos confirma que, con la introducción del factor q_0 , la variable q^* sigue siendo una desviación cuadrática.

§.25. SISTEMAS RADIALES.

En esta sección discutiremos la aplicación del método desarrollado en los párrafos anteriores para aproximar autovalores, a sistemas en los cuales el potencial depende exclusivamente de la distancia al origen, esto es, potenciales centrales.

Sea H el hamiltoniano que describe una partícula sometida a un campo central:

$$H = p^2 + V(r) = \sum_{n=1}^3 p_n^2 + V(r) , \quad r^2 = x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 , \quad p_n = -i \frac{d}{dx_n} , \quad (25.1)$$

donde p_n es el momento conjugado asociado a la n-ésima coordenada cartesiana.

Aplicando los resultados obtenidos en el §.22, el funcional variacional correspondiente se puede escribir de la siguiente manera:

$$F(\bar{q}) = \sum_{n=1}^3 \frac{A_n}{q_n} + \tilde{V}(q) , \quad (25.2a)$$

donde:

$$q = ||\bar{q}|| , \quad \bar{q} = (q_1, q_2, q_3) \quad (25.2b)$$

Mostraremos ahora cómo se puede adaptar el funcional (25.2a) a la simetría propia del sistema, que en este caso es radial. Para ello partimos de la condición de extremo de F:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial q_n} \right) (q_n = q_n^*) = 0 , \quad n=1,2,3 , \quad (25.3)$$

que nos da:

$$\frac{A_n}{q_n^{*2}} = \frac{1}{2} q_n^* \left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial q_n} \right) (q_n = q_n^*) \quad (25.4)$$

Considerando ahora que \tilde{V} sólo depende de q , podemos escribir inmediatamente:

$$\frac{\partial \tilde{V}}{\partial q_n} = \left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial q} \right) \left(\frac{\partial q}{\partial q_n} \right) = \frac{q_n}{q} \left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial q} \right) , \quad (25.5)$$

y obtener, al introducir en la ec.(25.4), el siguiente resultado:

$$\frac{A_n}{q^{*2}} = \frac{1}{2} q_n^{*2} q^{*-1} \left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial q} \right) (q_n = q_n^*) \quad (25.6)$$

Por el teorema 19.1 sabemos que el funcional $F(q)$ satisface el THF y el TV a través de la condición (25.3). Para cambiar la simetría del funcional, procedemos a sumar sobre el número de coordenadas ambos miembros de la ec.(25.6):

$$2 \sum_{n=1}^3 \frac{A_n}{q_n^{*2}} = q^* \left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial q} \right) (q=q^*) \quad , \quad (25.7)$$

que configura el TV para el funcional, escrito en la variable q . Ahora bien, la ec.(25.7) se puede reescribir en una forma más conveniente. De la ec.(25.6) se deduce:

$$\left\{ \sum_{n=1}^3 A_n^{1/2} \right\}^2 = \frac{1}{2} q^{*3} \left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial q} \right) (q=q^*) \quad , \quad (25.8)$$

que nos proporciona otra expresión para el TV en términos del funcional V :

$$2 \frac{A}{q^{*2}} = q^* \left(\frac{\partial V}{\partial q} \right) (q=q^*) \quad , \quad A^{1/2} = \sum_{n=1}^3 A_n^{1/2} \quad (25.9)$$

La expresión (25.9), a diferencia de la ec.(25.7), depende exclusivamente de q , que es la variable natural para un problema con simetría esférica. El resultado anterior nos conduce a un funcional exclusivamente expresado en términos de q :

$$F(q) = \frac{A}{q^2} + \tilde{V}(q) \quad \left(\frac{\partial F(q)}{\partial q} \right) (q=q^*) = 0 \quad (25.10)$$

El funcional (25.10) posee, a diferencia del funcional (25.2), una sola A en el término cinético T , la cual deberá ajustarse mediante la utilización de alguna propiedad analítica conocida para los autovalores. El resultado anterior nos permite, además, extraer la siguiente conclusión: el FV obtenido por aplicación de las ecuaciones deducidas en el §.22 (esto es, utilizando las coordenadas cartesianas) puede adaptarse a la simetría del problema, a través de la condición de extremo en el espacio de configuraciones. La importancia de esta conclusión se hará manifiesta en un capítulo próximo, cuando tratemos un sistema con simetría distinta de la radial.

§.26. APLICACION DEL FUNCIONAL VARIACIONAL A MODELOS CON POTENCIALES DE CONFINAMIENTO.

Veremos en esta sección algunas aplicaciones simples del MFV desarrollado en secciones precedentes, a sistemas radiales que poseen potenciales que constan de dos términos. El FV que utilizaremos está adaptado a la simetría radial a través del argumento que vimos en el §.25.

Consideremos la familia de problemas definidos a través del siguiente hamiltoniano:

$$H = p^2 + V(r) \tag{26.1}$$

Los potenciales $V(r)$ en los que estamos interesados son aquéllos de la forma siguiente:

$$V(r) = - \frac{g}{r} + \lambda r^K, \quad K > 0 \tag{26.2}$$

Los problemas definidos por $K=1$ y $K=2$, corresponden a los modelos conocidos como de confinamiento lineal y armónico, respectivamente. Estos modelos son de gran interés en el estudio de partículas elementales, ya que proveen una descripción adecuada (de tipo fenomenológico) para los espectros de interacciones de altas energías en el marco de la teoría de quarks /11-13/. Asimismo el modelo con $K=1$ ha sido estudiado en relación al efecto Stark radial /14,15/. Información adicional sobre la importancia e interés de los modelos definidos a través de (26.2) puede obtenerse en el Apéndice F. En esta sección los potenciales de la forma (26.2) son utilizados meramente a modo de ejemplos sencillos de aplicación del método, de forma tal de estudiar las propiedades de este último.

A partir de la ec.(25.10) podemos construir el funcional asociado a los autovalores de (26.2); el mismo está definido por las siguientes ecuaciones:

$$F(q) = \frac{A}{q^2} - \frac{g}{q} + \lambda Bq^K, \quad \left(\frac{\partial F(q)}{\partial q} \right) (q=q^*) = 0, \tag{26.3}$$

donde las funciones A y B cumplen el papel que ya se discutió en el §.23, para los osciladores anarmónicos. Consideremos entonces que, por definición, A sea independiente de g y λ , y que tal dependencia aparezca eventualmente en la función B . A y B deben ser además funciones de los números cuánticos.

De acuerdo a las convenciones elegidas más arriba, el THF adopta la

siguiente forma para el funcional $F(q)$ (teorema 19.1):

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \lambda}\right)(q=q^*) = q^{*K} \frac{\partial}{\partial \lambda}(\lambda B) \equiv \langle r^K \rangle \quad (26.4)$$

Además de la energía, existen otros valores medios de interés para el modelo (26.2), principalmente $\langle p^2 \rangle$ y $\langle 1/r \rangle$. Mostraremos a continuación como todos ellos pueden expresarse en términos de B , utilizando un argumento similar al seguido en el §.23. A tal efecto partimos del TV:

$$\langle p^2 \rangle = \frac{1}{2} g \langle \frac{1}{r} \rangle + \frac{K\lambda}{2} \langle r^K \rangle, \quad (26.5)$$

que nos permite expresar a los autovalores E de H en la forma siguiente:

$$E = -\frac{1}{2} g \langle \frac{1}{r} \rangle + \frac{K+2}{2} \lambda \langle r^K \rangle \quad (26.6)$$

Por otro lado, a partir de la ec.(26.3) obtenemos el extremo del funcional F :

$$F(q^*) = -\frac{g}{2q^*} + \frac{K+2}{2} \lambda B q^{*K} \quad (26.7)$$

Si ahora igualamos (26.7) y (26.6), y utilizamos la ec.(26.4), es inmediato obtener la siguiente igualdad:

$$\langle \frac{1}{r} \rangle = \frac{1}{q^*} + \frac{K+2}{g} \lambda^2 q^{*K} \left(\frac{\partial B}{\partial \lambda}\right) \quad (26.8)$$

Finalmente, introduciendo las ecs.(26.4) y (26.8) en la ec.(26.5), encontramos el resultado:

$$\langle p^2 \rangle = \frac{A}{q^{*2}} + (K+1) \lambda^2 q^{*K} \left(\frac{\partial B}{\partial \lambda}\right) \quad (26.9)$$

Observemos que nuevamente en el caso de ser $B=\text{cte}$, reencontramos las relaciones de tipo semiclásico:

$$\langle p^2 \rangle = \frac{A}{q^{*2}}, \quad \langle \frac{1}{r} \rangle = \frac{1}{q^*}, \quad \langle r^K \rangle = B q^{*K} \quad (26.10)$$

Para realizar una sencilla aplicación que permita ilustrar las propiedades del MFV, podemos usar a A y B como constantes determinadas en forma apropiada. El valor de A puede ser obtenido, en forma análoga a como lo hicimos en el §.23, mediante la condición $\lambda \rightarrow 0$.

A partir de la condición de extremo (26.3) se deduce:

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0} q^* = \frac{2A}{g} \quad (26.11)$$

que introducida en la ec.(26.7) nos da:

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0} F(q^*) = - \frac{1}{4A} g^2 \quad (26.12)$$

Dado que cuando $\lambda \rightarrow 0$ nuestro problema se transforma en uno coulombico, tenemos los autovalores:

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0} E = - \frac{1}{4n^2} g^2, \quad n = n_r + \ell + 1 \geq 1, \quad (26.13)$$

siendo n_r y ℓ el número de ceros radiales y angulares de la función de onda asociada al autovalor E , respectivamente. Al comparar las ecs. (26.12) y (26.13) obtenemos la constante A :

$$A = n^2 \quad (26.14)$$

Para obtener un sencillo funcional de razonable validez en todo el rango de valores de λ , es conveniente introducir en B la información de tipo analítico referente al problema cuando $g \rightarrow 0$ ($\lambda \rightarrow \infty$), ya que la información asociada al régimen opuesto ($\lambda \rightarrow 0$) está contenida en A .

Para los casos $K=1$ y $K=2$, los autovalores son conocidos en el límite $g \rightarrow 0$, y por lo tanto podría utilizarse esta información para ajustar B . Para un valor arbitrario de K los autovalores no son conocidos, por lo que debemos recurrir a expresiones aproximadas para obtener resultados de tipo general. Una fuente apropiada para obtener dichos resultados aproximados es el método JWKB /12/. Consideremos entonces el hamiltoniano:

$$H' = p^2 + \lambda r^K, \quad (26.15)$$

cuyos autovalores semiclásicos son /12/ (ver también el Cap.II):

$$E = E_{n_r, \ell} \approx \lambda^{2/(K+2)} \{D_K(n_r + \frac{\ell}{2} + \frac{3}{4})\}^{2K/(K+2)}, \quad (26.16a)$$

$$D_K = 2K\pi^{1/2} \Gamma(\frac{3}{2} + \frac{1}{K}) \Gamma(\frac{1}{K})^{-1} \quad (26.16b)$$

La ec. (26.16a) es exacta sólo si $K=2$ (oscilador armónico isotrópico), y se vuelve correcta para $K \neq 2$, sólo cuando $n_r \gg \ell$. Debido a este carácter aproximado, la ec. (26.16a) predice una generación de niveles que no es cierta si $K \neq 2$.

Si ahora tomamos en cuenta que a partir de la condición de extremo (26.3) se deduce que, para $g \rightarrow 0$:

$$q^* \rightarrow (\frac{2A}{\lambda KB})^{1/(K+2)} \quad (26.17)$$

al introducir (26.17) en (26.7), obtenemos el siguiente término dominante para el extremo del funcional cuando $g \rightarrow 0$:

$$F(q^*) \rightarrow (K+2) 2^{-2/(K+2)} (\frac{A}{K})^{K/(K+2)} \{\lambda B\}^{2/(K+2)} \quad (26.18)$$

La comparación de las ecs.(26.16a) y (26.18) nos revela que, tal como lo exige el teorema 19.1, el MFV predice el correcto crecimiento de los autovalores con λ .

Por otro lado observemos que si B en la ec.(26.18) fuera independiente de n_r y ℓ , entonces, por la ec.(26.14), la ec.(26.18) predice la misma dependencia analítica con los números cuánticos que (26.16a), sólo si $n_r \gg \ell$. Recordemos que en la discusión realizada para los osciladores anarmónicos en el §.23, mostramos cómo la determinación de la constante A, mediante el espectro correspondiente a $\lambda \rightarrow 0$, permitía describir correctamente la dependencia de los autovalores con el número cuántico, en el límite semiclásico. En el caso que estamos tratando aquí para los potenciales radiales, la situación es diferente debido a que el espectro correspondiente a $\lambda \rightarrow 0$, presenta degeneración "accidental" en ℓ , que es destruida cuando $\lambda > 0$.

Obviamente, la equivalencia entre las ecs.(26.16a) y (26.18) puede lograrse mediante la constante B (en rigor, $\lim_{\lambda \rightarrow \infty} B(\lambda)$). Igualando ambas ecuaciones es inmediato deducir el siguiente resultado:

$$B = 2 (D_K)^K \left\{ \frac{K^K}{(K+2)^{K+2}} \right\}^{1/2} \left\{ \frac{n_r + \ell/2 + 3/4}{n} \right\}^K \quad (26.19)$$

Las constantes A y B elegidas mediante las ecs.(26.14) y (26.19), respectivamente, completan la construcción de un sencillo funcional (ec. (26.3)), que permite describir cualitativamente al autovalor $E(g, \lambda)$ como una función de K, en todo el rango de valores de g y λ . Cabe recalcar que nuevamente el funcional aproxima las propiedades cualitativas más salientes del espectro de autovalores a través de la condición de extremo; por otro lado, la elección realizada para las constantes A y B permite conectar los autovalores del átomo de hidrógeno con los autovalores semiclásicos JWKB de (26.15).

Verificaremos a continuación la utilidad de las ecuaciones deducidas tomando un ejemplo sencillo.

Ejemplo:

Consideremos $K=1$, es decir, el modelo de confinamiento lineal [11]. Para construir el funcional tenemos, a partir de la ec.(26.16b):

$$D_1 = 3\pi/2 \quad , \quad (26.20a)$$

de donde obtenemos la constante B al reemplazar en la ec.(26.19):

$$B = 3^{-1/2} \pi \left(\frac{n_r + \ell/2 + 3/4}{n} \right)^K \quad (26.20b)$$

Los autovalores quedan entonces aproximados por el extremo del funcional (ecs.(26.3) (26.7)):

$$F = \frac{3A}{q^{*2}} - \frac{2}{q^{*2}} \quad g=1 \quad , \quad (26.21)$$

donde q^* es la solución de la ec.(26.3):

$$2n^2 = q^* + \lambda 3^{-1/2} \pi(n_r + \frac{\ell+3}{2}) n^{-1} q^{*3} \quad (26.22)$$

Para realizar una comparación con los resultados "exactos" (obtenidos numéricamente) /11/ hemos estudiado los 7 primeros estados del hamiltoniano en un rango de valores grandes de λ . Utilizando la nomenclatura de la ref./11/, los autovalores $E_{n_r, \ell}$ que hemos aproximado con el FV son: $E_{0,0}(1S)$, $E_{1,0}(2S)$, $E_{0,1}(1P)$, $E_{2,0}(3S)$, $E_{1,1}(2P)$, $E_{0,2}(1D)$ y $E_{1,2}(2D)$. Los resultados obtenidos para $F(q^*)$ se ven en la Tabla 7.1, para varios valores de λ . Hemos elegido un rango de valores suficientemente grandes, de forma tal de realizar una comparación con las expresiones que aparecen en la ref./11/. Los resultados obtenidos son realmente excelentes vista la sencillez de nuestra aproximación, ya que ésta involucra solamente los autovalores del problema coulombico y los autovalores del modelo de confinamiento lineal en el límite semiclásico.

Todos los cálculos se han efectuado con el Programa I para calculadora programable TI-59P que se ve al final de la obra.

Una atenta observación a la Tabla 7.1 nos permite extraer las siguientes conclusiones: i) Tal como podía esperarse la precisión de los resultados aumenta con n_r , para un valor fijo de ℓ . Sin embargo es realmente notable que la condición semiclásica parece ser suficientemente precisa ya para el estado 3S ($n_r=2$, $\ell=0$); para dicho estado el acuerdo es hasta el último dígito que hemos presentado. ii) La precisión de los resultados disminuye a medida que ℓ aumenta, para n_r fijo. Este hecho es lógico ya que involucra un alejamiento de la condición semiclásica $n_r \gg \ell$. iii) Los resultados son mejores a medida que λ disminuye, para un estado dado, debido a que el funcional posee el correcto comportamiento para $\lambda \rightarrow 0$.

iv) Para todo $\lambda > 0$, el MFV predice el correcto ordenamiento de niveles /16-18/. El ordenamiento de los niveles es de enorme importancia en la interpretación de las transiciones características de los espectros de altas energías, y en consiguiente en teoría de partículas elementales /12,13/. Es por ende muy significativo que el MFV permita, con extrema sencillez, aproximar fácilmente los autovalores suministrando el orden correcto. Esta predicción adquiere aún más relevancia si recordamos que hemos utilizado, para el hamiltoniano (26.15), la aproximación semiclásica, que introduce degeneraciones que son ficticias. Cabe notar que las conclusiones obtenidas hasta aquí se mantienen para otros potenciales $V(r)=r^K$ con $K > 1$. Podemos agregar para cerrar esta sección, que todos nuestros resultados numéricos son cotas inferiores para los autovalores exactos; esto último es debido probablemente a la utilización de información JWKB. Por otro lado, nuestros resultados completan y generalizan el trabajo de Banerjee /19/, quien obtuvo una sencilla expresión para los autovalores del mismo modelo con el ordenamiento correcto. Este autor utilizó el método de Rayleigh-Ritz con una base de funciones escaladas, en combinación con nociones de la teoría de regímenes perturbacionales, para derivar un cierto funcional de los números cuánticos.

REFERENCIAS DEL CAPITULO VII.

- /1/ B. Simon, Ann. Phys. (NY) 58 (1970) 76.
- /2/ F.M. Fernández, G.A. Arteca and E.A. Castro, Int. J. Quantum Chem. 25 (1984) 1023.
- /3/ G. Rosen, Phys. Rev. A 20 (1979) 1287.
- /4/ P. Pascual, An. Fís. 75 (1979) 77.
- /5/ F.M. Fernández and E.A. Castro, Phys. Rev. A 27 (1983) 663.
- /6/ F.T. Hioe and E.W. Montroll, J. Math. Phys. 16 (1975) 1945.
- /7/ F.T. Hioe, D. Macmillen and E.W. Montroll, J. Math. Phys. 17 (1976) 1320.
- /8/ J. Pasupathy and V. Singh, Z. Physik C 10 (1981) 23.
- /9/ H. Orland, Phys. Rev. Lett. 42 (1979) 285.
- /10/ H.A. Gersch and C.H. Braden, Am. J. Phys. 50 (1982) 53.
- /11/ E. Eichten, K. Gottfried, T. Kinoshita, K.D. Lane and F.M. Yan, Phys. Rev. D 17 (1978) 3090 , y referencias citadas allí.
- /12/ C. Quigg and J.L. Rosner, Phys. Rep. 56 (1979) 169.
- /13/ H. Grosse and A. Martin, Phys. Rep. 60 (1980) 341.
- /14/ J. Killingbeck, Phys. Lett. A 65 (1978) 87.
- /15/ E.J. Austin, Molec. Phys. 42 (1981) 1391.
- /16/ A. Martin, Phys. Lett. B 67 (1977) 330.
- /17/ H. Grosse, Phys. Lett. B 68 (1977) 343.
- /18/ C. Quigg and J.L. Rosner, Phys. Lett. B 71 (1977) 153.
- /19/ K. Banerjee, Proc. R. Soc. London Ser. A 368 (1979) 155.

RESULTADOS NUMERICOS (CAP.VII)

Tabla 7.1

Primeros autovalores del hamiltoniano $H=p^2+\lambda r-1/r$, calculados con el MFV tomando $B=B(\text{JWKB})$.

λ	Estados						
	1S ^{a)}	1P	2S	1D	2P	3S	2D
500	139,1 ^{b)}	201,3	252,5	254,0	300,7	344,0	344,9
	(140,6) ^{c)}	(207,7)	(252,9)	(264,5)	(304,4)	(344,0)	(352,0)
125/2	33,0	49,3	61,9	62,7	74,3	85,1	85,5
	(33,4)	(50,9)	(62,0)	(65,4)	(75,3)	(85,1)	(87,3)
500/27	13,8	21,4	27,0	27,5	32,5	37,4	37,7
	(14,1)	(22,1)	(27,0)	(28,7)	(33,1)	(37,4)	(38,5)

a) Nomenclatura para los estados según la ref./11/.

b) Resultados con el funcional del §.26.

c) Resultados "exactos" determinados numéricamente; para el estado 1S los resultados numéricos han sido obtenidos en nuestro laboratorio. Para los restantes estados, los resultados se han derivado a partir de los de la ref./11/

CAPÍTULO VIII

APLICACION DEL MFV A SISTEMAS UNIDIMENSIONALES CON CONDICIONES DE
CONTORNO FINITAS.

5.27. FUNCIONAL VARIACIONAL Y CONDICIONES DE CONTORNO FINITAS.

Los sistemas cuánticos definidos con condiciones de contorno para valores finitos de las coordenadas, genéricamente denominados sistemas acotados, son de enorme importancia en diversos campos de la física y la química. Es así que existe una gran cantidad de fenómenos que requieren para su explicación, en forma natural, modelos cuánticos acotados, siendo las condiciones de contorno más usuales las de Dirichlet (CCD) y de von Neumann (CCVN). Entre dichos fenómenos podemos citar los siguientes, por su mayor importancia:

(i) Propiedades de la materia altamente comprimida: el estado de los átomos, moléculas o iones presentes en la materia sometida a altas presiones, puede describirse simulando el efecto de las cargas electrónicas vecinas por medio de una superficie de potencial infinito. En consecuencia el sistema queda descrito por una función de onda que satisface CCD al anularse sobre dicha superficie. Bajo estas condiciones es posible definir la presión que actúa sobre la partícula considerada, y estudiar la dependencia con la misma de una gran cantidad de propiedades físicas, como la polarizabilidad, apantallamiento magnético y desdoblamiento hiperfino /1-8/.

(ii) Propiedades electrónicas de los metales: en la teoría de sólidos de Wigner y Seitz la función de onda que describe el movimiento del electrón satisface las CCVN sobre la superficie que limita a un cierto volumen atómico /9-12/. Cabe comentar que algunas otras propiedades de sólidos, como es el caso de propiedades térmicas o de transiciones de fase de segundo orden pueden ser descritas mediante ciertos modelos simples con CCD /13-16/.

(iii) Aplicaciones en astronomía: existe una variedad de fenómenos de interés astronómico que pueden explicarse mediante modelos o ecuaciones características de los sistemas acotados. Entre ellos podemos nombrar a la transformación protón-deuterón como fuente de energía en estrellas densas /17/, propiedades electrónicas en estrellas enanas blancas /18/, teoría del escape de estrellas de cúmulos galácticos /45/, etc.

Existen otros fenómenos, además de los nombrados, que también pueden estudiarse mediante la utilización de sistemas acotados y sobre este punto se remite al lector interesado a las muy completas recopilaciones realizadas en las refs. /19/ y /20/.

Varios modelos han sido estudiados para describir los sistemas acotados, entre los que podemos nombrar al átomo de hidrógeno limitado por una superficie impenetrable esférica /1-7,21-36/, penetrable /7,37/, y de

forma diferente a la esférica /38-40/, así como también el átomo de hidrógeno acotado y sometido a campos externos /41-43/. También han sido estudiados otros modelos como el oscilador armónico acotado /13-15,17, 18,36,44-56/, los osciladores multidimensionales isotrópicos /36,57/, osciladores cuárticos acotados /58/ y potenciales lineales unidimensionales acotados /16,59-61/. Asimismo se han desarrollado algunos modelos más complicados, constituidos por átomos plurielectrónicos y moléculas, confinados en recintos con diferentes condiciones de contorno /62-69/.

Todos los modelos antes mencionados han sido estudiados mediante la aplicación de diversos métodos aproximados. Entre ellos tenemos el método variacional de Rayleigh-Ritz, el método semiclásico JWKB, la integración numérica de la ecuación de Schrödinger y los métodos de naturaleza perturbacional. Una revisión completa de los mismos puede consultarse en la ref./20/ (y las referencias citadas allí).

Nuestro interés es mostrar la utilidad del MFV para tratar los sistemas acotados, y derivar expresiones analíticas sencillas para las autoenergías de los mismos. Desde el punto de vista teórico resulta asimismo de gran interés la aplicación del MFV a los sistemas acotados, ya que el formalismo debe ser adaptado a las condiciones de contorno finitas.

En el §.19 mostramos cómo el TV y el THF jugaban un papel fundamental en la determinación de un funcional variacional, que aproxima los autovalores de ciertos sistemas cuánticos. Para analizar los sistemas acotados el punto de partida es similar, con la particularidad de que el TV adopta una forma diferente. Es conocido que el TV posee la misma expresión para los sistemas definidos con CCD y CCVN con deformaciones isotrópicas. Este es (ver también §.3):

$$- 2 \langle T \rangle + \langle vV \rangle = 3 \Omega \frac{\partial E}{\partial \Omega} \quad , \quad (27.1a)$$

$$v = \sum_{n=1}^N \bar{r}_n \cdot \nabla_n \quad , \quad (27.1b)$$

donde v es el operador virial asociado al sistema de N partículas, T y V son respectivamente los operadores de energía cinética y potencial, E es el autovalor correspondiente al estado en el que se calculan los valores medios, y Ω es el volumen de espacio de configuraciones al que están confinadas las partículas. Para las deformaciones isotrópicas Ω depende sólo de un único parámetro. Las condiciones de contorno se verifican sobre la superficie que limita a Ω .

El miembro derecho de la ec.(27.1a) se anula en una condición que podemos denominar como macroscópica y que corresponde a:

$$\lim_{\Omega \rightarrow \infty} \left(\Omega \frac{\partial E}{\partial \Omega} \right) = 0 \quad (27.2)$$

Sin embargo dicho término (que corresponde al virial de las fuerzas de vínculo introducidas por las condiciones de contorno finitas) es en general no nulo, lo que nos introduce una diferencia respecto del tratamiento realizado en el §.19. Por consiguiente, nuestro primer problema es

reformular el teorema 19.1 para esta nueva clase de sistemas, de forma tal de utilizarlo como punto de partida para construir el funcional variacional. Por simplicidad nos restringiremos al caso en que la superficie que limita al volumen Ω sea una esfera de radio r_0 , en cuyo caso el TV adopta la forma siguiente:

$$-2\langle T \rangle + \langle vV \rangle = r_0 \frac{\partial E}{\partial r_0}, \quad r_0 = (3\Omega/4\pi)^{1/3} \quad (27.3)$$

Con esta definición el teorema 19.1 puede extenderse de la siguiente manera:

Teorema 27.1: Sea $\tilde{T}(\bar{q}, r_0)$ un funcional de grado -2 en $q = \|\bar{q}\|$ y r_0 :

$$\tilde{T}(a\bar{q}, ar_0) = a^{-2} \tilde{T}(\bar{q}, r_0), \quad (27.4)$$

siendo \bar{q} un vector N dimensional, y sea $\tilde{V}(\bar{q})$ un funcional exclusivamente dependiente de \bar{q} . Entonces el funcional $F(\bar{q}, r_0)$ definido por:

$$F(\bar{q}, r_0) = \tilde{T}(\bar{q}, r_0) + \tilde{V}(\bar{q}), \quad (27.5)$$

satisface relaciones similares al TV y THF cuando F toma un valor extremo en el espacio de configuraciones.

Demostración: La demostración sigue un argumento similar al utilizado para el teorema 19.1. Partimos de la relación siguiente:

$$\bar{q} \cdot \nabla F + r_0 \frac{\partial F}{\partial r_0} = \bar{q} \cdot \nabla \tilde{T} + \bar{q} \cdot \nabla \tilde{V} + r_0 \frac{\partial \tilde{T}}{\partial r_0}, \quad (27.6)$$

que, utilizando (27.4) y el teorema de Euler para funciones homogéneas, nos permite escribir:

$$\bar{q} \cdot \nabla F + r_0 \frac{\partial F}{\partial r_0} = -2\tilde{T} + \bar{q} \cdot \nabla \tilde{V} \quad (27.7)$$

Si el vector \bar{q} se elige tal que F sea un extremo en el espacio de configuraciones:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial q_i} \right) (q_i = q_i^*) = 0, \quad i=1, 2, \dots, N, \quad (27.8)$$

obtenemos en la ec.(27.7) el siguiente resultado:

$$r_0 \left(\frac{\partial F}{\partial r_0} \right) (q=q^*) = -2 \tilde{T}(q^*, r_0) + (\bar{q} \cdot \nabla \tilde{V})(q=q^*), \quad (27.9)$$

donde $q^* = \|\bar{q}^*\|$, y $\bar{q}^* = (q_1^*, q_2^*, \dots, q_N^*)$. Comparando las ecs.(27.3) y (27.9) es fácil concluir que F satisface una relación similar al TV, jugando el papel del autovalor

Analicemos la dependencia de F con cualquier parámetro α que esté contenido explícitamente en el funcional:

$$\frac{\partial F}{\partial \alpha} = \left(\frac{\partial F}{\partial \alpha}\right)_q + \sum_{n=1}^N \left(\frac{\partial F}{\partial q_i}\right)_\alpha \left(\frac{\partial q_i}{\partial \alpha}\right) \quad (27.10)$$

Aplicando la condición (27.8) obtenemos:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \alpha}\right)(q=q^*) = \left(\frac{\partial F}{\partial \alpha}\right)_q (q=q^*) \quad , \quad (27.11)$$

ecuación que, por lo visto en el Cap.VI, es similar al THF.*

Es importante notar que el teorema no nos permite construir un único funcional a partir del THF y TV, sino que dado un funcional con ciertas propiedades, nos asegura en qué condiciones se satisfacen el TV y THF. Comparando los teoremas 27.1 y 19.1 es claro que las condiciones de contorno finitas introducen como diferencia en el funcional una dependencia explícita con r_0 . En el teorema 27.1 hemos elegido dicha dependencia tal que T fuera una función de grado -2 en q y r_0 . Sin embargo existe una alternativa diferente para formular el funcional satisfaciendo el TV, y que se presenta en el siguiente corolario:

Corolario 27.1: Sean $\tilde{T}(\bar{q}, r_0)$ una función de grado -2 en $q = ||\bar{q}||$ y r_0 , y $V(\bar{q}, r_0)$ una función de grado m en \bar{q} y r_0 . Entonces el funcional $F = \tilde{T}(\bar{q}, r_0) + \tilde{V}(\bar{q}, r_0)$ extremado respecto de q , satisface el TV y THF en forma similar a como lo hacen los autovalores del hamiltoniano $H = T + V$ (definido con CCD o CCVN), siendo V una función homogénea de grado m en las coordenadas.

Demostración: La demostración es similar a la seguida en el teorema 27.1. Simplemente debe tomarse en cuenta que en este caso:

$$\bar{q} \cdot \nabla F + r_0 \frac{\partial F}{\partial r_0} = \bar{q} \cdot \nabla \tilde{T} + r_0 \frac{\partial \tilde{T}}{\partial r_0} + \bar{q} \cdot \nabla \tilde{V} + r_0 \frac{\partial \tilde{V}}{\partial r_0} = -2\tilde{T} + m\tilde{V} \quad . * \quad (27.12)$$

Los dos teoremas anteriores nos permiten extraer la siguiente conclusión práctica para la construcción del funcional: si el hamiltoniano, cuyos autovalores se desean aproximar, posee términos con homogeneidad definida, entonces el funcional variacional deberá poseer términos similares que sean funciones homogéneas del mismo grado.

El teorema 27.1 nos permite construir diversos funcionales para describir sistemas acotados, con la restricción impuesta a la forma de \tilde{T} . Utilizando la hipótesis del teorema, una expresión bien general para el funcional \tilde{T} sería la siguiente:

$$\tilde{T} = \frac{A_1}{qr_0} + \frac{A_2}{r^2} + \frac{A_3}{q^2} + \frac{A_4}{q^2 - r_0^2} + \frac{A_5}{(q - r_0)^2} + \dots \quad , \quad q < r_0 \quad (27.13)$$

Para realizar cualquier cálculo, y verificar así la utilidad de la extensión del MFV que se presenta en este párrafo, es necesario truncar el desarrollo (27.13). Ilustraremos este punto mediante un ejemplo específico que nos permitirá fijar ideas.

Ejemplo:

Consideremos como ejemplo de aplicación al oscilador unidimensional armónico acotado /7,13-15,17,18,36,44-56/ que, por ser un modelo relativamente sencillo, ha sido ampliamente utilizado para verificar la practicidad de diferentes métodos aproximados. Creemos, sin embargo, importante recordar al lector que el modelo del oscilador armónico acotado no es trivial, en el sentido que no se conoce la solución analítica de la ecuación de Schrödinger.

El modelo está descrito por el siguiente hamiltoniano:

$$H = p^2 + \lambda x^2, \quad \lambda \geq 0, \quad -x_0/2 < x < x_0/2, \quad (27.14a)$$

con las condiciones de contorno de Dirichlet para sus autofunciones ψ_n :

$$\psi_n(-x_0/2) = \psi_n(x_0/2) = 0 \quad (27.14b)$$

Los autovalores E_n , que deseamos aproximar mediante un FV, satisfacen las siguientes propiedades asintóticas:

$$\lim_{x_0 \rightarrow \infty} E_n = (2n+1)\lambda^{1/2}, \quad (27.15a)$$

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0} E_n = \frac{(n+1)^2 \pi^2}{x_0^2}, \quad n=0,1,2,\dots, \quad (27.15b)$$

correspondientes, respectivamente, a los autovalores del oscilador armónico no acotado y a los autovalores del modelo de la partícula en la caja.

El funcional más simple que podemos construir satisfaciendo el teorema 27.1, debe incluir tres términos en la representación funcional de la energía cinética, \tilde{T} . Para mostrar las propiedades más importantes del FV, hemos expresado al mismo de la siguiente manera:

$$F(q, x_0) = \frac{A}{q} - \frac{B}{qx_0} + \frac{C}{x_0^2} + \lambda q^2, \quad A, B, C > 0 \quad (27.16)$$

El funcional (27.16) ha sido construido utilizando la representación más simple para el término \tilde{V} , según lo discutido en el §.22. La explicación para los signos elegidos en la ec.(27.16), así como la necesidad de considerar por lo menos tres términos en la ec.(27.13), se hará evidente a continuación. Por sencillez consideraremos que las constantes A, B y C sólo dependen de n, y no de λ o x_0 .

La condición de extremo para $F(q, x_0)$ nos conduce a:

$$\lambda q^{*4} + \frac{Bq^*}{2x_0} - A = 0, \quad (27.17)$$

ecuación que determina el valor de q^* para cada λ , en función de A y B.

Dado que q^* puede relacionarse con una desviación cuadrática, tenemos que $q^* \in (0, x_0)$; en consecuencia, la ec.(27.17) para $\lambda=0$ nos asegura que A y B deben poseer el mismo signo, lo que explica la elección hecha en la expresión (27.15).

Introduciendo (27.17) en (27.16) obtenemos el valor de $F(q, x_0)$ en su extremo, que fácilmente puede demostrarse que es un mínimo:

$$F(q^*, x_0) = - \frac{B}{2x_0 q^*} + \frac{C}{2} + 2\lambda q^{*2} \quad (27.18)$$

La ec.(27.18) constituye, merced al teorema 27.1, una razonable aproximación al autovalor E_n . Por consiguiente, las constantes A, B y C pueden determinarse aplicando las propiedades asintóticas (27.15a) y (27.15b) al mínimo $F(q^*, x_0)$.

Para aplicar la condición (27.15b), partimos de la ec.(27.17):

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0} q^* = \frac{2Ax_0}{B}, \quad (27.19)$$

que introducida en la ec.(27.18) nos da:

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0} F(q^*, x_0) = \frac{C - B^2/4A}{x_0^2}, \quad (27.20)$$

Finalmente igualando las ecs.(27.15b) y (27.20) obtenemos una relación entre las tres constantes y los números cuánticos:

$$C - B^2/4A = (n+1)^2 \pi^2 \quad (27.21)$$

La ec.(27.21) nos demuestra la necesidad de introducir una tercera constante $C > 0$. Para determinar completamente las tres constantes, necesitamos introducir dos relaciones adicionales que sean satisfechas por los autovalores exactos. Una de ellas es provista por la ec.(27.15a); para utilizarla partimos de la ec.(27.17):

$$\lim_{x_0 \rightarrow \infty} q^* = (A/\lambda)^{1/4} \quad (27.22)$$

que reemplazada en la ec.(27.18) nos permite obtener:

$$\lim_{x_0 \rightarrow \infty} F(q^*, x_0) = 2 (\lambda A)^{1/2} \quad (27.23)$$

Igualando las ecs.(27.23) y (27.15a), obtenemos la constante A:

$$A = (n+1/2)^2, \quad (27.24)$$

que presenta una dependencia cuadrática con los números cuánticos, tal como se vió en los Caps. VI y VII. Es importante notar que la presencia de las CCD se manifiesta en el funcional en la necesidad de usar un ma-

por número de constantes, respecto de las discutidas en los párrafos anteriores. En consecuencia, las dos propiedades asintóticas no son suficientes para determinar todas las constantes incluidas en el funcional, y se debe recurrir a otra fuente. Una relación particularmente útil es la que deviene de la TPRS en λ , y que hasta el primer orden nos da la siguiente expresión para los autovalores /56/:

$$E_n \approx \frac{(n+1)^2 \pi^2}{x_0^2} + \frac{x_0^2}{4} \left(\frac{1}{3} - \frac{2}{(n+1)^2 \pi^2} \right) \lambda + O(\lambda^2) \quad (27.25)$$

Para utilizar la relación anterior necesitamos desarrollar el funcional $F(q^*, x_0)$ en serie de λ ; a tal efecto, partimos de las ecs.(27.17) y (27.19), que fácilmente nos permiten obtener:

$$q^* = \frac{2A}{B} x_0 - \frac{32A^4}{B^5} \lambda x_0^5 + O(\lambda^2) \quad (27.26)$$

Introduciendo (27.26) en (27.18) y reteniendo los términos hasta el primer orden en λ encontramos:

$$F(q^*, x_0) \approx \frac{1}{2} \frac{C - \frac{B^2}{4A}}{x_0^2} + \frac{4A^2}{B^2} x_0^2 \lambda + O(\lambda^2) \quad (27.27)$$

Si ahora igualamos término a término las ecs.(27.27) y (27.25), los dos primeros de ambas ecuaciones nos conducen a la ec.(27.21), en tanto que al igualar los segundos encontramos:

$$\frac{4A^2}{B^2} = \frac{1}{12} \left\{ 1 - \frac{6}{(n+1)^2 \pi^2} \right\} \quad (27.28)$$

Las ecs.(27.24) y (27.28) nos proporcionan la constante B en términos de los números cuánticos:

$$B = 4(n+1)(n+1/2)^2 \{ 3\pi^2 / ((n+1)^2 \pi^2 - 6) \}^{1/2}, \quad (27.29)$$

y finalmente la constante C se obtiene introduciendo (27.24) y (27.29) en la ec.(27.21):

$$C = (n+1)^2 \pi^2 \left\{ 1 + \frac{12 (n+1/2)^2}{(n+1)^2 \pi^2 - 6} \right\} \quad (27.30)$$

El procedimiento seguido más arriba, y que ha tomado como ejemplo al oscilador armónico acotado, nos permite contar con una representación razonable para los autovalores ya que $F(q^*, x_0)$ satisface el THF y TV para sistemas acotados, y además posee el comportamiento correcto para $\lambda \ll 1$ (TF hasta el primer orden) y para x_0 .

Nuestro tratamiento debe considerarse como meramente formal, esto es, como una implementación práctica del teorema 27.1, ya que es la extensión lógica del teorema 19.1. En la sección siguiente veremos una diferencia

formulación mucho más conveniente para realizar cálculos en sistemas acotados con CCD.

Pese a la variada información que hemos introducido en el funcional anterior, no hay en ella nada que nos permita asegurar que se satisfacen además otras propiedades, como por ejemplo que el signo de $(\partial F(q, x_0)/\partial x_0)_q (q=q^*)$ coincida con el signo de $\partial E_n/\partial x_0$ para todo E_n y x_0 . Tenemos así que para los sistemas con CCD, un resultado riguroso nos dice que $\partial E_n/\partial x_0$ cumple la siguiente proporcionalidad /19,54/:

$$\frac{\partial E_n}{\partial x_0} \propto -\psi_n^2(x_0) < 0 \quad , \quad (27.31)$$

que es un caso particular de las ecs.(3.25). La relación anterior posee una importancia muy grande ya que puede vincularse a la presión que mantiene confinado al sistema cuántico. Por ejemplo, para un sistema tridimensional tenemos /1/:

$$p = - \frac{\partial E_n}{\partial \Omega} \quad (27.32)$$

Podemos verificar rápidamente que el funcional (27.16) no permite aproximar en forma correcta a la presión del sistema. Utilizando el teorema 27.1 y las ecs.(27.16), (27.17) y (27.21), es inmediato deducir:

$$\left(\frac{\partial F(q, x_0)}{\partial x_0}\right)_q (q=q^*) = B\left(\frac{\lambda}{A}\right)^{1/4} x_0^{-2} > 0 \quad , \quad x_0 \gg 1 \quad , \quad (27.33a)$$

$$\left(\frac{\partial F(q, x_0)}{\partial x_0}\right)_q (q=q^*) = -2\pi^2 (n+1)^2 x_0^{-3} < 0 \quad , \quad x_0 \ll 1 \quad , \quad (27.33b)$$

lo que nos asegura que la derivada posee al menos un cambio de signo para x_0 finito. Debido a esta deficiencia que presenta nuestro procedimiento, no insistiremos en su aplicación. No obstante, es importante tener presente que un defecto similar al discutido aquí se presenta en otros métodos reportados en la bibliografía para estudiar a los sistemas acotados /36/.

Llegados a este punto creemos conveniente hacer un pequeño comentario de tipo general. Debe resaltarse que, desde el punto de vista teórico, el tratamiento presenta una importante novedad respecto de todo lo que hemos discutido hasta aquí: la incorporación de la TPRS al FV. Este resultado configura el primer caso en uno de los problemas que habían atraído nuestro interés al comienzo; esto es, la combinación de desarrollos en serie, cuya suma se desea molecular, con funciones aproximadas construidas a partir de propiedades analíticas conocidas del problema en cuestión.

§.28. FUNCIONALES PARA PROBLEMAS CON CONDICIONES DE CONTORNO DE DIRICHLET.

En esta sección desarrollaremos un formalismo diferente del discutido en el §.27, que nos permitirá aplicar con éxito el MFV a los sistemas con CCD. El método ha sido presentado recientemente por nosotros /73/, pero el presente tratamiento es mucho más detallado. Como lo mostraremos a continuación el método nos permitirá obtener resultados coherentes desde el punto de vista físico, a diferencia de lo que sucede con otros métodos recientemente aplicados a los sistemas acotados /36/.

Procederemos en forma inductiva para obtener el nuevo funcional. A tal efecto consideremos el siguiente hamiltoniano unidimensional:

$$H(g, \lambda) = p^2 + gx^{2m} + \lambda x^{2K}, \quad \lambda, g \geq 0, \quad m \neq K, \quad x \in \mathbb{R}, \quad (28.1)$$

con su ecuación de Schrödinger asociada:

$$H(g, \lambda) \psi_n(x) = E_n(g, \lambda) \psi_n(x) \quad (28.2)$$

Convenientemente redefinimos el parámetro λ de la siguiente manera:

$$\lambda = x_0^{-2K}, \quad (28.3)$$

con lo cual el hamiltoniano (28.1) del oscilador generalizado se transforma en:

$$H(g, \lambda) = \bar{H}(g, x_0) = p^2 + gx^{2m} + (x/x_0)^{2K} \quad (28.4)$$

El hamiltoniano (28.4) satisface una relación de dilatación (Apéndice A) que nos será de utilidad posteriormente:

$$\bar{H}(g, x_0) = x_0^{-2K/(K+1)} \bar{H}(gx_0^{2(m+1)K/(K+1)}, 1) \quad (28.5)$$

Ahora bien, cuando $g=0$ obtenemos en (28.1) un oscilador anarmónico de tipo $2K$ puro. Dicho oscilador puede ser transformado en el modelo de la partícula en la caja de longitud $2x_0$, tomando en cuenta que:

$$\lim_{K \rightarrow \infty} \left(\frac{x}{x_0}\right)^{2K} = \begin{cases} 0, & \text{si } |x| < x_0 \\ \infty, & \text{si } |x| > x_0, \quad x_0 > 0 \end{cases} \quad (28.6)$$

Utilizando la ec.(28.6) y la relación de dilatación (28.5), la ecuación

de Schrödinger (28.2), con $g=0$, se transforma en:

$$\{\lim_{K \rightarrow \infty} \hat{H}(0, x_0)\} \psi_n(x) = x_0^{-2} \{\lim_{K \rightarrow \infty} E_n(0, 1)\} \psi_n(x) \quad , \quad (28.7a)$$

donde ahora la autofunción $\psi_n(x)$ satisface:

$$\psi_n(x) = 0 \quad , \quad |x| \geq x_0 \quad , \quad (28.7b)$$

y el autovalor es:

$$\lim_{K \rightarrow \infty} E_n(0, 1) = (n+1)^2 \frac{\pi^2}{4} \quad (28.7c)$$

Las ecuaciones anteriores nos aseguran que, al tomar el límite $K \rightarrow \infty$, los autovalores de $H(g, \lambda)$ con condiciones de contorno triviales, se transforman en los de $H(g, 0)$ con CCD en $x = \pm x_0$. Esta propiedad es de importancia fundamental, y nos proporciona el punto de partida para obtener los autovalores de $H(g, 0)$ con CCD mediante el MFV.

Sea entonces $F_n^{(K)}$ el funcional variacional asociado al oscilador generalizado definido por el hamiltoniano (28.1) con condiciones de contorno triviales. De acuerdo a lo discutido en los §§.22 y 23 dicho funcional se puede escribir como:

$$F_n^{(K)} = \frac{A_n}{q^2} + g B_n q^{2m} + (q/x_0)^{2K} \quad , \quad (28.8)$$

donde hemos introducido la función B_n mediante los argumentos semiclásicos vistos en el §.22. Por simplicidad consideraremos a B_n como una constante dependiente sólo de n .

Aplicando el teorema 19.1 al funcional (28.8), sabemos que el FV satisface el TV y THF si q^* se elige en el extremo de $F_n^{(K)}$:

$$\left(\frac{\partial F_n^{(K)}}{\partial q}\right)(q=q^*) = 0 \quad , \quad m B_n g q^{*(2m+2)} + K x_0^{-2K} q^{*(2K+2)} - A_n = 0 \quad ,$$

$$0 < q^* < x_0 \quad (28.9)$$

En estas condiciones, $F_n^{(K)}(q^*)$ es una aproximación a $E_n(g, \lambda)$, con λ dado por la ec.(28.3). Para obtener ahora una razonable expresión que aproxime a los autovalores $E_n(g, 0)$ del sistema acotado con CCD, debemos tomar el límite $K \rightarrow \infty$ según surge del análisis hecho más arriba. Dicha aproximación puede simbolizarse por F_n , y está dada por:

$$F_n = \lim_{K \rightarrow \infty} F_n^{(K)}(q^*) \quad (28.10)$$

Podemos verificar ahora que el funcional F_n satisface el TV para sistemas con CCD (ec.(27.3)). Por aplicación del teorema 19.1 al funcional (28.8), encontramos que $F_n^{(K)}$ depende paramétricamente de x_0 de la siguiente manera:

$$\left(\frac{\partial F_n^{(K)}}{\partial x_0}\right)(q=q^*) = \left(\frac{\partial F_n^{(K)}}{\partial x_0}\right)_q(q=q^*) = -2K q^{*2K}/x_0^{2K+1} \quad (28.11)$$

Si ahora introducimos las siguientes funciones:

$$\tilde{T} = \frac{A_n}{q^2}, \quad \tilde{V}(q) = g B_n q^{2m}, \quad \tilde{W}(q) = (q/x_0)^{2K}, \quad (28.12)$$

y apelamos al teorema 19.1, que nos asegura que $F_n^{(K)}$ satisface el TV para sistemas con condiciones de contorno triviales, encontramos:

$$-2 \tilde{T}(q^*) + q^* \left(\frac{\partial}{\partial q}\{\tilde{V}(q)+\tilde{W}(q)\}\right)(q=q^*) = 0 \quad (28.13)$$

Introduciendo la ec.(28.11) en (28.13), el TV adopta la forma siguiente:

$$-2 \tilde{T}(q^*) + q^* \left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial q}\right)(q=q^*) = x_0 \left(\frac{\partial F_n^{(K)}}{\partial x_0}\right)(q=q^*), \quad (28.14)$$

de la que se deduce el TV para sistemas con CCD al tomar el límite $K \rightarrow \infty$

La ec.(28.11) nos revela claramente la ventaja que representa este formalismo respecto del discutido en el §.27, ya que obtenemos $\partial F_n^{(K)}/\partial x_0 < 0$, para todo K . En consecuencia, tendremos una presión positiva para todo valor de x_0 finito. Por otro lado, obtenemos el resultado correcto para el sistema no confinado:

$$\lim_{x_0 \rightarrow \infty} \left(\frac{\partial F_n^{(K)}}{\partial x_0}\right) = 0, \quad \text{para todo } K \quad (28.15)$$

Las ecs.(28.11) y (28.15) nos muestran que el funcional F_n verifica no sólo el TV con CCD y el THF, sino que además posee la dependencia correcta con x_0 . Tal como lo discutimos, esta última propiedad es más difícil de aproximar.

El razonamiento seguido más arriba se ha servido de un ejemplo, de forma tal de sugerir cuál es el camino apropiado para diseñar un funcional variacional adaptado a las CCD. La información que hemos recolectado nos permite ahora obtener un resultado general para los sistemas acotados de muchas partículas, cuya importancia en diversos campos de la física se comentó en el §.27.

Consideremos entonces que estamos interesados en aproximar los autovalores del siguiente hamiltoniano:

$$H = \sum_{i=1}^N p_i^2 + V(\vec{r}), \quad \vec{r} = (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N), \quad p_j = -i\nabla_j, \quad (28.16a)$$

que describe N partículas confinadas dentro de una esfera de radio r_0 :

$$H\psi_n = E_n\psi_n, \quad \psi_n(|\vec{r}_i| > r_0) = 0, \quad i=1,2,\dots,N \quad (28.16b)$$

En relación a este problema, nuestro principal resultado aparece en el

siguiente teorema:

Teorema 28.1: Consideremos el funcional $F(\bar{q}) = \tilde{T}(\bar{q}) + \tilde{V}(\bar{q}) + \tilde{W}(\bar{q})$, tal que $\tilde{T}(\bar{q})$ sea una función homogénea de grado -2. Si la función $\tilde{W}(\bar{q})$ es:

$$\tilde{W}(\bar{q}) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{q_i}{r_0}\right)^K, \quad \bar{q} = (\bar{q}_1, \bar{q}_2, \dots, \bar{q}_N), \quad \bar{q}_i = (q_{i1}, q_{i2}, q_{i3})$$

$$q_i = ||\bar{q}_i||, \quad i=1, 2, \dots, N, \quad K > 0, \quad (28.16c)$$

entonces $F(\bar{q})$ satisface el THF y el TV para sistemas acotados en el límite $K \rightarrow \infty$, si es un extremo respecto de las variaciones en q_i :

$$\left(\frac{\partial F(\bar{q})}{\partial q_i}\right)_{q_i=q_i^*} = 0, \quad i=1, 2, \dots, N. \quad (28.17)$$

Demostración: La demostración es similar a la del teorema 19.1. Consideremos que λ es un parámetro cualquiera contenido en el funcional; en consecuencia sabemos que se cumple:

$$\frac{\partial F(q)}{\partial \lambda} = \left(\frac{\partial F(q)}{\partial \lambda}\right)_q + \nabla F(\bar{q}) \cdot \frac{\partial \bar{q}}{\partial \lambda}, \quad \nabla = (\nabla_1, \nabla_2, \dots, \nabla_N) \quad (28.18)$$

Utilizando la hipótesis del teorema (ec.(28.17)), obtenemos de la ecuación anterior una relación similar al THF:

$$\left(\frac{\partial F(\bar{q})}{\partial \lambda}\right)_{q_i=q_i^*} = \left(\frac{\partial F(\bar{q})}{\partial \lambda}\right)_q_{q_i=q_i^*} \quad (28.19)$$

Para demostrar que se satisface el TV para las CCD, utilizamos un caso particular de la ec.(28.19) tomando $\lambda = r_0$. El funcional depende explícitamente de r_0 a través del término $\tilde{W}(\bar{q})$, entonces:

$$\left(\frac{\partial F(\bar{q})}{\partial r_0}\right)_{q_i=q_i^*} = \left(\frac{\partial \tilde{W}(\bar{q})}{\partial r_0}\right)_q_{q_i=q_i^*} = -\frac{K}{r_0} \tilde{W}(\bar{q}^*) \quad (28.20)$$

Por otro lado, en la condición de extremo para $F(\bar{q})$ se verifica que:

$$\bar{q}^* \cdot (\nabla \tilde{T})(\bar{q}=\bar{q}^*) + \bar{q}^* \cdot (\nabla \tilde{V})(\bar{q}=\bar{q}^*) + \bar{q}^* \cdot (\nabla \tilde{W})(\bar{q}=\bar{q}^*) = 0 \quad (28.21)$$

Si ahora tomamos en cuenta que \tilde{T} y \tilde{W} son funciones homogéneas de grado -2 y K , respectivamente, y utilizamos la ec.(28.20), la ec.(28.21) nos conduce a:

$$-r_0 \left(\frac{\partial F(\bar{q})}{\partial r_0}\right)_{\bar{q}=\bar{q}^*} = -2 \tilde{T}(\bar{q}^*) + \bar{q}^* \cdot (\nabla \tilde{V})(\bar{q}=\bar{q}^*) \quad (28.22)$$

Finalmente al tomar el límite $K \rightarrow \infty$ en la ec.(28.22), introducimos la CCD:

$$q_i^* < r_0, \quad \text{para todo } i, \quad (28.23)$$

ya que $\tilde{W}(\bar{q})$ se transforma en un término infinito para $q_i^* > r_0$. En esta

condición, la ec.(28.22) es idéntica al TV para un sistema con CCD.*

Es interesante notar que existen otras posibles elecciones para la función $\tilde{W}(\bar{q})$, que verifican también el teorema 28.1. De hecho hay infinitas funciones $\tilde{W}(\bar{q})$ que poseen la propiedad de tender a cero si $q < r_0$ y tender a infinito si $q > r_0$. Veremos a modo de ejemplo otra posible elección de $\tilde{W}(\bar{q})$ que nos conduce a un resultado similar al que ya estudiamos.

Consideremos nuevamente el problema consistente en aproximar a los autovalores de $H(g,0)$, con CCD en ix_0 (ecs.(28.1) y (28.4)). Proponemos ahora el funcional siguiente:

$$F_n^{(j)} = \frac{A_n}{q} + gB_n q^{2m} + j \operatorname{tg} \theta, \quad \theta = \frac{q\pi}{2x_0} \quad (28.23)$$

La variable q del funcional puede ser relacionada a una desviación cuadrática (§§.22 y 23) y, en consecuencia, se cumple $q \geq 0$. Observemos, por otro lado, que si $q < x_0$ al tomar el límite $j \rightarrow 0$ se anula el tercer término del funcional, el cual es además singular en $q = x_0$. Esto nos sugiere que, al tener $j \operatorname{tg} \theta$ las propiedades requeridas para $\tilde{W}(q)$, $F_n^{(j)}$ podría describir un sistema acotado con CCD al tomar $j \rightarrow 0$. Dicha conjetura puede ser rápidamente verificada observando que cuando $j, g \rightarrow 0$, $F_n^{(j)}$ nos permite obtener los autovalores del modelo de la partícula en la caja. A tal efecto partimos de la condición de extremo del FV para determinar el valor de q cuando $g \rightarrow 0$:

$$\lim_{g \rightarrow 0} \left(\frac{\partial F_n^{(j)}}{\partial q} \right) (q=q^*) = -2 A_n \lim_{g \rightarrow 0} q^{*-3} + \frac{j\pi}{2x_0} \lim_{g \rightarrow 0} \cos^{-2} \theta = 0, \quad (28.24)$$

Si ahora tomamos $j \rightarrow 0$, para tener un resultado finito para q^* se debe cumplir la siguiente relación en el segundo término del miembro izquierdo de (28.24):

$$\lim_{j \rightarrow 0} \lim_{g \rightarrow 0} \cos \theta = 0, \text{ luego: } \lim_{j \rightarrow 0} \lim_{g \rightarrow 0} q^* = x_0 \quad (28.25)$$

Esta relación nos revela el papel que juega el término $j \operatorname{tg} \theta$, que es quién permite confinar los valores de q^* al intervalo $|0, x_0|$. Expresando ahora a la $\operatorname{tg} \theta$ en términos de q^* , utilizando la ec.(28.24), encontramos para el mínimo del funcional el siguiente resultado:

$$\lim_{g \rightarrow 0} \min_{(q)} F_n^{(j)} = \frac{A_n}{q^{*2}} + j^{1/2} \left\{ \frac{4A}{\pi q^{*3}} x_0 - j \right\}^{1/2}, \quad (28.26)$$

que finalmente, mediante la ec.(28.25), se transforma en

$$\lim_{j \rightarrow 0} \lim_{g \rightarrow 0} \min_{(q)} F_n^{(j)} = \frac{A_n}{x_0} \quad (28.27)$$

La ec.(28.27) nos da los autovalores de la partícula en la caja, si la constante A_n se elige:

$$A_n = (n+1)^2 \pi^2 / 4 \quad (28.28)$$

En resumen, nuestra aproximación a los autovalores correspondientes a las autofunciones de $H(g,0)$ que satisfacen CCD, queda representado por:

$$F_n = \lim_{j \rightarrow 0} \min_{(q)} F_n^{(j)} \quad , \quad (28.29)$$

cumpléndose que para $g \geq 0$, $q^* \in |0, x_0|$. Podemos verificar además que este nuevo funcional permite definir una forma correcta a la presión que mantiene confinado al sistema cuántico. Para ello, calculamos la siguiente derivada:

$$\frac{\partial F_n^{(j)}}{\partial x_0} = \left\{ -2 \frac{A_n}{q} + 2mg B_n q^{2m-1} + \frac{\pi j}{2x_0} \cos^{-2} \theta \right\} \left(\frac{\partial q}{\partial \theta} \right) - \frac{j\theta}{x_0} \cos^{-2} \theta \quad , \quad (28.30)$$

e introducimos luego la condición de extremo de $F_n^{(j)}$:

$$\left(\frac{\partial F_n^{(j)}}{\partial x_0} \right) (q=q^*) = - \frac{j\theta}{x_0} \cos^{-2} \theta < 0 \quad , \quad \text{para todo } j \geq 0 \quad (28.31)$$

La conclusión que extraemos de (28.31) es similar a la que obtenemos de la ec.(28.11). Finalmente, utilizando la ec.(28.31) podemos encontrar, como podía esperarse, el TV para el sistema con CCD:

$$x_0 \left(\frac{\partial F_n^{(j)}}{\partial x_0} \right) (q=q^*) = -2 \frac{A_n}{q^{*2}} + 2m g B_n q^{*2m} \quad (28.32)$$

Tomando el límite $j \rightarrow 0$ en la ecuación anterior se obtiene el TV en la forma requerida.

§.29. OSCILADOR ARMONICO ACOTADO: APROXIMACION DE LOS AUTOVALORES MEDIANTE EL MFV.

En este parágrafo aplicaremos el formalismo desarrollado en el §.28 al modelo del oscilador armónico acotado con CCD /13-15,17,18,36,44-56/:

$$H = p^2 + x^2, \quad x \in [-x_0, x_0], \quad (29.1a)$$

$$H\psi_n(x) = E_n \psi_n(x), \quad \psi_n(\pm x_0) = 0 \quad (29.1b)$$

El modelo en consideración no posee solución analítica, esto es, no existe una expresión explícita o implícita del autovalor E_n como una función de x_0 . Se ha empleado toda una serie de técnicas aproximadas para resolver la ecuación de Schrödinger (29.1b) entre las que podemos mencionar las siguientes: i) solución de la ecuación diferencial desarrollando a la función de onda en serie de potencias de la coordenada, desarrollo que por otro lado coincide con el de la función hipergeométrica confluyente /45,48-52/. Este método permite obtener buenos resultados numéricos pero no provee expresiones analíticas aproximadas. ii) método JWKB /49/, que proporciona expresiones analíticas. iii) aproximación de los autovalores por medio de la TP. El método perturbativo ha sido aplicado resolviendo las ecuaciones diferenciales que plantea la TP /47/, obteniendo las correcciones perturbativas a partir de desarrollar en serie de potencias a los coeficientes de la ecuación hipergeométrica confluyente /15,50/ y mediante el método perturbativo hipervirial /36,54-56/. La aplicación del método perturbativo ha sido complementada con algunas técnicas simples de suma como el método de los aproximantes de Padé /53/ o el de la cotangente hiperbólica de Vawter /36/. Los resultados obtenidos mediante el método perturbativo hipervirial son suficientemente precisos en un amplio rango de valores de x_0 , por lo que los tomaremos como "exactos" para nuestras necesidades.

Para aplicar el MFV partimos del funcional (28.8), tomando $m=g=1$. Tenemos así el funcional variacional:

$$F_n^{(K)} = \frac{A_n}{q^2} + B_n q^2 \left(\frac{q}{x_0}\right)^{2K}, \quad (29.2)$$

y la correspondiente aproximación a los autovalores:

$$F_n = \lim_{K \rightarrow \infty} F_n^{(K)}(q^*) \quad (29.3)$$

El valor de q^* en el mínimo de $F_n^{(K)}$ está dado por:

$$A_n = B_n q^{*4} + K x_0^{-2K} q^{*(2K+2)} \quad (29.4)$$

en términos de las constantes A_n y B_n que debemos determinar para efectuar algún cálculo. A partir de lo discutido en los §§.27 y 28, parece conveniente determinar A_n con el espectro de autovalores de la partícula en la caja (esto es, cuando $x_0 \rightarrow 0$) y a B_n con el espectro de autovalores del oscilador armónico (esto es, cuando $x_0 \rightarrow \infty$).

Para determinar A_n , escribimos el mínimo de $F_n^{(K)}$ en términos de q^* utilizando la ec.(29.4):

$$F_n^{(K)}(q^*) = 2B_n q^{*2} + (K+1) \left(\frac{q^*}{x_0}\right)^{2K} \quad (29.5)$$

Cuando $K \gg 1$ y $x_0 \ll 1$, el comportamiento asintótico de q^* es el siguiente (ec.(29.4)):

$$q^* \rightarrow (A_n x_0^{2K/K})^{1/(2K+2)} \quad (29.6)$$

que introducido en (29.5) nos da el comportamiento asintótico del funcional:

$$\min_{(q)} F_n^{(K)} \rightarrow (K+1) x_0^{-2K} (A_n x_0^{2K/K})^{K/(K+1)} \quad (29.7)$$

Finalmente tomando el límite según la ec.(29.3) encontramos el siguiente resultado riguroso:

$$\lim_{x_0 \rightarrow 0} x_0^2 F_n = A_n \quad (29.8)$$

Para que el funcional nos dé los autovalores de la partícula en la caja debe ocurrir:

$$A_n = (n+1)^2 \pi^2 / 4 \quad (29.9)$$

resultado que coincide con la ec.(28.28), obtenida mediante un procedimiento diferente.

Para determinar la constante B_n , partimos nuevamente de (29.4) de donde obtenemos el siguiente comportamiento asintótico:

$$q^* \rightarrow (A_n / B_n)^{1/4} \quad , \quad K \gg 1, \quad x_0 \gg 1 \quad (29.10a)$$

que introducido en (29.5), y éste en (29.3), nos da:

$$\lim_{x_0 \rightarrow \infty} F_n = 2 (A_n B_n)^{1/2} \quad (29.10b)$$

El miembro derecho de la ec.(29.10b) debe ser igual a $(2n+1)$ para obtener la correcta correspondencia del FV con los autovalores del oscilador armónico no acotado, y por lo tanto nos proporciona la constante B_n :

$$B_n = \left(\frac{2n+1}{(n+1)\pi} \right)^2 \quad (29.11)$$

Las ecs.(29.3), (29.4), (29.5), (29.9) y (29.11) nos permiten realizar el cálculo numérico de F_n para distintos valores de n y x_0 . Dado que el paso al límite (29.3) debe efectuarse numéricamente hemos realizado la siguiente prueba: si tomamos en cuenta que, al ser $q^* < x_0$, se cumple:

$$\lim_{K \rightarrow \infty} (q^*/x_0)^{2K} = 0 \quad , \quad (29.12)$$

tenemos una expresión alternativa para F_n :

$$F_n = \frac{A_n}{q^{*2}} + B_n q^{*2} \quad , \quad (29.13)$$

que es rigurosa cuando $K \rightarrow \infty$. La ec.(29.13) provee una forma diferente para calcular F_n respecto de la que resulta del par de ecs.(29.3) y (29.5). Dado que ambos procedimientos deben dar el mismo resultado para $K \rightarrow \infty$, hemos determinado numéricamente qué valores deben darse a K hasta lograr coincidencia para F_n dentro de una precisión preestablecida. La Tabla 8.1 muestra los resultados obtenidos tomando $n=0$ y $x_0=1$, como ejemplo. El programa utilizado, para calculadora programable TI-59P, se ve al final de la obra (Programa II). Una observación de la Tabla 8.1 nos revela que $K=10^6$ es un número suficientemente grande como para realizar todos nuestros cálculos.

Para estudiar las propiedades del funcional F_n (ec.(29.3)) hemos calculado los tres primeros estados, $n=0,1,2$, utilizando $K=10^5, 10^6$ y 10^7 para verificar la convergencia de los resultados, según el procedimiento que explicamos más arriba. Los autovalores obtenidos se presentan en la Tabla 8.2 para diferentes valores de x_0 , y son estables hasta la última cifra reportada. Hemos agregado en dicha tabla los resultados de Fernández y Castro /54,56/, a modo de comparación.

La Tabla 8.2 nos revela que nuestros resultados son una cota inferior para los "exactos", en todo el rango de valores de x_0 , y que además tienden demasiado rápidamente al límite del oscilador armónico. Tal como podía esperarse, nuestros resultados presentan un error porcentual relativo mayor en la zona de valores intermedios de x_0 , debido a que en el FV no hemos introducido ninguna información sobre ese rango de valores de x_0 . Lo que sí debe resalta se de nuestro tratamiento es que la dependencia de F_n con x_0 es aproximadamente la correcta, poniendo así de manifiesto que el MFV logra describir la parte más importante de la dependencia del autovalor E_n con x_0 . Dada la sencillez del procedimiento que hemos seguido, creemos que el mismo constituye una simple y directa alternativa frente a otros métodos de más difícil implementación como

el JWKB, el de los aproximantes de Padé y el de la cotangente hiperbólica.

Creemos oportuno recordar que en este párrafo se ha utilizado el oscilador armónico como un ejemplo de aplicación el MFV en su versión más elemental (A_n y B_n constantes), pero nuestro tratamiento es aplicable a un gran número de problemas diferentes.

REFERENCIAS DEL CAPITULO VIII.

- /1/ A. Michels, J. de Boer and A. Bijl, *Physica* 4 (1937) 981.
- /2/ A. Sommerfeld and H. Welker, *Ann. Physik* 32 (1938) 56.
- /3/ S.R. De Groot and C.A. ten Seldam, *Physica* 12 (1946) 669.
- /4/ R.B. Dingle, *Proc. Camb. Phil. Soc.* 49 (1953) 103.
- /5/ A.D. Buckingham and K.P. Lawley, *Mol. Phys.* 3 (1960) 219.
- /6/ D. Suryanarayana and J.A. Weil, *J. Chem. Phys.* 64 (1976) 510.
- /7/ E. Ley-Koo and S. Rubinstein, *J. Chem. Phys.* 71 (1979) 351.
- /8/ G.A. Arteca, F.M. Fernández and E.A. Castro, *J. Chem. Phys.* 80 (1984) 1569.
- /9/ H. Fröhlich, *Proc. R. Soc. London Ser. A* 158 (1937) 97.
- /10/ R. Kronig, J. de Boer and J. Koringa, *Physica* 12 (1946) 245.
- /11/ J. Bardeen, *J. Chem. Phys.* 6 (1938) 372.
- /12/ E. Wigner and H.B. Huntington, *J. Chem. Phys.* 3 (1935) 764.
- /13/ B. Suryan, *Phys. Rev.* 71 (1947) 741.
- /14/ E.M. Korson and I. Kaplan, *Phys. Rev.* 71 (1947) 130.
- /15/ R.B. Dingle, *Proc. R. Soc. London Ser. A* 212 (1952) 47.
- /16/ A. Rabinovitch and J. Zak, *Phys. Rev. B* 4 (1971) 2358.
- /17/ F.C. Auluck, *Proc. Nat. Inst. Sci. India* 7 (1941) 133.
- /18/ F.C. Auluck, *Proc. Nat. Inst. Sci. India* 8 (1942) 147.
- /19/ F.M. Fernández, Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP, La Plata, 1981.
- /20/ F.M. Fernández y E.A. Castro, *Kinam* 4 (1982) 193.
- /21/ E.P. Wigner, *Phys. Rev.* 94 (1954) 77.
- /22/ K.K. Singh, *Proc. Nat. Inst. Sci. India A* 27 (1961) 86.
- /23/ B.M. Gimarc, *J. Chem. Phys.* 44 (1966) 373.
- /24/ B.F. Gray, *J. Chem. Phys.* 55 (1971) 2848.
- /25/ V.C. Aguilera-Navarro, W.M. Kloet and A.H. Zimmerman, *Rev. Bras. Fís.* 1 (1971) 55.
- /26/ L.S. Cederbaum and K. Schönhammer, *phys. Rev. A* 12 (1975) 2257.
- /27/ E.V. Ludeña, *J. Chem. Phys.* 66 (1977) 468.
- /28/ M. Friedman, Y. Rosenfeld, A. Rabinovitch and R. Thieberger, *J. Comp. Phys.* 26 (1978) 169.
- /29/ M. Friedman, A. Rabinovitch and R. Thieberger, *J. Comp. Phys.* 33 (1979) 359.
- /30/ J.A. Weil, *J. Chem. Phys.* 71 (1979) 2803.
- /31/ J. Fleischauer, *Z. Naturforsch.* a 35 (1980) 1285.
- /32/ J. Killingbeck, *Phys. Lett. A* 84 (1981) 95.
- /33/ F.M. Fernández and E.A. Castro, *Int. J. Quantum Chem.* 21 (1982) 741.
- /34/ F.M. Fernández and E.A. Castro, *J. Phys. A* 14 (1981) L 485.
- /35/ F.M. Fernández and E.A. Castro, *J. Math. Phys.* 23 (1982) 1103.
- /36/ G.A. Arteca, S.A. Maluendes, F.M. Fernández and E.A. Castro, *Int. J. Quantum Chem.* 24 (1983) 169.
- /37/ F.M. Fernández and E.A. Castro, *J. Chem. Phys.* 75 (1981) 2908.
- /38/ E. Ley-Koo and S. Rubinstein, *J. Chem. Phys.* 73 (1980) 887.

- /39/ E. Ley-Koo and S.A. Cruz, *J. Chem. Phys.* 74 (1981) 4603.
- /40/ F.M. Fernández and E.A. Castro, *J. Chem. Phys.* 76 (1982) 2506.
- /41/ M. Friedman, A. Rabinovitch and R. Thieberger, *J. Phys. B* 14 (1981) 4737.
- /42/ G.A. Arteca, F.M. Fernández and E.A. Castro, *Z. Physik A* 308 (1982) 115.
- /43/ M. Friedman, A. Rabinovitch and R. Thieberger, *Z. Physik A* 316 (1984) 1.
- /44/ D.S. Khotari and F.C. Auluck, *Sci. Cult.* 6 (1940) 370.
- /45/ S. Chandrasekhar, *Astrophys. J.* 97 (1943) 263.
- /46/ F.C. Auluck and D.S. Khotari, *Proc. Camb. Philos. Soc.* 41 (1945) 175.
- /47/ J.S. Baijal and K.K. Singh, *Prog. Theor. Phys.* 14 (1955) 214.
- /48/ P. Dean, *Proc. Camb. Philos. Soc.* 62 (1966) 277.
- /49/ R. Vawter, *Phys. Rev.* 174 (1968) 749.
- /50/ R. Vawter, *J. Math. Phys.* 14 (1973) 1864.
- /51/ A. Consortini and B.R. Frieden, *Nuovo Cimento B* 35 (1976) 153.
- /52/ F.C. Rotbar, *J. Phys. A* 11 (1978) 2363.
- /53/ V.C. Aguilera-Navarro, E. Ley-Koo and A.H. Zimmerman, *J. Phys. A* 13 (1980) 3585.
- /54/ F.M. Fernández and E.A. Castro, *Int. J. Quantum Chem.* 19 (1981) 521.
- /55/ F.M. Fernández and E.A. Castro, *Int. J. Quantum Chem.* 20 (1981) 1669.
- /56/ F.M. Fernández and E.A. Castro, *J. Math. Phys.* 22 (1981) 1669.
- /57/ F.M. Fernández and E.A. Castro, *Phys. Rev. A* 24 (1981) 2883.
- /58/ F.M. Fernández and E.A. Castro, *Phys. Lett. A* 88 (1982) 4.
- /59/ T. Lukes, G.A. Ringwood and B. Suprpto, *Physica A* 84 (1976) 421.
- /60/ F.M. Fernández and E.A. Castro, *Physica A* 111 (1982) 334.
- /61/ F.M. Fernández, G.A. Arteca, S.A. Maluendes and E.A. Castro, *J. Phys. A* 15 (1982) 2123.
- /62/ T.L. Cottrell, *Trans. Faraday Soc.* 47 (1951) 337.
- /63/ C.A. ten Seldam and S.R. de Groot, *Physica* 18 (1952) 891.
- /64/ C.A. ten Seldam and S.R. de Groot, *Physica* 18 (1952) 905.
- /65/ K.K. Singh, *Physica* 30 (1964) 211.
- /66/ B.M. Gimarc, *J. Chem. Phys.* 47 (1967) 5110.
- /67/ H. Müller, *Theor. Chim. Acta (Berlin)* 32 (1974) 331.
- /68/ E.V. Ludeña, *J. Chem. Phys.* 69 (1978) 1770.
- /69/ E.V. Ludeña and M. Gregori, *J. Chem. Phys.* 71 (1979) 2235.
- /70/ T.L. Cottrell and S. Paterson, *Philos. Mag.* 42 (1951) 391.
- /71/ W. Byers-Brown, *Proc. Camb. Philos. Soc.* 58 (1958) 251.
- /72/ P.N. Argyres, *Int. J. Quantum Chem.* 1 S (1975) 669.
- /73/ F.M. Fernández, G.A. Arteca and E.A. Castro, *Int. J. Quantum Chem.* 25 (1984) 1023.

RESULTADOS NUMERICOS (CAP.VIII)

Tabla 8.1

Estudio de la convergencia del funcional $F_n^{(K)}$ para el oscilador armónico acotado (CCD), en el límite $K \rightarrow \infty$. (A modo de ejemplo se ha considerado $n=0$ y $x_0=1$)

K	$F_n/2$ a)	● $F_n/2$ b)
10^2	1,3414	1,3291
10^3	1,2927	1,2915
10^4	1,28547	1,28535
10^5	1,28450	1,28449
10^6	1,28438	1,28438
10^7	1,28437	1,28437

a)
Calculado con la ec.(29.5).

b)
Calculado con la ec.(29.13).

Tabla 8.2

Tres primeros autovalores del oscilador armónico acotado con CCD.

n	x_0	$F_n/2$ a)	$E_n/2$ b)
0	0,50	4,9475	4,95113
	0,75	2,2217	2,22990
	1,00	1,2844	1,29846
	1,25	0,8687	0,88947
	1,50	0,6623	0,68893
	1,75	0,5580	0,58749
	2,00	0,5111	0,53746
	2,25	0,5000	0,51415
	2,50	0,5000	0,50495
1	0,50	19,768	19,77453
	1,00	5,0488	5,07558
	1,50	2,4497	2,50490
	2,00	1,6896	1,76482
	2,50	1,5020	1,55131
	3,00	1,5000	1,50608
2	0,50	44,449	44,4521
	1,00	11,244	11,2588
	1,50	5,2514	5,28549
	2,00	3,3387	3,39979
	2,50	2,6561	2,73734
	3,00	2,5000	2,54113

a) Resultados obtenidos mediante el MFV (§.29).

b) Resultados "exactos" /54,56/.

CAPÍTULO IX

SISTEMAS MULTIDIMENSIONALES: EL PROBLEMA DEL EFECTO ZEEMAN EN EL ATOMO DE HIDROGENO.

§.30. EFECTO ZEEMAN EN EL ATOMO DE HIDROGENO: IMPORTANCIA DEL PROBLEMA.

El objeto de este capítulo es dar un panorama general actualizado de un problema de enorme interés al presente: las propiedades de la materia situada en campos magnéticos muy intensos. Nos proponemos asimismo en este capítulo discutir los diferentes métodos teóricos que han sido desarrollados y aplicados para estudiar distintos fenómenos que aparecen bajo la acción de campos magnéticos exteriores. Este estudio servirá como marco de referencia para las diferentes contribuciones originales que se hacen en el resto de la obra, algunas de las cuales tomarán como ejemplo de aplicación al efecto Zeeman sobre el átomo de hidrógeno (EZH).

El efecto Zeeman, producido sobre los átomos por aplicación de un campo magnético, es conocido desde principio de siglo. Podríamos decir que hasta hace pocos años habían sido muy escasos los progresos realizados en este campo, respecto de lo que ya era conocido en los primeros días de la mecánica cuántica /1/. Esto fue principalmente debido a que los métodos teóricos utilizados en su momento permitían explicar la mayoría de las observaciones experimentales realizadas en el rango de campos magnéticos accesibles en el laboratorio.

Sin embargo existen fenómenos, muchos de los cuales son de descubrimiento reciente, que exigen tomar en cuenta campos magnéticos mucho más intensos que aquéllos involucrados en el efecto Zeeman estudiado a principios de siglo. Para poder explicar estas nuevas observaciones, es necesario estudiar el problema teórico en el cual la interacción de los electrones con el campo magnético es pequeña, respecto de la interacción coulombica electrón-núcleo.

Podemos detallar brevemente algunos fenómenos que exigen una descripción mediante campos muy intensos. Para ello es conveniente considerar un átomo hidrogenoide de carga Z , situado en un campo magnético de inducción magnética \vec{B} . Las propiedades del sistema (entre ellos los que son de interés experimental: energías absolutas y de unión, valores medios de potencias de las coordenadas e intensidades y probabilidades de transición electrónicas) se obtienen a partir de las soluciones de la ecuación de Schrödinger. En la aproximación no relativista, que es válida para campos menores que 10^{14} G /2-4/, el hamiltoniano no depende más que trivialmente del espín, y la ecuación de Schrödinger se puede escribir como sigue (ver Apéndice G):

$$H\Psi_{\{n\}} = E_{\{n\}}\Psi_{\{n\}} \quad , \quad (30.1)$$

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta + \frac{e}{2\mu c} \vec{B} \cdot \vec{L} + \frac{e^2}{8\mu c^2} B^2 r^2 \sin^2 \theta - \frac{Z}{Dr} \quad (30.2)$$

En la ec.(30.2), μ es la masa reducida del problema de dos cuerpos determinado por el núcleo y el electrón, y D la constante dieléctrica del medio tomado como un continuo, en el cual el átomo está situado. Por otro lado \vec{L} es el vector momento angular orbital electrónico; cabe notar que $\{n\}$ indica el conjunto de números cuánticos necesarios para clasificar el estado con autovalor E . Por el momento hemos excluido toda referencia al espín en la ecuación de Schrödinger, en la aproximación de considerar a éste como una constante de movimiento.

Debe ya prevenirse al lector respecto de la complejidad del problema definido por las ecs.(30.1) y (30.2). El problema del EZAH no tiene solución analítica, esto es, no existe una expresión exacta explícita o implícita de $E_{\{n\}}$ como una función de $B=|\vec{B}|$. Esta característica es debida a la no separabilidad de la ecuación diferencial, a causa del fuerte acoplamiento de variables que existe en los términos magnéticos y coulómicos (tercero y cuarto en la ec.(30.2)), respectivamente /5/. Esto se evidencia claramente reescribiendo el hamiltoniano (30.2) de la siguiente manera:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta + \frac{e}{2\mu c} \vec{B} \cdot \vec{L} + \frac{e^2}{8\mu c^2} B^2 \rho^2 - \frac{Z}{D(z^2 + \rho^2)^{1/2}} \quad , \quad (30.3a)$$

$$\rho^2 = x^2 + y^2 = r^2 - z^2 \quad , \quad (30.3b)$$

donde el acoplamiento ocurre en el término coulómico entre la variable cilíndrica ρ y la variable z (el eje z coincide con la dirección del campo magnético).

Hecha la salvedad anterior, podemos discutir el porqué de la aparición de fenómenos con campos magnéticos asociados muy intensos. Si bien intentaremos en este parágrafo dar un panorama autoconsistente del problema del efecto Zeeman, el mismo no puede considerarse completo, teniendo en cuenta la abundantísima literatura sobre el tema. Una revisión introductoria puede verse en los excelentes trabajos de Garstang /6/, Kleppner /7/ y Gay /8/, que iremos actualizando en lo que sigue de este capítulo.

Si consideramos ahora que (30.3) describe el efecto del campo magnético sobre un átomo hidrogenoide, es claro que el campo externo a aplicar, B , deberá ser muy intenso para que la interacción magnética se transforme en el efecto dominante para el estado fundamental. Se llega rápidamente a esta conclusión habida cuenta que para $Z=1$, ambas interacciones son comparables para $B \approx 2 \times 10^9$ G (Apéndice G), siendo un campo intenso alcanzable en el laboratorio típicamente de 10^4 G (1 T) /6,8/

Sin embargo desde hace mucho tiempo se conoce que el hamiltoniano (30.3) es un modelo apropiado para simular otros fenómenos. Cuando se estudian las propiedades magnetoópticas de ciertos semiconductores impuri-

ficados, las características salientes de las mismas quedan determinadas por los estados ligados unieletrónicos que aparecen en la banda prohibida del sólido madre, cerce del borde de la misma. Cuando un sistema tal es irradiado, se promueven electrones de la banda de valencia a la de conducción del metal originando pares hueco-electrón. Tales pares, excitones, originan estados ligados que son básicamente hidrogenoides, haciendo el hueco las veces del núcleo. El sistema así formado es básicamente asimilable al positronio y, de un modo simple, podría decirse que las propiedades del semiconductor impurificado y colocado en un campo exterior (y aplicando alguna radiación adecuada) podrían describirse a través del efecto Zeeman de los excitones. Sin embargo, para describir un excitón, el hamiltoniano debe ser modificado adecuadamente, ya que en este caso el electrón no se halla en el vacío.

Los cambios fundamentales que deben introducirse radican en que las masas electrónicas y nucleares deben reemplazarse por masas efectivas, así como la constante dieléctrica, es decir:

$$m_n \rightarrow m_n^* , \quad m_e \rightarrow m_e^* , \quad \mu \rightarrow \mu^* , \quad D \rightarrow D^* \quad (30.4)$$

Para tratar problemas de absorción electrónica de impurezas que involucren excitones, las constantes típicas son $D^* \approx 10$, siendo además $m_n^* \gg m_e^*$, donde la masa efectiva m_e^* es unos dos o tres órdenes de magnitud menor que m_e .

Con la redefinición de estas cantidades se puede llegar a una situación en la que un pequeño campo magnético exterior se corresponda con un campo local muy intenso. Este fenómeno ha sido el primero en promover el interés en el EZAH para campos muy intensos /9-13/. Por ejemplo, si elegimos como un caso típico al InSb, sus constantes naturales (m_n^*, m_e^*, D^*) hacen que ante un campo exterior de $2,4 \times 10^4$ G, el campo local (real) que hay sobre el excitón sea de $3,6 \times 10^{10}$ G. De esta forma el efecto Zeeman para el excitón tendrá las características de un fenómeno de campos muy intensos, esto es, una situación en la cual la interacción coulombica puede ser considerada como una perturbación, respecto de la interacción del electrón con el campo externo magnético. Esta situación es exactamente la opuesta a la que se verifica en las experiencias Zeeman que podríamos denominar "antiguas". En estas últimas experiencias el campo típico es de unos 2 a 4 T; este campo puede considerarse débil respecto de la interacción coulombica, que es equilibrada por campos del orden de 10^5 T (tal como lo comentamos previamente).

Es conveniente aprovechar esta oportunidad para realizar algunos comentarios sobre las densidades de campo que son accesibles en el laboratorio, de modo de poner de manifiesto la imposibilidad que existe para estudiar, en forma sistemática, átomos en campos súper intensos. Dichos campos son difícilmente obtenibles en el laboratorio; excepcionalmente se han obtenido campos del orden de 10^3 T durante tiempos muy pequeños, utilizando técnicas de descarga a través de grandes capacitancias o técnicas explosivas o implosivas /6,8/. La explicación de tal grado de difi-

cultad es fácil de intuir: la presión (en Newton/m²) que soporta un material sometido a un campo de intensidad B (en teslas) está dado por:

$$P \sim 3,9 \times 10^5 B^2 \quad (30.5)$$

Es así que para un campo de unos 0,5 T la presión es de aproximadamente 1 atm, pero para $B \sim 10^3$ T la presión es de 10^6 atm, lo que es del orden de la presión en el centro de la Tierra. Luego no hay materiales 'normales' que resistan la aplicación directa de un campo magnético muy intenso.

Existe otro importante fenómeno cuyas características pueden ser explicadas mediante la consideración de un campo local muy intenso, mientras que el campo externo aplicado es del orden del tesla. Tal es el caso de las propiedades de los "átomos de Rydberg", cuya investigación ha comenzado a principios de la década del '70. Básicamente se trata de átomos con un electrón en un nivel altamente excitado, el cual es responsable de los aspectos más salientes del espectro de absorción del átomo en presencia de campos externos. El estudio de los estados de Rydberg se lleva a cabo mediante una técnica que combina la espectroscopía de laser, el manejo de haces atómicos y la utilización de las cámaras de ionización termoiónica. Una breve revisión del status actual de este problema puede consultarse en las refs./8,14/.

Podemos entender la causa de la aparición de campos muy intensos, en el fenómeno antes nombrado, si consideramos que $E_{\{n\}}$ satisface, aproximadamente, una relación de dilatación con n_r (número de ceros radiales de la función de onda), de la forma siguiente /15-17/

$$E_{n_r}(Z,B) \approx n_r^{-2} E_0(Z, B n_r^3) \quad (30.6)$$

Puede verse que $(B n_r^3)$ hace las veces de la intensidad del campo efectivo sobre el electrón en el estado con número cuántico n_r /6/. Obviamente, para un mismo B, aquel campo será mayor cuanto mayor sea n_r , esto es, cuanto más excitado se encuentre el electrón. De hecho, para campos del orden del tesla, un electrón excitado a un estado $n_r \approx 50$ "ve" un campo local del orden de 10^5 T. Este comportamiento de los electrones en átomos de Rydberg puede entenderse en forma intuitiva mediante el siguiente argumento: cuando un electrón se ubica en niveles excitados el valor medio $\langle r \rangle$ se incrementa; desde un punto de vista semiclásico, es inmediato concluir en que la consecuencia de dicho aumento es una disminución de la interacción coulombica electrón-núcleo, y de allí que la misma pueda ser balanceada o sobrepasada por un campo magnético exterior.

Cabe comentar que la relación (30.6) es de validez para $n_r \gg 1$ en el átomo de hidrógeno, si bien existen razones de tipo semiclásico que impulsan a creer que una ley similar debe cumplirse para otros átomos de Rydberg (como es el caso de los obtenidos a partir de los elementos alcalinos o alcalino-térreos) /18,19/.

Desde el punto de vista experimental, el gran interés en las propiedades de los átomos de Rydberg en campos magnéticos se inicia con el ya

histórico experimento de Garton y Tomkins en 1969 /20/. Estos autores estudiaron el espectro de absorción del vapor de Ba I para la transición

$$(6s^2) \ ^1S_0 + (6s np) \ ^1P_1 ,$$

en presencia de un campo de aproximadamente 10^4 G. Descubrieron así las llamadas "resonancias cuasi-Landau" para los niveles con $n=75$, que se encontraban en el umbral de ionización a campo nulo. Las resonancias cuasi-Landau son básicamente líneas equiespaciadas del espectro que, siendo enteramente diferentes de las líneas del espectro de absorción hidrogenoide, exigen para lograr explicarlas considerar campos muy intensos. Recordemos que el espectro de Landau, para un electrón en un campo magnético, presenta estados ligados equiespaciados en energía (Apéndice G), de allí el nombre dado al fenómeno. Las características cualitativas del espaciamiento del espectro de líneas descubierto por Garton y Tomkins /20/ pueden ser explicados mediante modelos semiclásicos sencillos /16,17/, consideraciones viriales semiclásicas /18/ o bien el método JWKB para un sistema unidimensional /21-24/. Sin embargo quedan todavía ciertas características de las resonancias cuasi-Landau que han sido discutidas recientemente /25,26/ que no pueden ser explicadas en forma completa mediante un simple esquema JWKB. Recordemos que el problema es no separable, y por lo tanto el esquema de cuantización que debería emplearse es el de Einstein-Brillouin-Keller (EBK) /27,28/. Un breve resumen, sobre el status actual del problema de las resonancias cuasi-Landau, puede consultarse en la ref./29/ No obstante, volveremos sobre este tema en el próximo parágrafo.

Otra serie importante de fenómenos, en los que aparecen involucrados campos magnéticos de gran intensidad, son aquéllos de interés en astronomía y astrofísica, y que aparecen en la observación de las propiedades de la materia en la superficie de estrellas enanas blancas y de neutrones (pulsares). A principios de la década del '70, el descubrimiento experimental de un campo magnético del orden de 10^8 G, en una estrella enana blanca /30/, dió un gran impulso a la investigación de objetos cósmicos en los que hubiera involucrados campos muy intensos. Actualmente es muy grande el número de estrellas enanas blancas para las que se conoce que poseen campos magnéticos del orden arriba mencionado /31/. La existencia de campos tan intensos en estos cuerpos se puede entender a partir del hecho que las estrellas enanas blancas se forman por colapso de estrellas de la serie principal, conservando el flujo magnético. Típicamente una estrella del tamaño del Sol, con un campo de unos cientos de gauss, origina un campo de 10^8 G al compactarse a una estrella del tamaño de la Tierra.

Por otro lado los pulsares, descubiertos en 1967 /32/, fueron rápidamente interpretados como estrellas de neutrones poseyendo campos magnéticos mucho más intensos que los de las estrellas enanas blancas /33/. Recientemente ha sido confirmada esta conjetura con el descubrimiento en 1978 de un campo magnético de $5,3 \times 10^{12}$ G, en la estrella Hércules X-1

/34/. Dicha estrella es una emisora de rayos X, por lo que el espectro de esa radiación fue el utilizado para determinar la intensidad del campo /35/. Las líneas del espectro de rayos X fueron rápidamente interpretadas como transiciones de electrones en un espectro discreto de Landau, correspondiente al plasma caliente altamente magnetizado en los polos de la estrella. Cabe comentar que las estrellas emisoras pulsantes de rayos X son en realidad sistemas binarios compuestos por una estrella normal y otra de neutrones. Esta última causa fuertes perturbaciones gravitacionales sobre su compañera, y de hecho succiona material estelar de la misma. Dicho material forma un disco entorno de la estrella más densa, cuyo borde interno es un plasma que cae hacia la estrella de neutrones (a unas 10^{11} ton/s) por los polos, orientado por el campo magnético de la misma. Alrededor de un 10% de la masa succionada, y violentamente acelerada por la inmensa gravedad del pulsar, se transforma en radiación X, que es finalmente la observada.

Las intensidades de campo características de estos nuevos objetos son tan grandes, que el espectro de sus plasmas superficiales (hidrógeno, helio ionizado, etc) debe ser explicado tomando a la interacción coulombica como una pequeña perturbación respecto del campo magnético, aún para el estado fundamental. Luego, las propiedades de este nuevo efecto Zeeman deberán ser profundamente diferentes de las correspondientes a campos pequeños o intermedios (como los que aparecen en las estrellas enanas blancas o en el caso de las resonancias cuasi-Landau). Una revisión complementaria puede obtenerse en las refs./6,8,36/

Debido a los nuevos resultados experimentales que hemos resumido en este parágrafo, nos encontramos frente al problema teórico de desarrollar métodos que permitan describir en forma consistente la energía, y otras propiedades de interés, para diferentes estados del átomo de hidrógeno, en todo el rango de valores del campo magnético. En otras palabras, es necesario conocer a las propiedades físicas desde el régimen coulombico al régimen de Landau.

Uno de los propósitos de esta obra es desarrollar adecuadas expresiones analíticas aproximadas, para la energía y otras propiedades físicas utilizando a modo de ejemplo diversos modelos entre los que se incluye el EZAH. Para ello estudiaremos el MFV y la TPRS en forma combinada. Como la gran mayoría de los resultados que presentaremos son originales, creemos conveniente realizar una revisión de los diferentes métodos teóricos que han sido estudiados previamente, y discutir su rango de utilidad. Este es el objeto de los restantes parágrafos de este capítulo.

5.31. APLICACION DE METODOS NO PERTURBACIONALES AL ESTUDIO DEL PROBLEMA.

Consideraremos de aquí en más al átomo de hidrógeno para realizar nuestras discusiones, pese a que muchas de las conclusiones que obtendremos son válidas también para átomos con más electrones. Nuestro principal interés es comentar las expresiones analíticas o numéricas que permitan aproximar la energía, y otras propiedades del átomo, en todo el rango de valores del campo.

Consideremos en primer lugar los métodos utilizados para describir el efecto Zeeman que podríamos denominar "histórico", esto es, el correspondiente a los campos magnéticos débiles respecto del campo coulombico. Tenemos así los siguientes casos:

a) Efecto Zeeman lineal: En el hamiltoniano (30.3) no hemos incluido los términos de interacción entre el campo y el espín electrónico, así como el correspondiente a la interacción espín-órbita. De acuerdo a lo visto en el Apéndice G, el término de acoplamiento campo magnético-espín puede introducirse en el hamiltoniano de modo de obtener:

$$H_e = H(Z, \lambda) + H_p, \quad (31.1)$$

$$H(Z, \lambda) = -\frac{\Delta}{2} - \frac{Z}{r} + \frac{\lambda^2}{8} (x^2 + y^2), \quad r^2 = x^2 + y^2 + z^2, \quad (31.2)$$

$$H_p = \frac{\lambda}{2} (L_z + g_s S_z), \quad (31.3)$$

utilizando las unidades atómicas apropiadas para el EZAH (Apéndice G). El hamiltoniano H_e (ec.(31.1)) ha sido dividido en dos términos uno de los cuales (H) contiene los operadores de impulso y coordenadas, y el otro (H_p) las constantes de movimiento (término paramagnético). Dichas constantes de movimiento están representadas por las proyecciones en la dirección del campo (esto es, el eje z) de los momentos angulares orbitales y de espín, L_z y S_z respectivamente. La constante g_s en la ec.(31.3) es el factor "g" de espín.

El efecto Zeeman lineal se manifiesta en el desdoblamiento de niveles producido por el término paramagnético H_p . Este típico efecto de campo pequeño puede describirse totalmente mediante la TPRS de primer orden. Cabe acotar que este efecto puede considerarse también como muy pequeño respecto del acoplamiento espín-órbita de Russell-Saunders /6,37/.

b) Efecto Paschen-Back: Este efecto de campo "alto", respecto del discutido en a) y corresponde al caso en el que la interacción magnética sea mucho mayor que la interacción espín-órbita, pero mucho menor que la in-

teracción coulombica /6,37/. Si bien no profundizaremos este punto, podemos añadir que el efecto del desdoblamiento hiperfino en el campo magnético (debido al espín nuclear) se observa conjuntamente con el efecto Paschen-Back. La interpretación teórica de los fenómenos que ocurren en este rango de campos magnéticos se puede lograr plenamente mediante el método de Rayleigh-Ritz, eligiendo apropiadamente la base de funciones. Las dos bases más apropiadas son aquellas determinadas por las funciones de onda $\{|SLJM\rangle\}$ y $\{|SM_S LM_L\rangle\}$, donde las letras indican números cuánticos totales. Si se utiliza el primer conjunto de funciones, queda automáticamente diagonalizada la parte de espín del hamiltoniano; por otro lado, la utilización del segundo conjunto diagonaliza la parte del hamiltoniano que depende linealmente del campo.

c) Efecto Zeeman cuadrático: Este efecto está caracterizado por una intensidad de campo que impide desprejar el término en λ^2 del hamiltoniano respecto del término en λ . Este efecto, a diferencia de los previamente discutidos, ya introduce dificultades para su descripción dado que, por ejemplo, la serie perturbacional de Rayleigh-Schrödinger no puede utilizarse /38/. En esta región de campos el átomo comienza a apartarse apreciablemente de la simetría original. La técnica (no perturbativa) más utilizada para estudiar este rango ha sido el método variacional de Rayleigh-Ritz, tras elegir apropiadamente el conjunto de funciones que se adapten al cambio de simetría. Un estudio cuidadoso llevado a cabo por Cabib y col./39/ reveló que utilizando funciones hidrogenoides (esto es, polinomios de Legendre para la parte angular de la función de onda), la región del efecto Zeeman cuadrático ($\lambda=0.1$ en la ec.(31.2)) está caracterizado por una gran mezcla de funciones de l distinto, pero próximo. Este efecto es denominado "inter- l -mixing" y ha sido tomado muy en cuenta al aplicar otros métodos variacionales /40-47/. Entre dichos métodos variacionales podemos mencionar: i) Ajuste variacional de funciones con dos o más parámetros; estos métodos han probado su utilidad para calcular energías de ionización /40/ y probabilidades de transición /41/ para estados ligados; ii) Utilización de sencillas funciones con dos parámetros, en combinación con la TPRS /42/; iii) Método de Rayleigh-Ritz utilizando, a modo de bases, a los polinomios de Laguerre /43/, a las funciones propias del hamiltoniano de campo nulo ($\lambda=0$) /44-46/, y a funciones adaptadas a la simetría cilíndrica /10,47/, estas últimas apropiadas para el rango de campos $\lambda=1$. Cabe notar que los métodos arriba citados proporcionan excelentes resultados numéricos para los autovalores, en el rango de campos correspondientes al efecto Zeeman cuadrático, pero no proporcionan expresiones analíticas, como es el caso de los métodos i) y ii).

Es conveniente realizar algunos comentarios adicionales sobre los métodos variacionales. Como sabemos, el método de Rayleigh-Ritz consiste en desarrollar la función de onda en una base completa, para luego estudiar la convergencia de los autovalores resultantes de la diagonalización de la matriz truncada del hamiltoniano, con el orden creciente de dicha truncación. Sin embargo debe tenerse presente que la base de funciones

hidrogenoides no proporciona un conjunto completo, a menos que se incluya el continuo. Dado que el mismo no puede tomarse en cuenta en forma explícita, ya que los elementos de matriz de H no pueden calcularse, los resultados están limitados a trabajar con los estados más bajos en energía y con la condición $\lambda \ll 1$. Esta situación puede mejorarse parcialmente, mediante la utilización de una base de Sturm /48,49/ que toma en cuenta cierta contribución del continuo.

d) Efecto Zeeman en el régimen de Landau: Llamaremos en este trabajo régimen de Landau al espectro caracterizado por la condición $\lambda^2 \gg \lambda$.

Obviamente, este efecto describe una situación en la cual el potencial coulombico puede ser considerado como una pequeña perturbación, respecto de un sistema de orden cero constituido por el movimiento de un electrón en un campo magnético. Tal como se muestra en el Apéndice G, el espectro de Landau (límite $Z \rightarrow 0$ o $\lambda \rightarrow \infty$ en las ecs. (31.1) y (31.2)) sólo está cuantizado en las direcciones perpendiculares al campo, condición en la cual describe a un oscilador isotrópico bidimensional. En esta región de valores del campo, el espectro es tan diferente del correspondiente a $\lambda \rightarrow 0$, que los métodos necesarios para describirlo con precisión deben ser notablemente diferentes a los utilizados para describir el caso (c).

Entre los métodos no perturbacionales debemos nombrar nuevamente a las aproximaciones variacionales. Como es natural, la mayoría de los métodos variacionales eficientes para estudiar la zona de campos intensos están relacionados a la utilización de los orbitales de Landau, esto es, autofunciones del oscilador bidimensional antes mencionado.

Una de las primeras aproximaciones estudiadas /9/ consistió en una función gaussiana de la forma:

$$\psi(\rho, z) = N \exp\{-(a_1 z^2 + a_2 \rho^2)\}, \quad a_1 > 0, \quad a_2 > 0 \quad (31.4)$$

La función (31.4) es apropiada para representar el estado fundamental del operador hamiltoniano, para campos magnéticos intensos. Un resultado particularmente importante, es que la energía calculada con una función tan sencilla como (31.4), y extremada respecto de los parámetros a_1 y a_2 , predice correctamente el comportamiento monótono creciente, y no acotado, de la energía de unión con el campo magnético:

$$\epsilon_0 = \frac{\lambda}{2} - E_0 = \frac{1}{2} \ln^2\left(\frac{\lambda}{8}\right) + O(\ln \lambda \ln \ln \lambda), \quad m=0, \quad \lambda \gg 1 \quad (31.5)$$

Ahora bien, la energía de unión, ϵ_m , posee una forma similar a la que se ve en la ec. (31.5), para todos los estados que satisfacen la condición (ver Apéndice H):

$$m = -\ell \quad (31.6)$$

Tales estados son denominados 'fuertemente ligados' (tight bound). Como veremos en próximos párrafos, la propiedad (31.5), que es intrínseca de la ecuación diferencial de Schrödinger, es bastante difícil de aproximar

con precisión.

Si bien otros autores han utilizado funciones variacionales similares a (31.4) /50/, un método que ha mostrado ser muy eficiente, para estudiar diversas propiedades, es el basado en la aplicación del método de Rayleigh-Ritz para el hamiltoniano extendido sobre un conjunto de funciones orbitales de Landau /17,51-56/.

Entre las propiedades de interés que se han estudiado, podemos nombrar: autovalores, probabilidades de transición, defectos cuánticos para estados muy excitados y fuerzas de oscilador. Cabe acotar que, para estudiar el rango de campos intensos, se ha aplicado también el método de Rayleigh-Ritz utilizando una base de funciones del oscilador isotrópico tridimensional /45,57/.

Un método estrechamente ligado al descrito más arriba, y que ha resultado muy adecuado, es el basado en la llamada aproximación adiabática. El método fue originalmente desarrollado por Schiff y Snyder /58/, para explicar las experiencias de Jenkins y Segrè sobre átomos en campos magnéticos muy intensos /59/. Básicamente el procedimiento consiste en aproximar a la función de onda por un producto de dos funciones, una de las cuales describe el movimiento en la dirección del campo y otra el correspondiente al plano perpendicular a dicha dirección. Cabe recordar que tal separabilidad sólo ocurre estrictamente en el límite de campo grande, de allí su vinculación con la metodología de estudio del régimen de Landau para el efecto Zeeman.

Merced a la aproximación adiabática, la función que describe el movimiento en la dirección z se puede obtener a través de una ecuación de Schrödinger unidimensional, con un potencial efectivo. El primer término de dicho potencial efectivo (cuando $\lambda \rightarrow \infty$) es un potencial de tipo coulombico unidimensional, en cada subespacio de m . El hamiltoniano efectivo en z resulta ser (Apéndice H):

$$H(z) = \langle \Psi_m(x,y) | H \Psi_m(x,y) \rangle = \frac{1}{2} \lambda \left\{ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dz^2} - \lambda^{-1/2} \frac{c_m}{|z| + g_m} \right\}, \quad (31.7)$$

donde $\Psi_m(x,y)$ es una función perteneciente a la banda fundamental de estados de Landau, y donde c_m , g_m son constantes sólo dependientes de m . El problema determinado por la ec.(31.7) ha recibido una enorme atención en la literatura /17,58,60-68/, y sabemos que el estado fundamental de $H(z)$ (esto es, $m=0$) se comporta al igual que la ec.(31.5).

La aproximación adiabática ha sido utilizada por numerosos autores para estudiar diversas propiedades del átomo de hidrógeno en campos superintensos: autovalores para los primeros niveles /69-71/, y su dependencia con la masa nuclear /72,73/; autovalores, valores locales de la función de onda, fuerzas de oscilador, reglas de suma, intensidades y probabilidades de transición /71,74/.

Cabe añadir que ha sido estudiado, en relación a la aproximación adiabática, el efecto sobre los resultados de la utilización de una o más configuraciones de las funciones asociadas al espectro de Landau /71-75/.

Los resultados de la aplicación de la aproximación adiabática junto al desarrollo en orbitales de Landau son excelentes, para el rango de campos altos e intermedios. La combinación de estas técnicas, con los desarrollos en autofunciones hidrogenoides apropiados para estudiar el efecto Zeeman cuadrático, permiten obtener los resultados numéricos más precisos que se presentan al día de hoy en el rango completo de valores del campo magnético /74-77/.

Los métodos discutidos más arriba proporcionan resultados de gran precisión, pero exclusivamente numéricos. En otras palabras, dichos métodos no nos proveen aceptables expresiones analíticas para los autovalores u otros observables físicos, como no sean aquéllas obtenidas por algún ajuste de los propios resultados numéricos /76/. Es de notar además que estas expresiones pseudoanalíticas no permiten describir en forma adecuada la zona de campos intermedios /75,76/. En este sentido, el problema de contar con expresiones analíticas sencillas para los autovalores (en todo el rango de valores del campo aplicado) sigue abierto. En las secciones siguientes veremos como el MFV permite obtener una solución posible al problema de conexión entre los regímenes coulómicos y de Landau. En todo momento realizaremos la comparación de nuestros resultados con los muy precisos obtenidos por Wunner y col. /74-77/.

Completando la discusión de la bibliografía sobre aproximaciones no perturbacionales para el EZAH, cabe citar la resolución numérica de la ecuación de Schrödinger /39/ y la utilización del método de las diferencias finitas /78/.

En el §.30 vimos en forma breve que los métodos semiclásicos resultaban de particular importancia para describir las propiedades de la materia situada en campos magnéticos muy intensos. Tal es así que el espaciamiento de las resonancias cuasi-Landau para átomos de Rydberg (y otras propiedades correspondientes a niveles altamente excitados), se puede explicar en forma simple mediante los métodos semiclásicos en sus diversas variantes. Entre éstos podemos nombrar al modelo del átomo de Bohr y la regla de cuantización de Bohr-Sommerfeld (Cap.II) /16,17/, la utilización de la condición de cuantización de Landau /79/, modelo semiclásico de Bohr-Pauli-Landau (modelo atómico de Thomas-Fermi) /80/, método JWKB de primer orden en una y dos dimensiones /15,21-24,81,82/. Algunas de estas aproximaciones han sido recientemente discutidas en forma comparativa /83/. Aún más reciente es el desarrollo de la teoría de cuantización EBK /27,28/, para las órbitas clásicas del problema con fuerzas de Lorentz y coulómicas actuando sobre la misma partícula /84,85/. Este último método es el que rigurosamente debería utilizarse, ya que el problema en cuestión no es separable; de hecho este esquema semiclásico ha permitido predecir ciertas particularidades de los resultados experimentales para resonancias cuasi-Landau /25/, que no pueden ser explicadas en un esquema JWKB.

En lo que resta de este parágrafo discutiremos brevemente el modelo semiclásico de Bohr /6,16,17/, ya que existe una serie de resultados conceptualmente importantes que nos serán de utilidad posteriormente, y que

pueden obtenerse con sencillez mediante dicho modelo. El procedimiento que seguiremos aquí es diferente del que se presenta en la literatura, y corrige una serie de errores que se presentan en relación a la utilización del modelo antes mencionado.

Consideremos un átomo hidrogenoide con carga Z cuyo electrón se mueve en un plano. El hamiltoniano clásico está dado por:

$$H = \frac{p^2}{2m} - \frac{Ze^2}{Dr} \quad , \quad p = m\vec{v} \quad , \quad (31.8)$$

siendo m , e y \vec{v} la masa, carga y velocidades del electrón, respectivamente. D corresponde a la constante dieléctrica del medio. Nos restringiremos aquí a órbitas circulares:

$$\frac{dr}{dt} = \dot{r} = 0 \quad (31.9)$$

Si ahora introducimos un campo magnético de intensidad $B = ||\vec{B}||$, el método semiclásico nos proporciona el valor del radio de la órbita, r , y la velocidad v del electrón, sometido a fuerzas de Lorentz y de Coulomb. El campo magnético \vec{B} se supone orientado perpendicularmente respecto del plano de la órbita.

A partir de la ec.(31.9) obtenemos la siguiente expresión para la energía cinética:

$$T = \frac{1}{2} mr^2 \dot{\phi}^2 \quad , \quad v = r\dot{\phi} \quad , \quad \dot{\phi} = \frac{d\phi}{dt} \quad , \quad (31.10)$$

donde ϕ es el ángulo polar en el plano del movimiento. A partir de las ecs.(31.8) y (31.9), podemos obtener la fuerza que actúa sobre el electrón cuando el campo es nulo; si L es el lagrangiano del sistema, deducimos:

$$||\vec{F}_1|| = \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{r}} \right) = \frac{\partial L}{\partial r} = mr\dot{\phi}^2 - \frac{Ze^2}{Dr^2} = \frac{m}{r} v^2 - \frac{Ze^2}{Dr^2} \quad (31.11)$$

En presencia del campo magnético, la fuerza de Lorentz \vec{F}_2 actúa sobre el electrón con una intensidad expresada por:

$$||\vec{F}_2|| = \frac{e}{c} ||\vec{B} \times \vec{v}|| = \frac{eBv}{c} \quad , \quad (31.12)$$

que debe ser igual a $||\vec{F}_1||$ para mantener estable la órbita, esto es:

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{Ze^2}{Dr^2} + \frac{eBv}{c} \quad (31.13)$$

Para determinar v y r en función de la intensidad del campo magnético aplicado, introducimos la condición de cuantización de Bohr-Sommerfeld (Cap.II):

$$\oint \vec{p} \cdot d\vec{l} = nh \quad , \quad n \gg 1 \quad , \quad (31.14)$$

donde la integral se extiende sobre una órbita completa, siendo \bar{p} la componente del impulso generalizado en el plano del movimiento (Apéndice G):

$$m\bar{v} = \bar{p} + \frac{e}{c} \bar{A}, \quad \bar{A} = \frac{1}{2} \bar{B} \times \bar{r}, \quad \bar{B} = \text{rot } \bar{A} \quad (31.15)$$

Reemplazando (31.15) en (31.14), obtenemos la siguiente igualdad:

$$m \oint \bar{v} \cdot d\bar{l} - \frac{e}{c} \oint \bar{A} \cdot d\bar{l} = nh \quad (31.16a)$$

Tomando en cuenta que \bar{v} es paralelo a $d\bar{l}$, y su módulo v es constante, y notando que por el teorema de Stokes se tiene:

$$\oint \bar{A} \cdot d\bar{l} = \int_S \text{rot} \bar{A} \cdot d\bar{S} = \pi r^2 B, \quad (31.16b)$$

la ec.(31.16a) nos proporciona el resultado buscado:

$$mvr - \frac{e}{2c} Br^2 = n\hbar \quad (31.17)$$

Eliminando v entre las ecs.(31.13) y (31.17), obtenemos una ecuación para r :

$$r \frac{Zme^2}{D\hbar^2} + \frac{e^2 B^2}{4c^2 \hbar^2} r^4 = n^2 \quad (31.18)$$

Por la ec.(31.18) r es una función del campo B y del número cuántico. Definiendo los radios de Bohr, a_0 , y de Landau, R :

$$a_0 = D\hbar^2 / me^2 Z, \quad (31.19a)$$

$$R = (c\hbar / eB)^{1/2}, \quad (31.19b)$$

la ec.(31.18) se puede reescribir en una forma más familiar:

$$\frac{r}{a_0} + \frac{1}{4} \left(\frac{r}{R} \right)^4 = n^2 \quad (31.20)$$

La ec.(31.20) nos da los radios accesibles para el electrón; la estructura de dicha ecuación es básicamente la correspondiente a la trayectoria en el mínimo clásico (mínimo del potencial efectivo). El radio r posee las siguientes propiedades asintóticas, que se deducen inmediatamente de la ec.(31.20):

$$\lim_{B \rightarrow 0} r = n^2 a_0, \quad \lim_{Z \rightarrow 0} r = (2n)^{1/2} R \quad (31.21)$$

Reemplazando ahora (31.17) y (31.18) en el hamiltoniano clásico (ec.(31.8)), obtenemos los autovalores semiclásicos $E_n(Z, B)$:

$$E_n(Z, B) = \frac{n\hbar}{2} \frac{eB}{mc} + \frac{e^2 B^2}{4mc^2} r^2 - \frac{Ze^2}{2Dr} \quad (31.22)$$

La ec.(31.22) nos permite analizar algunas propiedades de interés que son satisfechas por los autovalores exactos del hamiltoniano cuántico. Si introducimos en la ec.(31.22) una dilatación en las coordenadas (ver Apéndice A) obtenemos el siguiente resultado:

$$E_n(Z, B) = \frac{n\hbar}{2} \frac{eB}{mc} + \alpha \frac{2e^2 B^2}{4mc^2} x^2 - \alpha^{-1} \frac{Ze^2}{2Dx} \quad (31.23)$$

Si elegimos la constante $\alpha=B^{-1/2}$, la ec.(31.23) nos conduce a la siguiente relación de dilatación respecto del campo:

$$E_n(Z, B) = B E_n(ZB^{-1/2}, 1) \quad (31.24)$$

La relación (31.24) coincide con otra fácilmente deducible a partir de una relación de equivalencia del hamiltoniano cuántico /86/ (ver Apéndice G). Por otro lado si elegimos $\alpha=n^2$ encontramos la relación de dilatación:

$$E_n(Z, B) = n^{-2} E_1(Z, b) , \quad b=n^3 B , \quad (31.25)$$

que coincide con la ec.(30.6) (si $n_r \gg 1$).

Podemos analizar las propiedades asintóticas de $E_n(Z, B)$, utilizando las ecs.(31.21). Para campos pequeños es inmediato encontrar los autovalores del átomo hidrogenoide:

$$\lim_{B \rightarrow 0} E_n(Z, B) = - \frac{1}{2n^2} \left(\frac{Z^2 e^4 m}{\hbar^2 D^2} \right) \quad (31.26)$$

Por otro lado, cuando el campo B es muy intenso, r se puede desarrollar en serie de potencias de R; los primeros términos de dicho desarrollo son:

$$r^4 = 4n^2 R^4 - 2^{1/2} \frac{4}{a_0} R^5 + O(R^6) , \quad (31.27)$$

que introducidos en el ec.(31.22) nos permiten obtener:

$$E_n(Z, B) = n\hbar \left(\frac{eB}{mc} - \left(\frac{\hbar B e^3 Z}{2nmeD} \right)^{1/2} + O(1) \right) \quad (31.28)$$

El primer término del miembro izquierdo de (31.28) corresponde al espectro de Landau (Apéndice G), siendo $w=eB/mc$ la frecuencia del oscilador bidimensional. Observemos que, por otro lado, la ec.(31.28) nos asegura la existencia de un desarrollo en serie de potencias de $B^{-1/2}$, en el límite semiclásico, para campos grandes. De acuerdo a la relación de dila-

tación (31.24), este último desarrollo implica que $E_n(Z, B)$ es desarrollable en serie de potencias de Z . Para los autovalores exactos este desarrollo en serie está superpuesto a los términos logarítmicos antes comentados para la energía de unión /63-65/.

Otra cuestión, que nos interesa discutir aquí con el modelo semiclásico de Bohr, está referido al estudio del espaciamiento de líneas del espectro de un átomo hidrogenoide situado en un campo magnético. Particularmente importante resulta estudiar el espaciamiento de líneas cerca del umbral de ionización a campo nulo, esto es, cuando $E_n=0$. Este espaciamiento puede compararse con el resultado experimental de Garton y Tomkins /20/, que arroja un resultado de aproximadamente $3\hbar\omega/2$. El modelo de Bohr ha sido utilizado previamente /6,16/ para estudiar dicho espaciamiento, y parece haber cierta controversia sobre la aplicabilidad del mismo. De hecho, todos los tratamientos previos realizados sobre este modelo /6,16/ son erróneos y es así que la discusión que realizaremos en este parágrafo constituye la primera presentación correcta del problema.

Para estudiar el espaciamiento consideraremos fijado el campo en su valor B y consideraremos a n como una variable continua. De este modo existe un valor de n para el cual el autovalor se anula, para cada valor de B .

De acuerdo a la relación de dilatación (31.25), E_n depende de n en forma explícita y a través de $E_1(Z, b)$. Luego, el espaciamiento de líneas puede representarse por la siguiente derivada:

$$\frac{dE_n}{dn} = -\frac{2E_n}{n} + n^{-2} \left(\frac{dE_1}{dn}\right) \quad (31.29)$$

Ahora bien, por las ecs.(31.23) y (31.25), tenemos para E_1 :

$$E_1 = \frac{\hbar e}{2mc} b + \frac{e^2}{4mc^2} b^2 x^2 - \frac{Ze^2}{2D} \frac{1}{x} \quad , \quad (31.30)$$

donde $x=r/n^2$ está dado por la ec.(31.18), que en este caso es:

$$\frac{Ze^2 m}{D\hbar^2} x + \frac{b^2 e^2}{4c^2 \hbar^2} x^4 = 1 \quad (31.31)$$

En consecuencia, la dependencia de E_1 con n es a través de b y x :

$$\frac{dE_1}{dn} = \left(\frac{\partial E_1}{\partial b}\right)_x \frac{\partial b}{\partial n} + \left(\frac{\partial E_1}{\partial x}\right)_b \frac{\partial x}{\partial n} \quad , \quad (31.32)$$

y a su vez, x depende de n a través de b , según la ec.(31.31). Reemplazando en la ec.(31.29), obtenemos:

$$\frac{dE_n}{dn} = -\frac{2}{n} E_n + n^{-2} \frac{\partial b}{\partial n} \left\{ \left(\frac{\partial E_1}{\partial b}\right)_x + \left(\frac{\partial E_1}{\partial x}\right)_b \frac{\partial x}{\partial b} \right\} \quad (31.23)$$

donde, al estar B fijo, se tiene:

$$\frac{\partial b}{\partial n} = \frac{3}{n} b \quad (31.34)$$

A partir de la ec.(31.30), se deduce:

$$\left(\frac{\partial E_1}{\partial b}\right)_x = \frac{E_1}{b} + \frac{Ze^2}{2Dbx} + \frac{e^2}{4mc^2} b x^2, \quad (31.35)$$

y por otro lado de las ecs.(31.30) y (31.31) encontramos:

$$\left(\frac{\partial E_1}{\partial x}\right)_b \frac{\partial x}{\partial b} = -\frac{be^2}{4mc^2} x^2 \quad (31.36)$$

De este modo, reemplazando (31.34), (31.35) y (31.36) en (31.33), llegamos a la siguiente expresión para el espaciamiento de líneas:

$$\frac{dE_n}{dn} = \frac{E_n}{n} + \frac{3Ze^2}{2Dxn^3} \quad (31.37)$$

Ahora bien, dado un valor de E_n , el número cuántico n (y de aquí b), así como x , quedan fijos. Para calcular x y n procedemos del siguiente modo: a partir de la ec.(31.31) se deducen inmediatamente las siguientes relaciones auxiliares:

$$\frac{b^2 e^2 x^2}{4mc^2} = \frac{\hbar^2}{mx^2} - \frac{Ze^2}{Dx}, \quad (31.38a)$$

$$\frac{\hbar eb}{2mc} = \frac{\hbar^2}{mx^2} \left\{1 - \frac{Ze^2 m}{D\hbar^2} x\right\}^{1/2}, \quad (31.38b)$$

que, reemplazando en (31.30), nos proporcionan una ecuación para x en términos de E_1 :

$$E_1 = \frac{\hbar^2}{mx^2} \left\{1 + \left(1 - \frac{Ze^2 m}{D\hbar^2} x\right)^{1/2}\right\} - \frac{3}{2} \frac{Ze^2}{Dx}, \quad 0 \leq x \leq a_0 \quad (31.39)$$

Finalmente, reordenando la ec.(31.39) obtenemos una ecuación cúbica para x :

$$\frac{m^2 E_1^2}{\hbar^4} x^3 + \frac{3m^2 Ze^2 E_1}{D\hbar^4} x^2 + \left(\frac{9m^2 Z^2 e^4}{4D^2 \hbar^4} - \frac{2mE_1}{\hbar^2}\right) x - \frac{2mZe^2}{D\hbar^2} = 0 \quad (31.40)$$

La ec.(31.40) permite calcular x y la ec.(31.38b) nos da n^3 , de modo de completar el cálculo del espaciamiento (31.37). Utilizando la ec.(31.39), encontramos una expresión alternativa muy conveniente para dicho espaciamiento:

$$\frac{dE_n}{dn} = \frac{\hbar w}{2} + \frac{\hbar^2}{m} (n^3 - 4)^{-1} \quad (31.41)$$

Para determinar dE_n/dn en el umbral de ionización a campo nulo, debemos tomar $E_1=0$ en la ec.(31.40). Inmediatamente encontramos el valor de x :

$$x_0 = \lim_{E_1 \rightarrow 0} x = \frac{8}{9} \frac{D\hbar^2}{Ze^2 m} \quad , \quad (31.42)$$

y de allí el valor de n :

$$n_0^3 = \lim_{E_1 \rightarrow 0} n^3 = \frac{27}{32} \frac{\hbar c}{Be} \left(\frac{Ze^2 m}{D\hbar^2} \right)^2 \quad (31.43)$$

Si ahora reemplazamos (31.42) y (31.43) en (31.41) obtenemos el resultado buscado:

$$\lim_{E_n \rightarrow 0} \frac{dE_n}{dn} = 2 \hbar \omega \quad (31.44)$$

La ec.(31.44) es totalmente rigurosa y nos revela que el modelo de Bohr no predice el resultado experimental de $3\hbar\omega/2$. Asimismo nuestro tratamiento indica que los tratamientos previamente realizados /6,16/ son incorrectos a causa de las simplificaciones introducidas. La coincidencia de tales tratamientos con el resultado experimental para el espaciamiento de líneas puede considerarse, a todas luces, fortuita /87/.

No obstante, el modelo predice acertadamente que $(dE_n/dn)(E_n=0) \neq \hbar\omega$ y que, además, el espaciamiento disminuye a medida que el campo aumenta. Por otro lado se predice una relación aproximadamente correcta entre el número cuántico n_0 y la intensidad del campo; es así que la ec.(31.43) nos da:

$$n_0 \approx 0,945 \lambda^{-1/3} \quad \lambda^{-1} = Z^2 e^3 \text{ cm}^2 / D^2 \hbar^3 B \quad , \quad (31.45)$$

siendo λ el campo adimensional. El resultado JWKB unidimensional da /29/

$$n_0 \approx 1,16 \lambda^{-1/3} \quad , \quad (31.46)$$

que presenta un aceptable acuerdo con (31.45). Cabe comentar que el modelo de Bohr da el espaciamiento correcto sólo si se cumple:

$$E_1 = 2/3 \quad , \quad r_0^3 = 1,2114 \quad , \quad (31.47)$$

y no así para energía cero. Tal deficiencia del modelo no es sorprendente si consideramos lo elemental del mismo, no habiendo considerado contribución alguna a la energía en la dirección del campo magnético.

Completando esta sección sobre las aproximaciones no perturbacionales a los autovalores del EZAH, es importante destacar la relevancia de recientes descubrimientos sobre simetrías aproximadas que posee el espectro de autovalores /88/. Dichos descubrimientos han motivado una intensa

investigación teórica referente a la posible existencia de una separabilidad aproximada del problema en el rango de campos pequeños /89-91/, pese a no ser el hamiltoniano separable. Asociado a dicha separabilidad se están investigando actualmente integrales de movimiento e invariantes adiabáticos aproximados que poseería el EZAH /89-91/, lo que sin dudas redundará en una nueva visión de los métodos semiclásicos de cuantización.

A modo de comentario final, creemos apropiado realizar un resumen de algunos importantes antecedentes sobre el problema que hemos estado discutiendo, y que es conveniente que el lector tenga presente. Esto nos permitirá apreciar más adecuadamente, cuál es la relevancia que tienen varias aplicaciones de la TPRS que se realizan en esta obra, y que toman como ejemplo al EZAH. En resumidas cuentas deben tenerse presente los siguientes hechos: i) se cuenta al día de hoy, con una buena descripción numérica de todas las propiedades físicas de interés para el EZAH, para los regímenes de campo pequeño (Coulomb o Rydberg) y muy intenso (Landau). Los mejores resultados son provistos por el método variacional de Rayleigh-Ritz, utilizando bases de funciones adaptadas a la simetría dominante esférica o cilíndrica; ii) existen grandes dificultades para conectar los dos regímenes extremos, y de allí para conocer las propiedades físicas en el régimen intermedio. Esta zona, como vimos, suele ser la de mayor interés en fisicoquímica del estado sólido y astrofísica; iii) algunas propiedades del EZAH en el régimen de campo intermedio pueden ser aproximadas mediante los métodos semiclásicos. Sin embargo, las mejoras o refinamientos de dichos métodos son de difícil implementación; iv) no existen expresiones analíticas precisas para los autovalores provistas por los métodos variacionales. Las expresiones analíticas que se presentan en la literatura, no son suficientemente precisas, y además no logran describir el rango de campo intermedios.

§.32. TRATAMIENTO POR METODOS PERTURBACIONALES.

Hemos reservado especialmente este párrafo para la discusión de la aplicación de la TPRS al EZAH. Los progresos realizados en este campo son bastante recientes, pero han sido realmente notables. La TPRS ha permitido obtener resultados excelentes, para distintas propiedades de interés físico, cuya relevancia se magnifica a partir del hecho que la TP posee características que podríamos denominar "autosuficientes", a diferencia de los métodos variacionales.

El comentario de los antecedentes en la aplicación de la TP al modelo del EZAH resulta particularmente útil en el contexto de esta obra, ya que presentaremos diversos resultados originales sobre el tema.

Podemos separar a las investigaciones realizadas con la TPRS para este modelo en tres categorías, de acuerdo a los tres problemas básicos discutidos en los Caps. III, IV y V: i) Determinación de los coeficientes RS; ii) Propiedades de convergencia de la serie perturbativa y comportamiento asintótico de los coeficientes RS y iii) Suma de la serie perturbativa por una técnica alternativa si el desarrollo Taylor es divergente.

Dado que, al aplicar la TP al EZAH, el espectro de orden cero se toma como el espectro coulombico, resulta un problema no trivial calcular los coeficientes RS superiores al primer orden /5/, debido a la aparición de integraciones sobre el continuo. Bednár /92/ dió una primera solución a este problema, utilizando una base de funciones de orden cero que permitiera evaluar en forma cerrada las sumas involucradas. Sin embargo sólo pudieron calcularse tres órdenes perturbativos /92/. Los métodos más exitosos para construir el desarrollo RS han resultado los de tipo algebraico, como los discutidos en el §.9. Podemos citar así la técnica algebraica de no-linealización de Turbiner /93-95/, por medio de la cual se han calculado unos 5 coeficientes para el estado fundamental. Similares resultados se han obtenido utilizando las propiedades del grupo dinámico $SO(4,2)$ para el átomo de hidrógeno /96-98/. Con este método se han calculado unos 70 coeficientes /99/, si bien se han publicado unos 35 para el estado fundamental. Un procedimiento diferente ha sido desarrollado por Silverstone y Moats /100/, en el contexto de la TPRS para ~~estados~~ ^{niveles} degenerados.

Le Guillou y Zinn-Justin /101/ han utilizado un método similar a los arriba mencionados, basado en una recurrencia algebraica obtenida a partir de la ecuación de Ricatti (ver §.9). Mediante dicho procedimiento se han calculado 60 coeficientes perturbacionales para el estado fundamental con unas 27 cifras significativas. Si bien se ha reportado dicho cálculo

los coeficientes RS no fueron publicados /101/.

Recientemente Johnson y col. /102/ han generalizado el método de Bender y Wu (§.9) para obtener los primeros coeficientes RS para diversos estados del átomo de hidrógeno en campos perpendiculares eléctricos y magnéticos.

Los métodos ya comentados permiten obtener un número grande de coeficientes RS, pero su complejidad los hace difícilmente implementables más allá del estado fundamental. Un método alternativo que permite obtener los coeficientes perturbacionales para otros estados es el desarrollado por Fernández y Castro /103/ y que hemos denominado "teoría de perturbaciones sin función de onda para sistemas multidimensionales" (ver el §.9). En este último trabajo se han calculado a modo de ejemplo los coeficientes de primero y segundo orden para los estados 1s (fundamental) y $2p_{\pm 1}$ (primero excitado), utilizando la notación del espectro correspondiente al límite de campo nulo. En el resto de este párrafo extendaremos estos resultados a otros estados y a órdenes perturbacionales superiores; éstos nos serán de suma utilidad más adelante cuando utilicemos el EZAH como un modelo de aplicación. Cabe añadir que recientemente este procedimiento ha sido extendido para tratar el efecto combinado de campos eléctricos y magnéticos cruzados /104/.

Utilizando los resultados del §.9, podemos obtener una recurrencia para el efecto Zeeman haciendo la siguiente elección en la ec.(9.17):

$$S(\vec{r}) = r/n , \quad (32.1)$$

donde n es el número cuántico principal del correspondiente autovalor hidrogénico, y eligiendo además a la función f (ec.(9.20)) de la siguiente manera:

$$f = r^M \sin^N \theta \cos^t \theta e^{im\phi} ; \quad M, N = 0, 1, 2, \dots ; \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots ; \\ t = 0, 1 \quad (32.2)$$

Si ahora tomamos en cuenta la ecuación de Schrödinger para el EZAH (ec. (31.2)), podemos escribir los términos para el potencial de acuerdo a la notación introducida en el §.9:

$$V_0 = -1/r ; \quad V_1 = \lambda^2(x^2 + y^2)/8 , \quad (32.3)$$

donde, sin pérdida de generalidad, hemos tomado Z=1. Reemplazando las ecs.(32.2) y (32.3) en la ec.(9.21) obtenemos la siguiente recurrencia:

$$\frac{M-n+1}{n} I_{M-1,n} = C_{M,N} I_{M-2,N} + \frac{1}{2} (N^2 - m^2) I_{M-2,N-2} + \Delta E I_{M,N} \\ - \frac{\lambda^2}{8} I_{M+2,N+2} , \quad (32.4)$$

donde hemos indicado:

$$I_{M,N} = \langle \psi | r^M \text{sen}^N \theta \cos^t \theta e^{im\phi} | \phi \rangle , \quad (32.5a)$$

$$\Delta E = E + 1/2n^2 , \quad (32.5b)$$

$$C_{M,N} = \frac{1}{2} \{M(M+1) - (N+t)(N+t+1)\} \quad (32.5c)$$

Para aplicar el método a los diferentes estados sólo se deben dar los correspondientes valores a n, m y t, y combinar la recurrencia con la TPRS. Veremos a continuación algunas aplicaciones.

Ejemplo 1

Los estados de mayor interés, en lo que se refiere a las diversas aplicaciones del modelo del EZAH, son los denominados estados "fuertemente ligados" ("tight bound") (§.31) definidos por:

$$m = -\ell = -(n-1) , \quad (32.6)$$

y que poseen una energía de unión que aumenta con el campo λ (Apéndice H). Estos estados no son degenerados.

Introduciendo (32.6) y (32.4) obtenemos una recurrencia válida para todos los estados fuertemente ligados:

$$\begin{aligned} \frac{M-\ell}{1+\ell} I_{M-1,\ell+1} &= C_{M,N} I_{M-2,N} + \frac{1}{2} (M^2 - \ell^2) I_{M-2,N-2} + \Delta E I_{M,N} \\ &- \frac{\lambda^2}{8} I_{M+2,N+2} \end{aligned} \quad (32.7)$$

Cuando $M=N=\ell$, obtenemos la condición de partida para calcular los autovalores:

$$\Delta E = \frac{\lambda^2}{8} I_{\ell+2,\ell+2} , \quad (32.8)$$

junto a la condición de normalización para cada estado:

$$I_{\ell,\ell} = 1 \quad (32.9)$$

Si ahora desarrollamos a ΔE y a las integrales $I_{M,N}$ en serie de potencias de λ^2 :

$$\Delta E = \sum_{n=1}^{\infty} E^{(n)} \lambda^{2n} , \quad (32.10a)$$

$$I_{M,N} = \sum_{n=0}^{\infty} I_{M,N}^{(n)} \lambda^{2n} \quad (32.10b)$$

las ecs. (32.8) y (32.9) se transforman en:

$$E^{(n)} = \frac{1}{8} I_{\ell+2,\ell+2}^{(n-1)} \quad n \geq 1 \quad (32.11a)$$

$$I_{\ell, \ell}^{(n)} = \delta_{n0} \quad (32.11b)$$

Obviamente el cálculo se completa una vez que se determinan los coeficientes $I_{\ell+2, \ell+2}^{(n)}$, lo que se logra utilizando la recurrencia (32.7). A tal efecto introducimos (32.10a), (32.10b) y (32.11a) en (32.7), y calculamos el coeficiente de λ^{2n} :

$$\begin{aligned} \frac{M-\ell}{1+\ell} I_{M-1, \ell+1}^{(n)} &= C_{M,N} I_{M-2, N}^{(n)} + \frac{1}{2} (M^2 - \ell^2) I_{M-2, N-2}^{(n)} \\ &+ \frac{1}{8} \sum_{s=0}^{n-1} I_{\ell+2, \ell+2}^{(s)} I_{M, N}^{(n-1-s)} - \frac{1}{8} I_{M+2, N+2}^{(n-1)} \end{aligned} \quad (32.12)$$

La ecuación anterior debe manejarse en forma recursiva para obtener el coeficiente $I_{\ell+2, \ell+2}^{(n)}$ (y con éste, $E^{(n+1)}$). Para completar dicho cálculo se deben determinar los coeficientes $I_{i,j}^{(n-q)}$ que satisfacen: $0 \leq q \leq n$; $0 \leq i \leq \ell+2+q(\ell+3)$ y $0 \leq j < (\ell+2)(1+q)$.

A modo de ejemplo hemos realizado los cálculos arriba indicados, para los estados con $\ell=0, 1, 2$ y 3 , que se correlacionan con los estados $1s, 2p_{-1}, 3d_{-2}$, y $4f_{-3}$ del átomo de hidrógeno. Los cálculos se efectuaron hasta el orden perturbativo 20, de acuerdo a nuestras capacidades computacionales, merced a un programa elaborado por el Lic. A.M. Mesón; los resultados obtenidos se ven en la Tabla 9.1. Los 20 coeficientes determinados para el estado $1s$ coinciden hasta la última cifra significativa con los resultados más precisos presentes en la literatura /98/. Una precisión similar se espera en principio para los coeficientes RS de los restantes estados; cabe resaltar que los coeficientes perturbacionales más allá del tercer orden para $\ell > 0$, se presentan por primera vez en esta obra. Tales coeficientes serán utilizados en próximos capítulos cuando discutamos la construcción de expresiones analíticas para los autovalores, a partir de la información correspondiente a la TPRS.

Ejemplo 2

Para estudiar los estados que no son fuertemente ligados el procedimiento que debe seguirse, si bien es algo más complicado, es similar. El primer estado diferente es aquél que se correlaciona con el estado $2s$ hidrogénico. Por brevedad, daremos sólo la expresión para la recurrencia:

$$\begin{aligned} I_{M-1, N}^{(n)} &= \frac{2}{M-1} \left\{ C_{M,N} I_{M-2, N}^{(n)} + \frac{N^2}{2} I_{M-2, N-2}^{(n)} - \frac{1}{8} \sum_{s=0}^{n-1} (I_{3,2}^{(s)} - 2I_{2,2}^{(s)}) I_{M, N}^{(n-1-s)} \right. \\ &\left. - \frac{1}{8} I_{M+2, N+2}^{(n-1)} \right\}; \quad M=2, 3, \dots; \quad N=0, 2, 4, \dots; \quad n=0, 1, \dots; \end{aligned} \quad (32.13)$$

donde:

$$E^{(n)} = \frac{1}{8} \left\{ 2I_{3,2}^{(n-1)} - I_{3,2}^{(n-1)} \right\} \quad (32.14a)$$

$$I_{0,0}^{(n)} = -\frac{1}{4} \delta_{n0} + \frac{1}{16} \left\{ \sum_{s=0}^{n-1} (I_{3,2}^{(s)} - 2 I_{2,2}^{(s)}) I_{2,0}^{(n-1-s)} + I_{4,2}^{(n-1)} \right\}, (32.14b)$$

$$I_{1,0}^{(n)} = -\frac{3}{2} \delta_{n0} + \frac{1}{8} \left\{ \sum_{s=0}^{n-1} (I_{3,2}^{(s)} - 2 I_{2,2}^{(s)}) I_{2,0}^{(n-1-s)} + I_{4,2}^{(n-1)} \right\}, (32.14c)$$

La Tabla 9.2 muestra los resultados obtenidos para los veinte primeros coeficientes de la TPRS calculados con las ecs.(32.13) y (32.14a-c). Dichos coeficientes se presentan también por primera vez en esta obra. Una observación de las Tablas 9.1 y 9.2 nos revela que la TPRS origina una serie de potencias asintótico-divergente para los autovalores del EZAH, divergencia que se hace más fuerte al aumentar λ . Este comportamiento ha sido estudiado por varios autores /96,105,106/, mediante la generalización a varias dimensiones del procedimiento estudiado en el §.11 para el oscilador anarmónico. El resultado del comportamiento asintótico de $E^{(n)}$ es conocido hasta el momento en forma cerrada sólo para el estado fundamental, y se encuentra expresado por la ec.(11.90). El resultado aproximado es:

$$|E^{(n)}| \rightarrow (2n+1/2)! \quad , \quad (32.15)$$

que resulta más fuertemente divergente que el comportamiento correspondiente a los osciladores estudiados en el §.11 (comparar con las ecs.(11.78) y (11.88)).

El resultado (32.15) obliga naturalmente a utilizar métodos de suma de series perturbativas divergentes, para obtener los autovalores $E(\lambda)$. Los progresos realizados en este campo son muy recientes, y las resumiremos a continuación. Una de las soluciones propuestas más elementales ha sido aplicar aproximantes de Padé (§.13) de pequeño orden para estados degenerados /107/, y de orden superior para el estado fundamental no degenerado /98/. Los resultados revelan que el método carece de validez para $\lambda > 1$, y por lo tanto no puede obtenerse información alguna sobre el régimen intermedio. Además existen razones teóricas (ver §.13) para esperar que la serie RS para el EZAH no sea sumable por el método de Padé. Cizek y Vrscay /98/ han estudiado una técnica alternativa consistente en el uso de extrapolantes de Thiele; si bien los resultados son razonables para $\lambda \approx 1$, el número de coeficientes perturbacionales que es necesario tomar en cuenta es enorme.

Otra técnica recientemente empleada ha sido el método de Euler /108/ (ver §.15) generalizado por Silverman /109/, que ha obtenido mediante el uso de unos 35 términos RS resultados razonables para el autovalor más bajo para $\lambda > 1$.

También se ha aplicado el método generalizado de Borel-Le Roy (ver §.14) /101,108,110,111/, obteniendo resultados similares en precisión a los obtenidos a través del método de Euler antes mencionado.

Otra alternativa diferente, que se ha estudiado recientemente, es la de sumar la serie perturbativa mediante una técnica que permita tomar en

cuenta alguna propiedad analítica conocida de la función $E(\lambda)$. Particularmente importantes son las propiedades asintóticas de la energía de unión para $\lambda \gg 1$ (ec.(31.4) y Apéndice H) /17,58,60-68/. El primer intento en ese sentido ha sido el de Galindo y Pascual /112/, quienes utilizaron aproximantes de Padé $|N+1/N|$ en una variable especialmente elegida de modo de reproducir el primer término en la ec.(31.4) para la energía de unión.

Recientemente Cohen y Kais /113/ han aplicado el método de dilatación variacional (SVM, §.21) para prolongar los desarrollos perturbativos. La función de onda utilizada por estos autores permite tomar en cuenta parte del comportamiento asintótico de la energía de unión.

Patil /114/ ha combinado ciertas relaciones de dispersión y algunos órdenes de la TPRS para obtener expresiones analíticas aproximadas para los primeros autovalores, que satisfacen también los primeros términos asintóticos para la energía de unión. Las expresiones deducidas dan resultados razonables para $\lambda \gg 1$ para el estado fundamental, pero el error aumenta rápidamente para los estados superiores.

Un método eficiente para sumar la serie RS para el EZAH ha sido desarrollado por Le Guillou y Zinn-Justin /101/, mediante una transformación dependiente del orden (TDO, §.18). Dicha TDO fue aplicada para aproximar la energía de unión como una función del campo externo. El procedimiento seguido /101/ combina la TPRS de orden 60 y los primeros términos asintóticos de la energía de unión (Apéndice H). Los resultados obtenidos (para el estado fundamental) son de extraordinaria precisión, y ampliamente superiores en calidad a los obtenidos usando cualquier otro método.

Sin embargo el método basado en dicha TDO /101/ no constituye un método general de tratamiento de series perturbacionales, ya que la información de tipo analítico involucrada en la construcción de la transformación hace que el método sea exclusivamente válido para el EZAH. Además no queda establecido de qué forma sistemática debe elegirse la TDO, de modo tal que los resultados sean de mejor aproximación.

Un nuevo punto de vista para tratar exitosamente las series perturbativas, utilizando propiedades analíticas de la función $E(\lambda)$ en el marco de una teoría general, ha sido aplicado por Arteca y col. /115-117/ al EZAH. El método aplicado es el MFV (o generalizaciones del mismo) que comenzamos a desarrollar en los capítulos precedentes; una discusión detallada de los resultados se verá en las secciones siguientes. Nuestro tratamiento no sólo constituye una vía sencilla y precisa para aproximar los autovalores, sino que, además, realiza aportes conceptualmente novedosos respecto de las propiedades analíticas de la función en consideración.

REFERENCIAS DEL CAPITULO IX.

- /1/ W. Heisenberg and P. Jordan, Z. Physik 37 (1926) 263.
- /2/ M.L. Glasser and J.I. Kaplan, Phys. Lett. A 53 (1975) 373.
- /3/ C. Angelié and C. Deutsch, Phys. Lett. A 67 (1978) 353.
- /4/ J.T. Virtamo and K.A.U. Lindgren, Phys. Lett. A 71 (1979) 329.
- /5/ H.A. Bethe and E.E. Salpeter, Quantum Mechanics of One- and Two-Electron Atoms, Springer Verlag, Berlin, 1957.
- /6/ R.H. Garstang, Rep. Prog. Phys. 40 (1977) 105.
- /7/ D. Kleppner, Atoms in Very Strong Fields, en: R. Balian and J.C. Adams (Eds.), Les Houches, Session XXXIV, Course 7, 1980, North Holland, 1982.
- /8/ J.C. Gay, High-Magnetic-Field Atomic Physics, en: H.J. Beyer and H. Kleinpoppen, Progress in Atomic Spectroscopy, Part C, Plenum, 1984.
- /9/ Y. Yafet, R.W. Keyes and E.N. Adams, J. Phys. Chem. Solids 1 (1956) 137.
- /10/ R. Wallis and H.J. Bowlden, J. Phys. Chem. Solids 7 (1958) 78.
- /11/ R.J. Elliot and R. Loudon, J. Phys. Chem. Solids 15 (1960) 196.
- /12/ H. Hasegawa and R.E. Howard, J. Phys. Chem. Solids 21 (1961) 179.
- /13/ H. Hasegawa, Effects of High Magnetic Fields on Electronic States in Semiconductors—The Rydberg Series and the Landau Levels, en: E.D. Haidemenakis (Ed.), Physics of Solids in Intense Magnetic Fields, Ch.10, Plenum, 1969.
- /14/ S. Feneuille, J. Physique 43 (1982) C2-13.
- /15/ A.G. Zhilich and B.S. Monozon, Sov.Phys.-Solid State 8 (1967) 2846.
- /16/ R.F. O'Connell, Astrophys. J. 187 (1974) 275.
- /17/ V. Canuto and D.C. Kelly, Astrophys. and Space Sci. 17 (1972) 277.
- /18/ C. Angelié and C. Deutsch, Phys. Lett A 67 (1978) 357.
- /19/ S. Feneuille, Phys. Rev. A 26 (1982) 672.
- /20/ W.R.S. Garton and F.S. Tomkins, Astrophys. J. 158 (1969) 839.
- /21/ O. Akimoto and H. Hasegawa, J. Phys. Soc. (Japan) 22 (1967) 181.
- /22/ A.R. Edmonds, J. Physique 31 (1970) C4-71.
- /23/ A.F. Starace, J. Phys. B 6 (1973) 585.
- /24/ J.A.C. Gallas and R.F. O'Connell, J. Phys. B 15 (1982) L 75.
- /25/ J.C. Castro, M.L. Zimmerman, R.G. Hulet, D. Kleppner and R.R. Freeman, Phys. Rev. Lett. 45 (1980) 1780.
- /26/ J.C. Gay, D. Delande and F. Biraben, J. Phys. B 13 (1980) L 729.
- /27/ A. Einstein, Verh. Deutsch. Phys. Ges. 19 (1917) 82.
- /28/ I.C. Percival, Adv. Chem. Phys. 36 (1977) 61.
- /29/ D. Delande, C. Chardonnet, F. Biraben and J.C. Gay, J. Physique 43 (1982) C2-97.
- /30/ J.C. Kemp, Astrophys. J. 162 (1970) 169.
- /31/ J.R.P. Angel, E.F. Borra and J.D. Landstreet, Astrophys. J. Suppl. 45 (1981) 457.
- /32/ S.J. Bell and A. Hewish, Nature 213 (1967) 1214.
- /33/ T. Gold, Nature 218 (1968) 731.

- /34/ J. Trümper, W. Pietsch, C. Reppin, W. Voges, R. Staubert and E. Kendziorra, *Astrophys. J.* 219 (1978) L 105.
- /35/ H. Ruder, H. Herold, W. Rösner and G. Wunner, "Pulsars: High-Magnetic-Field Laboratories with 10^8 T", Tübingen Preprint 84-03-A63.
- /36/ R.H. Garstang, *J. Physique* 43 (1982) C2-19.
- /37/ L.I. Schiff, *Quantum Mechanics*, McGraw-Hill-Kogakusha, International Student Edition, Tokyo, 1968.
- /38/ H. Ruder, G. Wunner, H. Herold and M. Reinecke, *J. Phys. B* 14 (1981) L 45.
- /39/ D. Cabib, E. Fabri and G. Fiorio, *Nuovo Cimento B* 10 (1972) 185.
- /40/ A.K. Rajagopal, G. Chanmugan, R.F. O'Connell and G.L. Surmelian, *Astrophys. J.* 179 (1973) 659.
- /42/ M. Cohen and G. Herman, *J. Phys. B* 14 (1981) 2761.
- /43/ H.C. Praddaude, *Phys. Rev. A* 6 (1972) 1321.
- /44/ H.S. Brandi, *Phys. Rev. A* 11 (1975) 1835.
- /45/ R.R. dos Santos and H. Brandi, *Phys. Rev. A* 13 (1976) 1970.
- /46/ H.S. Brandi, R.R. dos Santos and L.C.M. Miranda, *Lett. Nuovo Cimento* 16 (1976) 187.
- /47/ S.M. Kara and M.R.C. McDowell, *J. Phys. B* 13 (1980) 1337.
- /48/ C.W. Clark and K.T. Taylor, *J. Phys. B* 15 (1982) 1175.
- /49/ C.W. Clark and K.T. Taylor, *Comp. Phys. Commun.* 26 (1982) 415.
- /50/ E.P. Pokatilov and M.M. Rusanov, *Sov.Phys.-Solid State* 10 (1969) 2458.
- /51/ J. Simola and J. Virtamo, *J. Phys. B* 11 (1978) 3309.
- /52/ J.M. Wahdera, *Astrophys. J.* 226 (1978) 372.
- /53/ G. Wunner, *Astrophys. J.* 240 (1980) 971.
- /54/ G. Wunner, W. Rösner, H. Ruder and H. Herold, *Astrophys. J.* 262 (1982) 407.
- /55/ H. Friedrichs, *Phys. Rev. A* 26 (1982) 1827.
- /56/ H. Friedrichs and M. Chu, *Phys. Rev. A* 28 (1983) 1423.
- /57/ H.S. Brandi and B. Koiller, *Can. J. Phys.* 56 (1978) 1545.
- /58/ L.I. Schiff and H. Snyder, *Phys. Rev.* 55 (1939) 59.
- /59/ F.A. Jenkins and E. Segrè, *Phys. Rev.* 55 (1939) 52.
- /60/ F. Loudon, *Am. J. Phys.* 27 (1959) 649.
- /61/ L.K. Haines and D.H. Roberts, *Am. J. Phys.* 37 (1969) 1145.
- /62/ A.R.P. Rau and L. Spruch, *Astrophys. J.* 207 (1976) 671.
- /63/ J. Avron, I. Herbst and B. Simon, *Duke Math. J.* 45 (1978) 847.
- /64/ J.E. Avron, I.W. Herbst and B. Simon, *Phys. Rev. A* 20 (1979) 2287
- /65/ J.E. Avron, I.W. Herbst and B. Simon, *Commun. Math. Phys.* 79 (1981) 529.
- /66/ H. van Haeringen, *J. Math. Phys.* 19 (1978) 2165.
- /67/ C.H. Mehta and S.M. Patil, *Phys. Rev. A* 17 (1978) 43.
- /68/ F. Gesztesy, *J. Phys. A* 13 (1980) 867.
- /69/ A.F. Starace and G.L. Webster, *Phys. Rev. A* 19 (1979) 1624.
- /70/ D.J. Hylton and A.R.P. Rau, *Phys. Rev. A* 22 (1980) 321.
- /71/ G. Wunner and H. Ruder, *Astrophys. J.* 242 (1980) 828.

- /72/ G. Wunner and H. Herold, *Astrophys. Space Sci.* 63 (1979) 503.
- /73/ G. Wunner, H. Ruder and H. Herold, *J. Phys. B* 14 (1981) 765.
- /74/ G. Wunner and H. Ruder, *J. Physique* 43 (1982) C2-137.
- /75/ G. Wunner, H. Herold and H. Ruder, *Phys. Lett. A* 85 (1981) 430.
- /76/ G. Wunner, H. Ruder and H. Herold, *Astrophys. J.* 247 (1981) 374
- /77/ W. Rösner, G. Wunner, H. Herold and H. Ruder, *J. Phys. B* 17 (1984) 29.
- /78/ M.S. Kashiev, S.I. Vinitzky and F.R. Vukajlović, *Phys. Rev. A* 22 (1980) 557.
- /79/ J.P. Connerade, *Proc. R. Soc. London Ser. A* 339 (1974) 127.
- /80/ A.R.P. Rau, R.O. Mueller and L. Spruch, *Phys. Rev. A* 11 (1975) 1865.
- /81/ J.A.C. Gallas and R.F. O'Connell, *J. Phys. B* 15 (1982) L 309.
- /82/ J.A.C. Gallas and R.F. O'Connell, *J. Phys. B* 15 (1982) L 593.
- /83/ R.J. Fonck, F.L. Roesler, D.H. Tracy and F.S. Tomkins, *Phys. Rev. A* 21 (1980) 861.
- /84/ J.B. Delos, S.K. Knudson and D.W. Noid, *Phys. Rev. Lett.* 50 (1983) 579.
- /85/ J.B. Delos, S.K. Knudson and D.W. Noid, *Phys. Rev. A* 28 (1983) 7.
- /86/ G.L. Surmelian and R.F. O'Connell, *Astrophys. J.* 190 (1974) 741.
- /87/ G.A. Arteca, F.M. Fernández and E.A. Castro, resultados no publicados.
- /88/ M.L. Zimmerman, M.M. Kash and D. Kleppner, *Phys. Rev. Lett.* 45 (1980) 1092.
- /89/ E.A. Solov'ev, *JETP Lett.* 34 (1981) 265.
- /90/ D.R. Herrick, *Phys. Rev. A* 26 (1982) 323.
- /91/ J.C. Gay, D. Delande, F. Biraben and F. Penent, *J. Phys. B* 16 (1983) L 693.
- /92/ M. Bednár, *Phys. Rev. A* 15 (1977) 27. (ver también la ref./112/)
- /93/ A.V. Turbiner, *Z. Physik A* 308 (1982) 111.
- /94/ A.V. Turbiner, *JETP Lett.* 33 (1981) 173.
- /95/ A.V. Turbiner, Preprint ITEP-79, Moscow, 1982.
- /96/ J.E. Avron, B.G. Adams, J. Cizek, M. Clay, M.L. Glasser, P. Otto, J. Paldus and E. Vrscay, *Phys. Rev. Lett.* 43 (1979) 691.
- /97/ J. Cizek, B.G. Adams and J. Paldus, *Phys. Scr.* 21 (1980) 364.
- /98/ J. Cizek and E.R. Vrscay, *Int. J. Quantum Chem.* 21 (1982) 27.
- /99/ E.R. Vrscay, M. Math. Thesis (University of Waterloo, Canada, 1977), citado en la ref./98/.
- /100/ H.J. Silverstone and R.K. Moats, *Phys. Rev. A* 23 (1981) 1645.
- /101/ J.C. Le Guillou and J. Zinn-Justin, *Ann. Phys. (NY)* 147 (1983) 57
- /102/ B.R. Johnson, K.F. Scheibner and D. Farrelly, *Phys. Rev. Lett.* 51 (1983) 2280.
- /103/ F.M. Fernández and E.A. Castro, *Int. J. Quantum Chem.* (en prensa)
- /104/ F.M. Fernández and E.A. Castro, resultados no publicados.
- /105/ J.E. Avron, *Ann. Phys. (NY)* 131 (1981) 73.
- /106/ S.C. Kanavi and S.H. Patil, *Phys. Lett. A* 75 (1980) 189.
- /107/ A.C. Chen, *Phys. Rev. A* 28 (1983) 280.
- /108/ G.H. Hardy, *Divergent Series*, Oxford University Press, Oxford, 1949.

- /109/ J.N. Silverman, Phys. Rev. A 28 (1983) 498.
- /110/ E. Borel, Leçons sur les séries divergentes, Gauthier-Villars, Paris, 1928.
- /111/ J.C. Le Guillou and J. Zinn-Justin, Phys. Rev. B 21 (1980) 3976.
- /112/ A. Galindo and P. Pascual, Nuovo Cimento B 34 (1976) 155.
- /113/ M. Cohen and S. Kais, Chem. Phys. Lett. 105 (1984) 295.
- /114/ S.H. Patil, J. Phys. B 15 (1982) 1161.
- /115/ G.A. Arteca, F.M. Fernández and E.A. Castro, Z. Physik A 315 (1984) 255.
- /116/ G.A. Arteca, F.M. Fernández and E.A. Castro, Chem. Phys. Lett. 102 (1983) 344.
- /117/ G.A. Arteca, F.M. Fernández, A.M. Mesón and E.A. Castro, "A Method for Summing Strongly Divergent Perturbation Series: The Zeeman Effect in Hydrogen", Physica A (en prensa).

RESULTADOS NUMERICOS (CAP.IX)

Tabla 9.1

Coeficientes perturbacionales RS para los primeros estados fuertemente ligados del EZAH (calculados según el procedimiento del §.32). a)

n	$E^{(n)}(1s)$	$E^{(n)}(2P_{\pm 1})$
0	-0,5	-1/8
1	0,25	3
2	-0,27604166666666664	-116
3	0,1211154513888887 (1)	16192
4	-0,9755405906394653 (1)	-57205264/15
5	0,1178630246122380 (3)	6242604544/5
6	-0,1959272760583517 (4)	-0,5246578495235231 (12)
7	0,4274861689521947 (5)	0,2719288070866074 (15)
8	-0,1186935282560849 (7)	-0,1699171093824181 (18)
9	0,4097260186880245 (8)	0,1261305580753331 (21)
10	-0,1725156234947565 (10)	-0,1100183924440788 (24)
11	0,8716665393270882 (11)	0,1117401621637270 (27)
12	-0,5210940934011892 (13)	-0,1310589020557425 (30)
13	0,3640532401232869 (15)	0,1761487030881318 (33)
14	-0,2940370393476464 (17)	-0,2693305161691009 (36)
15	0,2719572430769083 (19)	0,4652898048792428 (39)
16	-0,2856379426829852 (21)	-0,9024911281888209 (42)
17	0,3381522618344236 (23)	0,1953914952529491 (46)
18	-0,4482314059482390 (25)	-0,4696543856732298 (49)
19	0,6612952596854647 (27)	0,1247151762591110 (53)
20	-0,1080080640806817 (30)	-0,3642185373074384 (56)

a)
Entre paréntesis se indica la potencia de 10 por la que debe multiplicarse el coeficiente tabulado.

Tabla 9.1 (continuación)

Coefficientes perturbacionales RS para los primeros estados fuertemente ligados del EZAH (calculados según el procedimiento del §.32). a)

n	$E^{(n)}(3d_{-2})$	$E^{(n)}(4f_{-3})$
0	-1/18	-1/32
1	27/2	40
2	-147987/32	-200960/3
3	1396685997/256	3381002240/9
4	-0,1042082539730307 (11)	-0,3329328337047697 (13)
5	0,2661823134527461 (14)	0,3857554194892650 (17)
6	-0,8406506587876045 (17)	-0,5404625241696400 (21)
7	0,3156852071567792 (21)	0,8804669048497595 (25)
8	-0,1379591422382777 (25)	-0,1632010058654965 (30)
9	0,6927597243062660 (28)	0,3398404771134897 (34)
10	-0,3964943806124825 (32)	-0,7889222373097735 (38)
11	0,2571749937694831 (36)	0,2031952807164131 (43)
12	-0,1881694058348719 (40)	-0,5787849775253664 (47)
13	0,1546554080782052 (44)	0,1818813549394281 (52)
14	-0,1421934483296272 (48)	-0,6292028239343073 (56)
15	0,1456420259608559 (52)	0,2391038700455903 (61)
16	-0,1654930481342770 (56)	-0,9958178478772188 (65)
17	0,2077674003018858 (60)	0,4534253995185415 (70)
18	-0,2870457206118755 (64)	-0,2251364399563629 (75)
19	0,4347556440961387 (68)	0,1215771742966442 (80)
20	-0,7192654779041029 (72)	-0,7121524234783501 (84)

a)
Entre paréntesis se indica la potencia de 10 por la que debe multiplicarse el coeficiente tabulado.

Tabla 9.2

Coefficientes perturbacionales RS para el estado 2s (primer estado no-fuertemente ligado del EZAH), calculados según el procedimiento del §.32.^{a)}

n	$E^{(n)}(2s)$
0	-1/8
1	7/2
2	-478/3
3	202576/9
4	-744745648/135
5	0,1881650928102710 (10)
6	-0,8204391786512023 (12)
7	0,4389596735728581 (15)
8	-0,2816897679290545 (18)
9	0,2137332357817471 (21)
10	-0,1897900716893362 (24)
11	0,1955823529627524 (27)
12	-0,2321429979067009 (30)
13	0,3151014434719851 (33)
14	-0,4857971635820124 (36)
15	0,8452044545889403 (39)
16	-0,1649430121661903 (43)
17	0,3590184717445867 (46)
18	-0,8670399595821733 (49)
19	0,2312096400478561 (53)
20	-0,6777773205584709 (56)

a)

Entre paréntesis se indica la potencia de 10 por la que debe multiplicarse el coeficiente tabulado.

CAPITULO X

APLICACION DEL MFV AL EFECTO ZEEMAN EN EL ATOMO DE HIDROGENO.

§.33. CONSTRUCCION DEL FUNCIONAL VARIACIONAL.

Consideraremos un átomo de hidrógeno de carga nuclear Z , en un campo magnético uniforme externo, que supondremos orientado en la dirección del eje $x_3 \equiv z$. El hamiltoniano que describe este sistema en la aproximación no relativista, y en unidades apropiadas (Apéndice G), es:

$$H_e = -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{\partial^2}{\partial x_3^2} \right) + \frac{m^2}{2\rho^2} + \frac{\lambda^2}{8} \rho^2 + \frac{\lambda}{2} (L_{x_3} + g_s S_{x_3}) - \frac{Z}{r} \quad , \quad (33.1)$$

donde:

$$r^2 = x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 = \rho^2 + x_3^2 \quad , \quad (33.2)$$

Sean $E(Z, \lambda)$ los autovalores de la parte del hamiltoniano que excluye los términos paramagnéticos en el campo (ec.(31.1)):

$$E(Z, \lambda) = \langle H(Z, \lambda) \rangle = \langle H_e \rangle - \frac{\lambda}{2} (m + g_s m_s) \quad , \quad m=0, \pm 1, \pm 2, \dots \\ m_s = \pm 1/2 \quad , \quad (33.3)$$

La importancia de este problema ha sido extensivamente discutida en el §.30, al cual se remite al lector. Como sabemos, el problema no tiene solución analítica debido al acoplamiento de los dos grados de libertad (ρ y x_3) en el término coulombico. Nos proponemos ahora discutir cómo aplicar el MFV para derivar expresiones aproximadas para $E(Z, \lambda)$ válidas para $\lambda \geq 0$. Parte de los resultados que deduciremos aquí han sido publicados recientemente /1,2/, pero creemos que es de importancia discutirlos en esta sección para mantener la unidad y el ordenamiento lógico en el desarrollo teórico del MFV.

A partir de las desigualdades de Heisenberg en coordenadas cartesianas, en el §.22 encontramos una forma apropiada para el FV, que en nuestro caso se reduce a:

$$F = \frac{A_1}{q_1^2} + \frac{A_2}{q_2^2} + \frac{A_3}{q_3^2} + \tilde{V}(\bar{q}) \quad , \quad (33.4)$$

$$\bar{q} = (q_1, q_2, q_3) \quad , \quad (33.5)$$

donde $\{A_i\}$ son constantes (independientes de λ). Los parámetros $\{q_i\}$, según vimos en el Cap. VI al desarrollar la teoría del MFV, son proporcionales a las incertezas en cada una de las coordenadas cartesianas. De acuerdo a las condiciones de contorno del problema, dichos parámetros satisfacen la siguiente proporcionalidad:

$$q_i^2 \propto \langle x_i^2 \rangle \quad (33.6)$$

El funcional $\tilde{V}(q)$ es la expresión en términos de $\{q_i\}$ del valor medio del potencial: $V = -Z/r + \lambda^2 \rho^2/8$. Para construir este funcional seguimos el procedimiento ya explicado en el Cap. VI; la elección más simple está inmediatamente sugerida por la forma del potencial:

$$\tilde{V}(q) = -C Z/q + \frac{\lambda^2}{8} (q_1^2 + q_2^2) B, \quad q = ||\bar{q}|| \quad (33.7)$$

Manteniendo el esquema simplificado en el que hasta ahora hemos estado trabajando, consideraremos a B y C como constantes únicamente dependientes de los números cuánticos. Debe notarse que las dos constantes introducidas en $\tilde{V}(q)$ no son redundantes, a diferencia de lo que sucedería para los modelos estudiados en el Cap. VII. Esto es debido a que los modelos estudiados en el Cap. VII eran reducibles a sistemas unidimensionales, en tanto que el modelo estudiado en esta sección, exige un funcional multidimensional. En cierto modo, la presente situación es similar a la estudiada en el Cap. VIII, donde las condiciones de contorno finitas hacían necesaria la modificación del FV con la consiguiente introducción de una constante adicional.

Sabemos que el autovalor exacto $E(Z, \lambda)$ satisface dos teoremas fundamentales que determinan la dependencia con los parámetros contenidos en el hamiltoniano: el TV,

$$\sum_{n=1}^3 \langle p_n^2 \rangle = \langle \frac{Z}{r} + \frac{\lambda^2}{4} \rho^2 \rangle, \quad (33.8)$$

y el THF,

$$\frac{\partial E}{\partial Z} = - \langle \frac{1}{r} \rangle, \quad (33.9a)$$

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = \frac{\lambda}{4} \langle \rho^2 \rangle \quad (33.9b)$$

Aplicando el teorema 19.1, sabemos que la condición de extremo del funcional F

$$\left(\frac{\partial F}{\partial q_i} \right) (q_i = q_i^*) = 0, \quad i=1, 2, 3, \quad (33.10)$$

permite satisfacer relaciones similares al TV y THF, es decir:

$$2 \sum_{i=1}^3 \frac{A_i}{q_i^{*2}} = \frac{CZ}{q^*} + \frac{\lambda^2}{4} B (q_1^{*2} + q_2^{*2}) \quad , \quad (33.11a)$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \lambda}\right)(q_i = q_i^*) = \frac{\lambda}{4} B (q_1^{*2} + q_2^{*2}) \quad , \quad (33.11b)$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial Z}\right)(q_i = q_i^*) = - \frac{C}{q^*} \quad (33.11c)$$

Los valores de las variables q y $\{q_i\}$ en el extremo quedan determinados a partir de (33.10). Inmediatamente deducimos a partir de dicha ecuación las siguientes relaciones:

$$-2 \frac{A_i}{q_i^{*3}} + \frac{\lambda^2}{4} B q_i^* + \frac{ZC}{q^{*3}} q_i^* = 0 \quad , \quad i = 1, 2 \quad , \quad (33.12a)$$

$$-2 \frac{A_3}{q_3^{*3}} + \frac{ZC}{q^{*3}} q_3^* = 0 \quad (33.12b)$$

Dada la simetría cilíndrica que posee el hamiltoniano para $\lambda \neq 0$, no podremos determinar q_1^* y q_2^* en forma separada. Por ello es natural calcular sólo las variables $q_1^{*2} + q_2^{*2}$ y q_3^* , ya que éstas son suficientes para describir totalmente el sistema. Para determinar dichas magnitudes, partimos de las ecs.(32.12a) y (32.12b), de las cuales deducimos:

$$q_1^{*2} + q_2^{*2} = (A_1^{1/2} + A_2^{1/2}) \left\{ \frac{2q^{*3}}{\frac{\lambda^2 B q^{*3}}{4} + ZC} \right\}^{1/2} \quad , \quad (33.13a)$$

$$q_3^* = \left(\frac{2A_3 q^{*3}}{ZC} \right)^{1/2} \quad (33.13b)$$

El cálculo se completa con la ec.(33.5):

$$q^{*2} = q_1^{*2} + q_2^{*2} + q_3^{*2} \quad (33.13c)$$

Notemos que una vez que las constantes A_3 , C , B y $(A_1^{1/2} + A_2^{1/2})$ son conocidas, las ecs.(33.13) se resuelven en forma iterativa.

Tal como lo discutimos en el Cap.VI el MFV permite aproximar el autovvalor $E(Z, \lambda)$ por el extremo del funcional. Utilizando las ecs.(33.11a) (TV para F) y (33.13a) en el funcional F , ese extremo puede expresarse inmediatamente en términos de q^* y las constantes antes mencionadas:

$$F(\bar{q}^*) = - \frac{ZC}{2q^*} + \frac{\lambda^2}{4} (A_1^{1/2} + A_2^{1/2}) \left\{ \frac{2B^2 q^{*3}}{ZC + \frac{\lambda^2 B q^{*3}}{4}} \right\}^{1/2} \quad (33.14)$$

Para completar la construcción del funcional, obviamente, resta determinar las constantes involucradas. Antes de estudiar este problema, podemos analizar algunas relaciones que nos serán de utilidad luego.

A partir del THF para el funcional F (ecs.(33.11b,c)) y el THF para E (ecs.(33.9a,b)) deducimos las expresiones para los valores medios de ρ^2 y $1/r$ para el estado en consideración:

$$\langle \rho^2 \rangle = B (q_1^{*2} + q_2^{*2}) \quad , \quad (33.15a)$$

$$\langle \frac{1}{r} \rangle = \frac{C}{q^*} \quad (33.15b)$$

Estas ecuaciones nos permitirán obtener una importante información complementaria sobre los autoestados del hamiltoniano.

Utilizando el procedimiento seguido en los Caps.VII y VIII, determinaremos las constantes involucradas en el funcional, a partir del conocimiento de las propiedades del sistema a campo nulo ($\lambda=0$) y a campo infinito (que es equivalente a hacer $Z=0$). A partir de la ec.(33.14) obtenemos:

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0} F(\bar{q}^*) = - \frac{ZC}{2} \lim_{\lambda \rightarrow 0} q^{*-1} \quad , \quad (33.16)$$

y, por otro lado, de las ecs.(33.13) se deduce:

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0} q^{*-1} = \frac{ZC}{2A} \quad ; \quad \sqrt{A} = \sum_{i=1}^3 A_i^{1/2} \quad , \quad (33.17)$$

con lo cual la ec.(33.16) queda:

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0} F(\bar{q}^*) = - \frac{Z^2 C^2}{4A} \quad (33.18)$$

Si ahora obligamos al FV a correlacionarse con el autovalor correcto a campo nulo:

$$E(Z,0) = \lim_{\lambda \rightarrow 0} F(\bar{q}^*) \quad , \quad (33.19)$$

deducimos una primera relación que deben satisfacer las constantes:

$$\frac{C^2}{A} = \frac{2}{n^2} \quad , \quad n = n_r + \ell + 1 \quad , \quad n_r, \ell \geq 0 \quad , \quad (33.20)$$

donde n, como es usual, es el número cuántico principal del átomo hidrogenoide. Observemos ahora lo siguiente: debido a que las cantidades $\{q_i\}$ satisfacen la proporcionalidad (33.6), podríamos concluir en que:

$$\langle r^2 \rangle \propto q^{*2} \quad , \quad (33.21)$$

relación que, a diferencia de las (33.15), no es una igualdad para todo λ ya que no tenemos aquí teorema alguno que nos vincule derivadas del FV con $\langle r^2 \rangle$. Sin embargo, podemos determinar, sin pérdida alguna de generalidad, la constante C tal que (33.21) se satisfaga a campo nulo:

$$\langle r^2 \rangle_{(\lambda=0)} = \lim_{\lambda \rightarrow 0} q^{*2} \quad (33.22)$$

Introduciendo (33.22) en (33.15b) podemos determinar la constante C:

$$C = \sqrt{\langle \frac{1}{r} \rangle \langle r^2 \rangle}_{(\lambda=0)} = \frac{1}{n\sqrt{2}} \{5n^2 + 1 - 3\ell(\ell+1)\}^{1/2}, \quad (33.23)$$

ya que los valores medios involucrados son bien conocidos en la base de autofunciones hidrogénicas /3,4/. Cabe notar que C es invariante por dilatación y, por consiguiente, es independiente de Z.

Con las ecs.(33.20) y (33.23) hemos fijado el valor correcto para E y $\langle r^2 \rangle$ cuando $\lambda \rightarrow 0$. Tenemos una relación adicional en el comportamiento correcto para $\lambda \rightarrow 0$ de $\langle \rho^2 \rangle$. Sabemos que para el átomo de hidrógeno se satisface /3/

$$\langle \rho^2 \rangle_{(\lambda=0)} = \frac{2}{3} f \langle r^2 \rangle_{(\lambda=0)}, \quad (33.24a)$$

con:

$$f = f(m, \ell) = 1 + \frac{3m^2 - \ell(\ell+1)}{(2\ell+3)(2\ell-1)} \quad (33.24b)$$

Introduciendo las ecs.(33.15a) y (33.22) en (33.24a) obtenemos la siguiente relación:

$$\begin{aligned} B \lim_{\lambda \rightarrow 0} (q_1^{*2} + q_2^{*2}) &= \left(\frac{2}{ZC}\right)^{1/2} B(A_1^{1/2} + A_2^{1/2}) \lim_{\lambda \rightarrow 0} q^{*3/2} \\ &= \frac{2f}{3} \lim_{\lambda \rightarrow 0} q^{*2}, \end{aligned} \quad (33.25)$$

que, utilizando (33.17) y (33.20), nos proporciona otra relación entre las constantes:

$$B (A_1^{1/2} + A_2^{1/2}) = \frac{2^{1/2} n f C}{3} \quad (33.26)$$

Para que la construcción del funcional esté completa debemos determinar la constante $A_1^{1/2} + A_2^{1/2}$. Dado que ésta aparece en el término de simetría puramente cilíndrica del funcional, parece conveniente determinarla a partir del conocimiento de la energía del problema ante un campo infinitamente intenso, condición en la cual el término con la constante en cuestión es el dominante. Para $\lambda \rightarrow \infty$ (equivalente a hacer $Z \rightarrow 0$) deducimos del extremo del funcional (ec.(33.14)):

$$\lim_{Z \rightarrow 0} F(\tilde{q}^*) = (2B)^{1/2} (A_1^{1/2} + A_2^{1/2}) \frac{\lambda}{2}, \quad (33.27)$$

comportamiento que podemos ajustar al espectro de Landau haciendo:

$$E(0, \lambda) = \left(\frac{N+1}{2}\right)\lambda = \lim_{Z \rightarrow 0} F(\bar{q}^*) \quad , \quad (33.28)$$

de donde, finalmente, se obtiene el resultado buscado:

$$A_1^{1/2} + A_2^{1/2} = \frac{N+1}{(2B)^{1/2}} \quad , \quad (33.29)$$

donde $N=0,1,\dots$ es el número cuántico de Landau (Apéndice G) que numera los estados del problema con $Z \rightarrow 0$. Para llevar a cabo cualquier cálculo debemos conocer la correlación entre los números cuánticos (n, ℓ, m) y N /4-6/. Cabe comentar que sólo m es un buen número cuántico, ya que se conserva la componente del momento angular \bar{L} en el eje x_3 . Sin embargo, nosotros podemos correlacionar adecuadamente los estados del régimen coulombico con el de Landau a través de las constantes del funcional. Introduciendo (33.29) en (33.26), y usando (33.23), obtenemos la constante B en forma cerrada:

$$B = \frac{2}{9(N+1)^2} f^2 \{5n^2 + 1 - 3\ell(\ell+1)\} \quad (33.30)$$

Los cálculos se completan con la constante A_3 , deducida inmediatamente de las ecs. (33.17) y (33.20):

$$A_3^{1/2} = \frac{1}{2} \{5n^2 + 1 - 3\ell(\ell+1)\}^{1/2} - \frac{N+1}{(2B)^{1/2}} \quad (33.31)$$

Resumiendo, el funcional que hemos construido permite obtener una función que satisface el THF y el TV, y que además posee el mismo comportamiento que el autovalor exacto para $\lambda \rightarrow 0$ y $\lambda \rightarrow \infty$. Además la introducción de una constante adicional nos ha permitido obtener el correcto valor de $\langle \rho^2 \rangle (\lambda=0)$ y $\langle r^2 \rangle (\lambda=0)$.

El hecho que el funcional satisfaga el primer valor medio arriba mencionado, implica que el MFV nos da la TPRS hasta el primer orden. Como veremos enseguida, pese a su sencillez, el funcional construido en este paragrafo permite obtener una excelente aproximación al autovalor exacto $E(Z, \lambda)$. Cabe acotar que una solución alternativa muy simple que podría haberse utilizado es emplear los resultados variacionales, adiabáticos, etc, para determinar una de las constantes /1/.

Antes de efectuar cálculo alguno, podemos analizar algunas propiedades o leyes de dilatación que son satisfechas por nuestro funcional, mediante la condición de extremo (33.10). Para ello indiquemos con $F(\bar{q}^*; Z, \lambda)$ al mínimo del funcional (ec.(33.14)), representando la energía de un átomo hidrogénico de carga Z en un campo de intensidad $|\lambda|$. Realicemos entonces en la ec.(33.14) una dilatación en el parámetro q^* (ver Apéndice A) y reescribámosla en la forma de la siguiente equivalencia unitaria:

$$F(\bar{q}^*; Z, \lambda) = \lambda \left\{ -\frac{ZC\alpha^{-1}}{2q^*\lambda} + \frac{1}{4} (A_1^{1/2} + A_2^{1/2}) \left(\frac{2B^2 q^{*3}}{\frac{ZC}{\alpha^3 \lambda^2} + \frac{Bq^{*3}}{4}} \right)^{1/2} \right\} \quad (33.32)$$

La elección del parámetro α como:

$$\alpha = \lambda^{-1/2} \quad , \quad (33.33)$$

nos transforma la ec.(33.32) en la siguiente:

$$F(\bar{q}^*; Z, \lambda) = \lambda \left\{ - \frac{C}{2q^*} \left(\frac{Z}{\lambda^{1/2}} \right) + \frac{1}{4} (A_1^{1/2} + A_2^{1/2}) \left(\frac{2B^2 q^{*3}}{\left(\frac{Z}{\lambda^{1/2}} \right) C + \frac{Bq^{*3}}{4}} \right)^{1/2} \right\}, \quad (33.34)$$

y que nos permite escribir la siguiente relación de equivalencia:

$$F(\bar{q}^*; Z, \lambda) = \lambda F(\bar{q}^*; Z\lambda^{-1/2}, 1) \quad (33.35)$$

La relación (33.35) es idéntica a la satisfecha por el autovalor exacto $E(Z, \lambda)$. Esto nos asegura que el FV poseerá una dependencia aproximadamente correcta con λ en todo el rango del campo. Notemos que además la relación (33.35) nos simplifica grandemente los cálculos a realizar, ya que los mismos sólo deben efectuarse para $Z=1$.

§.34. RESULTADOS NUMERICOS OBTENIDOS PARA DIVERSAS MAGNITUDES FISICAS.

Las ecuaciones deducidas en el §.33 nos permiten calcular con aproximación razonable el autovalor $E(1,\lambda)$ ($Z=1$ en todos nuestros cálculos), provista la adecuada correlación de números cuánticos (n,m,ℓ) y N /4-6/. Además el THF nos permite obtener aproximaciones razonables a $\langle \rho^2 \rangle$ y $\langle r^{-1} \rangle$.

El procedimiento a seguir para efectuar los cálculos es el siguiente: se selecciona el estado a estudiar (esto es, se fijan (n,m,ℓ) y N) y se calculan las constantes del funcional con las ecs.(33.23) y (33.29)-(33.31); se calcula q^* solucionando en forma iterativa las ecuaciones acopladas (33.13); finalmente la aproximación a la energía se obtiene con la ec.(33.14) y la correspondiente a los valores medios a través de las ecs.(33.15).

Podemos agregar además otro cálculo que resultará de interés: según vimos en el párrafo anterior la proporcionalidad (33.21) es una igualdad exacta para $\lambda \rightarrow 0$ (ec.(33.22)). Sin embargo es de esperar que para $\lambda \neq 0$ no sea más que una razonable aproximación al valor medio de $\langle r^2 \rangle$. En este párrafo analizaremos la bondad de este resultado. Notemos que las magnitudes E , $\langle r^2 \rangle$, y $\langle \rho^2 \rangle$ son las más significativas desde el punto de vista físico, ya que la primera fija la energía del átomo y las dos restantes la "forma" aproximada del mismo.

Los cálculos llevados a cabo según el algoritmo antes mencionado se muestran las figs.10.1 y 10.2, para $E(=F(q^*))$, $\langle r^2 \rangle(=q^{*2})$ y $\langle \rho^2 \rangle(=B(q_1^{*2} + q_2^{*2}))$ en un amplio rango de valores de campo. Todos los cálculos se realizaron con el Programa III para calculadora programable TI-59P que se muestra al final de la obra.

Por sencillez hemos elegido los dos primeros estados de la banda de Landau ($N+m=0$) que son estados del tipo "fuertemente ligado" (ver Cap.IX), y son los de mayor interés corriente. Estos dos estados se correlacionan, para $\lambda \rightarrow 0$, con los estados $1s$ y $2p_{-1}$ del átomo de hidrógeno. Para estos dos estados tenemos la siguiente asignación de números cuánticos:

$$(n,m,\ell;N)=(1,0,0;0) \text{ , estado "1s" ,} \quad (34.1a)$$

$$(n,m,\ell;N)=(2,-1,1;1) \text{ ; estado "2p}_{-1}\text{"} \quad (34.1b)$$

La fig.10.1 muestra con línea punteada la variación de la energía para el estado fundamental (34.1a) en el rango de campos bajo e intermedios. Los resultados obtenidos presentan varios hechos salientes: i) Para $\lambda \ll 1$ los resultados concuerdan satisfactoriamente con los "exactos" (marcados con

círculos) obtenidos con las técnicas numérico-variacionales más precisas /7/. Este hecho es bastante lógico ya que en este régimen ($\lambda \rightarrow 0$) es donde hemos introducido la mayor información en el funcional. Sin embargo es de remarcar la bondad del acuerdo obtenido, ya que hemos utilizado sólo la información de la TPRS de primer orden. Como sabemos la TPRS es asintótica divergente, lo que impide su utilización práctica (aún en primer orden) para $\lambda > 0,1$ /8/. Luego, es bien significativa la extensión que hemos realizado a través del MFV. ii) Para valores de campo mayores ($\lambda > 1$) nuestros resultados pierden precisión y proporcionan una cota superior al autovvalor $E(1, \lambda)$ (ec.(34.1a)). Notemos que sin embargo la forma de la curva obtenida a través del MFV es muy similar a la de la curva exacta. Este resultado ya nos asegura que la principal dependencia de E con λ puede ser asegurada mediante los TV y THF satisfechos por el FV; las diferencias que todavía restan deberían poder eliminarse con la inclusión en el FV de los órdenes superiores de la TPRS. En parágrafos posteriores analizaremos este punto.

La fig.10.2 ilustra los resultados obtenidos para $\langle \rho^2 \rangle$ y $\langle r^2 \rangle$, para los estados descritos por las ecs.(34.1), en el rango de campos $10^{-3} \leq \lambda \leq 10^2$. Los resultados demuestran, sin duda alguna, que q^{*2} es una excelente aproximación a $\langle r^2 \rangle$ /7/, en todo el rango de intensidades de campo. Lo mismo podemos suponer para nuestra aproximación a $\langle \rho^2 \rangle$ (en rigor, presumiblemente más precisa que la obtenida para $\langle r^2 \rangle$), si bien en este caso no se han reportado suficientes datos exactos.

Podemos notar, en conclusión, que el MFV provee un sencillo formalismo para describir razonablemente bien las propiedades físicas más importantes del EZAH. Nuestras conclusiones sobre la "forma" del átomo en los dos estados considerados son enteramente correctos /9/: el átomo se deforma transformándose en una especie de "aguja" orientada en la dirección del campo. Esto es, la densidad electrónica tiende a concentrarse sobre el núcleo, pero haciéndolo en menor proporción en la dirección transversal al campo. Resultados adicionales sobre la aplicación del MFV a este sistema pueden verse en las refs./1,2/.

§.35. RELACION DE DILATACION Y COMPORTAMIENTO SEMICLASICO DEL FUNCIONAL VARIACIONAL.

La ec.(33.35) representa una relación de dilatación en el campo magnético, que es satisfecha por el FV extremado en el espacio de configuraciones.

Según hemos visto en el Apéndice G, esa ley de dilatación puede transformarse en una ley equivalente de dilatación en la carga nuclear Z. Sin embargo existe una relación adicional que satisfacen los autovalores exactos en el límite semiclásico, esto es, para números cuánticos n y N grandes. Esa ley está representada aproximadamente por la ec.(30.6), discutida en el Cap.IX en relación a los átomos de Rydberg situados en campos magnéticos. Según hemos demostrado en el §.31, un modelo semiclásico elemental ya permite explicar dicha ley (ec.(31.25)).

Analícemos el comportamiento del FV frente a una dilatación en los números cuánticos. Consideremos los estados que satisfacen la siguiente correlación:

$$n = N+1 \quad , \quad (35.1)$$

y redefinamos las constantes y variables del funcional del siguiente modo:

$$A'_i = A_i/n^2 \quad , \quad (35.2a)$$

$$\lambda' = n^3 \lambda \quad , \quad (35.2b)$$

$$q'^* = q^*/n^2 \quad , \quad \bar{q}'^* = (q_1'^*, q_2'^*, q_3'^*) \quad , \quad q'^* = ||\bar{q}'^*|| \quad , \quad (35.2c)$$

$$F'^* = n^2 F^* = n^2 F(\bar{q}'^*; Z, \lambda) \quad (35.2d)$$

Utilizando las ecs.(35.1) y (35.2a) junto a las ecs.(33.29), (33.31) y (33.23), podemos escribir las siguientes expresiones para las nuevas constantes:

$$A_1'^{1/2} + A_2'^{1/2} = \frac{1}{(2B)^{1/2}} \quad , \quad (35.3)$$

$$A_3'^{1/2} = \frac{1}{2^{1/2}} \left(C - \frac{1}{B^{1/2}} \right) \quad (35.4)$$

Los valores de $q_i'^*$ se obtienen a partir de las ecs.(33.13) y (35.1) y

(35.2), siendo el resultado:

$$q_1'^*2 + q_2'^*2 = (A_1'^{1/2} + A_2'^{1/2}) \left(\frac{2q'^*3}{\frac{\lambda'^2 B q'^*3}{4} + ZC} \right)^{1/2} \quad (35.5a)$$

$$q_3'^*2 = \left(\frac{2A_3 q'^*3}{ZC} \right)^{1/2} \quad (35.5b)$$

Finalmente las ecs.(35.2d) y (33.14) nos permiten escribir el extremo del funcional F'^* :

$$F'^* = n^2 F^* = - \frac{ZC}{2q'^*} + \frac{\lambda'^2}{4} B^{1/2} \left\{ \frac{q'^*3}{ZC + \frac{\lambda'^2}{4} B q'^*3} \right\}^{1/2} \quad (35.6)$$

La ec.(35.6) nos muestra el resultado buscado: la magnitud F'^* dada por (35.2d) depende exclusivamente de $n^3 \lambda'$, tal como lo exige la ley de dilatación (30.6). Por lo tanto el MFV satisface la relación (30.6), al igual que otras aproximaciones semiclásicas como (31.25).

Notemos que F'^* es una función de λ' , y su única dependencia explícita con los números cuánticos es a través de C y B. Esta función F'^* se comporta igual que el estado fundamental, $n=N+1=1$, ya que verifica sus mismos comportamientos asintóticos:

$$F'^*(\lambda'=0) = - \frac{Z^2}{2} \quad (35.7)$$

$$F'^*(Z=0) = \frac{\lambda'}{2} \quad (35.8)$$

Tenemos así una familia de infinitas curvas F'^* con el mismo comportamiento asintótico que el estado fundamental. Podemos obtener una única función, e independiente de n, tomando el límite $n \rightarrow \infty$. Esto es posible debido a la independencia de C y B respecto de n en ese límite:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} C = \left(\frac{5}{2} \right)^{1/2} \quad (35.9)$$

$$\lim_{n \rightarrow \infty} B = \frac{10}{9} f^2 \quad (35.10)$$

La introducción de (35.9) y (35.10) en la ec.(35.6), luego de tomar el límite $n \rightarrow \infty$, nos permite expresar a F'^* como una función de λ' , m y ℓ .

El resultado anterior es particularmente interesante, ya que permite derivar un resultado similar al obtenido a través de aproximaciones semiclásicas en desarrollos en serie de potencias de $1/n$ [10,11]. En dicha aproximación el estado fundamental se obtiene con el límite $n \rightarrow \infty$, por lo que resulta lógico utilizar el límite $n \rightarrow \infty$ en el funcional F'^* con $m=\ell=0$, para aproximar dicho estado.

En la fig.10.1 se ven con línea punteada, los resultados para el autovvalor más bajo ($N=m=\ell=0$), obtenidos utilizando la ec.(35.6) en el límite

$n \rightarrow \infty$ ($n_r \rightarrow \infty$) (ecs.(35.9) y (35.10), con $f=1$). Dichos resultados nos revelan los siguientes hechos: (i) Para $\lambda \ll 1$ los mismos desmejoran respecto de los vistos en §.34. Esto se puede explicar fácilmente notando que $(\partial F' / \partial \lambda)(\lambda=0)$ difiere, debido a las ecs.(35.9) y (35.10), del valor correcto $(\partial F / \partial \lambda)(\lambda=0) = (\partial E / \partial \lambda)(\lambda=0)$; luego el funcional F' , dilatado con $n_r \rightarrow \infty$, no satisface el desarrollo perturbativo hasta el primer orden; (ii) En el rango de valores de campo $1 \lesssim \lambda \lesssim 5$, los resultados son extraordinariamente precisos. En este rango podemos suponer que serán de mayor importancia los efectos de la dilatación en los números cuánticos.

El ejemplo anterior es una muestra clara de las posibilidades del MFV y sus relaciones de dilatación para aproximar diferentes propiedades físicas.

En el §.30 realizamos una extensiva discusión de recientes aplicaciones físicas del EZAH en un campo magnético de intensidad arbitraria, y vimos allí que uno de los fenómenos de interés es el de las resonancias cuasi-Landau en el umbral de ionización a campo nulo para átomos de Rydberg /4,12-14, y ref. del Cap.IX/. Recientemente Feneuille /15/ ha desarrollado una ley empírica que permite conectar los regímenes de Landau y Coulomb a partir de los datos experimentales del espectro cuasi-Landau. La ley desarrollada /15/ satisface la dependencia con los números cuánticos (30.6), por lo que este autor conjeturó que debía existir una justificación teórica a su exitosa ley empírica. Hemos demostrado en el §.31 que el modelo elemental semiclásico ya predice tal ley, y recientemente se ha demostrado que el método de cuantización JWKB (para el plano perpendicular a la dirección del campo magnético) permite explicar perfectamente esa dependencia con los números cuánticos /16/. Esos mismos autores /16/, utilizando el método variacional discutido en el §.20, han presentado otra justificación diferente a la ley de Feneuille. El MFV tal como lo hemos discutido en esta sección se constituye, entonces, en una formulación alternativa para explicar leyes empíricas como la de la ref. /15/. La fig.10.1 (línea punteada) muestra, precisamente, que el MFV permite describir muy bien la zona del límite de ionización ($E=0$) a campo nulo, que es la de mayor interés en resonancias cuasi-Landau.

REFERENCIAS DEL CAPITULO X.

- /1/ F.M. Fernández, G.A. Arteca and E.A. Castro, Int. J. Quantum Chem. 25 (1984) 1023.
- /2/ G.A. Arteca, F.M. Fernández and E.A. Castro, Z. Physik A 315 (1984) 255.
- /3/ H.A. Bethe and E.E. Salpeter, Quantum Mechanics of One- and Two-Electron Atoms, Springer Verlag, Berlin, 1957.
- /4/ R.H. Garstang, Rep. Prog. Phys. 40 (1977) 105.
- /5/ J. Simola and J. Virtamo, J. Phys. B 11 (1978) 3309.
- /6/ M. Robnik, J. Phys. A 14 (1981) 3195.
- /7/ G. Wunner and H. Ruder, J. Physique 43 (1982) C2-137.
- /8/ H. Ruder, G. Wunner, H. Herold and M. Reinecke, J. Phys. B 14 (1981) L 45.
- /9/ W. Rösner, G. Wunner, H. Herold and H. Ruder, J. Phys. B 17 (1984) 29.
- /10/ L.D. Mlodinow and N. Papanicolaou, Ann. Phys. (NY) 128 (1980) 314.
- /11/ C.M. Bender, L.D. Mlodinow and N. Papanicolaou, Phys. Rev. A 25 (1982) 1305.
- /12/ W.R.S. Garton and F.S. Tomkins, Astrophys. J. 158 (1969) 839.
- /13/ J.C. Castro, M.L. Zimmerman, R.G. Hulet, D. Kleppner and R.R. Freeman, Phys. Rev. Lett. 45 (1980) 1780.
- /14/ J.C. Gay, D. Delande and F. Biraben, J. Phys. B 13 (1980) L 729.
- /15/ S. Feneuille, Phys. Rev. A 26 (1982) 673.
- /16/ J.A.C. Gallas, E. Gerck and R.F. O'Connell, Phys. Rev. Lett. 50 (1983) 324.

LEYENDAS PARA LAS FIGURAS (Capítulo X)

Fig.10.1: Energía del estado fundamental para el EZAH, para intensidades de campo bajas e intermedias.

- Resultados obtenidos con el MFV ($n_r = l = m = 0$)
- Resultados obtenidos con el MFV ($n \rightarrow \infty$, $l = m = 0$)
- o Resultados "exactos" /7/.

Fig.10.2: Aproximación de los valores medios de ω^2 y r^2 para estados del EZAH mediante el MFV.

- Estado 1s
- Estado $2p_{-1}$
- o Resultados "exactos" para el estado 1s /7/
- ▲ Resultados "exactos" para el estado $2p_{-1}$ /7/

Fig. 10.1

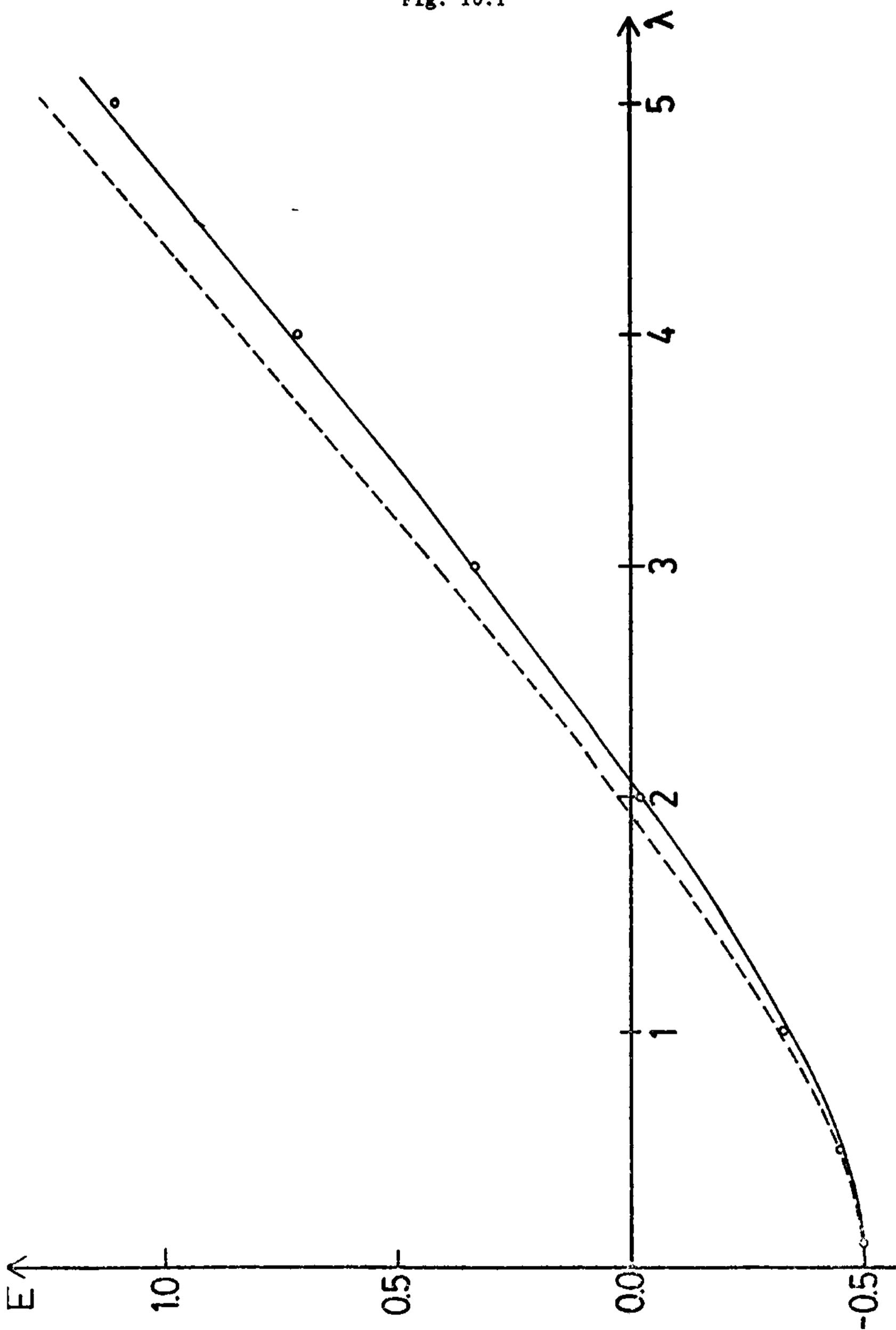
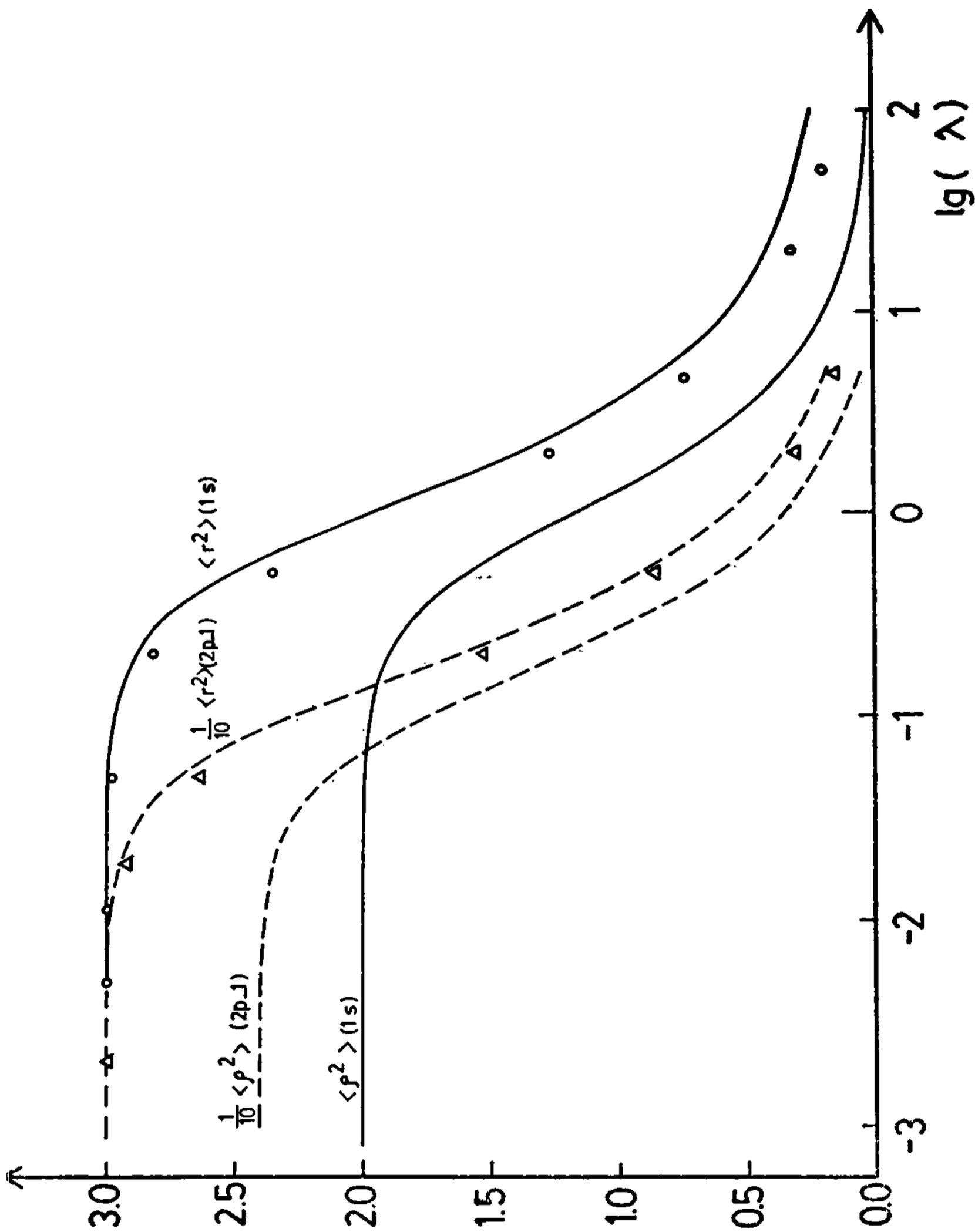


Fig. 10.2



CAPITULO XI

COMBINACION DEL MFV Y LA TPRS: OSCILADORES ANARMONICOS.

§.36. UNA EXTENSION ELEMENTAL DEL MFV PARA OSCILADORES ANARMONICOS.

En el §.23 aplicamos el MFV (que comenzamos a desarrollar en §.22) a un oscilador $2K$ -anarmónico:

$$H(g, \lambda) = p^2 + gx^2 + \lambda x^{2K} \quad , \quad (36.1)$$

cuyos autovalores, para $g=1$, denominamos $E(1, \lambda)$. Vimos allí que tanto la energía como los valores medios de mayor interés, podían aproximarse a partir del funcional:

$$F_n(q) = \frac{A_n}{q^2} + q^2 + \lambda B_n q^{2K} \quad , \quad (36.2a)$$

$$\left(\frac{\partial F_n}{\partial q}\right)(q=q^*) = 0 \quad (36.2b)$$

De aquí en adelante eliminaremos las variables primadas usadas en §.23 para simplificar la notación. Recordemos que A_n había sido elegida como una función exclusivamente dependiente del número cuántico n e independiente de λ . Luego, tanto la energía como los valores medios quedan totalmente determinados a partir del conocimiento de la función $B_n(\lambda)$.

Hasta el momento hemos discutido la aproximación que se obtiene al considerar todas las constantes introducidas en el funcional como independientes de los parámetros perturbacionales, como campos externos o autoacoplamientos. Tales constantes resultaban ser dos (A y B) para sistemas unidimensionales (o reducibles a éstos) con condiciones de contorno triviales, en tanto que eran tres (A , B y C) para sistemas no separables con dos grados de libertad o bien con condiciones de contorno para valores finitos de las coordenadas.

Si deseamos mejorar la aproximación anterior, debemos construir la función $B_n(\lambda)$ en forma apropiada. Para obtener una representación analítica de $B_n(\lambda)$ debemos asegurar dos condiciones fundamentales: i) La dependencia de $B_n(\lambda)$ con λ no debe alterar la dependencia de F_n con λ , garantizada por la condición de extremo (TV y THF). ii) El desarrollo Taylor de la función $B_n(\lambda)$ en serie de λ debe conducir al desarrollo Taylor correcto de $E_n (=F_n(q^*))$, esto es, debe conducir término a término a la TPRS.

Siguiendo los dos puntos antes nombrados, hemos realizado la combinación del MFV y la TPRS a través de la función $B_n(\lambda)$. Este es un punto clave en la estructura lógica de esta obra y en uno de nuestros objetivos: relacionar propiedades semiclassicals y analíticas de problemas de autova-

lores con la TP, de modo de inducir a través del MFV un método de suma de series perturbacionales. Dentro de ese esquema que nos hemos propuesto, el estudio de la función $B_n(\lambda)$ constituye un paso adelante en lo que hace a generalidad y precisión en la descripción que, mediante el MFV, podemos hacer de los sistemas cuánticos.

Para construir la función $B_n(\lambda)$ razonamos del siguiente modo: El funcional $F_n(q)$ puede desarrollarse en serie de λ , de la misma forma que el autovalor $E(1,\lambda)$. De acuerdo a las ecs.(23.3a) y (23.3b), los desarrollos posibles para F_n son los siguientes:

$$F_n = \sum_{m=0}^{\infty} F_n^{(m)} \lambda^m, \quad \lambda \ll 1, \quad (36.3)$$

$$F_n = \lambda^{1/(K+1)} \sum_{m=0}^{\infty} F_n'^{(m)} \lambda^{-2m/(K+1)}, \quad \lambda \gg 1 \quad (36.4)$$

Sabemos que, por otro lado, la condición de extremo (36.2b):

$$A_n = q^{*4} + \lambda K B_n q^{*(2K+2)}, \quad (36.5)$$

nos conduce a dos desarrollos posibles para q^* (ver ec.(23.27)):

$$q^* = \sum_{m=0}^{\infty} q_m^* \lambda^m, \quad \lambda \ll 1, \quad (36.6)$$

$$q^* = \lambda^{-1/2(K+1)} \sum_{m=0}^{\infty} q_m'^* \lambda^{-2m/(K+1)}, \quad \lambda \gg 1 \quad (36.7)$$

Los desarrollos (36.3), (36.4) y (36.6), (36.7) existen si y sólo si B_n puede desarrollarse del siguiente modo:

$$B_n(\lambda) = \sum_{m=0}^{\infty} B_n^{(m)} \lambda^m, \quad \lambda \ll 1, \quad (36.8)$$

$$B_n(\lambda) = \sum_{m=0}^{\infty} B_n'^{(m)} \lambda^{-2m/(K+1)}, \quad \lambda \gg 1 \quad (36.9)$$

Notemos que, como ya lo indicamos en el §.23, $B_n(\lambda)$ es una función acotada para todo $\lambda \geq 0$.

El procedimiento para construir $B_n(\lambda)$ consiste en utilizar la información teórica disponible para determinar algunos coeficientes $\{B_n^{(m)}\}$ $\{B_n'^{(m)}\}$, y luego generar una función cuyo desarrollo Taylor posea dichos coeficientes.

Los coeficientes $\{B_n^{(m)}\}$ pueden determinarse utilizando las series de potencias en λ (36.3) y (36.6). Si recordamos que a la constante A_n la hemos fijado mediante la utilización del límite $\lambda \rightarrow 0$ para $E(1,\lambda)$ (ec. (23.26)), es decir:

$$A_n = \frac{1}{4} E_n(1,0)^2 = \frac{1}{4} E_n^{(0)2}, \quad (36.10)$$

es fácil ver que para determinar $B_n^{(M)}$ se debe conocer hasta $F_n^{(M+1)}$. Luego, si hacemos la siguiente asignación

$$E_n^{(m)} = F_n^{(m)}, \quad m=0,1,2,\dots,M+1, \quad (36.11)$$

podemos obtener $B_n^{(0)}, \dots, B_n^{(M)}$ en función de los coeficientes $RS, E_n^{(m)}$. Presentaremos aquí brevemente algunos resultados.

El procedimiento a seguir es el siguiente: Introduciendo (36.6) y (36.8) en (36.5), e igualando las potencias de λ , obtenemos los coeficientes q_m^* en función de $B_n^{(m)}$. Los resultados intermedios necesarios para el cálculo de los dos primeros coeficientes de $B_n(\lambda)$ se muestran a continuación. Utilizando la siguiente relación auxiliar:

$$q^{*2K} = q_0^{*2K} \left\{ 1 + \frac{2Kq_1^*}{q_0^*} \lambda + \left(4K \frac{q_2^*}{q_0^*} + 2K(2K-1) \left(\frac{q_1^*}{q_0^*} \right)^2 \right) \lambda^2 + \dots \right\}, \quad (36.12)$$

podemos coleccionar todas las contribuciones hasta el orden $O(\lambda^2)$ para los diferentes términos de (36.5). Para el primer término del miembro derecho basta con tomar $K=2$ en la ec.(36.12); para el segundo término del mismo miembro tenemos:

$$\lambda B_n q^{*2K+2} = q_0^{*2K+2} \left\{ B_n^{(0)} \lambda + \left(B_n^{(1)} + \frac{2(K+1)}{q_0^*} q_1^* B_n^{(0)} \right) \lambda^2 + \dots \right\}. \quad (36.13)$$

Introduciendo estas ecuaciones en (36.5), e igualando las potencias de λ , se deduce inmediatamente:

$$A_n = q_0^{*4}, \quad (36.14a)$$

$$0 = 4q_1^* q_0^{*3} + K B_n^{(0)} q_0^{*2K+2}, \quad (36.14b)$$

$$0 = 8q_2^* q_0^{*3} + 12q_1^{*2} q_0^{*2} + K q_0^{*2K+2} \left(B_n^{(1)} + \frac{2(K+1)}{q_0^*} q_1^* B_n^{(0)} \right), \quad (36.14c)$$

de donde encontramos:

$$q_0^* = A_n^{1/4}, \quad (36.15a)$$

$$q_1^* = -\frac{K}{4} B_n^{(0)} q_0^{*2K-1}, \quad (36.15b)$$

$$q_2^* = \left(\frac{2K-1}{32} \right) K^2 B_n^{(0)2} q_0^{*4K-3} - \frac{K}{8} B_n^{(1)} q_0^{*2K-1} \quad (36.15c)$$

Para determinar los coeficientes $\{B_n^{(m)}\}$, primero combinamos convenientemente las ecs.(36.2a) y (36.2b) de modo de obtener:

$$F_n(q^*) = 2q_0^{*2} + (K+1)\lambda B_n q_0^{*2K} \quad , \quad (36.16)$$

e introducimos posteriormente (36.3) en el miembro izquierdo, y (36.12) y (36.8) en el derecho. Hasta segundo orden en λ obtenemos:

$$\begin{aligned} F_n^{(0)} + F_n^{(1)}\lambda + F_n^{(2)}\lambda^2 + \dots &= 2q_0^{*2} + 4q_1^*q_0^*\lambda + 4(2q_2^*q_0^* + q_1^{*2})\lambda^2 \\ &+ (K+1)q_0^{*2K}(B_n^{(0)}\lambda + (B_n^{(1)} + \frac{2Kq_1^*}{q_0^*}B_n^{(0)})\lambda^2) \\ &+ \dots \end{aligned} \quad (36.17)$$

Igualando las potencias en λ , y utilizando (36.15) y (36.11), completamos el cálculo:

$$B_n^{(0)} = \left(\frac{2}{E_n^{(0)}}\right)^K E_n^{(1)} \quad , \quad (36.18)$$

$$B_n^{(1)} = \frac{1}{2} \left(\frac{2}{E_n^{(0)}}\right)^K \left\{ 2E_n^{(2)} + K^2 \frac{E_n^{(1)2}}{E_n^{(0)}} \right\} \quad (36.19)$$

Los coeficientes $E_n^{(m)}$ pueden determinarse para cada oscilador (esto es, para cada K) utilizando los procedimientos estudiados en el Cap.III /1,2/ Los primeros coeficientes perturbacionales (que se utilizarán en este capítulo) se listan a continuación, para los osciladores cuártico ($K=2$) y séxtico ($K=3$):

$$E_n^{(0)} = (2n+1) \quad , \quad K=2,3 \quad , \quad (36.20a)$$

$$E_n^{(1)} = \frac{3}{8} \{1 + (2n+1)^2\} \quad , \quad K=2 \quad , \quad (36.20b)$$

$$E_n^{(1)} = \frac{5}{16} (2n+1) \{5 + (2n+1)^2\} \quad , \quad K=3 \quad , \quad (36.20c)$$

$$E_n^{(2)} = -\frac{1}{8} (2n+1) \left\{ \frac{67}{8} + \frac{17}{8} (2n+1)^2 \right\} \quad , \quad K=2 \quad , \quad (36.20d)$$

$$E_n^{(2)} = -\frac{1}{512} (2n+1) \left\{ \frac{19277}{2} + 4145 (2n+1)^2 + \frac{393}{2} (2n+1)^4 \right\} \quad , \quad K=3. \quad (36.20e)$$

Utilizando un procedimiento análogo al discutido, podemos obtener los coeficientes $\{B_n^{(m)}\}$ (ec.(36.9)). Para calcular el coeficiente $B_n^{(M)}$ necesitamos incluir los coeficientes perturbacionales asociados al desarrollo (36.4) hasta el orden $F_n^{(M)}$. Estos coeficientes se pueden determinar a partir de los correspondientes al autovalor:

$$F_n^{(m)} = e_n^{(m)} \quad , \quad m=0,1,2,\dots,M \quad (36.21)$$

Para calcular los coeficientes $\{B_n^{(m)}\}$ seguimos el siguiente procedimiento: Realicemos el cambio de variable en el funcional (36.2a):

$q=y\lambda^{-1/2(K+1)}$, con el cual obtenemos:

$$\lambda^{-1/(K+1)} F_n(y) = \frac{A_n}{y^2} + \sigma y^2 + B_n y^{2K}; \quad \sigma = \lambda^{-2/(K+1)} \quad (36.22)$$

La condición de extremo (36.2b) nos conduce ahora a la siguiente expresión:

$$A_n = \sigma y^{*4} + K B_n y^{*2K+2} \quad (36.23a)$$

$$\sigma^{1/2} F_n(y^*) = 2\sigma y^{*2} + (K+1) B_n y^{*2K} \quad (36.23b)$$

A continuación, podemos desarrollar los miembros derechos e izquierdos de las igualdades (36.23a) y (36.23b) en serie de σ , de acuerdo a las ecs.(36.4) y (36.7). La primera de dichas ecuaciones (ec.(36.23a)) nos relaciona a los coeficientes $\{q_m^*\}$ y $\{B_n^{(m)}\}$; hasta el segundo orden los resultados son:

$$A_n = B_n^{(0)} q_0^{*2K+2} K \quad (36.24a)$$

$$0 = \frac{q_0^{*4}}{K} + 2B_n^{(0)} (K+1) q_1^* q_0^{*2K+1} + B_n^{(1)} q_0^{*2K+2} \quad (36.24b)$$

$$0 = 4q_1^* q_0^{*3} + K B_n^{(2)} q_0^{*2K+2} + 2K(K+1) B_n^{(1)} q_1^* q_0^{*2K+1} + K(K+1) B_n^{(0)} q_0^{*2K} \{ (2K+1) q_1^{*2} + 2q_2^* q_0^* \} \quad (36.24c)$$

Finalmente la segunda ecuación (ec.(36.23b)) nos proporciona, merced a la utilización de las ecs.(36.21) y (36.24), el resultado buscado

$$B_n^{(0)} = \left(\frac{K}{A_n}\right)^K \left(\frac{e_n^{(0)}}{K+1}\right)^{K+1} \quad (36.25)$$

$$B_n^{(1)} = \left(\frac{e_0^{(0)K}}{A_n(K+1)}\right)^K \left(e_n^{(1)} - \frac{(K+1)A_n}{K e_n^{(0)}}\right) \quad (36.26)$$

$$B_n^{(2)} = \left(\frac{e_0^{(0)K}}{A_n(K+1)}\right)^K \left(e_n^{(2)} + \frac{K}{2e_n^{(0)}} \left\{ e_n^{(1)} + \frac{1-K^2}{K^2} \frac{A_n}{e_n^{(0)}} \right\}\right) \quad (36.27)$$

A diferencia de lo que sucede con el desarrollo en serie de λ para $E(1,\lambda)$, los coeficientes $e_n^{(m)}$ no se conocen en forma analítica para los osciladores anarmónicos. La causa es fácil de entender ya que $e_n^{(m)}$ son los coeficientes RS de un oscilador cuártico perturbado por un potencial armónico y, como es conocido, los autovalores y autofunciones del oscilador cuártico no se conocen en forma analítica. Los primeros coeficientes

$e_n^{(m)}$ han sido calculados numéricamente para los estados más bajos de los osciladores con anarmonicidad $K=2,3,4$ /3,4/. Para los estados con número cuántico grande, los primeros coeficientes pueden ser calculados utilizando el método JWKB de primer orden desarrollado en el Cap.II /3-5/. Los resultados son los siguientes /3-5/:

$$e_n^{(0)} = 2^{K/(K+1)} C_1 \{ (n+1/2) + \delta_K (n+1/2)^{-1} \}^{2K/(K+1)}, \quad (36.28a)$$

$$e_n^{(1)} = 2^{(K+2)/(K+1)} C_2 (n+1/2)^{2/(K+1)}, \quad (36.28b)$$

$$C_1 = 2^{(K-2)/(K+1)} \{ (K+1) \pi \Gamma(\frac{1}{K}) \Gamma(\frac{1}{2K})^{-2} \}^{2K/(K+1)}, \quad (36.28c)$$

$$C_2 = 2^{(2-K)/(K+1)} \{ (K+1) \pi \Gamma(\frac{1}{K}) \Gamma(\frac{1}{2K})^{-2} \}^{2/(K+1)} \frac{\Gamma(\frac{1}{K}) \Gamma(\frac{3}{2K})^2}{\Gamma(\frac{3}{K}) \Gamma(\frac{1}{2K})^2}, \quad (36.28d)$$

$$\delta_K = \frac{2K-1}{12\pi(K+1)} \cotg(\frac{\pi}{2K}) \quad (36.28e)$$

Nuestro problema es ahora construir una función acotada $B_n(\lambda)$ tal que pueda reproducir uno, o ambos, de los desarrollos con coeficientes (36.18), (36.19) y (36.25)-(36.27). Para elegir una función apropiada que represente a $B_n(\lambda)$ es conveniente estudiar algunas propiedades numéricas de la función.

La función "exacta" $B_n(\lambda)$ es aquella que conduce a $F_n(q^*) = E_n$, para todo λ y n . Luego, podemos utilizar los valores "exactos" de E_n para determinar B_n para diferentes osciladores. De esta forma obtendremos algunas propiedades generales que nos permitan construir una expresión analítica para B_n . A tal efecto, consideremos que se cumple la igualdad:

$$F_n(q^*) = E_n(1, \lambda) \quad ; \quad (36.29)$$

en ese caso, la ec.(36.16) nos permite escribir para $B_n(\lambda)$ la siguiente ecuación:

$$B_n = \frac{E_n - 2q^{*2}}{(K+1)\lambda q^{*2K}} \quad (36.30)$$

Introduciendo la ec.(36.30) en (36.5) deducimos una ecuación bicuadrada que nos da el valor de q^* que satisface exactamente (36.29); ésta es:

$$(\frac{1-K}{1+K})q^{*4} + \frac{KE_n}{K+1}q^{*2} - A_n = 0 \quad (36.31)$$

De acuerdo a lo que discutimos en el §.23, el intervalo $0 \leq \lambda < \infty$ se corresponde con el intervalo $A_n^{1/4} > q^* > 0$; ello nos asegura que la única raíz adecuada de (36.31) es:

$$q^{*2} = \frac{K+1}{2(K-1)} \left\{ \frac{KE_n}{K+1} - \left(\frac{K^2 E_n^2}{(K+1)^2} - 4A_n \left(\frac{K-1}{K+1} \right) \right)^{1/2} \right\} \quad (36.32)$$

Las ecs.(36.32) y (36.30) nos permiten conocer numéricamente la función $B_n(\lambda)$, para cualquier oscilador anarmónico, conocido el autovalor. Hemos utilizado los extendidos resultados que aparecen en la literatura para $K=2,3,4$, para diversos valores de n y λ /6/, para efectuar dicho cálculo.

En las figs.11.1-4 adjuntas se ven indicados por puntos los resultados para $B_n(\lambda)$ como una función de $\lg(\lambda)$, para distintos valores de n y K . La fig.11.1 muestra los resultados para $B_0(\lambda)$ cuando $K=2$; podemos notar que en este caso $B(\lambda)$ es una función monótona decreciente ($B_0^{(0)} > B_0'(0)$), y además toma valores sólo en un intervalo relativamente reducido. La fig. 11.2 muestra los resultados para $B_2(\lambda)$, $K=2$. A diferencia de lo que sucede para $B_0(\lambda)$, la función posee un mínimo y además $B_2^{(0)} < B_2'(0)$. La fig. 11.3 completa la discusión del oscilador anarmónico cuártico ($K=2$) con la función $B_8(\lambda)$, que es una muestra de aquellos estados para los cuáles $B_n(\lambda)$ es una función monótona creciente de λ ($B_n^{(0)} < B_n'(0)$). Todos los estados del oscilador anarmónico cuártico poseen una función $B_n(\lambda)$ que se acomoda a alguno de los tres comportamientos arriba mencionados. Para describir el comportamiento de $B_n(\lambda)$ para cualquier oscilador, debemos agregar el caso del cual $B_2(\lambda)$, $K=3$, es un ejemplo (fig.11.4). Vemos que en este caso $B_2(\lambda)$ posee un mínimo pero $B_2^{(0)} > B_2'(0)$. Hemos encontrado que cualquier estado de cualquier oscilador anarmónico puede clasificarse dentro de una de las cuatro categorías ejemplificadas a través de las figs.11.1-4. Podemos en consecuencia realizar la siguiente clasificación de estados:

- (i) Estados de tipo I: $B_n(\lambda)$ es una función monótona decreciente.
- (ii) Estados de tipo IIa: $B_n(\lambda)$ tiene un mínimo y $B_n^{(0)} > B_n'(0)$.
- (iii) Estados de tipo IIb: $B_n(\lambda)$ tiene un mínimo y $B_n^{(0)} < B_n'(0)$.
- (iv) Estados de tipo III: $B_n(\lambda)$ es una función monótona creciente.

La Tabla 11.1 nos muestra qué estados cuánticos para cada oscilador, con $K=2,3,4$, corresponden a cada tipo. Veremos en el párrafo siguiente que el estudio de otras funciones acotadas asociadas a los osciladores anarmónicos conduce, en forma natural, a la misma clasificación que discutimos más arriba, la que por lo tanto resultaría ser una característica esencial del sistema cuántico y no una mera particularidad de la función $B_n(\lambda)$.

La Tabla 11.1 nos permite extraer algunas conclusiones: 1) Los estados más bajos de las simetrías par e impar ($n=0$, $n=1$) corresponden a estados del tipo I; 2) Los estados con número cuántico grande pertenecen a la clase III; 3) Los estados de tipo II (a o b) parecen ser una transición entre los de clase I y III, ya que en los mismos se produce el cambio de $B_n^{(0)} > B_n'(0)$ a $B_n^{(0)} < B_n'(0)$. Tales estados son relativamente pocos, y en principio, parecen más complicados de describir ya que poseen mínimos para B_n .

El estudio numérico realizado más arriba nos permite obtener algunas con-

clusiones de tipo general sobre la función universal $B_n(\lambda)$ para los osciladores anarmónicos. Una propiedad de particular interés (y que es ilustrada por las figs. 11.1 y 11.3) es que $B_n(\lambda)$ es una función acotada que posee, excepto para los estados de tipo II, un único punto de inflexión dado por:

$$\frac{\partial^2 B_n(\lambda)}{\partial (\ln \lambda)^2} (\lambda = \lambda_i) = 0, \text{ de donde: } -\left(\frac{\partial^2 B_n(\lambda)}{\partial \lambda^2}\right) (\lambda = \lambda_i) \lambda_i = \left(\frac{\partial B_n(\lambda)}{\partial \lambda}\right) (\lambda = \lambda_i), \quad (36.33)$$

Las figs. 11.1-4 revelan una de las ventajas del MFV: El problema de la determinación de $E_n(1, \lambda)$ (función no acotada) ha sido transformado en el de la determinación de $B_n(\lambda)$, función que por estar acotada (sólo toma valores en un intervalo relativamente pequeño), resulta más fácil de describir.

Existe otra propiedad muy interesante de la función exacta $B_n(\lambda)$ y que nos da una orientación adicional sobre su estructura analítica. En la fig. 11.5 se ven las funciones $B_n(\lambda)$ para $n=10, 100$ y 1000 con $K=2$. Estas curvas prácticamente pueden superponerse por una traslación; si observamos la localización de los puntos de inflexión de las curvas, se concluye en que la traslación es de $\lambda=10^{-2}$ para $n=100$ y $\lambda=10^{-3}$ para $n=1000$. Estos resultados se verifican en forma similar para los restantes osciladores ($K=3,4$) y nos sugieren que la variable natural para describir la función $B_n(\lambda)$ es:

$$\xi_n = \lambda(n+1/2)^{K-1} \quad (36.34)$$

Es interesante notar que esta variable coincide con la que Hioe y col. /3,4/ y Banerjee y col. /6,7/ utilizaron para describir los autovalores de los osciladores anarmónicos. En el párrafo siguiente analizaremos más profundamente el significado de la variable (36.34).

Estamos ahora en condiciones de presentar una expresión analítica para $B_n(\lambda)$. Una solución elemental consiste en construir una expresión explícita de $B_n(\lambda)$ con ξ_n :

$$B_n(\lambda) = B_n(\xi_n) \quad (36.35)$$

Utilizando la información de tipo numérico y analítico que hemos discutido en esta sección, hemos diseñado una sencilla expresión para (36.35), para los estados de tipo I y III /1/. El propósito ha sido construir una expresión aproximada para B_n tal que la función satisfaga simultáneamente las ecs. (36.18) y (36.19) (cuando $\lambda \rightarrow 0$), y (36.25) y (36.26) (cuando $1/\lambda \rightarrow 0$). A tal efecto, le hemos dado a $B_n(\lambda)$ la siguiente forma:

$$B_n(\xi_n) = B_n^{(0)} + \frac{B_n^{(0)} - B_n^{(0)}}{\{1 + \xi_n C_n(\xi_n)\}^{2/(K+1)}} \quad (36.35a)$$

$$C_n(\xi_n) = C_n^{(0)} + \{C_n^{(0)} - C_n^{(0)}\} \{\xi_n / (\xi_n + 1)\}^{2/(K+1)}, \quad (36.36b)$$

$$C_n^{(0)} = \frac{1}{2} B_n^{(1)} (n+1/2)^{1-K} \left\{ \frac{K+1}{B_n^{(0)} - B_n^{(0)}} \right\}, \quad (36.36c)$$

$$C_n^{(0)} = (n+1/2)^{1-K} \left\{ \frac{B_n^{(0)} - B_n^{(0)} (K+1)/2}{B_n^{(1)}} \right\}, \quad (36.36d)$$

en términos de las magnitudes ya conocidas. La función (36.36) es una función explícita de λ , n y K , pero que no posee la estructura analítica correcta determinada por las ecs.(36.8) y (36.9), más allá del orden que hemos establecido al fijar el número de constantes. La función es muy simple y cumple perfectamente el propósito que nos habíamos fijado, esto es, introducir las correcciones superiores al MFV a través de $B_n(\lambda)$. Recordemos que (36.36) describe los estados de tipo I y III. Para esos estados las figs. 11.1, 2 y 5 muestran, en línea llena, el resultado obtenido para $B_n(\lambda)$ utilizando la ec.(36.36). La comparación con los resultados exactos (círculos) muestra la bondad de la aproximación en todo el rango de λ .

Los estados de tipo II se deben calcular en una forma diferente, si es que deseamos obtener una dependencia explícita de $B_n(\lambda)$ con n y λ . Nosotros hemos optado por describir a estos estados como una transición entre los de tipo I y III, y hemos derivado en consecuencia una fórmula adecuada /1/ No creemos necesario discutir aquí la expresión utilizada ya que no agrega nada nuevo de interés conceptual, pero podemos analizar los resultados obtenidos en las figuras 11.3 y 11.4. Podemos ver que los estados de tipo II no pueden aproximarse bien en la zona del mínimo; sin embargo tales errores poseen poca influencia en el cálculo final de $E_n(1, \lambda)$. Este último hecho resalta las ventajas del MFV al transformar el problema de la aproximación de E_n al de la aproximación de B_n .

Con las ecs.(36.36) los autovalores $E_n(1, \lambda)$ se pueden calcular fácilmente del siguiente modo: Dados λ , n , y K se calcula $B_n(\lambda)$ y A_n (ec. (36.10)), y se resuelve la ec.(36.5) para determinar q^* ; finalmente la ec.(36.16) determina nuestra aproximación a los autovalores.

Los resultados para los osciladores anarmónicos cuártico y séxtico se presentan en un amplio rango de valores de λ y n en la ref./1/. No los reproduciremos aquí ya que no resultan relevantes para nuestra actual discusión, que está enfocada hacia la obtención de resultados de tipo general sobre las series perturbativas. Sin embargo podemos comentar brevemente la calidad de los resultados obtenidos:

i) Para el oscilador $K=2$ el mayor error porcentual relativo es de 0,023% para $n=0$ y $\lambda=1$; a medida que nos alejamos de esa condición (para $n > 0$ y $\lambda < 1$ o $\lambda > 1$) el error disminuye permanentemente. Recordemos que en el funcional $F_n(q)$ hemos introducido, a través de $B_n(\lambda)$, el comportamiento correcto de $E_n(1, \lambda)$ para $\lambda \rightarrow 0$ y $1/\lambda \rightarrow 0$.

ii) Para el oscilador $K=3$ el mayor error porcentual relativo es de 0,155% también para $\lambda=1$ y $n=0$. Notemos que el acuerdo con el resultado exacto /6/ es excelente, pero no tan bueno como para $K=2$. Esta diferencia es fácilmente explicable, tomando en cuenta que la serie perturbativa de RS de $K=3$ es más fuertemente divergente que para $K=2$ /8/.

La expresión derivada en este párrafo resulta ser muy superior en calidad a otras expresiones analíticas sencillas, para los autovalores de los osciladores anarmónicos, construídas utilizando una información comparable. Algunas de estas expresiones pueden verse en la ref./9/.

§.37. TEORIA DE LOS REGIMENES DE ANARMONICIDAD: APLICACION DEL MFV.

En la teoría cuántica de las oscilaciones anarmónicas es de importancia conocer en forma más o menos precisa los denominados regímenes de anarmonicidad. Básicamente el problema que plantean tales regímenes es el siguiente: en qué rango de valores de (λ, n) el oscilador puede describirse en forma más adecuada como un oscilador armónico perturbado (régimen armónico), y en cuál resulta el oscilador descrito como un oscilador puramente anarmónico perturbado por un término armónico (régimen anarmónico). La región comprendida entre ambos regímenes es usualmente denominada "zona divisoria" (boundary layer) /3,4/.

El conocimiento de los valores de (λ, n) que definen los regímenes armónicos y anarmónicos resulta de importancia para decidir qué método matemático es más útil para aproximar los autovalores. Desde nuestro actual punto de vista, el conocimiento de los regímenes nos permite establecer qué información resulta de mayor utilidad: el desarrollo perturbativo para $\lambda \rightarrow 0$ o el que corresponde a $1/\lambda \rightarrow 0$. Recordemos que, de acuerdo a lo visto en §.36, ambas informaciones pueden incorporarse en la función $B_n(\lambda)$.

Hioe y col. /3,4/ han definido los regímenes de acuerdo a la energía $E_n(1, \lambda)$ del siguiente modo: El régimen armónico corresponde, para un n dado, al intervalo de λ en el cual el autovalor $E_n(1, \lambda)$ no difiere en más del 10% de $E_n(1, 0)$. Análogamente el régimen anarmónico ha sido definido como aquel rango de valores de λ para el cual $E_n(1, \lambda)$ no difiere en más de un 10% de $\lambda^{1/(K+1)} e_n^{(0)}$. Esta definición es bastante arbitraria a partir del hecho que la función $E_n(1, \lambda)$, monótonamente creciente, no posee ninguna particularidad visible en su dependencia con λ que la justifique.

Por otro lado, Hioe y col. /3,4/ han encontrado que ambos regímenes pueden también ser descriptos mediante la siguiente variable:

$$\xi_n = \lambda(n+1/2)^{K-1} \quad , \quad (37.1)$$

de forma tal que ahora $\xi_n \ll 1$ corresponda al régimen armónico y $\xi_n \gg 1$ al régimen anarmónico.

Banerjee /6/ Banerjee y col. /7/ han propuesto un modo mejor para definir ambos regímenes. Estos autores utilizaron el método variacional de Rayleigh-Ritz, modificando la función utilizada por Biswas y col. /10/ introduciendo un parámetro de escala η para describir el n -ésimo autova-

lor, mediante la siguiente función de onda:

$$\Psi_n(x, \lambda) = e^{-\eta(n, \lambda)x^2} \sum_{i=1}^n a_i x^i \quad (37.2)$$

En las refs./6,7/ se encontró que la dependencia apropiada de η con λ y n estaba dada por:

$$\eta(n, \lambda) = \frac{1}{2} + \text{cte. } \xi_n^{1/(K+1)} \quad , \quad (37.3)$$

y a partir de dicha ecuación estos autores concluyeron en que los regímenes perturbacionales podían asociarse a $\xi_n^{1/(K+1)} \ll 1/2$ (régimen armónico) y $\xi_n^{1/(K+1)} \gg 1/2$ (régimen anarmónico).

Kesarwani y Varshni /11,12/ han utilizado la siguiente variable:

$$0 < \alpha = \frac{\lambda^{2/3}}{1+\lambda^{2/3}} < 1 \quad , \quad (37.4)$$

para describir el cambio de régimen con λ . Sin embargo el conocido hecho de que la zona divisoria debe correrse a menores valores de λ a medida que n crece, obliga a descartar (37.4) para otro estado que no sea el fundamental del oscilador anarmónico cuártico. Notemos que este último corrimiento es bien tomado en cuenta por ξ_n y $\xi_n^{1/(K+1)}$, según lo hemos visto previamente.

Los criterios antes discutidos proponen una variable adecuada para describir el cambio de régimen, pero no permiten relacionar ambos regímenes y la zona divisoria con las propiedades del sistema físico. Recientemente Arteca y col. /13/ han mostrado que algunos valores medios son más aptos que la energía para definir las regiones antes mencionadas. Algunas de las conclusiones derivadas son de interés para esta obra, de modo que las comentaremos aquí.

Uno de los valores medios estudiado es /13/:

$$X_n(\lambda, K) = \langle x^2 \rangle_n (n+1/2)^{-1} \quad ; \quad \langle x^2 \rangle_n = \langle \Psi_n(\lambda) | x^2 | \Psi_n(\lambda) \rangle \quad , \quad (37.5)$$

que resulta muy útil por ser una función acotada y monótonamente decreciente en λ . Para llevar a cabo el estudio, hemos calculado numéricamente E_n y $\langle x^{2K} \rangle_n$ para un número suficientemente grande de estados cuánticos, para $0,0001 \leq \lambda \leq 10000$ y $K=2,3,4$. El procedimiento utilizado ha sido el método variacional de Rayleigh-Ritz, combinado con una base de funciones trigonométricas que proporciona resultados muy precisos /14/. A partir de tales cálculos, el TV nos permite obtener $\langle x^2 \rangle_n$ de la siguiente manera:

$$\langle x^2 \rangle_n = \frac{1}{2} \{ E_n - (K+1)\lambda \langle x^{2K} \rangle_n \} \quad (37.6)$$

La forma de la función (37.5) queda ejemplificada en la fig.11.6 (en un

gráfico logarítmico). Como vemos, inmediatamente pueden asignarse las regiones: $X_n \approx 1$ (régimen armónico), $X_n \approx 0$ (régimen anarmónico) y la zona divisoria entre ambos. Como característica importante, la función X_n posee un único punto de inflexión, que define perfectamente el tránsito entre los dos regímenes:

$$\left(\frac{\partial^2 X_n}{\partial (1g\lambda)^2}\right)_{(\lambda=\lambda_i^*)} = 0 \quad (37.7)$$

Estos puntos de inflexión se ubican en la zona divisoria establecida según el criterio de Hioe y col. /3,4/, y por lo tanto definen correctamente el cambio de régimen.

Utilizando el THF y la ec.(37.6), podemos escribir la ec.(37.7) en términos de la energía /13/

$$-K\left(\frac{\partial E_n}{\partial \lambda}\right)_{(\lambda=\lambda_i^*)} + K\lambda_i^* \left(\frac{\partial^2 E_n}{\partial \lambda^2}\right)_{(\lambda=\lambda_i^*)} = -(K+1)\lambda_i^{*2} \left(\frac{\partial^3 E_n}{\partial \lambda^3}\right)_{(\lambda=\lambda_i^*)} \quad (37.8)$$

Si calculamos la variable ξ_n en el punto de inflexión:

$$\xi_n^{(i)} = \lambda_i^* (n+1/2)^{K-1} \quad , \quad (37.9)$$

la Tabla 11.2 nos muestra que $(\xi_n^{(i)})^{1/(K+1)}$, tomando $n=10$ como ejemplo, es prácticamente independiente de K . Además dicha cantidad varía muy poco con n ; hemos estimado numéricamente que:

$$0,5 < (\xi_n^{(i)})^{1/(K+1)} < 1,0 \quad , \quad \text{para todo } n, \lambda, K \quad (37.10)$$

El resultado (37.10) nos muestra que la hipótesis de Banerjee /6,7/ define la variable apropiada, siempre y cuando la misma se calcule en los puntos de inflexión de X_n . La ec.(37.10) determina pues una especie de constante universal para los osciladores anarmónicos; así, si $(\xi_n^{(i)})^{1/(K+1)} > 1$ el régimen natural es el anarmónico, en tanto que el armónico corresponde a $(\xi_n^{(i)})^{1/(K+1)} < 1/2$.

Las conclusiones arriba mencionadas se mantienen para otros valores medios, como $\langle x^{2K} \rangle$, y para otras funciones. Particularmente útiles a nuestros fines son las siguientes funciones invariantes por dilatación:

$$\tilde{A} = \langle x^2 \rangle \langle p^2 \rangle \quad , \quad (37.11)$$

$$\tilde{B} = \langle x^{2K} \rangle \langle x^2 \rangle^{-K} \quad (37.12)$$

La primera de ellas representa el producto de las incertezas de coordenada y momento, y ambas están íntimamente ligadas a la fundamentación del MFV. Hemos calculado numéricamente \tilde{A} y \tilde{B} a partir de E_n y $\langle x^{2K} \rangle$, ya que el TV nos permite escribir:

$$\tilde{A} = \frac{1}{4} \{E - (K+1)\lambda \langle x^{2K} \rangle\} \{E + (K-1)\lambda \langle x^{2K} \rangle\} \quad , \quad (37.13)$$

$$\tilde{B} = \frac{2^K \langle x^{2K} \rangle}{\{E - (K+1)\lambda \langle x^{2K} \rangle\}^K} \quad (37.14)$$

Introduciendo (37.6), y el THF, en (37.11) y (37.12) obtenemos la relación entre ambas funciones:

$$\frac{\partial \tilde{A}}{\partial \lambda} = - \lambda \langle x^2 \rangle^{K+1} \frac{\partial \tilde{B}}{\partial \lambda}, \quad (37.15)$$

y sus derivadas segundas:

$$\frac{\partial^2 \tilde{A}}{\partial \lambda^2} = - \frac{\partial \tilde{B}}{\partial \lambda} \frac{\partial}{\partial \lambda} \{\lambda \langle x^2 \rangle^{K+1}\} - \lambda \langle x^2 \rangle^{K+1} \frac{\partial^2 \tilde{B}}{\partial \lambda^2} \quad (37.16)$$

La ec.(37.15) expresa claramente que las pendientes de \tilde{A} y \tilde{B} tienen siempre signo opuesto. Además nos asegura que si existen extremos, ellos aparecen en el mismo valor de λ para ambas funciones. Como consecuencia de (37.16), si \tilde{A} posee un máximo (mínimo) entonces \tilde{B} posee un mínimo (máximo).

Los puntos de inflexión de las funciones \tilde{A} y \tilde{B} son adecuados también para definir la zona divisoria entre ambos regímenes, y de hecho resultan muy cercanos a los determinados a partir de X_n . Es interesante ver que las funciones \tilde{A} y \tilde{B} permiten clasificar a los estados en una forma totalmente equivalente a la vista en §.36, a partir de la función $B_n(\lambda)$.

Hemos verificado numéricamente [13] que los estados de tipo I, II y III clasificados de acuerdo a \tilde{B} (o \tilde{A}) son exactamente los mismos que clasificamos como I, II y III en §.36, para los diferentes osciladores. Eventualmente hay pequeñas diferencias respecto de cuál es IIa o IIb. En resumen, la función \tilde{A} permite establecer la clasificación de estados en los siguientes términos:

- i) Estados de tipo I: Estados cuyo producto de incertezas momento-coordenada es monótono creciente.
- ii) Estados de tipo II: Estados cuyo producto de incertezas momento-coordenada es máximo para $\lambda = \lambda_0$, $0 < \lambda_0 < \infty$.
- iii) Estados de tipo III: Estados cuyo producto de incertezas momento-coordenada es monótono decreciente.

Las coincidencias entre las conclusiones extraídas en este párrafo y el anterior revelan que la clasificación de estados, y los puntos de inflexión (con $\ln \lambda$) de diversas magnitudes acotadas parecen ser propiedades intrínsecas del sistema cuántico constituido por los osciladores $2K$ -anarmónicos.

En virtud de estas coincidencias, hemos analizado los puntos de inflexión de la función $B_n(\lambda)$ (ec.(36.33)) ya que, a diferencia de los discutidos más arriba, pueden determinarse en forma analítica. Esta es una interesante consecuencia de contar con una expresión explícita (si bien aproximada) de B_n con ξ_n . Desde ya cabe notar que la magnitud $B_n(\lambda)$ está íntimamente relacionada con \tilde{B} por lo que no es de extrañar la gran similitud entre las propiedades de ambas funciones. A partir de las ecs.

(37.12), (23.17) y (23.21) deducimos sin dificultad la siguiente relación entre ambas funciones:

$$\tilde{B} = \frac{B_n + \lambda \left(\frac{\partial B_n}{\partial \lambda} \right)}{\left\{ 1 - \lambda \frac{2(K+1)}{2} q^{*2K-2} \left(\frac{\partial B_n}{\partial \lambda} \right) \right\}^K} \quad (37.17)$$

Obviamente esta relación sólo es válida para las magnitudes B , B_n y q^* exactas (ver §.23).

Para obtener λ_i de (36.33) sólo se deben realizar las operaciones indicadas, sobre las ecs.(36.36). La Tabla 11.3 nos muestra los resultados numéricos obtenidos para el oscilador anarmónico cuártico ($K=2$) expresados como $\xi_n^{(i)} (= \lambda_i (n+1/2)^{K-1})$. Observemos que pese a lo complicado del cálculo, los resultados muestran que los puntos de inflexión satisfacen:

$$\xi_n^{(i)} \approx 1,73 \quad (37.18)$$

Esta constante, asociada al sistema del oscilador anarmónico como un todo, está bien de acuerdo a las constancias encontradas a partir de los puntos de inflexión de X_n . La fig.11.7 compara todos estos resultados: las curvas A y C indican los contornos de la zona divisoria (II) calculados de acuerdo al criterio de las refs./3,4/, para $K=2$. Las zonas I y III corresponden, respectivamente, a los regímenes armónico y anarmónico. La recta B une los puntos de inflexión de $B_n(\lambda)$ (ec.(37.18)) y la D los correspondientes a X_n . Como vemos, tales puntos de inflexión caen en plena zona divisoria y permiten establecer en forma natural los regímenes de anrmonicidad.

§.38. UNA SEGUNDA EXTENSION DEL MFV PARA OSCILADORES ANARMONICOS.

El procedimiento heurístico sugerido para construir la función $B_n(\lambda)$ que discutimos en §.36, si bien útil, no es satisfactorio desde el punto de vista teórico. Las razones fundamentales para ello son dos: a) La estructura analítica de $B_n(\lambda)$ no es totalmente correcta, ya que no predice el desarrollo en serie (36.9) alrededor de $1/\lambda=0$; b) El MFV, así presentado, no puede ser generalizado fácilmente a otros problemas de autovalores.

El objeto de este párrafo es resolver los problemas arriba mencionados, y proponer de ese modo la idea clave que nos permita discutir problemas de naturaleza diferente a la de los osciladores anarmónicos, estudiados en este capítulo. La mayoría de los resultados que presentaremos aquí aparecen en nuestro artículo de la ref./2/.

La idea central de la extensión que nos proponemos realizar es cambiar la representación explícita de $B_n(\lambda)$ con n y λ , en una representación implícita en términos de otra variable. La variable natural para realizar esto es una función de q , digamos $h(q)$. La condición necesaria es que $h(q)$ satisfaga simultáneamente los desarrollos (36.8) y (36.9) para los osciladores $2K$ -anarmónicos. Las funciones más simples que satisfacen tales condiciones son las siguientes:

$$h(q) = u = \lambda q^{*2K+2} \quad , \quad (38.1a)$$

y:

$$h(q) = v = q^{*4} \quad (38.1b)$$

A partir de las ecs.(36.6) y (36.7) para q^* , podemos verificar que efectivamente se satisfacen las condiciones requeridas, ya que se tiene:

$$u = \lambda \left\{ \sum_m q_m^* \lambda^m \right\}^{2K+2} \equiv \left\{ \sum_m q_m'^* \lambda^{-2m/(K+1)} \right\}^{2K+2} \quad (38.2a)$$

$$v = \left\{ \sum_m q_m^* \lambda^m \right\}^4 \equiv \lambda^{-2/(K+1)} \left\{ \sum_m q_m'^* \lambda^{-2m/(K+1)} \right\}^4 \quad , \quad (38.2b)$$

esto es, u y v se desarrollan en serie de λ y $\lambda^{-2/(K+1)}$ Luego un desarrollo en serie de potencias de u o v es una representación analítica para $B_n(\lambda)$ que garantiza la estructura correcta establecida en (36.8) y (36.9)

$$B_n(\lambda) = \sum_{m=0}^{\infty} b_n^{(m)} u^m \quad , \quad (38.4)$$

$$B_n(\lambda) = \sum_{m=0}^{\infty} b_n'^{(m)} v^m \quad (38.5)$$

Obviamente para realizar algún cálculo las series (38.4) y (38.5) deben truncarse, de modo tal de evaluar q^* a través de (36.5). Los coeficientes $\{b_n^{(m)}\}$ y $\{b_n'^{(m)}\}$ son por el momento desconocidos, pero podemos fácilmente determinarlos utilizando la información teórica disponible: la TPRS (ecs.(36.3) y (36.11)) y el desarrollo en serie de potencias del autovalor cuando $1/\lambda \rightarrow 0$ (ecs.(36.4) y (36.20)).

Las representaciones (38.4) y (38.5) para $B_n(\lambda)$ nos permiten ajustar dicha función de modo que se satisfagan simultáneamente los dos desarrollos asintóticos asociados al autovalor $E_n(1, \lambda)$. Sin embargo es conveniente realizar algunos comentarios sobre el empleo óptimo de (38.4), (38.5). Observemos que ambas variables están acotadas para todo $\lambda \geq 0$, ya que se cumplen las siguientes relaciones:

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0} u = 0 \quad , \quad \lim_{\lambda \rightarrow \infty} u = \left\{ \frac{(K+1)A_n}{K e_n^{(0)}} \right\}^{1/2} \quad , \quad (38.6)$$

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0} v = (n+1/2)^2; \quad \lim_{\lambda \rightarrow \infty} v = 0 \quad (38.7)$$

El hecho que u y v sean finitas, para todo λ , es una de las propiedades matemáticas más importantes para explicar las ventajas de la utilización de (38.4) y (38.5), ya que mediante dichas variables es posible suavizar la divergencia de la serie original en λ .

Por otro lado la ec.(38.4) nos asegura que u^j genera términos en λ^i , con $i \geq j$. Asimismo, u^j genera todos los términos en potencias de $\lambda^{-2/(K+1)}$. De acuerdo con este análisis, la serie (38.4) parece ser más apropiada para introducir la información de la TPRS a través de los coeficientes $\{E_n^{(m)}\}$, ya que de ese modo los coeficientes $\{b_n^{(m)}\}$ calculados previamente resultan invariantes frente al agregado de órdenes superiores de la TP.

Análogo razonamiento nos permite concluir en que el desarrollo en serie (38.5) es el apropiado para introducir los coeficientes $\{e_n^{(m)}\}$ correspondientes al desarrollo asintótico para $\lambda \gg 1$, ya que v^j introduce términos proporcionales a $\lambda^{-2i/(K+1)}$ con $i \geq j$.

Podemos ilustrar brevemente el manejo de las ecuaciones propuestas aquí, utilizando un nivel de aproximación similar al utilizado en el §.36.

Ejemplo I:

Consideremos la introducción en el funcional $E(q^*)$ de los tres primeros coeficientes $E_n^{(i)}$ y el coeficiente dominante para $1/\lambda \rightarrow 0$, $e_n^{(0)}$. Con este propósito, truncamos la expresión para $B_n(\lambda)$ hasta el segundo orden:

$$B_n(\lambda) \approx b_n^{(0)} + b_n^{(1)}u + b_n^{(2)}u^2 \quad (38.8)$$

Introduciendo (38.8) en (38.8), obtenemos la expresión de $B_n(\lambda)$ como una serie de potencias de λ :

$$B_n(\lambda) \approx b_n^{(0)} + (q_0^{*2K+2} b_n^{(1)})\lambda + O(\lambda^2) \quad (38.9)$$

Las ecs.(36.18), (36.19) y (36.15a) nos permiten obtener, a partir de los primeros coeficientes del desarrollo (38.9), el resultado siguiente:

$$b_n^{(0)} = \left(\frac{2}{E_n^{(0)}}\right)^K E_n^{(1)} \quad (38.10a)$$

$$b_n^{(1)} = \frac{1}{2} \left(\frac{2}{E_n^{(0)}}\right)^{2K+1} \left\{ 2E_n^{(2)} + K^2 \frac{E_n^{(1)2}}{E_n^{(0)}} \right\} \quad (38.10b)$$

El coeficiente $b_n^{(2)}$ puede ahora determinarse de forma tal que se cumpla (usamos aquí la ec.(38.6)):

$$\lim_{\lambda \rightarrow \infty} B_n(\lambda) = b_n^{(0)} + b_n^{(1)} \sqrt{\left\{ \frac{K+1}{K} \frac{A_n}{e_n^{(0)}} \right\}} + b_n^{(2)} \left\{ \frac{K+1}{K} \frac{A_n}{e_n^{(0)}} \right\} = B_n^{(0)} \quad (38.11)$$

Introduciendo ahora (38.10) y (36.25) en (38.11) encontramos:

$$b_n^{(2)} = \left\{ \frac{K e_n^{(0)}}{A_n^{(K+1)}} \right\}^{2(K+1)} \left\{ \left(\frac{e_n^{(0)}}{K+1} \right)^{K+1} \left(\frac{K}{A_n} \right)^K - b_n^{(0)} - \frac{((K+1)A_n)^{K+1} b_n^{(1)}}{K e_n^{(0)}} \right\} \quad (38.12)$$

Las ecs.(38.10a), (38.10b) y (38.12) completan la construcción de la función $B_n(\lambda)$, una vez determinado el valor de u mediante las ecs.(36.5) y (38.1a). El funcional finalmente se determina en su extremo (ec.(36.16)).

Utilizando el Programa IV (para computadora HP-1000), que se muestra al final de la obra, hemos calculado numéricamente $B_n(\lambda)$ en el rango completo de λ , y para varios osciladores y números cuánticos. Por ejemplo, para el estado fundamental del oscilador anarmónico cuártico tenemos el siguiente resultado:

$$B_0(\lambda) \approx 3 - 6\lambda q^{*6} - 46.73418509 \lambda^2 q^{*12} \quad (38.13)$$

Para éste y otros estados hemos verificado que (38.8) describe con enorme precisión el valor exacto de $B_n(\lambda)$. El resultado obtenido no puede distinguirse en las figs.11.1-5 de los exactos.

Por brevedad no reproduciremos aquí los resultados numéricos para los autovalores /2/. Sin embargo cabe comentar que el mayor error porcentual relativo corresponde a $n=0$ y valores intermedios de λ , que es la zona

sobre la que no hemos introducido información alguna. Para $\lambda=1$ y $n=0$ el error (máximo) en E_n es: 0,042% ($K=2$) y 0,32% ($K=3$). El acuerdo obtenido es excelente y comparable al que discutimos en el §.36.

Ejemplo II:

Consideremos la introducción en el funcional $F_n(q^*)$ de los coeficientes $E_n^{(0)}$, $E_n^{(1)}$ y $e_n^{(0)}$, $e_n^{(1)}$. Para lograr esto, truncamos la expresión de $B_n(\lambda)$ del siguiente modo:

$$B_n(\lambda) \approx b_n^{(0)} + b_n^{(1)}v + b_n^{(2)}v^2 \quad (38.14)$$

Introduciendo ahora (38.3) en (38.14) obtenemos la expresión para $1/\lambda \rightarrow 0$:

$$B_n(\lambda) \approx b_n^{(0)} + (b_n^{(1)}q_0^{*4}) \lambda^{-2/(K+1)} + O(\lambda^{-4/(K+1)}) \quad (38.15)$$

de la cual deducimos, utilizando las ecs.(36.24a), (36.25) y (36.26), que:

$$b_n^{(0)} = \left(\frac{e_n^{(0)}}{K+1}\right)^{K+1} \left(\frac{K}{A_n}\right)^K \quad (38.16a)$$

$$b_n^{(1)} = \left(\frac{Ke_n^{(0)}}{(K+1)A_n}\right)^{K+2} \left\{e_n^{(1)} - \frac{(K+1)A_n}{Ke_n^{(0)}}\right\} \quad (38.16b)$$

El coeficiente $b_n^{(2)}$ se determina al introducir en la ec.(38.14) la condición $\lambda \rightarrow 0$, de modo de utilizar así la información asociada a ambos regímenes perturbacionales:

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0} B_n(\lambda) \approx b_n^{(0)} + (n+1/2)^2 b_n^{(1)} + (n+1/2)^4 b_n^{(2)} = B_n^{(0)} \quad (38.17)$$

Introduciendo (36.18), y las ecs.(38.16) en (38.17) obtenemos:

$$b_n^{(2)} = \left(\frac{2}{E_n^{(0)}}\right)^4 \left\{ \left(\frac{2}{E_n^{(0)}}\right)^K E_n^{(1)} - \left(\frac{K}{A_n}\right)^K \left(\frac{e_n^{(0)}}{K+1}\right)^{K+1} - \left(\frac{E_n^{(0)}}{2}\right)^2 \left(\frac{Ke_n^{(0)}}{A_n(K+1)}\right)^K \left\{e_n^{(1)} - \frac{(K+1)A_n}{Ke_n^{(0)}}\right\} \right\} \quad (38.18)$$

Las ecs.(38.16a), (38.16b) y (38.18) completan la construcción de B_n (según (38.14)). Los resultados obtenidos (mediante la utilización del Programa V para computadora HP-1000 que se ve al final) son similares a los discutidos en el Ejemplo I. Para comparar con la ec.(38.13) podemos presentar como ejemplo los resultados para $n=0$ y $K=2$; éstos son:

$$B_0(\lambda) \approx 11,58417411 + 7,88516213 q^{*4} + 23,1125657 q^{*8} \quad (38.19)$$

La ec.(38.14), al igual que (38.8), logra describir satisfactoriamente la forma de la función $B_n(\lambda)$ para cualquier tipo de estado. Al igual que sucedió en el ejemplo I los resultados obtenidos para $F_n(q^*)$ poseen un error relativo máximo para $n=0$ y $\lambda=1$. Tenemos así para el estado fundamental y $\lambda=1$ los siguientes errores: 0,011% ($K=2$) y 0,05% ($K=3$). Es interesante notar que los resultado mejoran para $n>0$ y para valores de $\lambda < 1$ y $\lambda > 1$, por lo que el acuerdo es excelente. Puede observarse que los autovalores son obtenidos con mayor precisión a partir de (38.14), que a partir de (38.8). Esta diferencia probablemente sea debida a que la serie en λ es asintótica divergente, en tanto que la correspondiente serie de potencias en $\lambda^{-2/(K+1)}$ posee radio de convergencia finito /15/.

Podemos agregar que, si se excluye la información del límite $1/\lambda \rightarrow 0$ al utilizar (38.8), la extensión del MFV aquí presentada está íntimamente relacionada a algunas de las técnicas de suma discutidas en el Cap.V. Este punto ha sido discutido en la ref./2/, y será objeto de un próximo capítulo en el marco del MFV generalizado.

REFERENCIAS DEL CAPITULO XI.

- /1/ G.A. Arteca, F.M. Fernández and E.A. Castro, J. Math. Phys. 25 (1984) 932.
- /2/ F.M. Fernández, G.A. Arteca and E.A. Castro, Physica A 122 (1983) 37.
- /3/ F.T. Hioe and E. Montroll, J. Math. Phys. 16 (1975) 1945.
- /4/ F.T. Hioe, D. MacMillen and E. Montroll, J. Math. Phys. 17 (1976) 1320.
- /5/ J. Pasupathy and V. Singh, Z. Physik C 10 (1981) 23.
- /6/ K. Banerjee, Proc. R. Soc. London Ser. A 364 (1978) 265.
- /7/ K. Banerjee, S.P. Bhatnagar, V. Choudhry and S.S. Kanwal, Proc. R. Soc. London Ser. A 360 (1978) 575.
- /8/ C.M. Bender and T.T. Wu, Phys. Rev. Lett. 27 (1971) 461.
- /9/ P.M. Mathews, M. Seetharaman, S. Raghavan and V.T.A. Bhargava, Pramāna 17 (1981) 121.
- /10/ S.N. Biswas, K. Dutta, R.P. Saxena, P.K. Srivastava and V.S. Varma, J. Math. Phys. 14 (1973) 1190.
- /11/ R.N. Kesarwani and Y.P. Varshni, J. Math. Phys. 22 (1981) 1983.
- /12/ R.N. Kesarwani and Y.P. Varshni, J. Math. Phys. 23 (1982) 803.
- /13/ G.A. Arteca, F.M. Fernández, A.M. Mesón and E.A. Castro, Helv. Phys. Acta 56 (1983) 1168.
- /14/ A.M. Mesón, F.M. Fernández and E.A. Castro, Z. Naturforsch. a38 (1983) 473.
- /15/ B. Simon, Ann. Phys. (NY) 58 (1970) 76.

RESULTADOS NUMERICOS (CAP.XI)

Tabla 11.1

Clasificación de estados para los osciladores anarmónicos con $K=2, 3, 4$, obtenida siguiendo el procedimiento del §.36.

K	Tipo I	Tipo IIA	Tipo IIB	Tipo III
2	$n \leq 1$	-	$n=2$	$n \geq 3$
3	$n \leq 1$	$n=2$	$n=3$	$n \geq 4$
4	$n \leq 1$	$n=2$	$n=3, 4$	$n \geq 5$

Tabla 11.2

Puntos de inflexión de la función X_n para el estado $n=10$ de varios osciladores anarmónicos.

K	λ_i^*	$\xi_{10}^{(i)1/(K+1)}$
2	$5,02 \times 10^{-2}$	0,81
3	$3,16 \times 10^{-3}$	0,77
4	$1,78 \times 10^{-4}$	0,73

Tabla 11.3

Puntos de inflexión de la función $B_n(\lambda)$ para los estados de tipo I y III del oscilador anarmónico cuártico.

n	$\xi_n^{(i)} = \lambda_1(n+1/2)$
0	1,740
1	1,717
3	1,641
4	1,716
5	1,726
6	1,730
7	1,729
8	1,730
9	1,729
10	1,730
100	1,728
1000	1,728

LEYENDAS PARA LAS FIGURAS (Capítulo XI)

Fig.11.1: Función $B_0(\lambda)$ para el oscilador anarmónico cuártico. Los resultados exactos se indican con círculos y la expresión analítica propuesta para $B_n(\lambda)$ con línea llena.

Fig.11.2: Idem Fig.11.1 para $B_2(\lambda)$ del oscilador anarmónico cuártico.

Fig.11.3: Idem Fig.11.1 para $B_8(\lambda)$ del oscilador anarmónico cuártico.

Fig.11.4: Idem Fig.11.1 para $B_2(\lambda)$ del oscilador anarmónico séxtico.

Fig.11.5: Idem Fig.11.1 para $B_n(\lambda)$, $n=10, 10^2, 10^3$ del oscilador anarmónico cuártico.

Fig.11.6: Función $X_n^-(\lambda, K)$ para valores de n y K .

(a): $K=2, n=0$

(b): $K=2, n=2$

(c): $K=2, n=4$

(d): $K=2, n=10$

(e): $K=3, n=10$

(f): $K=4, n=10$

Fig.11.7: Regímenes de anarmonicidad del oscilador anarmónico cuártico.

Zona I: Régimen armónico

Zona II: Zona divisoria

Zona III: Régimen anarmónico

A, C: Límites de los regímenes según la ref./4/

B: Puntos de inflexión de $B_n(\lambda)$ (ec.(37.18))

D: Puntos de inflexión de X_n^- (ec.(37.8))

Fig. 11.1

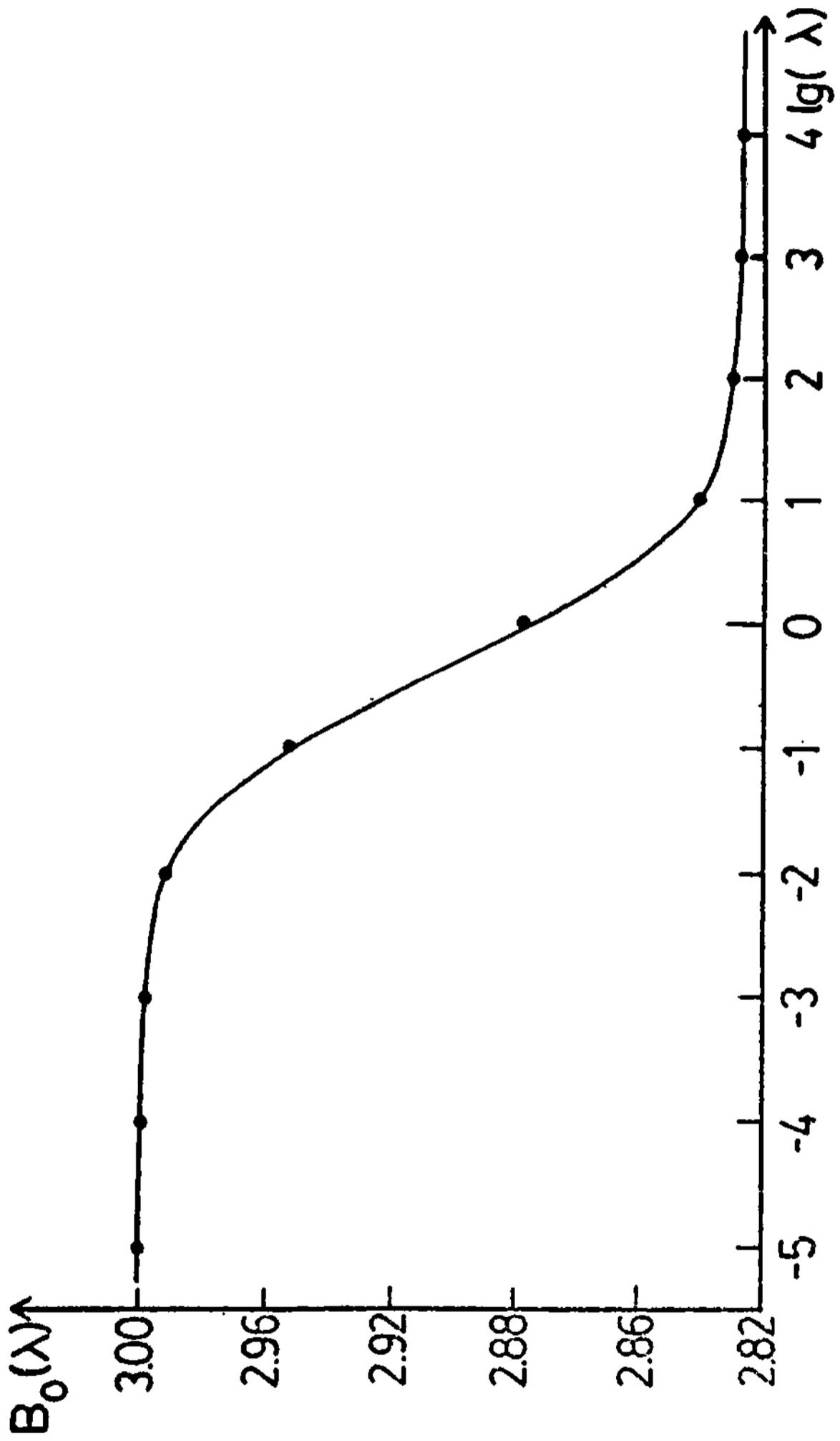


Fig. 11.3

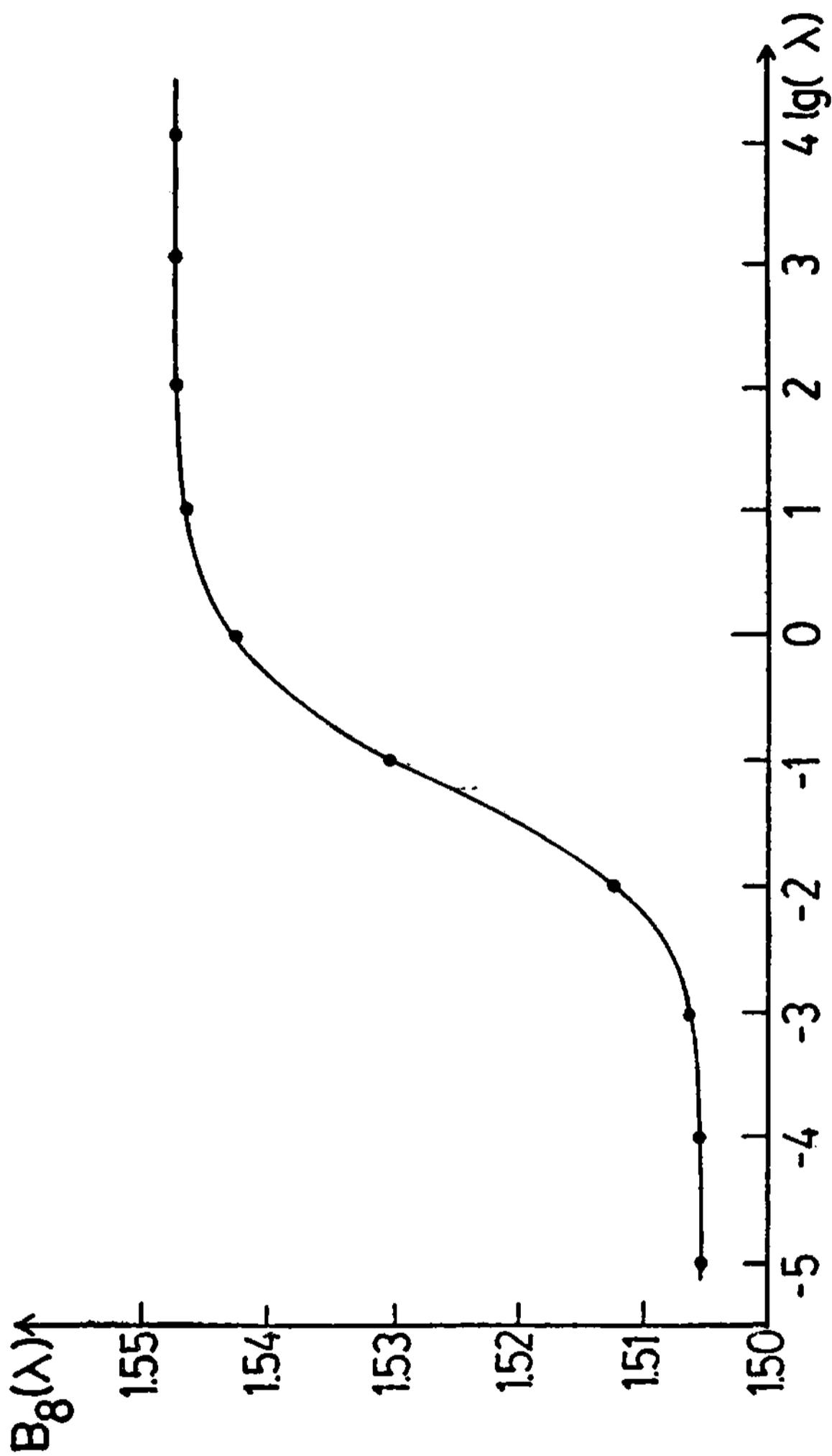


Fig. 11.2

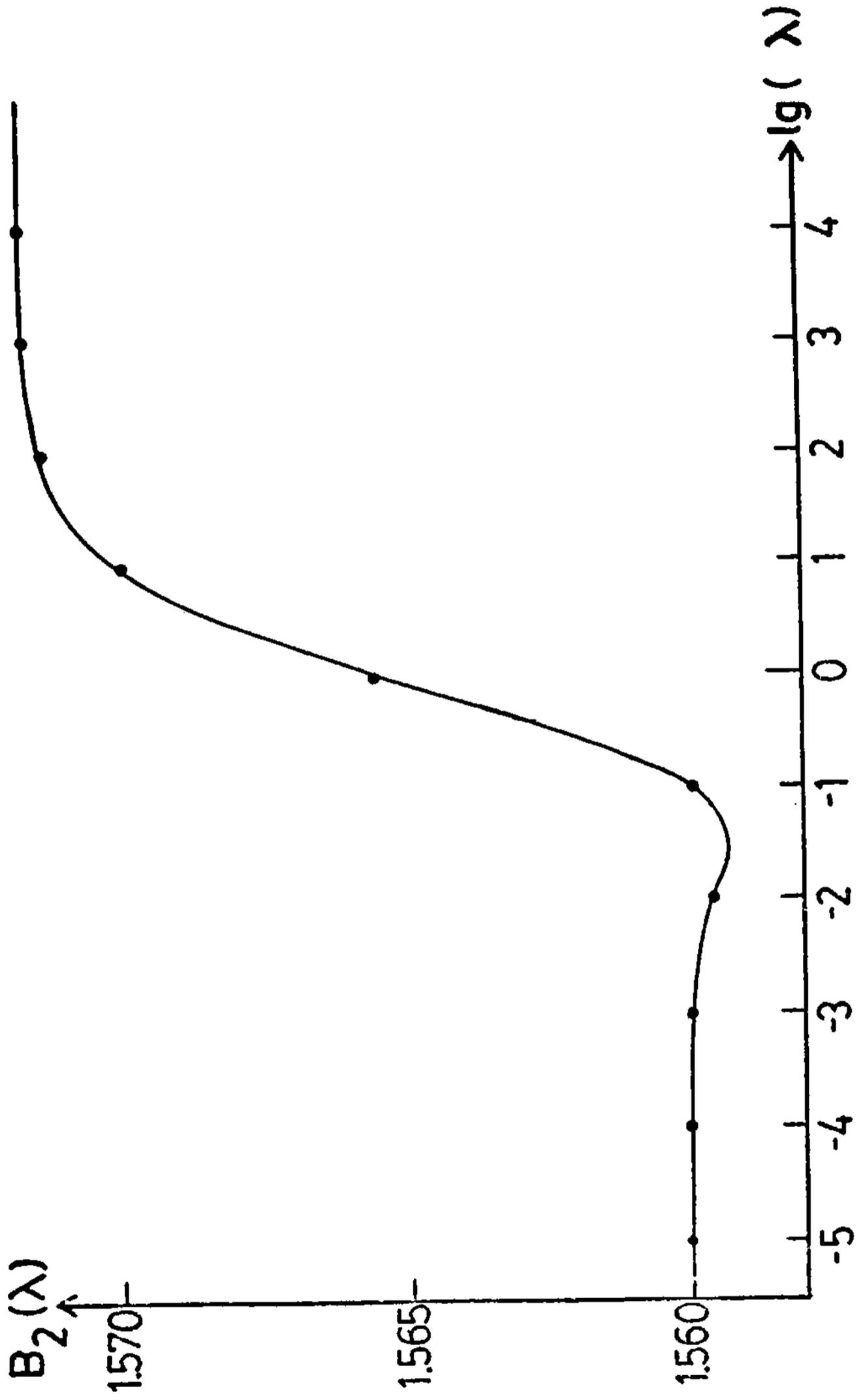


Fig. 11.4

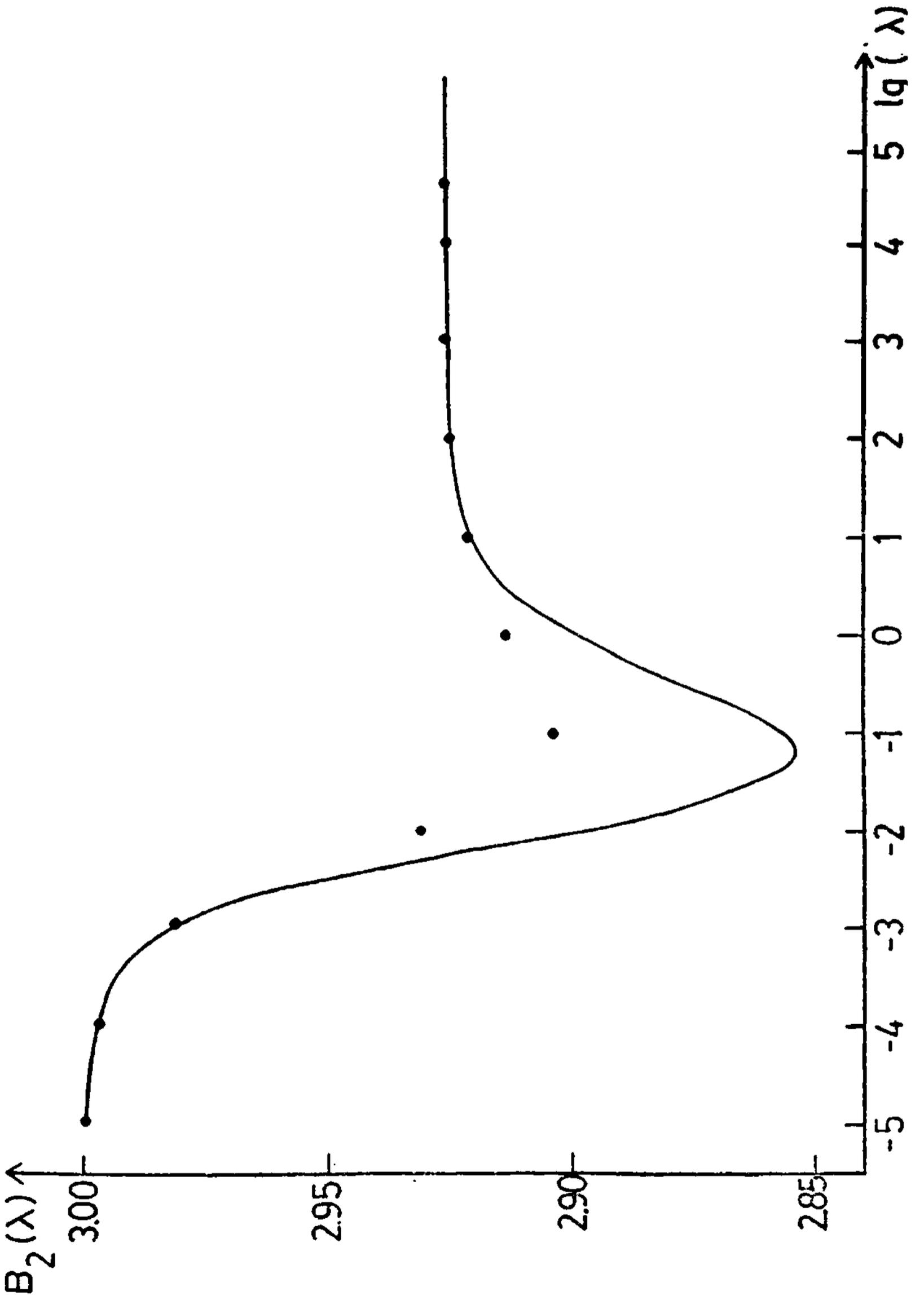


Fig. 11.5

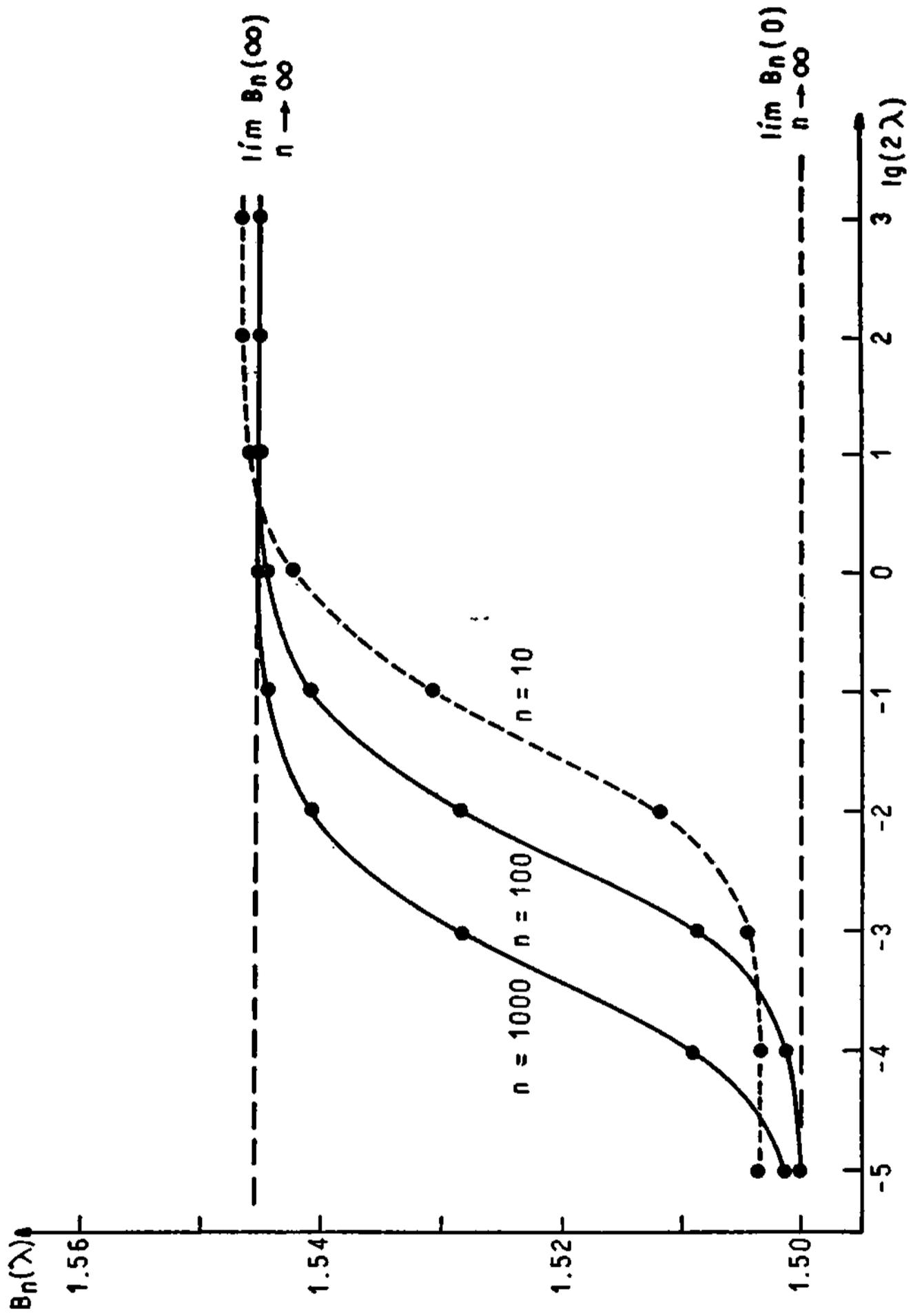


Fig. 11.6

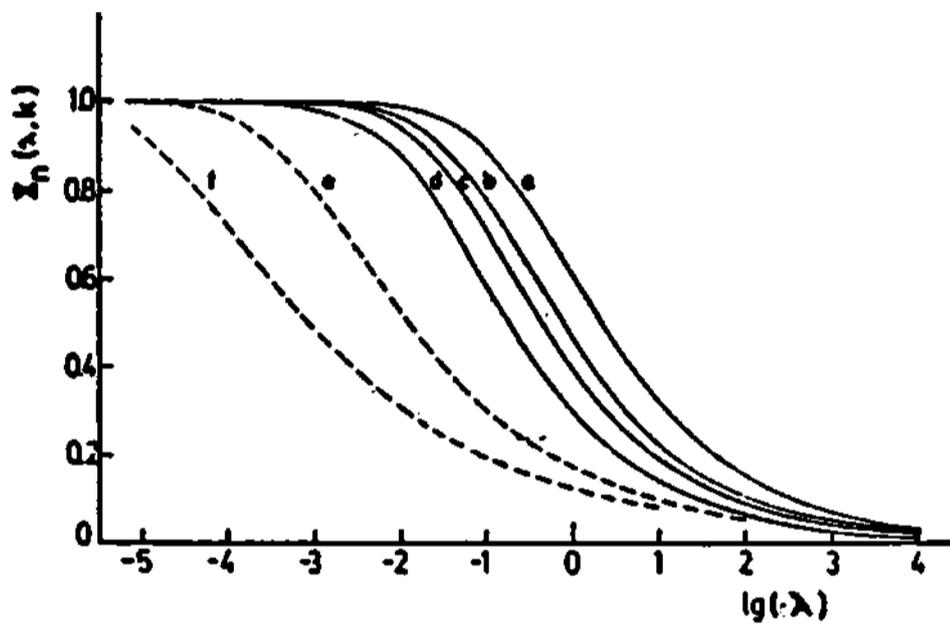
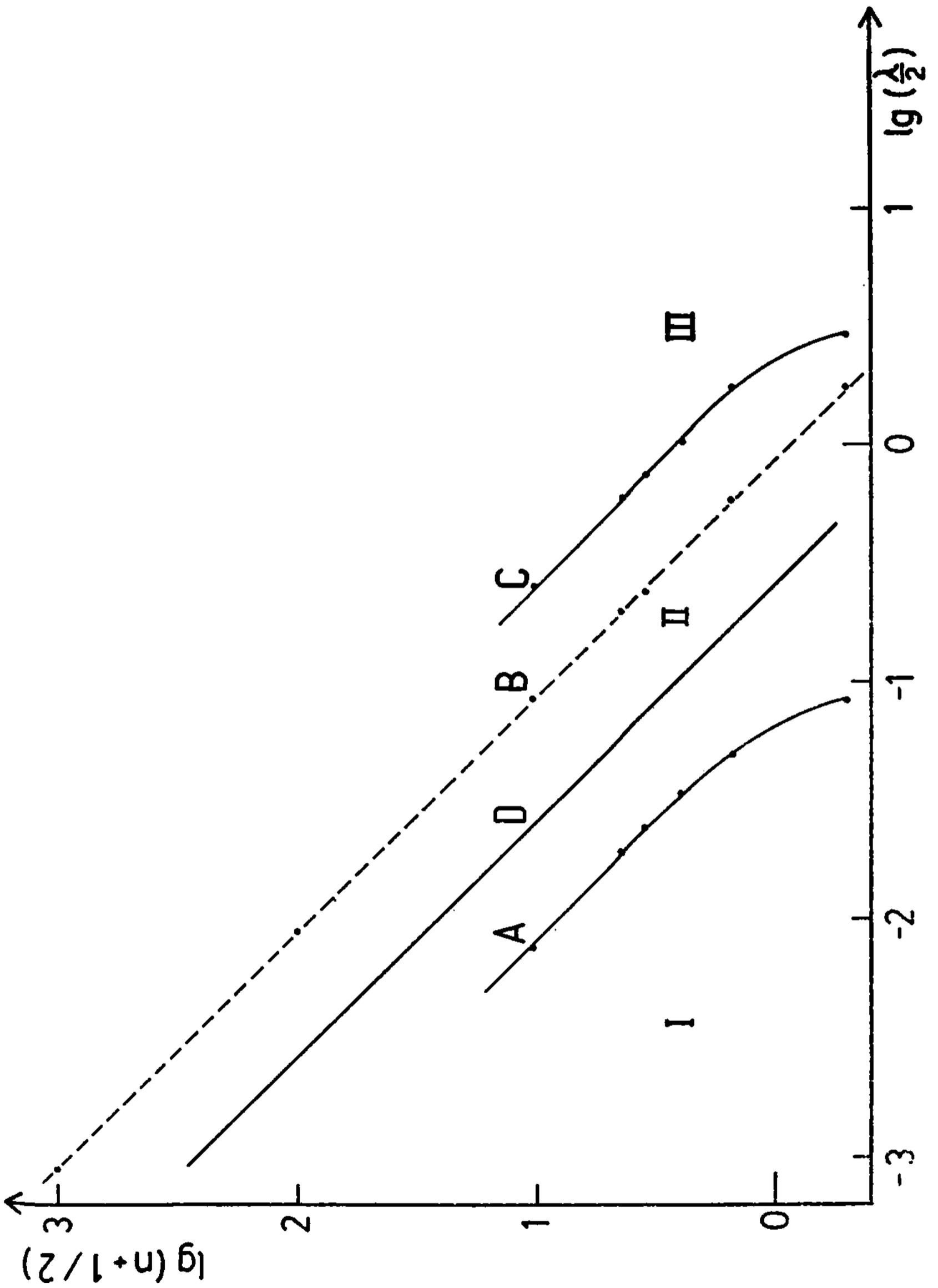


Fig. 11.7



CAPITULO XII

RELACION GEOMETRICA ENTRE EL MFV Y EL METODO JWKB.

5.39. REPRESENTACION FUNCIONAL DE LAS INTEGRALES JWKB PARA SISTEMAS UNIDIMENSIONALES CON POTENCIALES PARES.

En párrafos anteriores hemos discutido varias representaciones funcionales para la energía de sistemas físicos, a través de la generalización de relaciones semiclásicas, y de las desigualdades de Heisenberg o de la hipótesis de de Broglie. Hemos mostrado que todas estas aproximaciones conducen a dependencias de los autovalores con los números cuánticos y con los parámetros contenidos en el hamiltoniano similares a las obtenidas a través del método JWKB y el teorema variacional /1-13/ (ver Cap. VI).

El propósito de este párrafo es discutir la vinculación entre el método JWKB y el MFV desde un punto de vista diferente. El nuevo formalismo que ilustraremos aquí nos conduce a ecuaciones algebraicas cuyas raíces son los autovalores, y en las cuáles puede ser introducida la información proveniente de la TPRS.

La idea original que nos motivó a realizar esta investigación, con la que cerraremos el estudio del MFV propiamente dicho, fue la sospecha de que, frente a tanta similitud entre resultados variacionales y semiclásicos, debería existir alguna conexión explícita que nos permitiera escribir las ecuaciones semiclásicas JWKB en términos de algún funcional extremado. Desde el punto de vista de la generalidad, nuestro estudio de este capítulo representa un escalón similar al dado en el Cap.XI.

Para establecer dicha conexión entre el método JWKB y el MFV, consideremos por el momento un problema unidimensional con un potencial par, acotado inferiormente y monótono creciente para $x > 0$:

$$H = p^2 + V(x) \quad , \quad p = -i \frac{d}{dx} \quad , \quad (39.1a)$$

$$V(x) = V(-x) \quad , \quad \frac{dV}{dx} > 0 \quad , \quad \text{si } x > 0 \quad , \quad V(0)=0 \quad (39.1b)$$

Sin pérdida alguna de generalidad hemos elegido el mínimo del potencial en el origen.

La aproximación JWKB de primer orden establece que la energía del n -ésimo estado ligado satisface la ec.(5.21) ($M=1=m$, de acuerdo a las unidades en que está escrita la ec.(39.1a)):

$$S_1 = \oint p(x) dx = (2n+1)\pi \quad , \quad p = (E - V(x))^{1/2} \quad , \quad n=0,1,2,\dots \quad (39.2)$$

La fig.12.1 muestra una típica trayectoria física $p(x)$ vs. x' para un es-

tado cuántico con energía E. Obviamente la forma de la curva en la fig. 12.1 está determinada por la forma del potencial V(x), lo que por el momento es irrelevante. La ec.(39.2) nos da la expresión para el área encerrada dentro de la trayectoria física.

Nuestro propósito es encontrar la expresión para la energía semiclásica sin resolver explícitamente la integral JWKB. Para ello razonamos del siguiente modo: Sea S(E) el área de un rectángulo inscripto en la trayectoria física (fig.12.1);

$$S(E) = 4pq \quad , \quad (39.3)$$

donde p es arbitrario y ±q son las raíces de la ecuación: $V(q)=E-p^2$; en consecuencia, podemos escribir:

$$S(E) = 4q (E-V(q))^{1/2} \quad (39.4)$$

A partir de la ec.(39.4) deducimos una ecuación para E en términos de q:

$$E = \frac{S^2}{16q^2} + V(q) \quad (39.5)$$

Hasta el momento tanto S como q están indeterminados. Notemos sin embargo que la ec.(39.5) revela las características sobresalientes de un funcional variacional. Para hacer más clara esta similitud, elijamos el rectángulo inscripto de área máxima:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial q}\right) = 0 \quad (39.6)$$

A partir de las ecs.(39.5) y (39.6), y recordando que E es una constante, deducimos la siguiente relación cuando S es máxima:

$$\frac{\partial E}{\partial q} = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_q \left(\frac{\partial S}{\partial q}\right) + \left(\frac{\partial E}{\partial q}\right)_S = \left(\frac{\partial E}{\partial q}\right)_S = 0 \quad (39.7)$$

Observemos nuestro resultado final: la energía E semiclásica resulta del par de ecuaciones (39.5) y (39.7) en lugar de la integral (39.2). El par de ecuaciones representa un funcional y su condición de extremo variacional, y constituyen las condiciones básicas presentes en otros métodos variacionales estudiados previamente /1-5,13/. Esta equivalencia demuestra en forma clara porqué se obtienen los mismos resultados (cualitativos) utilizando el método JWKB y el SVM /11,12,14,15/: ambos procedimientos conllevan al mismo sistema de ecuaciones y difieren únicamente en la elección de S.

En la discusión que hemos realizado aquí, la condición geométrica representada por la ec.(39.6) determina totalmente a S. Si el potencial de interacción es $V(x) = x^{2K}$, utilizaremos el siguiente lema para obtener dicha área.

Lema 39.1: Si $V=x^{2K}$, entonces se cumple:

$$S = 2K^{3/2} (K+1)^{-(K+1)/2K} \Gamma\left(\frac{3K+1}{2K}\right) \frac{S_1}{\Gamma\left(\frac{3}{2}\right) \Gamma\left(\frac{1}{2K}\right)} \quad (39.8)$$

Demostración: Comenzamos calculando S_1 para el potencial propuesto; tenemos así:

$$\begin{aligned} S_1 &= \oint (E - q^{2K})^{1/2} dq = 2 \int_{-q_0}^{q_0} (E - q^{2K})^{1/2} dq \\ &= 4 \int_0^{q_0} (E - q^{2K})^{1/2} dq, \end{aligned} \quad (39.9)$$

donde $p(q_0)=0$, define los puntos de retorno clásicos. Realizando el cambio de variable $z=q^{2K}/E$ transformamos (39.9) en una integral de Euler de primera especie:

$$\begin{aligned} S_1 &= \frac{2}{K} E^{(K+1)/2K} \int_0^1 z^{(1-2K)/2K} (1-z)^{1/2} dz = \frac{2}{K} E^{(K+1)/2K} \beta\left(\frac{1}{2K}; \frac{3}{2}\right) \\ &= \frac{2}{K} E^{(K+1)/2K} \frac{\Gamma\left(\frac{1}{2K}\right) \Gamma\left(\frac{3}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{3K+1}{2K}\right)} \end{aligned} \quad (39.10)$$

Por otro lado, calculamos el área del rectángulo inscripto:

$$S(q^*) = 4q^* (E - q^{*2K})^{1/2}, \quad (39.11)$$

donde:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial q}\right)(q=q^*) = 4 (E - q^{*2K})^{1/2} - 4Kq^{*2K} (E - q^{*2K})^{-1/2} = 0 \quad (39.12)$$

De la ec.(39.12) deducimos el valor de q^* :

$$q^* = \left(\frac{E}{K+1}\right)^{1/2K}, \quad (39.13)$$

y fácilmente podemos demostrar, a partir de la ec.(39.12), que $S(q^*)$ es un área máxima:

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial q^2}\right)(q=q^*) = -8K^{1/2} \left(\frac{E}{K+1}\right)^{(1-K)/2K} < 0, \text{ para } K > 0 \quad (39.14)$$

Introduciendo (39.13) en (39.11) obtenemos finalmente:

$$S = 4K^{1/2} \left(\frac{E}{K+1}\right)^{(K+1)/2K} \quad (39.15)$$

Mediante las ecs.(39.10) y (39.15) se completa la demostración del lema.

El lema 39.1 nos proporciona la forma de la constante S del funcional (39.5); utilizando la ec.(39.2) obtenemos el resultado siguiente:

$$S = C_K (2n+1) \quad ; \quad C_K = \frac{2\pi K^{3/2} \Gamma((3K+1)/2K)}{(K+1)^{(K+1)/2K} \Gamma(\frac{3}{2}) \Gamma(\frac{1}{2K})} \quad , \quad (39.16)$$

que, tal como hemos discutido en el Cap.VI, nos muestra que S es proporcional a n.

Observemos que la relación de áreas fásicas y áreas del rectángulo inscripto S_1/S es independiente de n para un potencial $V(x)$ que conste de un sólo término. Para potenciales con más de un término puede esperarse que tal relación sea suavemente dependiente de n. No obstante cabe recordar que la parte más importante de la dependencia de E_n con n está garantizada por las ecs.(39.5) y (39.7).

Para un potencial con más de un término, una alternativa diferente que puede seguirse es mantener la forma de S dada por el lema 39.1 y modificar el funcional (39.5):

$$E = \frac{S^2}{16q^2} + \tilde{V}(q) \quad , \quad (39.17)$$

donde $\tilde{V}(q)$ es una cierta función que puede ser elegida de acuerdo a la teoría del MFV (Caps. VI y VII).

Consideremos ahora otra interesante expresión analítica para E a partir de relaciones de tipo geométrico. Para ello utilizaremos el siguiente lema:

Lema 39.2: Sea S_2 el área del menor rectángulo que contenga completamente a S_1 (según se ve en la fig.12.1), para $V=x^{2K}$. Entonces se cumple:

$$S_2 = C'_K S_1 \quad ; \quad C'_K = 2K \frac{\Gamma(\frac{3K+1}{2K})}{\Gamma(\frac{3}{2}) \Gamma(\frac{1}{2K})} \quad (39.18)$$

Demostración: A partir de la fig.12.1 es inmediato deducir para S_2 :

$$S_2 = 4p(0)q_0 = 4 (E^{1/2}) (E^{1/2K}) = 4 E^{(K+1)/2K} \quad (39.19)$$

De las ecs.(39.10) y (39.19) se obtiene (39.18).*

Ahora, mediante el lema 39.2 y la ec.(39.19), podemos deducir para el valor de la coordenada q_0 del punto de retorno clásico el siguiente resultado:

$$q_0 = \left(\frac{\pi C'_K}{4}\right) \frac{2n+1}{\sqrt{E}} \quad , \quad (39.20)$$

donde hemos hecho uso de (39.2). Considerando ahora que $E=V(q_0)$, obtenemos la relación buscada:

$$E = V\left(\left\{\frac{\pi C'_K}{4} \frac{2n+1}{\sqrt{E}}\right\}\right) \quad (39.21)$$

La ec.(39.21) es un resultado compacto y elegante para los autovalores semiclásicos aproximados, expresados en forma de una ecuación algebraica. La misma adopta una forma particularmente sencilla en el caso en que la curva física pueda aproximarse por una elipse (utilizaremos de aquí en adelante la denominación de aproximación elíptica para dicho caso) ya que a partir de lema 39.2 se encuentra:

$$C_1' = \frac{4}{\pi} \quad (39.22)$$

Veamos una simple aplicación para analizar la significación de la ec. (39.21). Consideremos nuevamente el oscilador anarmónico (Apéndices A y B):

$$H(g, \lambda) = p^2 + gx^2 + \lambda x^{2K} \quad (39.23)$$

Si nos restringimos a la aproximación elíptica deducimos, a partir del potencial que aparece en (39.23) y de la ec.(39.21), la siguiente igualdad para los autovalores de $H(1, \lambda)$:

$$E = \frac{(2n+1)^2}{E} + \frac{(2n+1)^{2K}}{E^K} \lambda \quad (39.24)$$

Debido a la aproximación elíptica obtenemos el resultado correcto cuando $\lambda \rightarrow 0$, aunque sólo el comportamiento cualitativo correcto con n y λ para $1/\lambda \rightarrow 0$:

$$E \approx \lambda^{1/(K+1)} (2n+1)^{2K/(K+1)} \quad (39.25)$$

La solución iterativa de la ec.(39.24) alrededor de $\lambda=0$ nos proporciona (debido a su naturaleza algebraica) una serie de potencias en λ , cuyos primeros términos son:

$$E \approx (2n+1) + \frac{1}{2} (2n+1)^K \lambda - \frac{1}{8} (2K-1)(2n+1)^{2K-1} \lambda^2 + \quad (39.26)$$

Una comparación de la ec.(39.26) con las ecs.(36.20) (obtenidas mediante los algoritmos estudiados en los §§.8 y 9) revela que, obviamente, la serie de potencias obtenida de (39.24) no coincide con la TPRS. El resultado no es de manera alguna sorprendente pues hemos utilizado la aproximación elíptica para un potencial anarmónico, lo que constituye una aproximación muy grosera. Sin embargo, la ec.(39.26) posee una interesante propiedad: el comportamiento dominante para $n \gg 1$ en cada corrección perturbacional es predicho correctamente. Este resultado completa la discusión de las propiedades deducidas a partir de las relaciones geométricas, ya que hemos probado que la aproximación semiclásica para la energía de estados ligados no sólo permite encontrar el mismo crecimiento de los autovalores con los números cuánticos que aquél que predicen los métodos variacionales, sino que, además, permite predecir el crecimiento de los coeficientes RS en el régimen de números cuánticos grandes, como una

función de K, para los diferentes osciladores anarmónicos.

Si deseáramos ir más allá de la aproximación elíptica tendríamos, en general, una expresión de la forma siguiente:

$$E = \tau_V \left(\frac{2n+1}{\sqrt{E}} \right) \quad , \quad (39.27)$$

donde τ_V es una cierta transformada del potencial $V(x)$, que deberá determinarse apropiadamente. Un camino simple para realizar dicha extensión es retener hasta donde sea posible la estructura de la ec.(39.24). Consideremos, por caso, la generalización de (39.24) expresada en términos de la siguiente ecuación:

$$E^{K+1} = (2n+1)^2 E^{K-1} + \lambda (2n+1)^{2K} D(E) \quad , \quad (39.28)$$

donde $D(E)$ es una cierta función que debemos determinar.

La ec.(39.28) constituye un punto de partida independiente del estudiado en el §.38, para combinar la TPRS con ecuaciones que representan el comportamiento analítico cualitativo del autovalor. Las consideraciones geométricas invocadas anteriormente nos permiten obtener una ecuación algebraica cuyas raíces son los autovalores, en lugar de un funcional y su condición de extremo. Sin embargo, ambos formalismos están igualmente adaptados para introducir la información proveniente de la TP.

El procedimiento para construir $D(E)$ es el mismo que seguimos en el §.38. De acuerdo al teorema de Symanzik /16/ (Apéndice A) el autovalor del oscilador anarmónico satisface la ley de dilatación siguiente (ec.(23.3)):

$$E(1, \lambda) = \lambda^{1/(K+1)} E(\lambda^{-2/(K+1)}, 1) = \lambda^{1/(K+1)} e \quad , \quad (39.29)$$

donde E es desarrollable en serie de λ y e en serie de $\lambda^{-2/(K+1)}$. De acuerdo con esto, $D(E)$ debe desarrollarse tanto en serie de λ ($\lambda \rightarrow 0$) como de $\lambda^{-2/(K+1)}$ ($1/\lambda \rightarrow 0$) para no alterar la correcta estructura analítica de la ec.(39.28).

Si definimos, a partir de (39.29), las siguientes variables:

$$u' = \lambda E^{-(K+1)} = e^{-(K+1)} \quad , \quad (39.30a)$$

$$v' = E^{-2} = \lambda^{-2/(K+1)} e^{-2} \quad , \quad (39.30b)$$

es fácil concluir en que las mismas resultan muy adecuadas para obtener una representación analítica de $D(E)$, ya que cualquier potencia de u' y v' origina potencias de λ y $\lambda^{-2/(K+1)}$. Elegimos entonces la representación de $D(E)$ como serie de potencias, es decir:

$$D(E) = \sum_{i=0}^{\infty} D^{(i)} u'^i \quad , \quad (39.31a)$$

$$D(E) = \sum_{i=0}^{\infty} D^{(i)} v'^i \quad (39.31b)$$

Un simple análisis, similar al realizado en el §.38, nos asegura que el desarrollo (39.31a) en serie de u' es apropiado para introducir el desarrollo en serie de λ , y del mismo modo la serie de potencias de v' (39.31b) es adecuada para la utilización de la información atinente al régimen anarmónico ($1/\lambda \rightarrow 0$).

La ec.(39.21) conduce a expresiones alternativas a la propuesta por (39.28). Una segunda posibilidad sería, por ejemplo, la siguiente:

$$E^{K+1} = (2n+1)^2 E^{K-1} L(E) + \lambda \tilde{C}_n (2n+1)^{2K} \quad , \quad (39.32)$$

donde \tilde{C}_n es una constante, que hemos introducido de modo de poder alcanzar el resultado correcto cuando $1/\lambda \rightarrow 0$ (ec.(39.25)). La función $L(E)$ se puede escribir en términos de las variables u' y v' (ecs.(39.30)):

$$L(E) = \sum_{n=0}^{\infty} L^{(n)}_{u',n} \quad , \quad (39.33a)$$

$$L(E) = \sum_{n=0}^{\infty} L'^{(n)}_{v',n} \quad , \quad (39.33b)$$

y su utilización práctica es similar a la ya comentada para $D(E)$.

Una forma particularmente simple y útil de manejar las ecs.(39.28) y (39.32) es la siguiente: utilizar (39.28) y (39.31b) para introducir el desarrollo en serie de $\lambda^{-2/(K+1)}$ y las ecs.(39.32) y (39.33a) para introducir la TPRS. Veremos a continuación un sencillo ejemplo de aplicación.

Ejemplo:

Calculemos los primeros coeficientes $\{D'^{(i)}\}$ y $\{L^{(i)}\}$, de modo de ajustar los coeficientes $\{E^{(i)}\}$ y $\{e^{(i)}\}$ (ec.(23.3)). Si utilizamos la ec.(39.28), cuando $\lambda \rightarrow 0$ obtenemos automáticamente $E_n^{(0)}$. Incorporaremos ahora los dos primeros coeficientes $e^{(0)}$ y $e^{(1)}$ mediante la utilización de $D'^{(0)}$ y $D'^{(1)}$:

$$E^{K+1} \approx (2n+1)^2 E^{K-1} + \lambda (2n+1)^{2K} \left\{ D'^{(0)} + \frac{D'^{(1)}}{E^2} \right\} \quad (39.34)$$

Introducimos (39.30b) en (39.34), deducimos el siguiente resultado:

$$e^{K+1} \approx (2n+1)^{2K} \left\{ D'^{(0)} + D'^{(1)} e^{-2} \lambda^{-2/(K+1)} \right\} + (2n+1)^2 \lambda^{-2/(K+1)} e^{K-1} \quad (39.35)$$

Finalmente, tomando en cuenta que:

$$e \approx e_n^{(0)} + \lambda^{-2/(K+1)} e_n^{(1)} +$$

obtenemos los dos primeros coeficientes del desarrollo de $D(E)$:

$$D'^{(0)} = e_n^{(0)} (K+1) (2n+1)^{-2K} \quad , \quad (39.26a)$$

$$D^{(1)} = D^{(0)} \{ (K+1)e_n^{(1)} - (2n+1)^2 (e_n^{(0)})^{-1} \} \quad (39.36b)$$

Procediendo de un modo análogo para el otro caso, reescribimos la ec. (39.32) del siguiente modo:

$$E^{K+1} = (2n+1)^2 E^{K-1} \{ L^{(0)} + L^{(1)} E^{-(K+1)} \} + \lambda \tilde{C}_n (2n+1)^{2K} \quad (39.37)$$

Podemos introducir los coeficientes $E_n^{(0)}$ y $E_n^{(1)}$ a través de $L^{(0)}$ y $L^{(1)}$ y $e_n^{(0)}$ a través de \tilde{C}_n , de modo de tener una ecuación con el mismo número de constantes ajustables que en (39.34). Haciendo ahora:

$$E = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} +$$

encontramos inmediatamente a partir de (39.37) los siguientes resultados:

$$L^{(0)} = 1 \quad , \quad (39.38a)$$

$$L^{(1)} = \{ (K+1)E_n^{(1)} E_n^{(0)K} + (1-K)E_n^{(1)} E_n^{(0)(K-2)} - \tilde{C}_n \} E_n^{(0)2} \quad , \quad (39.38b)$$

$$\tilde{C}_n = D^{(0)} \quad (39.38c)$$

A modo de ejemplo, consideremos aquí el estado fundamental del oscilador anarmónico cuártico ($K=2, n=0$) y comparemos los resultados numéricos obtenidos mediante las ecs. (39.34) y (39.37). Los coeficientes $E_n^{(0)}$ y $E_n^{(1)}$ son bien conocidos (ecs. (36.20)), y para $e_n^{(0)}$, $e_n^{(1)}$ hemos utilizado los resultados numéricos de la ref. /17/:

$$e_0^{(0)} = 1,060362090 \quad , \quad e_0^{(1)} = 0,362022684 \quad (39.39)$$

Los resultados obtenidos se comparan en la Tabla 12.1 con los resultados 'exactos' /18/. El acuerdo es bastante aceptable en todo el rango de valores de λ , pese a la sencillez de las expresiones utilizadas y al pequeño número de coeficientes perturbacionales considerados. El procedimiento aquí presentado constituye una alternativa diferente para prolongar la utilidad de la TPRS para los osciladores anarmónicos, respecto del MFV discutido en el §.38.

§.40. REPRESENTACION FUNCIONAL DE LAS INTEGRALES JWKB PARA SISTEMAS UNIDIMENSIONALES CON POTENCIALES SIN PARIDAD DEFINIDA Y SISTEMAS RADIALES.

Consideraremos en esta sección la aplicación de las relaciones geométricas estudiadas en el §.39 a potenciales sin paridad definida. Por sencillez comenzaremos por los problemas unidimensionales.

Sea $H=p^2+V(x)$ el operador hamiltoniano para un modelo unidimensional, siendo $V(x)$ un potencial acotado inferiormente:

$$V(x_0) \leq V(x) , \quad \frac{dV}{dx} \geq 0 \quad \text{si } (x-x_0) \geq 0 \quad (40.1)$$

El momento clásico toma valores $0 \leq p(x)^2 \leq E-V(x_0)$, para un estado de energía E . Para dicho estado podemos construir un rectángulo de lados $2p$ y q_2-q_1 , donde:

$$V(q_1) = V(q_2) = E-p^2 , \quad (40.2)$$

tal que esté inscripto en la trayectoria fásica (fig.12.2). El área de este rectángulo es:

$$S = 2p(q_2-q_1) , \quad (40.3)$$

y alcanza su valor máximo cuando se cumple: $(\partial S / \partial p) = 0$. Notemos ahora que, desde el momento en que E es fijo, q_1 y q_2 son interdependientes a través de p ; luego, podemos reemplazar la diferencia q_2-q_1 por $q-q_0$, donde q describe la variación con p y q_0 es una constante que nos permitirá ajustar el resultado de modo de obtener un único autovalor para cada número cuántico. De acuerdo a estas consideraciones, encontramos el siguiente funcional:

$$E = \frac{S^2}{4(q-q_0)^2} + \tilde{V}(q) , \quad (40.4a)$$

con la siguiente condición de extremo:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial q}\right)_S = 0 , \quad \frac{\partial S}{\partial q} = \frac{\partial S}{\partial p} = 0 \quad (40.4b)$$

La función $\tilde{V}(q)$ es en general una transformada del potencial.

Una forma funcional similar para la energía puede obtenerse a partir

de consideraciones bien distintas /2,4,5/. Nuevamente, la aproximación presentada aquí permite esclarecer la relación entre los métodos variacionales y aquéllos de naturaleza semiclassical.

Es conveniente llamar la atención sobre cómo hemos introducido la condición (40.4b) en el funcional. Observemos que no hemos exigido que el funcional sea un extremo, sino que el área del rectángulo inscripto en la trayectoria clásica sea máxima. Esta elección no es arbitraria, ya que es sólo en esta condición que se satisface la relación (lema 39.1):

$$\frac{S}{S_1} = C(K) \quad , \quad (40.5)$$

independientemente de E, siempre que $V(x)=(x-x_0)^{2K}$.

Consideremos ahora cuál es la ecuación análoga a (39.21) para los potenciales sin paridad definida. Sean x_1 y x_2 los puntos de retorno clásicos ($p(x_1)=p(x_2)=0$) y consideremos un rectángulo que inscriba a la trayectoria física, según se ve en la fig.12.2. El área S_2 del rectángulo es:

$$S_2 = 2 p(x_0) (x_2 - x_1) \quad , \quad x_1 < x_2 \quad , \quad (40.6)$$

y, por extensión del lema 39.2, sabemos que es proporcional al área física:

$$\frac{S_2}{S_1} = C'(K) \quad , \quad (40.7)$$

donde $C'(K)$ es independiente de E cuando $V(x)=(x-x_0)^{2K}$. De las ecs.(40.6) y (40.7) deducimos la siguiente relación:

$$2x_2 = \frac{C'(K)S_1}{p(x_0)} + x_1 + x_2 \quad , \quad (40.8)$$

con lo cual el autovalor queda dado por:

$$E = V(x_2) = V\left(\left\{\frac{C'(K)S_1}{2(E-V(x_0))^{1/2}} + \frac{x_1 + x_2}{2}\right\}\right) \quad (40.9)$$

La ec.(40.9) se transforma en una ecuación, en general, trascendente en la energía, una vez que determinemos x_0 , x_1 y x_2 . Si el potencial fuera par $x_1=-x_2$ y, tomando $V(x_0)=0$, reencontramos la ec.(39.21). En la aproximación elíptica para la trayectoria tenemos el siguiente resultado:

$$\frac{C'(j)S_1}{2} = (2n+1) \quad (40.10)$$

Las ecs.(40.4) y (40.9) no son sólo válidas para problemas unidimensionales, sino que pueden extenderse sin inconvenientes a los problemas tridimensionales con potenciales centrales. En estos casos nuestro pro-

blema consiste en aproximar los autovalores del hamiltoniano:

$$H = p_x^2 + \frac{g^2}{x^2} + V(x) \quad ; \quad p_x = -i \frac{d}{dx} \quad , \quad x > 0 \quad (40.11)$$

donde $g^2 = \ell(\ell+1)$. Para aplicar a este modelo el procedimiento geométrico arriba desarrollado, es necesario considerar como potencial $V(x)$ al potencial efectivo:

$$U(x) = \frac{g^2}{x^2} + V(x) \quad (40.12)$$

En el caso que $V(x)$ sea supersingular y no esté acotado inferiormente, es decir mientras se tenga que:

$$V(x) = -\frac{\lambda}{r^{\nu}} \quad , \quad \lambda > 0 \quad , \quad \nu > 2 \quad , \quad (40.13)$$

el potencial efectivo (40.12) no resulta acotado inferiormente para $\ell=0$. Para sortear este problema se debe introducir la transformación de Langer /19/:

$$g = \ell + \frac{1}{2} \quad , \quad (40.14)$$

que es característica de la aproximación semiclásica para problemas con potenciales radiales. La condición de cuantización JWKB es en este caso:

$$\oint p(x) dx = (2n_r + 1)\pi \quad , \quad (40.15a)$$

$$p(x) = \{E - g^2/x^2 - V(x)\}^{1/2} \quad , \quad (40.15b)$$

siendo n_r el número de ceros radiales de la función de onda.

Veremos a continuación algunos ejemplos sencillos de aplicación de las ecuaciones deducidas en este párrafo.

Ejemplo I

Consideremos el siguiente problema unidimensional, sin paridad definida:

$$V(x) = \alpha x^2 + \beta x \quad (40.16)$$

Calculando el mínimo del potencial (40.16):

$$V'(x_0) = 0 \quad ; \quad x_0 = -\frac{\beta}{2\alpha} \quad , \quad (40.17)$$

obtenemos el impulso máximo:

$$V(x_0) = -\frac{\beta^2}{4\alpha} \quad , \quad (40.18a)$$

$$p(x_0) = \{E + \frac{\beta^2}{4\alpha}\}^{1/2} \quad (40.18b)$$

Calculamos ahora los puntos de retorno clásicos:

$$E - V(x) = E - \alpha x^2 - \beta x = 0 \quad , \quad (40.19a)$$

$$x_{1,2} = \frac{\beta \pm (\beta^2 + 4\alpha E)^{1/2}}{-2\alpha} \quad , \quad (40.19b)$$

donde x_1 (x_2) corresponde a la elección del signo + (-) en (40.19b). De las ecuaciones anteriores deducimos:

$$\frac{x_1 + x_2}{2} = -\frac{\beta}{2\alpha} \quad (40.19c)$$

Reemplazando (40.18b) y (40.19c) en (40.9), y utilizando la aproximación elíptica (ec.(40.10)), obtenemos el siguiente resultado:

$$\begin{aligned} E = V\left(\frac{2n+1}{p(x_0)} - \frac{\beta}{2\alpha}\right) &= \alpha\left(\frac{2n+1}{p(x_0)} - \frac{\beta}{2\alpha}\right)^2 + \beta\left(\frac{2n+1}{p(x_0)} - \frac{\beta}{2\alpha}\right) \\ &= \alpha\left(\frac{2n+1}{p(x_0)}\right)^2 - \frac{\beta^2}{4\alpha} = \alpha \frac{(2n+1)^2}{E + \frac{\beta^2}{4\alpha}} \end{aligned} \quad (40.19d)$$

Finalmente la ec.(40.19d) nos conduce a la igualdad:

$$E = (2n+1)\alpha^{1/2} - \frac{\beta^2}{4\alpha} \quad , \quad (40.20)$$

que obviamente es el resultado correcto. Este procedimiento suministra una óptica distinta a la que discutimos en el §.24 respecto del papel de la traslación en la teoría de los funcionales variacionales.

Ejemplo II:

Consideremos el potencial efectivo radial de un átomo hidrogénico:

$$V(x) = \frac{g^2}{x^2} - \frac{Z}{x} \quad , \quad (40.21)$$

cuyo mínimo es:

$$V'(x_0) = 0 \quad , \quad x_0 = \frac{2g^2}{Z} \quad (40.22)$$

Para el impulso máximo obtenemos:

$$V(x_0) = -\frac{Z^2}{4g^2} \quad (40.23a)$$

$$p(x_0) = \frac{1}{2g} (Z^2 + 4g^2E)^{1/2} \quad , \quad (40.23b)$$

A partir de la ec.(40.23b) encontramos la condición para obtener estados ligados:

$$-\frac{z^2}{4g^2} \leq E \leq 0 \quad (40.24)$$

Para este problema en particular resulta más simple utilizar las ecs. (40.6) y (40.7) en lugar de (40.9). Si determinamos los puntos de retorno:

$$x^2 E + zx - g^2 = 0 \quad , \quad (40.25a)$$

$$x_{\pm} = \frac{1}{4E} \{-z \pm (z^2 + 4g^2 E)^{1/2}\} \quad , \quad (40.25b)$$

y notamos que por (40.24), $x_- > 0$, $x_+ < 0$, obtenemos el siguiente resultado:

$$x_- - x_+ = x_2 - x_1 = -\frac{1}{E} (z^2 + 4g^2 E)^{1/2} \quad (40.25c)$$

Podemos calcular ahora el área del rectángulo que inscribe a la trayectoria física (ec.(40.6)):

$$S_2 = 2p(x_0) (x_2 - x_1) = -\frac{z^2 + 4g^2 E}{gE} = C'S_1 \quad , \quad (40.26)$$

con lo que deducimos para la energía la siguiente ecuación:

$$E = -\frac{z^2}{4g^2 + C'gS_1} \quad \dots \quad (40.27)$$

Este resultado marca las dificultades del método para tratar los potenciales radiales, ya que la relación (40.7) presenta en estos casos una complicada dependencia con n_r y ℓ . En este sentido la aproximación de tipo geométrico que hemos desarrollado aquí presenta dificultades similares a las de la aplicación del método JWKB a los sistemas radiales. Tales dificultades, inherentes a la implementación práctica del formalismo, no son relevantes cuando el método geométrico se combina con la TPRS tal como se efectuó en el §.39 (ecs.(39.28) y (39.32)).

§.41. GENERALIZACION DE LAS RELACIONES GEOMETRICAS MEDIANTE LA UTILIZACION DE LA TPRS.

Las trayectorias clásicas para sistemas con un número arbitrario de grados de libertad son muy complicadas como para extender el argumento geométrico desarrollado en este capítulo. Una prueba de esta dificultad la hemos discutido con los problemas radiales del §.40.

Para aplicar el método a un mayor número de sistemas resulta más conveniente seguir una vía alternativa, y ésta es la generalización de las ecuaciones algebraicas (39.28) y (39.32). La generalización que realizaremos en este parágrafo constituye nuestra primera aproximación para introducir en forma sistemática la TP en relaciones funcionales de tipo semiclásico, tópico al que dedicaremos el resto de la obra. Algunos resultados sobre este punto, y otros que se han discutido a lo largo de este capítulo, los hemos presentado recientemente en la ref./20/.

Sea $E(1, \lambda)$ (utilizaremos aquí la notación de los §.23 y §.24) un autovalor, de un cierto sistema que estamos considerando, acerca del cual conocemos que puede desarrollarse de la siguiente manera:

$$E(1, \lambda) = \sum_{n=0}^{\infty} E^{(n)} \lambda^n, \quad (41.1a)$$

$$E(1, \lambda) = \lambda^\beta e(\lambda) = \lambda^\beta \sum_{n=0}^{\infty} e^{(n)} \lambda^{\alpha n}, \quad \alpha < 0, \quad (41.1b)$$

alrededor de $\lambda=0$ y $1/\lambda=0$, respectivamente.

Podemos ahora definir un par de variables que permanezcan acotadas y cuyas potencias puedan desarrollarse en serie de λ y λ^α (por extensión de (39.30)). La elección más simple es la siguiente:

$$u' = \lambda E^{-1/\beta} = e^{-1/\beta}, \quad (41.2)$$

$$v' = E^{\alpha/\beta} = \lambda^\alpha e^{\alpha/\beta} \quad (41.3)$$

Las ecs.(41.1) nos aseguran que u'^m origina términos en λ^j ($j \geq m$) y todas las potencias de λ^α . Análogamente concluimos en que v'^m origina todas las potencias de λ y términos en $\lambda^{\alpha j}$, con $j \geq m$.

Usando las variables (41.2) y (41.3), las ecs.(39.28) y (39.32) se pueden generalizar escribiendo la siguiente relación /20/:

$$E^{1/\beta} = E^{(\alpha+1)/\beta} L(E) + \lambda D(E) \quad , \quad (41.4)$$

ecuación esta última que contiene como caso particular a las estudiadas en el §.39, para los osciladores anarmónicos ($\alpha = -2/(K+1)$, $\beta = 1/(K+1)$).

En virtud de (41.2) y (41.3), las funciones $L(E)$ y $D(E)$ pueden construirse del siguiente modo:

$$L(E) = \sum_{n=0}^{\infty} L^{(n)} u^{,n} \quad , \quad (41.5a)$$

$$L(E) = \sum_{n=0}^{\infty} L'^{(n)} v^{,n} \quad , \quad (41.5b)$$

$$D(E) = \sum_{n=0}^{\infty} D^{(n)} u^{,n} \quad , \quad (41.5c)$$

$$D(E) = \sum_{n=0}^{\infty} D'^{(n)} v^{,n} \quad , \quad (41.5d)$$

El conjunto de coeficientes $\{D^{(n)}, D'^{(n)}\}$ y $\{L^{(n)}, L'^{(n)}\}$ puede finalmente determinarse utilizando un número arbitrario de coeficientes $\{E^{(n)}\}$ y $\{e^{(n)}\}$. Ambos desarrollos en serie (41.1a) y (41.1b) pueden incorporarse en la ec.(41.4) ya que, por construcción, las soluciones de dicha ecuación poseen desarrollos en serie de potencias de λ y λ^α . Sin embargo, desde el punto de vista práctico resulta conveniente utilizar (41.5a) y (41.5c) en (41.4) si se introducen los coeficientes $\{E^{(n)}\}$; análogamente para introducir los coeficientes $\{e^{(n)}\}$ resulta más práctico utilizar las expresiones (41.5b) y (41.5d).

Es conveniente remarcar aquí el significado de la extensión que hemos discutido en este párrafo: el problema original de la ecuación de Schrödinger (ecuación diferencial de segundo orden) ha sido transformado en el problema de determinar las raíces de una ecuación algebraica construida a partir de los desarrollos en serie (41.1). Varias cuestiones quedan abiertas a partir de este punto: i) Existencia de raíces reales de la ec.(41.4); ii) Convergencia de las soluciones a los autovalores, cuando el número de coeficientes perturbacionales involucrados aumenta; iii) Influencia, sobre los resultados de la ec.(41.4), de posibles términos espúreos no considerados en el desarrollo (41.1b) (ver Apéndice H).

Estas cuestiones están aún abiertas a la investigación. Los estudios preliminares efectuados en nuestro laboratorio revelan que la ec.(41.4) puede adolecer (para ciertos hamiltonianos) de multiplicidad de raíces.

Si bien en las secciones siguientes presentaremos un formalismo más eficiente para sumar la TPRS, el principio utilizado es el mismo que hemos discutido aquí: desarrollar expresiones no numéricas para E , invocando las propiedades analíticas esenciales de la función. En nuestro

caso, tales propiedades corresponden a los desarrollos asintóticos (41.1a) y (41.1b). La estructura básica de tales desarrollos para la energía de sistemas cuánticos está determinada por los TV y THF.

REFERENCIAS DEL CAPITULO XII.

- /1/ G. Rosen, Phys. Rev. A 20 (1979) 1287.
- /2/ F.M. Fernández and E.A. Castro, Phys. Rev. A 27 (1983) 2735.
- /3/ K. Banerjee, Proc. R. Soc. London Ser. A 380 (1982) 489.
- /4/ H.A. Gersch and C.H. Braden, Am. J. Phys. 50 (1982) 53.
- /5/ F.M. Fernández and E.A. Castro, Am. J. Phys. (en prensa).
- /6/ R. McWeeny and C.A. Coulson, Proc. Camb. Philos. Soc. 44 (1948) 413.
- /7/ D. Gromes and I.O. Stamatescu, Nucl. Phys. B 112 (1976) 213.
- /8/ D. Gromes and I.O. Stamatescu, Z. Physik C 3 (1979) 43.
- /9/ J. Dias de Deus, A.B. Henriques and J.M.R. Pulido, Z. Physik C 7 (1981) 157.
- /10/ F.M. Fernández and E.A. Castro, Am. J. Phys. 50 (1982) 921.
- /11/ F.M. Fernández and E.A. Castro, Phys. Rev. A 27 (1983) 663.
- /12/ F.M. Fernández and E.A. Castro, J. Chem. Phys. 79 (183) 321.
- /13/ E. Gerck, J.A.C. Gallas and A.B. d'Oliveira, Phys. Rev. A 26 (1982) 662.
- /14/ G.A. Arteca, F.M. Fernández and E.A. Castro, J. Math. Phys. 25 (1984) 932.
- /15/ F.M. Fernández, G.A. Arteca and E.A. Castro, Physica A 122 (1983) 37
- /16/ B. Simon, Ann. Phys. (NY) 58 (1970) 76.
- /17/ F.T. Hioe and E. Montroll, J. Math. Phys. 16 (1975) 1945.
- /18/ K. Banerjee, Proc. R. Soc. London Ser. A 364 (1978) 265.
- /19/ M.V. Berry and K.E. Mount, Rep. Prog. Phys. 35 (1972) 315.
- /20/ F.M. Fernández, G.A. Arteca and E.A. Castro, J. Chem. Phys. 80 (1984) 5659.

RESULTADOS NUMERICOS (CAP.XII)

Tabla 12.1

Estado fundamental del oscilador anarmónico cuártico como función del parámetro λ .

λ	E a)	E b)	E c)
10^{-5}	1,00000750	1,00000681	1,00000750
10^{-4}	1,00007499	1,00006813	1,00007499
10^{-3}	1,00074893	1,00068055	1,00074869
10^{-2}	1,00739525	1,00673406	1,00737367
10^{-1}	1,06638663	1,06140633	1,06528550
1	1,40102946	1,38691598	1,39235164
10	2,46022754	2,44711146	2,44917407
10^2	5,00609714	4,99872897	4,99941754
10^3	10,64308128	10,63950624	10,63978871
10^4	22,86315714	22,86148152	22,86160887

a)
Ec.(39.37)

b)
Ec.(39.34)

c)
Resultados exactos /18/.

LEYENDAS PARA LAS FIGURAS (Capítulo XII)

Fig.12.1: Trayectoria clásica $p(x)=(E-V(x))^{1/2}$ vs. x para un sistema unidimensional arbitrario con un potencial $V(x)$ par, acotado inferiormente y monótono creciente.

Fig.12.2: Idem Fig.12.1 para $V(x)$ acotado inferiormente, monótono creciente y no par.

Fig. 12.1

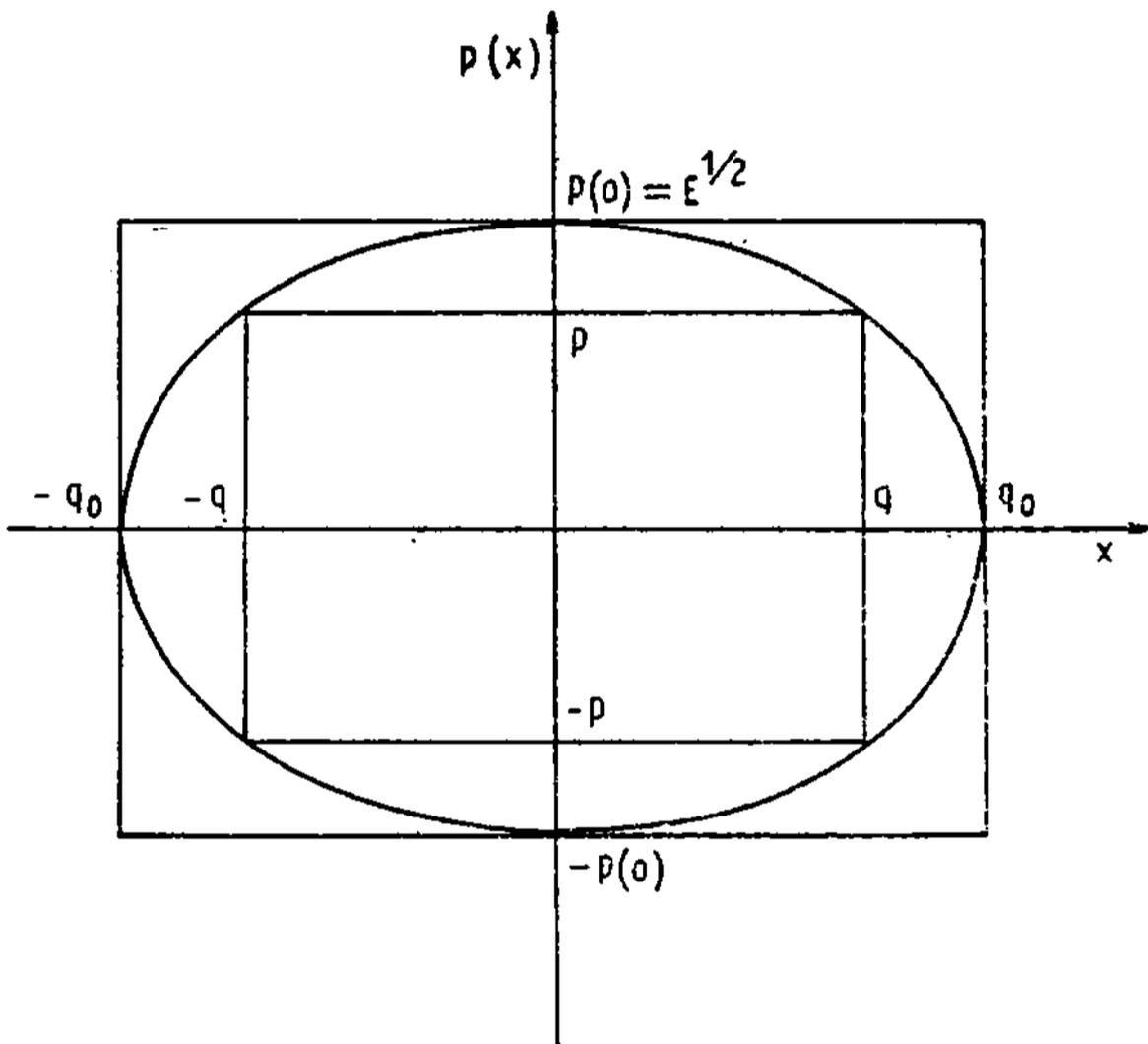
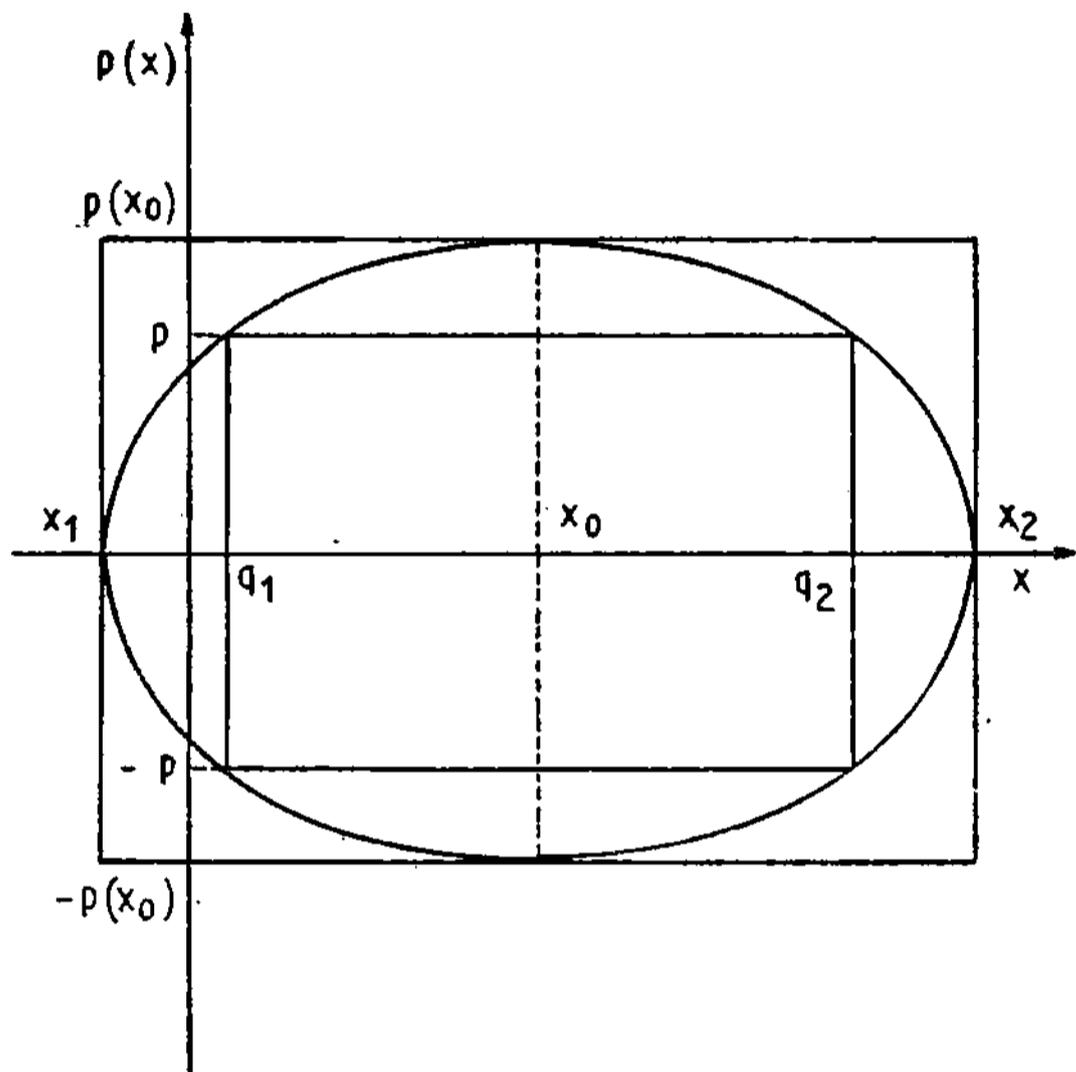


Fig. 12.2



garr