



UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

---

## **Cálculo de Estados Ligados y Resonancias de Sistemas de Interés Fisicoquímico**

---

Lic. Javier Garcia

Director: Dr. Francisco Marcelo Fernández

**2017**



*Esta Tesis Doctoral fue realizada en el Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA) del CONICET bajo la dirección del Dr. Francisco Marcelo Fernández. El desarrollo de la misma fue posible gracias a la Beca Interna de Posgrado otorgada por el CONICET.*



# Resumen

En este Trabajo de Tesis se emplea el Método Riccati-Padé (RPM) para obtener estados ligados y resonancias en distintos problemas de Mecánica Cuántica. Los problemas tratados son de diferente índole; algunos de ellos involucran la resolución de una sola ecuación diferencial, mientras que otros implican resolver varias ecuaciones unidimensionales en simultáneo. Entre los problemas que comprenden el primer caso se tratan varios osciladores anarmónicos hermíticos y con simetría  $\mathcal{PT}$  y algunos problemas de pozos y barreras finitas, mientras que en el segundo nos limitamos a estudiar el efecto Stark en el átomo de Hidrógeno y el ion-molécula  $H_2^+$ .

En todos los problemas tratados se estudian las propiedades asintóticas de las soluciones de la ecuación de Schrödinger sobre el eje real y en algunos casos sobre el plano complejo, y luego se realiza un análisis de la convergencia del RPM en función de estas propiedades. Este análisis muestra que la condición de cuantización del RPM no distingue las regiones de Stokes sobre las cuales se posicionan las condiciones de contorno, y esto lleva a que se obtengan varios tipos de soluciones en simultáneo. Los resultados obtenidos por medio del RPM se complementan con soluciones exactas en algunos casos, así como también con resultados obtenidos por medio de varias variantes del método Rayleigh-Ritz con rotación compleja, y otras metodologías similares.

Por otro lado, se estudian varios problemas en los cuales el hamiltoniano no es hermítico pero conmuta con uno o varios operadores antiunitarios. Los problemas estudiados incluyen un conjunto de diversos problemas unidimensionales, y otro de osciladores multidimensionales. En el primer caso, se calculan los espectros usando el método Rayleigh-Ritz, y los puntos excepcionales usando una variante de este último. En el segundo, se emplea el método Rayleigh-Ritz para calcular los espectros, usando bases adaptadas simétricamente. Luego se analizan las soluciones teniendo en cuenta sus propiedades de simetría, y por medio de la Teoría de Perturbaciones combinada con la Teoría de Grupos Puntuales se extraen conclusiones novedosas respecto de las condiciones que deben cumplir estos hamiltonianos para que su espectro sea real.



# Agradecimientos

En el cierre de esta etapa tan importante de mi vida, quisiera dedicar unas líneas a agradecer a todas las personas que de alguna manera tuvieron un impacto positivo en ella ya sea mediante su enseñanza, sus consejos, su apoyo o simplemente su cariño.

- A Mick, quien no solamente ha sido un gran director y me ha enseñado muchísimo, sino que además ha sabido acompañarme y aconsejarme en otros aspectos de mi vida, siempre de manera desinteresada y honesta.
- A toda mi familia, que son un sustento irremplazable. A mis tíos y primos, y especialmente a mis hermanitas que continuamente me muestran su afecto y a mis viejos, que a la distancia me han apoyado muchísimo; también a Ale, que siempre está presente, y a mis abuelas, que las quiero mucho.
- A Cintia, a quien adoro y es una compañera invaluable.
- A los pibes de la Peña, que me han dado incontables alegrías, excelentes comidas, logros faraónicos (en el Tibia) y muchos momentos inolvidables.
- A la banda química! Gracias por estar siempre presentes y por las juntadas fuertes.
- A los chicos de la pensión de Carlos, mis primeros amigos de La Plata.
- A mis amigos de Chubut, que aunque no estemos tanto en contacto durante el año, hacen que mis veranos sean mucho mejores. Su afecto se siente a la distancia.
- A mis compañeros de grupo, que siempre han sido muy buenos conmigo; me aconsejaron y brindaron su apoyo siempre que los necesité.
- A mis compañeros de piso, que este último año no me vieron tanto pero que en años anteriores aportaron mucha buena onda y amenizaron mis días en el instituto.
- A mis compañeros de cátedra, por la buena onda, los mates y su compañerismo.

Espero no haberme olvidado de nadie.

Por último, me gustaría agradecer al CONICET por otorgarme la beca que me permitió dedicarme exclusivamente a realizar este Trabajo de Tesis, y al INIFTA, por brindarme el espacio de trabajo.



# Índice general

Resumen	5
Agradecimientos	7
Introducción general	13
<b>1. Introducción a los estados ligados y resonancias</b>	<b>17</b>
1.1. La ecuación de Schrödinger	18
1.2. Problemas con potenciales de corto alcance	19
1.2.1. Pasaje de una partícula a través de una barrera unidimensional	22
1.2.2. Polos de la matriz- $S$ y estados de Siegert	26
1.2.3. Rotación compleja	29
<b>2. El método Riccati-Padé</b>	<b>33</b>
2.1. Potenciales simétricos	35
2.1.1. Oscilador armónico	36
2.1.2. Oscilador cuártico	38
2.2. Problemas de fuerzas centrales	41
2.3. Potenciales asimétricos	42
2.3.1. Oscilador anarmónico cúbico-cuártico	44
2.4. El RPM, dilatación de la coordenada y polos en el infinito	45
<b>3. Osciladores</b>	<b>47</b>
3.1. Osciladores monómicos	49
3.2. Osciladores polinómicos	55
3.3. Problemas con simetría $\mathcal{PT}$	56
3.4. Método Riccati-Padé	61
3.4.1. Osciladores simétricos	62
3.4.2. Osciladores asimétricos	67
3.4.3. Osciladores con simetría $\mathcal{PT}$	70
3.5. Discusión	72
<b>4. Pozos finitos</b>	<b>73</b>
4.1. Algunos ejemplos	74
4.1.1. Potencial de Pöschl-Teller modificado	75
4.1.2. Potencial racional	77
4.1.3. Potencial gaussiano	80
4.2. Modificación del RPM para la obtención de parámetros críticos	80
4.3. Problemas de fuerzas centrales	81

4.3.1. Estados con $l = 0$ . . . . .	82
4.4. Discusión . . . . .	86
<b>5. Potenciales con funciones exponenciales</b>	<b>89</b>
5.1. Potencial exponencial . . . . .	90
5.1.1. Rotación compleja . . . . .	91
5.1.2. Método Riccati-Padé . . . . .	93
5.2. Doble pozo gaussiano . . . . .	98
5.2.1. Método variacional de Rayleigh-Ritz . . . . .	100
5.2.2. Método Riccati-Padé . . . . .	101
5.2.3. Resultados . . . . .	101
5.3. Discusión . . . . .	110
<b>6. Problemas separables</b>	<b>111</b>
6.1. Efecto Stark . . . . .	112
6.1.1. Método Rayleigh-Ritz con rotación compleja usando como base una malla de polinomios de Laguerre . . . . .	114
6.1.2. Uso de aproximantes variacionales fuertemente asintóticos . . . . .	117
6.1.3. Teoría de perturbaciones . . . . .	120
6.1.4. Cálculo de las resonancias por medio del RPM . . . . .	121
6.1.5. Discusión . . . . .	124
6.2. Ion-Molécula $H_2^+$ . . . . .	128
6.2.1. Resolución de las ecuaciones por medio del RPM . . . . .	130
6.2.2. Discusión . . . . .	136
<b>7. Hamiltonianos no hermíticos unidimensionales</b>	<b>137</b>
7.1. Puntos excepcionales . . . . .	138
7.1.1. Un ejemplo en un espacio de dimensión 2 . . . . .	139
7.2. Puntos excepcionales en sistemas unidimensionales . . . . .	140
7.3. Teoría de perturbaciones . . . . .	144
7.4. Rotor rígido en el plano . . . . .	147
7.5. Rotor rígido tridimensional . . . . .	150
7.6. Discusión . . . . .	152
<b>8. Hamiltonianos no hermíticos multidimensionales</b>	<b>155</b>
8.1. Teoría de Grupos Puntuales . . . . .	156
8.2. Teoría de perturbaciones . . . . .	157
8.3. Hamiltonianos pertenecientes a grupos de simetría abelianos . . . . .	158
8.3.1. Dos ejemplos con solución exacta . . . . .	158
8.3.2. Un ejemplo no trivial con simetría $C_{2v}$ . . . . .	161
8.3.3. Un oscilador cuártico con simetría $C_2$ . . . . .	163
8.3.4. Un oscilador cuártico con simetría $C_s$ . . . . .	164
8.4. Dos hamiltonianos con simetría $T_d$ . . . . .	165
8.5. Efecto Stark con campo eléctrico imaginario . . . . .	167
8.5.1. Para el oscilador armónico . . . . .	168
8.5.2. Para el potencial lineal . . . . .	169
8.5.3. Para el átomo de hidrogeno . . . . .	169
8.6. Discusión . . . . .	170

<i>ÍNDICE GENERAL</i>	11
<b>Discusión</b>	<b>193</b>
<b>Apéndices</b>	<b>197</b>
<b>A. Análisis asintótico</b>	<b>201</b>
A.1. Método para resolver la ecuación de Schrödinger basado en los wronskianos	205
A.2. Análisis asintótico en el plano complejo . . . . .	206
<b>B. Aproximantes de Padé</b>	<b>211</b>
B.1. Comportamiento de los aproximantes de Padé cuando $z \rightarrow \infty$ . . . . .	213
B.2. Cálculo de los determinantes de Hankel . . . . .	214
<b>C. Método variacional Rayleigh-Ritz</b>	<b>217</b>
C.1. Bases . . . . .	219
C.1.1. Base del oscilador armónico . . . . .	219
C.1.2. Base de autofunciones de la partícula en una caja . . . . .	221
C.1.3. Bases elegidas según el comportamiento asintótico de las soluciones .	222
C.1.4. Base de Slater . . . . .	223
<b>D. Método Newton-Raphson</b>	<b>225</b>
D.1. Aplicación al RPM . . . . .	226
<b>Referencias</b>	<b>227</b>



# Introducción general

La mecánica cuántica es el marco teórico dentro del cual es posible describir, correlacionar y predecir el comportamiento de un gran número de sistemas físicos. Es una herramienta esencial para explicar fenómenos que suceden a escala atómica y subatómica, como por ejemplo las propiedades de los átomos y moléculas y los procesos de colisión entre ellos que incluyen las reacciones químicas, y también es clave a la hora de estudiar algunas propiedades de objetos macroscópicos que son deducidas a partir de las propiedades de las partículas que los componen. La consolidación de la mecánica cuántica como una teoría exitosa data de principios del siglo XX, cuando fue empleada para explicar varios fenómenos que quedaban fuera del alcance de la física clásica, como la radiación de cuerpo negro, el espectro atómico discreto, y el efecto fotoeléctrico, entre otros.

La teoría puede ser formulada de varias maneras, todas ellas equivalentes pero particularmente útiles para tratar diferentes tipos de problemas. La más conocida de estas formulaciones es la formulación de la función de onda[1]. En ella, la función de onda describe completamente al sistema y es solución de la ecuación de Schrödinger, la cual es una ecuación diferencial de segundo orden que cuenta con tres grados de libertad por cada partícula que compone el sistema. Esta ecuación tiene solución exacta para un conjunto muy acotado de problemas sencillos de gran relevancia como el oscilador armónico, el átomo de hidrógeno y la partícula en una caja, y otros que son interesantes desde el punto de vista matemático, pero que no tienen aplicaciones físicas. Sin embargo, la gran mayoría de los problemas de interés no cuentan con una expresión analítica para sus soluciones. En ese caso, las soluciones son obtenidas numéricamente, y dependiendo del tipo de problema que se trata, es posible recurrir a diferentes métodos.

A medida que crece el número de partículas, la resolución de la ecuación de Schrödinger es cada vez más complicada; en particular, si el sistema cuenta con tres o más partículas el problema suele ser prácticamente imposible de resolver. Esta dificultad obliga a los físicos y químicos a elegir entre dos opciones. La primera de ellas es realizar aproximaciones para simplificar la ecuación de Schrödinger; en Química el ejemplo más típico es la aproximación de Born-Oppenheimer[2], y las sucesivas aproximaciones que se hacen sobre ésta, como por ejemplo la de los orbitales moleculares. La segunda es representar a los sistemas de interés con modelos sencillos; por ejemplo, los electrones confinados a un anillo aromático pueden ser tratados como si se encontraran atrapados en una caja.

En general, mientras más groseras son las aproximaciones que se utilizan para resolver la ecuación de Schrödinger, peores son los resultados que se obtienen en comparación con la información experimental. Lo mismo puede decirse de los modelos que reemplazan sistemas difíciles, de varias partículas, por otros más fáciles de menos partículas, e incluso en menos dimensiones. Sin embargo, usando modelos sencillos se tiene la ventaja de que las ecuaciones son tan simples como uno desea, y en consecuencia se puede obtener las soluciones con facilidad, y analizarlas con mayor profundidad. Esto implica que las conclusiones a las que se llega son más profundas, y en general de mejor calidad. Si bien estas

conclusiones son obtenidas para un modelo que no siempre puede ser asociado con un experimento, si el modelo es elegido con cuidado, las conclusiones en muchos casos pueden ser extrapoladas y aplicadas al problema original.

## Antecedentes y motivación de este trabajo

La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo presenta distintos tipos de soluciones para diferentes fenómenos de interés en Física y Química. Los estados ligados son las soluciones más estudiadas en Química[3]; son soluciones cuadráticamente integrables asociadas a energías reales y pueden ser estudiadas experimentalmente, por ejemplo por medio de los espectros atómicos. Por otro lado, las resonancias son soluciones que se comportan como ondas salientes en todos los canales de dispersión, y están asociadas a valores complejos de la energía[4]. Este tipo de soluciones está íntimamente relacionado con la formación de estados metaestables, y también con máximos de probabilidad de transmisión a través de una barrera. Estos dos tipos de fenómenos están fuertemente vinculados con la dinámica de varios procesos físicos y químicos, como por ejemplo la evolución de un sistema químico de reactivos a productos, la cual está relacionada con la teoría del estado de transición[5] (en palabras de Friedman y Truhlar, “los umbrales de reacción son resonancias”[6]).

Los métodos empleados para resolver la ecuación de Schrödinger dependen de las condiciones de contorno, y en general es necesario recurrir a métodos diferentes para obtener los estados ligados o las resonancias. El método Riccati-Padé (RPM) puede ser aplicado a ambos problemas sin requerir ninguna modificación ni adaptación. Pevio al inicio de este Trabajo de Tesis, el método fue aplicado exitosamente a varios modelos de interés físico, en problemas unidimensionales[7-14], separables[15, 16] y de ecuaciones acopladas[17]. En primera instancia, el método fue desarrollado para el cálculo de estados ligados, pero después se encontró que sin introducir modificaciones, el mismo puede ser usado para obtener las resonancias de otros problemas. Entre las últimas aplicaciones que se le dio al método, están incluidos algunos modelos sencillos que simulan las barreras que suelen encontrarse en algunas reacciones químicas cuando la superficie de potencial se analiza a lo largo de la coordenada de reacción. Los resultados fueron satisfactorios en el caso de las barreras simétricas, pero con algunas barreras asimétricas con más de un máximo se encontraron dificultades.

Si bien se ha mostrado de manera empírica que el RPM da los resultados correctos para una gran cantidad de problemas, no existe una demostración formal, a excepción de un caso concreto[7]. Además, las implementaciones del método previas a este Trabajo de Tesis son computacionalmente poco eficientes, y sería deseable mejorarlas para estudiar el método con más detalle. Por último, quedan varios sistemas en los cuales el método no fue probado exhaustivamente, sobre todo en lo que refiere a las barreras asimétricas de potencial. Todo lo expuesto anteriormente hace que el RPM sea un tema de estudio muy interesante. Para este Trabajo nos planteamos dos objetivos principales: a) Entender mejor el funcionamiento del RPM, y dar explicación a los distintos tipos de soluciones que este obtiene, y b) Mejorar la implementación del mismo, de manera que su utilización sea más eficiente.

Si bien no estaba planeado, en el transcurso de este Trabajo se nos ocurrió que sería buena idea estudiar los hamiltonianos no-hermíticos con simetría  $\mathcal{PT}$ [18, 19]. Estos hamiltonianos son interesantes por varias razones, de las cuales las dos principales son: a) Bajo ciertas condiciones, el espectro de estos hamiltonianos es real. Al día de la fecha se

conocen condiciones necesarias, pero no suficientes, salvo para ejemplos puntuales en los cuales la realidad del espectro está demostrada[20]. b) En algunos casos, las condiciones de contorno deben ser ubicadas en el plano complejo; estas condiciones son diferentes de las que se utilizan para obtener los estados ligados y las resonancias.

Esta segunda propiedad nos resultó muy atractiva, ya que permite estudiar al RPM desde un nuevo punto de vista, y fue la que nos motivó a estudiar estos problemas. Al recurrir a la bibliografía nos encontramos con que las condiciones que debe cumplir un hamiltoniano no hermítico para que su espectro sea real son un tema de discusión actual, y decidimos investigar al respecto.

## Organización de este Trabajo

Los dos primeros capítulos de este Trabajo están destinados a servir como introducción teórica a varios de los temas que estudiaremos. El capítulo 1 es una introducción teórica a los estados ligados y resonancias, y el capítulo 2 introduce el método Riccati-Padé. A continuación siguen tres capítulos destinados a estudiar la aplicación del RPM a problemas unidimensionales. El capítulo 3 centra su atención en los problemas en los cuales el potencial es un polinomio, y los estudia en el plano complejo; los dos siguientes estudian problemas con potenciales acotados pero desde enfoques distintos: en el capítulo 4 centramos nuestra atención en el cálculo de estados ligados y parámetros críticos, mientras que en el capítulo 5 estudiamos las soluciones complejas. A continuación, el capítulo 6 está destinado a usar el RPM para obtener resonancias y estados ligados en dos problemas separables: el efecto Stark en el átomo de Hidrógeno y los estados ligados del ion molécula  $H_2^+$ . Estos dos problemas han sido tratados en numerosas ocasiones por otros autores, pero en este Trabajo obtuvimos resultados más precisos que los que se encuentran en Literatura. Luego, los capítulos 7 y 8 están destinados al estudio de los hamiltonianos no hermíticos; el primero de ellos se centra en problemas unidimensionales y separables, mientras que el segundo en problemas multidimensionales separables y no separables. Por último, hacemos una recapitulación y discusión global de todos los resultados en la discusión final. Además, con el objetivo de que este Trabajo sea lo más autoconsistente posible, introdujimos cuatro apéndices, que discuten el análisis asintótico, el método variacional de Rayleigh-Ritz, los aproximantes de Padé y el método Newton-Raphson.

## Publicaciones

Los temas discutidos en el presente Trabajo dieron lugar a las publicaciones [21-35]



# Capítulo 1

## Introducción a los estados ligados y resonancias

### Índice

---

1.1. La ecuación de Schrödinger . . . . .	18
1.2. Problemas con potenciales de corto alcance . . . . .	19
1.2.1. Pasaje de una partícula a través de una barrera unidimensional . . . . .	22
1.2.2. Polos de la matriz-S y estados de Siegert . . . . .	26
1.2.3. Rotación compleja . . . . .	29

---

En este capítulo haremos una breve introducción a los estados ligados y resonancias. Los estados ligados están discutidos en todos los libros de Física Cuántica y Química Cuántica [2, 36-38], y son tratados en varios cursos de grado. Las resonancias, en cambio, son menos conocidas, y en Química no se las suele estudiar. Desconocemos la profundidad con la que las estudian los físicos en su carrera de grado, pero aún así consideramos conveniente introducirlas con un poco más de detalle. La teoría de las resonancias es complicada, y existen varias maneras de presentarla. Si bien no está entre nuestros objetivos profundizar sobre ella, consideramos que algunos aspectos de la misma son relevantes para contextualizar los resultados que obtendremos a lo largo de este Trabajo de Tesis. Además, mediante esta introducción, definiremos parte de la notación que usaremos más adelante, y aprovecharemos para introducir algunos conceptos adicionales que serán de utilidad.

En primer lugar daremos una breve introducción a la ecuación de Schrödinger en sus versiones dependiente e independiente del tiempo. Luego introduciremos el concepto de estado ligado y resonancia para problemas con potenciales acotados (el caso de los potenciales sin acotar no está tan discutido y lo trataremos en otros capítulos de este Trabajo), y ejemplificaremos el concepto de resonancia usando barreras de potencial unidimensionales. A continuación introduciremos el concepto de estado de Siegert, el cual permite unificar todos los tipos de soluciones de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para los problemas mencionados. Finalmente haremos un comentario respecto del análisis de estos estados mediante variable compleja.

## 1.1. La ecuación de Schrödinger

La ecuación de Schrödinger para una partícula sometida a un potencial independiente del tiempo es la siguiente:

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \psi(\mathbf{r}, t) + V(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}, t), \quad (1.1)$$

en donde  $\mathbf{r}$  son las coordenadas de la partícula,  $\mu$  es la masa de la misma,  $\hbar$  es la constante de Planck dividida por  $2\pi$  y  $V(\mathbf{r})$  es el potencial que, por ejemplo, puede tener origen en un campo eléctrico. La función de onda  $\psi(\mathbf{r}, t)$  está relacionada con una medida de la probabilidad de encontrar la partícula en la posición  $\mathbf{r}$  en un instante  $t$ . La probabilidad de encontrarla en cierta región del espacio  $\Omega$  en un tiempo  $t = t_0$  está dada por:

$$P(\Omega) = \int_{\Omega} |\psi(\mathbf{r}, t_0)|^2 d^3r. \quad (1.2)$$

La integral anterior está relacionada con una probabilidad, y por lo tanto al ser evaluada sobre todo el espacio debe valer 1. Cuando esto ocurre, se dice que la función de onda está normalizada. Dado que la ecuación (1.1) es una ecuación lineal, si  $\psi(\mathbf{r}, t)$  es solución de dicha ecuación, entonces cualquier múltiplo de esa función también lo es. Entonces, si la integral (1.2) evaluada sobre todo el espacio da un número finito, la función de onda es normalizable.

La ecuación (1.1) es separable, ya que el tiempo no aparece explícitamente (la posición sí aparece, en la función  $V(\mathbf{r})$ ). Podemos buscar soluciones escritas de la siguiente manera:

$$\psi(\mathbf{r}, t) = f(t)\psi_E(\mathbf{r}). \quad (1.3)$$

La parte temporal es fácil de resolver:

$$f(t) = e^{-iEt/\hbar}, \quad (1.4)$$

mientras que la parte espacial satisface una ecuación más sencilla:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \psi_E(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})\psi_E(\mathbf{r}) = E\psi_E(\mathbf{r}). \quad (1.5)$$

Si la constante de separación  $E$  es real,  $|f(t)| = 1$ , y por lo tanto  $\psi_E(\mathbf{r}, t)$  difiere de  $\psi_E(\mathbf{r})$  solamente en un factor de fase. El módulo cuadrado de este tipo de funciones se mantiene constante, y por lo tanto la probabilidad de encontrar a la partícula en una región dada del espacio (1.2) no varía con el tiempo y puede ser calculada usando  $\psi_E(\mathbf{r})$ :

$$\int_{\Omega} |\psi(\mathbf{r}, t_0)|^2 d^3r = \int_{\Omega} |\psi_E(\mathbf{r})|^2 d^3r. \quad (1.6)$$

Por este motivo, a la función  $\psi_E(\mathbf{r})$  suele llamársela “función de onda independiente del tiempo”; esta función representa los estados estacionarios, es decir, aquellos cuyo módulo cuadrado no cambia con el tiempo. La constante  $E$  representa la energía del estado estacionario.

Las funciones de onda estacionarias son soluciones particulares de la ecuación de Schrödinger (1.1). Estas soluciones pueden ser superpuestas para construir otras más complejas:

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \sum_E c_E e^{-iEt/\hbar} \psi_E(\mathbf{r}). \quad (1.7)$$

Es fácil ver que este tipo de soluciones no son estacionarias, y la probabilidad (1.2) cambia a lo largo del tiempo.

La ecuación (1.5) es lo suficientemente importante para tener su propio nombre; suele ser llamada “ecuación de Schrödinger independiente del tiempo”. A lo largo de este Trabajo de Tesis, nos referiremos a esta ecuación simplemente como “ecuación de Schrödinger”, y en el caso en que queramos referirnos a la ecuación dependiente del tiempo, lo mencionaremos explícitamente (solo lo haremos en este capítulo).

Hecha esta aclaración, la ecuación de Schrödinger puede ser escrita de la siguiente manera:

$$H\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}), \quad (1.8)$$

en donde  $H$  es el operador hamiltoniano (o, simplemente, “el hamiltoniano”), definido de la siguiente manera:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + V(\mathbf{r}). \quad (1.9)$$

Hemos dejado de lado el subíndice  $E$  para referirnos a la función de onda independiente del tiempo, ya que no dará lugar a confusión. La mayoría de las constantes que forman parte del hamiltoniano son magnitudes físicas, y por lo tanto tienen unidades. Para emplear los distintos métodos de resolución de la ecuación de Schrödinger, es conveniente trabajar con ecuaciones adimensionales; por esta razón, realizamos las siguientes definiciones:

$$\mathbf{q} = \frac{\mathbf{r}}{L}, \quad \varphi(\mathbf{q}) = \psi(\mathbf{r}), \quad \varepsilon = \frac{2mL^2}{\hbar^2}E, \quad v(\mathbf{q}) = \frac{2mL^2}{\hbar^2}V(\mathbf{r}), \quad (1.10)$$

en donde  $L$  tiene unidades de longitud. Con estas definiciones obtenemos la siguiente ecuación:

$$-\nabla_{\mathbf{q}}^2\varphi(\mathbf{q}) + v(\mathbf{q})\varphi(\mathbf{q}) = \varepsilon\varphi(\mathbf{q}), \quad (1.11)$$

en la cual  $\nabla_{\mathbf{q}}^2$  representa el operador laplaciano en las coordenadas adimensionales  $\mathbf{q}$  y  $\varphi(\mathbf{q}) = \psi(\mathbf{r})$ . La constante  $L$  debe ser elegida de manera que simplifique la expresión para el potencial  $v(\mathbf{q})$ . Debido a que siempre resolveremos la ecuación de Schrödinger en su forma adimensional, en lugar de usar la expresión (1.11) directamente escribiremos:

$$-\nabla^2\psi(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}), \quad (1.12)$$

y asumiremos que  $\mathbf{r}$  es una variable adimensional y además  $E$  y  $V(\mathbf{r})$  son la energía y el potencial adimensionalizados, respectivamente.

Algunos autores usan  $\varepsilon = \hbar^{-2}mL^2E$ , y una expresión similar para el potencial adimensionalizado, en lugar de las definiciones (1.10); para compatibilizar estas dos maneras de adimensionalizar la ecuación de Schrödinger, muchas veces la escribiremos de la siguiente manera:

$$-\nabla^2\psi(\mathbf{r}) + Q(\mathbf{r}; E) = 0, \quad (1.13)$$

con  $Q(\mathbf{r}; E)$  igual a  $V(\mathbf{r}) - E$  o a  $2[V(\mathbf{r}) - E]$  según corresponda.

## 1.2. Problemas con potenciales de corto alcance

En la gran mayoría de los problemas que se estudian en Física y Química la interacción entre distintos componentes del sistema que se estudia solo tiene lugar si ambos componentes están lo suficientemente cerca. Por ejemplo, el potencial de interacción entre dos

partículas cargadas decae como  $r^{-1}$ [37], y la interacción entre un dipolo y una carga decae como  $r^{-3}$ [39]; por otro lado, las vibraciones de una molécula diatómica pueden ser modeladas empleando un potencial de Morse, con decaimiento exponencial, o usando otros modelos similares[2]. Estos potenciales pueden ser de corto o de largo alcance. La diferencia entre ambos tipos radica en que los primeros decaen más rápidamente que  $r^2$  (o  $x^2$ ), mientras que los segundos lo hacen con la misma velocidad que  $r^2$ , o decaen más lentamente. Por ejemplo, todos los potenciales que decaen de manera exponencial pueden ser descriptos como potenciales de corto alcance, mientras que la interacción coulómbica es de largo alcance.

En lo que queda de este capítulo nos dedicaremos a describir los potenciales de corto alcance. Para este tipo de potenciales, uno puede distinguir de manera un tanto arbitraria dos regiones en el espacio: la región de interacción y la región libre. En la región de interacción, las partículas están lo suficientemente cerca como para que la interacción entre ellas sea considerable, mientras que en la región libre, las partículas están alejadas, de manera que la presencia de una no surte efecto sobre la otra. Dentro esta última región, uno puede decir de manera aproximada que  $V(\mathbf{r}) = 0$ , y la ecuación de Schrödinger adimensional puede escribirse de la siguiente manera (el factor 1/2 depende de cómo elegimos la adimensionalización):

$$-\frac{1}{2}\nabla^2\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}). \quad (1.14)$$

La ecuación anterior modela el comportamiento de una partícula en ausencia de potencial, y su solución es la siguiente:

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \quad (1.15)$$

en donde  $\mathbf{k}$  es el momento adimensional y su módulo está relacionado con la energía según  $k = \sqrt{2E}$  (esto es posible si  $E > 0$ ; más adelante veremos qué ocurre cuando  $E < 0$ ). Estas funciones representan ondas planas que se mueven en la dirección hacia la que apunta el vector  $\mathbf{k}$ , y no son normalizables. Esto implica que en sí mismas no pueden representar un estado cuántico; sin embargo, se las puede usar para construir uno:

$$\Phi(\mathbf{r}) = \int d^3k e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} g(\mathbf{k}), \quad (1.16)$$

en donde  $g(\mathbf{k})$  es una función que representa al estado cuántico en términos de  $\mathbf{k}$ . Por ejemplo, para construir una partícula localizada en cierta posición del espacio  $\mathbf{r}_0$ , podemos hacer que  $g(\mathbf{k})$  sea la transformada de Fourier de una función gaussiana centrada en  $\mathbf{r}_0$ . La función de onda construida con la ecuación (1.16) (o, en general, a partir de una combinación lineal de autofunciones del hamiltoniano con autovalores diferentes) no puede ser autofunción del hamiltoniano, y por lo tanto su evolución temporal no es trivial. Sin embargo, esta función siempre es normalizable.

Si en cierta región el potencial resulta atractivo, es decir, tiene un mínimo global, entonces la partícula puede quedar atrapada en esa región. Cuando esto ocurre, se dice que el potencial es un *pozo finito*, y el sistema se encuentra en un estado estacionario. En este caso el espacio de Hilbert en el que se encuentran las soluciones de la ecuación de Schrödinger puede ser escrito como la suma de dos subespacios: uno correspondiente a los estados estacionarios (también llamados estados ligados) y otro correspondiente a los estados libres. El número de estados ligados que admite un problema de interacción finita en general es finito, y el espectro de estos estados es discreto; es decir, está compuesto por líneas bien distinguibles. En cambio, el espectro formado por los estados libres es continuo y el espacio

de Hilbert correspondiente es siempre infinito. La energía de los estados ligados siempre es menor que 0, mientras que para los estados libres  $E > 0$ . Por otro lado, si la región de interacción es netamente repulsiva, el espectro es continuo en su totalidad, y  $E > 0$  para cualquier estado.

Dentro de la parte continua del espectro, pueden existir ciertos estados metaestables, o cuasi-estacionarios. Estos estados pueden ser construidos a partir de las soluciones del espectro continuo según (1.16), y tienen la particularidad de estar fuertemente localizados en una región específica del espacio en un intervalo de tiempo considerable. Aparecen, por ejemplo, cuando el potencial tiene dos barreras entre las cuales puede quedar atrapada la partícula. Los estados de los que hablamos son llamados *resonancias*, y forman una parte central de este Trabajo de Tesis, por lo cual las describiremos con más detalle más adelante en este capítulo.

Si  $V(\mathbf{r})$  es esféricamente simétrico, el problema se simplifica. La función de onda se puede escribir de la siguiente manera[37]:

$$\psi(\mathbf{r}) = r^{-1} \phi(r) Y_l^m(\theta, \phi), \quad (1.17)$$

en donde  $Y_l^m(\theta, \phi)$  son los esféricos armónicos:

$$Y_l^m(\theta, \phi) = N_{m,l} P_l^m(\cos \theta) e^{im\phi}. \quad (1.18)$$

En la ecuación anterior,

$$N_{m,l} = (-1)^m \sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{4\pi(l+m)!}} \quad (1.19)$$

y  $P_l^m$  son los polinomios asociados de Legendre. La función  $\phi(r)$  es solución de la siguiente ecuación:

$$-\frac{1}{2} \frac{d^2 \phi(r)}{dr^2} + \left[ \frac{l(l+1)}{2r^2} + V(r) \right] \phi(r) = E \phi(r) \quad (1.20)$$

con la condición de contorno  $\phi(0) = 0$ . Cuando  $r \rightarrow \infty$ , el potencial se anula, y por lo tanto tenemos una ecuación similar a (1.14), pero en una dimensión. Las soluciones de esa ecuación nos dan<sup>1</sup>:

$$\phi(r) \sim A e^{ikr} + B e^{-ikr}, \quad r \rightarrow \infty, \quad (1.21)$$

con  $k = \sqrt{2E}$  y  $A$  y  $B$  dos constantes que dependen del valor de  $k$ . Esta es la versión esféricamente simétrica de la ecuación (1.15) (las soluciones pueden ser escritas en términos de las funciones esféricas de Hankel; esta descripción es más adecuada, pero la dejaremos para más adelante).

Si el potencial es atractivo (o sea, es un pozo finito), entonces la energía del sistema puede ser menor que 0. En ese caso  $k$  es un número imaginario positivo, y por lo tanto para que la solución (1.21) sea cuadráticamente integrable, es necesario que  $B = 0$ ; esto solo puede cumplirse para determinados valores de  $E$ . En cambio, si  $B \neq 0$ , la solución diverge y por sí misma no tiene significado físico (más adelante en este capítulo describiremos este tipo de soluciones con algo de detalle). Por otro lado, si la energía es positiva entonces  $k$  es real, y la solución se comporta como una combinación lineal de ondas esféricas salientes y entrantes. Este tipo de comportamiento es posible para cualquier valor de  $k$ , y por esa razón el espectro de la partícula libre es continuo.

Todos estos conceptos sirven para estudiar los procesos de dispersión. Un ejemplo típico de un proceso de dispersión es el choque entre dos partículas que se encuentran a una

<sup>1</sup>El símbolo  $\sim$  significa "asintótico a", y está definido con más detalle en el apéndice A.

distancia  $r = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ , en donde  $\mathbf{r}_i$  es la posición de la  $i$ -ésima partícula. En principio, uno puede suponer que el sistema se encuentra inicialmente en un estado tipo onda esférica (1.15) (En realidad, uno debe construir un paquete de ondas usando la ecuación (1.16), pero el análisis de las ondas esféricas da una buena idea de cómo es el proceso general), con  $\mathbf{k}$  apuntando hacia el origen de coordenadas (donde ocurre la interacción); en esta región, la función de onda adopta una expresión muy complicada que se podría obtener resolviendo la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo. Sin embargo, en los experimentos de dispersión, uno usualmente analiza los resultados de la colisión en una región lejana a la misma; en esta región las partículas no interactúan y uno puede escribir la onda saliente de la siguiente manera[4]:

$$\psi_f(\mathbf{r}) \rightarrow (2\pi)^{-3/2} \left[ e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} + f(E, \theta) \frac{e^{ikr}}{r} \right], \quad (1.22)$$

en donde usamos el subíndice  $f$  para indicar el estado “final”. Si la interacción no es esféricamente simétrica (es decir, depende del ángulo de aproximación de las dos partículas) la expresión que se obtiene es más complicada, pero la idea es similar. Llamando  $\psi_i(\mathbf{r})$  a la función de onda inicial (es decir, la onda plana que se dirige hacia el origen de coordenadas o, de manera más precisa, un paquete de ondas construido con dichas ondas), se puede definir un operador  $S$  que vincula ambas funciones:

$$|\psi_f\rangle = S |\psi_i\rangle. \quad (1.23)$$

### 1.2.1. Pasaje de una partícula a través de una barrera unidimensional

Hasta ahora hemos tratado brevemente el caso de los potenciales de corto alcance en general, y hemos obtenido algunas conclusiones respecto del caso en el cual el potencial es esféricamente simétrico. En esta sección trataremos barreras unidimensionales, las cuales están caracterizadas por expresiones para el potencial que si bien no cumplen exactamente con las condiciones que hemos puesto hasta ahora, sí cumplen condiciones muy parecidas, y las conclusiones que se pueden extraer son comparables.

El pasaje de una partícula a través de una barrera en una dimensión es un problema muy sencillo, y uno de los fenómenos de dispersión más estudiados. En Química resulta particularmente interesante ya que puede ser usado para modelar la transformación de reactivos en productos a través de la coordenada de reacción[6, 40, 41]. Debido a su sencillez, lo trataremos con más detalle.

La ecuación de Schrödinger en una dimensión es:

$$\left[ -\frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] = E\psi(x). \quad (1.24)$$

En general, cuando hablamos de barreras de potencial nos referimos a funciones  $V(x)$  que tienen un máximo global en la región de interacción, y tienden a dos constantes cuando  $x \rightarrow \pm\infty$ :

$$\begin{aligned} V(x) &\rightarrow v_1, \text{ para } x \rightarrow -\infty \\ V(x) &\rightarrow v_2, \text{ para } x \rightarrow \infty. \end{aligned} \quad (1.25)$$

En este caso, el potencial no tiende a 0 cuando  $x \rightarrow \pm\infty$ , sino a dos constantes  $v_1$  y  $v_2$  que pueden ser diferentes entre sí. Esto implica que las soluciones se comportarán de la

siguiente manera:

$$\psi(x) \sim \begin{cases} A_1 e^{ik_1 x} + B_1 e^{-ik_1 x}, & x \rightarrow -\infty \\ B_2 e^{ik_2 x} + A_2 e^{-ik_2 x}, & x \rightarrow \infty. \end{cases} \quad (1.26)$$

Las diferentes condiciones asintóticas para el estado final (esto es, los distintos estados dispersivos que puede adoptar el sistema luego de la colisión y posterior dispersión) se llaman *canales*. En el caso de la barrera de potencial, los dos canales posibles son: la partícula escapando por la izquierda (canal 1), y por la derecha (canal 2). Si uno piensa el pasaje de la partícula a través de la barrera como si fuera la evolución de un sistema químico a través de la coordenada de reacción, el canal 1 corresponde a los reactivos, mientras que el 2 corresponde a los productos.

En general, el potencial tiende a constantes distintas en los dos canales de dispersión, y por lo tanto la función de onda se comporta de manera diferente en cada uno de ellos. En el caso en que  $v_1 = v_2$ , tenemos que  $k_1 = k_2$ , y los dos canales son degenerados. Cuando esto se cumple, siempre se puede cambiar el cero en la escala de energías de manera que  $v_1 = v_2 = 0$ . En la figura 1.1 se puede ver un diagrama típico de una coordenada de reacción, que ha sido usado como modelo unidimensional de la reacción  $O + D_2$ [42].

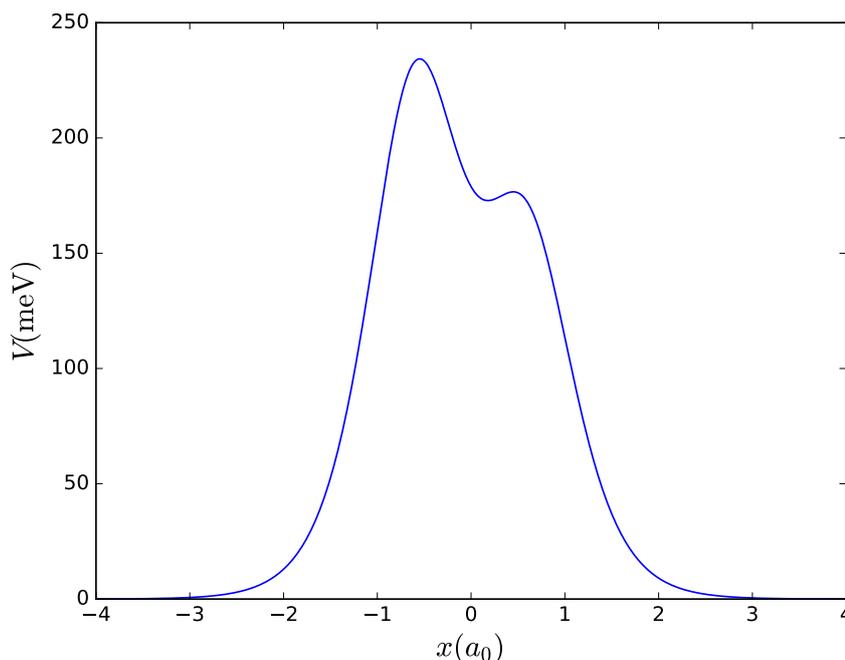


Figura 1.1: Típica barrera de potencial que representa una coordenada de reacción

Debido a que el sistema tiene dos canales de dispersión, el operador  $S$  pasa a ser una matriz:

$$S = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{pmatrix}. \quad (1.27)$$

Esta matriz vincula los coeficientes  $A_i$  (que acompañan a las ondas entrantes) con los  $B_i$  (que multiplican a las ondas salientes):

$$\begin{pmatrix} A_1 \\ A_2 \end{pmatrix} = S \begin{pmatrix} B_1 \\ B_2 \end{pmatrix} \quad \text{ó} \quad \begin{pmatrix} B_1 \\ B_2 \end{pmatrix} = S^{-1} \begin{pmatrix} A_1 \\ A_2 \end{pmatrix}. \quad (1.28)$$

Los elementos  $S_{ij}$  representan la probabilidad de que una partícula que entra por el canal  $i$  salga por el canal  $j$ :

$$P_{ij} = |S_{ij}|^2. \quad (1.29)$$

Los coeficientes  $A_i$  y  $B_i$  tienen cierta relación. Para verla, podemos tomar la ecuación de Schrödinger (1.24) y su complejo conjugado, y observar que se cumple:

$$\frac{d}{dx} [\psi^* \psi' - \psi \psi'^*] = 0. \quad (1.30)$$

Luego, definimos el flujo de partículas de la siguiente manera[38]:

$$J = \text{Im } \psi^* \psi', \quad (1.31)$$

el cual satisface  $dJ/dx = 0$ . Si tomamos las condiciones (1.26), y ponemos la condición de que  $J$  se conserve, obtenemos:

$$k_1 (|A_1|^2 - |B_1|^2) = k_2 (|A_2|^2 - |B_2|^2). \quad (1.32)$$

Si la partícula incide desde la izquierda, entonces  $A_2 = 0$ , y:

$$\frac{k_2 |B_2|^2}{k_1 |A_1|^2} + \frac{|B_2|^2}{|A_1|^2} = 1. \quad (1.33)$$

A los cocientes involucrados en la ecuación anterior se los suele denominar coeficiente de transmisión ( $T$ ) y reflexión ( $R$ ), respectivamente:

$$T = \frac{k_2 |B_2|^2}{k_1 |A_1|^2}, \quad R = \frac{|B_2|^2}{|A_1|^2}. \quad (1.34)$$

Naturalmente, estos coeficientes satisfacen  $T + R = 1$ .

Un ejemplo típico de barrera de potencial es la barrera gaussiana:

$$V(x) = v_0 e^{-\lambda x^2}. \quad (1.35)$$

Esta barrera tiene un máximo en  $x = 0$  cuyo valor es  $v_m = V(0) = v_0$ , y además es simétrica, por lo cual  $v_1 = v_2 = 0$  y  $k_1 = k_2$ .

Supongamos que una partícula se dirige desde  $x < 0$  hacia  $x = 0$ . Clásicamente, si la energía de la partícula es mayor que  $v_m$ , entonces será suficiente como para que esta supere la barrera y se dirija hacia  $x \rightarrow +\infty$ . En caso contrario, la partícula rebotará en la barrera y se dirigirá hacia  $x \rightarrow -\infty$ . Cuánticamente el problema es más complicado; por un lado, la partícula incidente desde la izquierda siempre tiene una probabilidad no nula de superar la barrera, aún si su energía es menor que  $v_m$ , y por el otro, aún cuando la energía sea mayor que  $v_m$ , también existe una probabilidad de que la partícula rebote. En las regiones libres, la función de onda obedece la ecuación (1.26), con  $k_1 = k_2 = k$ . Como la partícula incide desde la izquierda,  $A_2 = 0$ , y se pueden definir los coeficientes (1.34). La figura 1.2 muestra el coeficiente de transmisión en función de la energía para distintos valores de  $v_0$  calculado por el método de los wronskianos[43]. Como se puede ver, la probabilidad de que la partícula pase a través de la barrera o rebote nunca se hace igual a 0 o a 1 (caso clásico), salvo cuando  $E = 0$  para el primer caso y  $E \rightarrow \infty$  para el segundo.

Algunas barreras tienen más de un máximo local, como por ejemplo la que mostramos en la figura 1.1, y la barrera doble dada por la siguiente expresión para el potencial:

$$V(x) = v_0 x^2 e^{-\lambda x^2}. \quad (1.36)$$

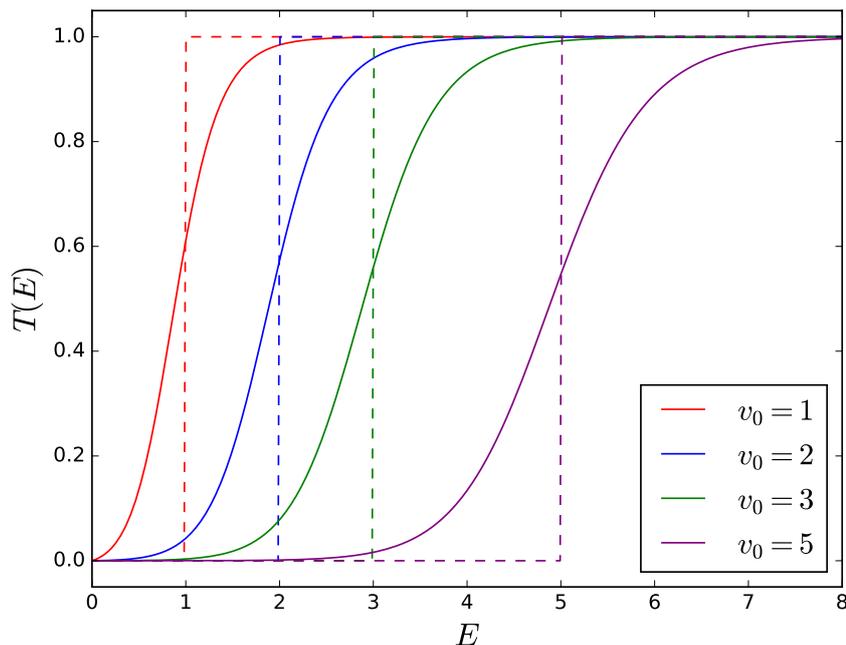


Figura 1.2: Coeficiente de transmisión de una partícula a través de la barrera gaussiana (1.35) con  $\lambda = 1$  y distintos valores de  $\nu_0$ . Las líneas punteadas muestran el coeficiente de transmisión clásico.

Esta barrera tiene dos máximos situados en  $V(x) = \pm\lambda^{-1/2}$ , cuyo valor es  $\nu_m = \nu_0(e\lambda)^{-1}$ , y además  $V(0) = 0$  coincide con el valor  $\nu_1 = \nu_2 = 0$ . Dado que los dos picos de esta doble barrera tienen la misma altura, una partícula clásica que incide sobre ella tiene dos posibilidades: atravesarla completamente o rebotar en el primer pico, dependiendo de si la energía es mayor o menor que  $\nu_0(e\lambda)^{-1}$ . En cambio, en el problema cuántico la partícula puede quedar atrapada entre los dos máximos de la barrera en un *estado metaestable*. Los estados metaestables suelen estar fuertemente localizados en una región del espacio (en este caso, entre las dos barreras) y están caracterizados por un tiempo de vida media  $\tau$ . Esto se puede ver resolviendo la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo y estudiando la evolución de un paquete de ondas cuya energía está centrada en la energía del estado metaestable o, alternativamente, se puede comprender en términos del tiempo de retraso<sup>2</sup>[6]:

$$\Delta t_{ij} = -\text{Im} \left[ \frac{1}{S_{ij}} \frac{dS_{ij}}{dE} \right] \quad (1.37)$$

que por definición es el retraso en la aparición de un pico en la señal saliente del canal  $j$  debida a la inyección de un pulso en el canal  $i$ .

Típicamente, los estados metaestables cuyo tiempo de vida media es muy grande están asociados con grandes tiempos de retraso en los canales de transmisión. En la figura 1.3 se puede ver el coeficiente de transmisión  $T(E)$  y el tiempo de retraso  $\Delta t_{12}$  de la barrera (1.36) con distintos valores de  $\nu_0$ . El gráfico del coeficiente de transmisión en función de la energía presenta picos  $T(E) = 1$  que no aparecían en el caso de la barrera (1.35). Para  $\nu_0 = 1, 4$  hay un solo máximo, pero para  $\nu_0 = 10$  aparece un segundo, que se vuelve mucho más notorio cuando  $\nu_0 = 30$ , y en este último caso comienza a aparecer un tercer pico.

<sup>2</sup>El tiempo en esta fórmula está adimensionalizado según  $t = (\hbar/mL^2)T$ , en donde  $T$  es el tiempo en segundos y  $L$  es la constante definida en (1.10).

Cerca de estos picos se puede ver que el tiempo de retraso también se hace máximo, de manera que ambos hechos están correlacionados. En general, podemos decir que a medida que aumenta la profundidad de la doble barrera, el sistema es capaz de alojar cada vez más estados metaestables, y estos son más duraderos. Esto último se puede ver analizando el tiempo de retraso o, como veremos en la sección siguiente, por medio del ancho de las resonancias asociadas.

Es importante recordar que los estados que analizamos en esta sección no son estados físicamente aceptables, ya que no son normalizables, pero que se los puede usar para construir estados normalizados por medio de ecuaciones como (1.7).

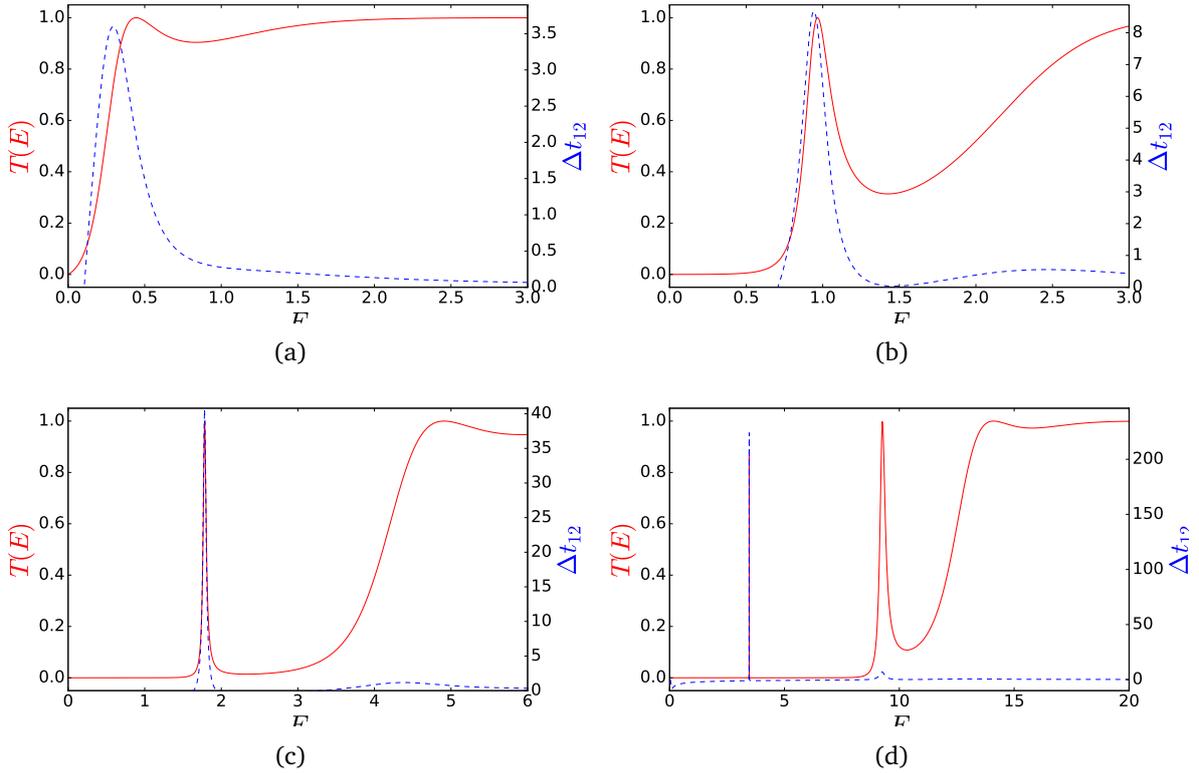


Figura 1.3: Coeficiente de transmisión  $T(E)$  (rojo, línea sólida) y tiempo de retraso  $\Delta t_{12}$  (azul, línea cortada) para una partícula que incide sobre la doble barrera (1.36) con  $\lambda = 1$  y  $\nu_0 = 1, 4, 10$  y  $30$ , respectivamente.

### 1.2.2. Polos de la matriz- $S$ y estados de Siegert

En la sección anterior vimos cómo la matriz- $S$  nos permite estudiar fenómenos que dependen del tiempo (como el pasaje de una partícula a través de una barrera) resolviendo ecuaciones independientes del tiempo. Tratamos el caso de las barreras unidimensionales, que son problemas de scattering en dos canales. Entre otras cosas, mostramos que una doble barrera puede alojar estados metaestables; estos son estados que tienen un tiempo de vida largo, y que además están asociados con máximos en la probabilidad de transmisión.

En los procesos de dispersión en un solo canal, la matriz- $S$  está relacionada con la función de Jost  $f_l(k)$ [44]:

$$S = \frac{f_l(-k)}{f_l(k)}. \quad (1.38)$$

La función de Jost puede ser definida mediante el comportamiento asintótico de las soluciones de la ecuación de Schrödinger según:

$$\phi(r) \sim f_l(k)h_l^{(-)}(kr) - f_l(-k)h_l^{(+)}(kr), \quad (1.39)$$

en donde las  $h_l^{(\pm)}(kr)$  son las funciones esféricas de Hankel[45]. Estas funciones son la solución de la partícula libre en coordenadas radiales, y se comportan como ondas esféricas para  $r \rightarrow \infty$ :

$$h_l^{\pm}(kr) \sim e^{\pm i(kr - l\pi/2)}. \quad (1.40)$$

Supongamos que  $k$  es tal que  $f(k) = 0$ . En ese caso, la matriz- $S$  tiene un polo, y la función de onda se comporta de la siguiente manera (a menos de una constante):

$$\phi(r) \sim e^{ikr}. \quad (1.41)$$

Como vimos anteriormente, si  $k$  es un valor imaginario positivo, entonces la energía es negativa, y el sistema se encuentra en un estado estacionario. Para que esto ocurra, es necesario que el potencial tenga un mínimo global, de manera que sea capaz de retener a la partícula de manera indefinida.

Si bien  $k$  suele ser asociado a la cantidad de movimiento con la que una partícula viaja en el espacio, ya mostramos que los valores imaginarios de  $k$  tienen sentido físico. En lo que queda de esta sección, estaremos interesados en analizar los polos de la matriz- $S$  sobre todo el plano complejo. A tal fin, analizaremos el comportamiento asintótico de las soluciones de la ecuación de Schrödinger en todos los casos, y mostraremos cómo se los puede relacionar con los estados ligados y las resonancias. Notemos que, sin importar si  $k$  es real, imaginario o en general un número complejo, si la matriz- $S$  tiene un polo, entonces la ecuación (1.41) es válida.

Dado que  $k = \sqrt{2E}$  puede ser un número complejo, como función de la energía presenta un punto de ramificación, y por lo tanto es necesario definir dos superficies de Riemann. Lo que se suele hacer es asignar los estados cuya energía es real a la primer superficie (a la cual se denomina "superficie física"), y aquellos cuya energía es compleja a la segunda; el pasaje de la primer superficie a la segunda se da a través de un corte en el semieje real positivo. Si hubiésemos elegido  $k = -\sqrt{2E}$  (que también satisface la ecuación  $E = k^2/2$ ) las superficies se verían intercambiadas. Teniendo esto en cuenta, el comportamiento asintótico de las soluciones de la ecuación de Schrödinger depende de la región del plano complejo sobre la cual se encuentra  $k$ :

- Si se encuentra en el semiplano superior, es decir,  $k = \alpha + i\beta$  con  $\beta > 0$ , estamos en la primer superficie de Riemann. Por lo tanto, para que la energía sea real, el autovalor  $k$  debe ser puramente imaginario:  $k = i\beta$ , de manera que la energía es menor que 0. El comportamiento asintótico de las funciones es:

$$\phi(r) \sim e^{-\beta r}, \quad (1.42)$$

es decir, el estado correspondiente es un estado ligado.

- Si se encuentra sobre el semiplano inferior, es decir,  $k = \alpha - i\beta$ , con  $\beta \geq 0$ , la energía se encuentra sobre la segunda superficie de Riemann y por lo tanto puede adoptar valores complejos. Si  $\alpha > 0$ , la parte asintótica de la función de onda tiene la siguiente forma:

$$\phi(r) \sim e^{i\alpha r} e^{\beta r} \quad (1.43)$$

Estos estados divergen cuando  $r \rightarrow \infty$ , y su amplitud decrece con el tiempo. Para evaluar esto último, se puede escribir  $E = E_R - i\Gamma/2$ , y estudiar la evolución temporal de la solución de la ecuación dependiente del tiempo:

$$\psi(r, t) \sim \phi(r)e^{-iEt} = \phi(r)e^{-iE_R t} e^{-\Gamma t/2} \quad (1.44)$$

Estos estados son llamados resonancias, ya que al comportarse como ondas puramente salientes están asociadas a estados metaestables. El tiempo de vida media de un estado resonante está dado por:

$$\tau = \frac{1}{\Gamma}. \quad (1.45)$$

- El principio de reflexión de Schwartz[44] establece que la matriz-S también tendrá un polo en  $-k^*$ ; es decir, en  $-\alpha + i\beta$ . Estos polos son llamados antiresonancias, y su forma asintótica es la siguiente:

$$\phi(r) \sim e^{-i\alpha r} e^{\beta r}, \quad (1.46)$$

es decir, son ondas entrantes cuya amplitud crece con el tiempo.

- Por último, cabe mencionar los estados virtuales o antiligados, dados por valores imaginarios de  $k$  en el semiplano inferior ( $k = -i\beta$ ). Este tipo de estados representa funciones con amplitud creciente pero sin un término oscilatorio:

$$\phi(r) \sim e^{\beta r}. \quad (1.47)$$

A los estados resonantes y antirresonantes se los suele llamar estados de Siegert, ya que fue este autor quien propuso emplear esos estados para interpretar los fenómenos de dispersión nuclear[46]. Notemos que los estados de Siegert son autofunciones de la ecuación de Schrödinger que cumplen las siguientes condiciones de contorno[47]:

$$\begin{aligned} \phi(r=0) &= 0 \quad \text{y} \\ \lim_{r \rightarrow \infty} \left( \frac{d}{dr} - ik \right) \phi(r) &= 0, \end{aligned} \quad (1.48)$$

en donde  $k = \sqrt{2E}$ . Las ecuaciones anteriores solo pueden ser satisfechas para un conjunto discreto de valores de momentos generalmente complejos  $k_n$  que están asociados con autofunciones  $\phi_n(r)$ , de manera similar al problema de los estados ligados. Estas condiciones de contorno también son satisfechas por los estados ligados, de manera que los estados ligados y resonancias pueden ser tratados dentro del mismo marco!. Sin embargo, la diferencia entre ambos casos es que para los estados ligados las condiciones de contorno definen un espacio de Hilbert dentro del cual el hamiltoniano es hermítico, mientras que para los estados de Siegert este no es el caso[44].

Los estados de Siegert están asociados con máximos y mínimos en la sección eficaz de colisión[4]. Se puede demostrar que en las cercanías de un cero complejo de la función de Jost, la sección eficaz de colisión adopta la siguiente forma:

$$\sigma(E) \propto \frac{\frac{1}{2}\Gamma}{(E - E_R)^2 + (\frac{1}{2}\Gamma)^2} \quad (1.49)$$

en donde, como ya habíamos mencionado,  $E = E_R - i\Gamma/2$ . La fórmula anterior es la conocida fórmula Breit-Wigner para un pico resonante en la sección eficaz de colisión; esta fórmula

es válida cuando las resonancias son lo suficientemente angostas y aisladas[4]. La ecuación (1.49) tiene la forma de un pico lorentziano centrado en  $E_R$  y con ancho  $\Gamma$ .

Si bien lo que hemos expuesto en esta sección aplica a problemas esféricamente simétricos, se pueden usar las mismas ideas para interpretar los problemas unidimensionales de la sección anterior. En ellos, el análogo a los estados de Siegert satisface  $B_1 = B_2 = 0$  en la ecuación (1.26). Como podemos ver en la ecuación (1.28), esto implica que la matriz  $S^{-1}$  sea nula, o, de manera equivalente, que la matriz- $S$  tenga un polo. La fórmula (1.49) sigue siendo válida; en la figura 1.4 se puede ver el coeficiente de transmisión de la doble barrera (1.36) y el perfil Breit-Wigner aplicado al mismo para diferentes valores de  $\nu_0$ ; los valores complejos de la energía del estado resonante fueron obtenidos en [48]. Como se puede apreciar en la figura mencionada, el perfil de Breit-Wigner funciona mejor cuando la resonancia es más angosta, y se pueden hacer dos observaciones.

En primer lugar, las resonancias se hacen más angostas a medida que la profundidad de la barrera crece (ver tabla 2 de [48]); esto está de acuerdo con los resultados que habíamos obtenido al analizar el tiempo de retraso en la sección anterior. En segundo lugar, los máximos en el coeficiente de transmisión coinciden en buena medida con la parte real de la energía de las resonancias. Esto muestra que las resonancias por sí mismas son capaces de darnos mucha información sobre el sistema, y es una de las razones por las cuales estamos interesados en desarrollar herramientas para obtenerlas.

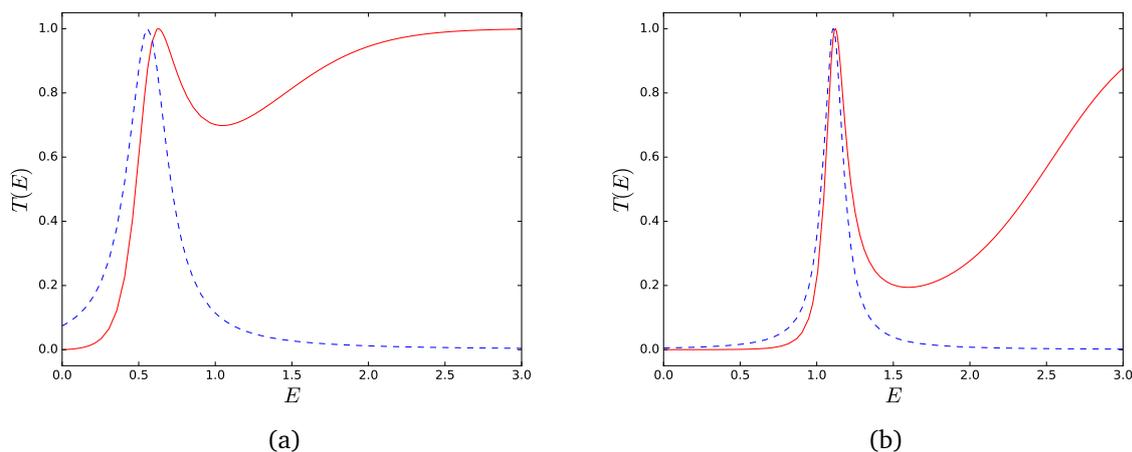


Figura 1.4: Coeficiente de transmisión  $T(E)$  para una partícula que incide sobre la doble barrera (1.36) (línea sólida) y perfil de Breit-Wigner (línea cortada) con  $\lambda = 1$  y  $\nu_0 = 2$  y  $5$ .

### 1.2.3. Rotación compleja

En lo que sigue discutiremos el concepto de rotación compleja aplicado a los estados de Siegert. La rotación compleja consiste en dejar que la variable  $r$  (o  $x$ ) adopte valores complejos, de manera que podemos escribir  $r = \rho e^{i\theta}$ , con  $\rho$  y  $\theta$  reales. En términos de  $\rho$  y  $\theta$ , la ecuación de Schrödinger queda de la siguiente manera:

$$\left[ -\frac{e^{2i\theta}}{2} \frac{d^2}{d\rho^2} + V'(\rho, \theta) - E \right] \varphi(\rho; \theta) = 0, \quad (1.50)$$

en donde  $V'(\rho, \theta) = V(r)$ , y la condición de contorno para  $\rho \rightarrow \infty$  es la siguiente:

$$\lim_{\rho \rightarrow \infty} \left( \frac{d}{d\rho} - i e^{i\theta} k \right) \varphi(\rho) = 0. \quad (1.51)$$

El comportamiento asintótico de los estados de Siegert queda como sigue:

$$\varphi(\rho, \theta) \sim e^{ik\rho e^{i\theta}}. \quad (1.52)$$

Si escribimos  $k = |k|e^{-i\gamma}$ , entonces eligiendo  $\theta = 1/2\pi + \gamma$ , obtenemos:

$$\varphi(\rho, \theta) \sim e^{-|k|\rho}. \quad (1.53)$$

Es decir, el estado de Siegert pasa a ser convergente. Esta idea es muy sencilla y permite transformar un problema de resonancias en otro de estados ligados. Sin embargo, por lo general se desconoce el valor de  $k$ , y por lo tanto no se dispone del valor de  $\gamma$  para elegir  $\theta$ . Notemos que, sin embargo, alcanza con que la parte real del argumento de la función exponencial (1.52) sea menor que cero para que el estado sea convergente; esta condición se cumple cuando  $\gamma < \theta < \pi + \gamma$ . Dependiendo del tipo de estado que se desea obtener, uno sabe en qué cuadrante se encuentra  $k$ , según lo que explicamos en la sección 1.2.2; por ejemplo, los estados ligados cumplen  $\gamma = 0$ , mientras que las resonancias tienen a  $k$  ubicada en el semiplano inferior, sobre el cual  $0 < \gamma < \pi$ .

Esto nos llevaría a suponer que es posible obtener todos los estados ligados, resonancias, antiresonancias y estados virtuales transformándolos en estados ligados por medio de una rotación compleja, pero en realidad este no es el caso, ya que el ángulo de rotación  $\theta$  debe ser elegido de manera que el potencial no cambie drásticamente. Esto quiere decir que la condición asintótica (1.21) debe seguir cumpliéndose después de la rotación.

Por ejemplo, si estudiamos la versión radial de la doble barrera (1.36):

$$V(r) = v_0 r^2 e^{-r^2}, \quad (1.54)$$

eligiendo  $\theta = \pi/2$ , el potencial se ve transformado de la siguiente manera:

$$V(r) = -v_0 \rho^2 e^{\rho^2}. \quad (1.55)$$

En ese caso, el argumento de la función exponencial ahora es positivo, lo cual implica que el comportamiento asintótico de las soluciones es completamente diferente. Este problema es típico de los potenciales que involucran funciones trascendentales, y la forma del potencial determina qué tan grande puede ser el valor del ángulo  $\theta$  sin que el problema cambie drásticamente. En el caso de la doble barrera, ese valor está en  $\pi/4$ , mientras que en un potencial de la forma  $V(r) = v_0 e^{-r}$ , podemos llegar hasta  $\pi/2$ . Profundizaremos más sobre estos conceptos en los capítulos 3 y 5.

Todas estas ideas las podemos resumir en términos de los espacios de Hilbert a los que pertenecen los estados y operadores. Por ejemplo, para un problema de simetría esférica, podemos definir un espacio de Hilbert para la parte radial de las soluciones, con el siguiente producto escalar:

$$\langle \chi | \xi \rangle = \int_0^\infty \chi^*(r) \xi(r) r^2 dr. \quad (1.56)$$

Los estados de Siegert que no son ligados (es decir,  $k$  no es un número imaginario positivo) no pueden ser normalizados respecto de este producto. La rotación compleja altera el producto escalar:

$$\langle \chi | \xi \rangle = \int_{r=0}^\infty \chi^*(\rho e^{i\theta}) \xi(\rho e^{i\theta}) d\rho, \quad (1.57)$$

y se puede elegir  $\theta$  de manera que el producto escalar sea finito. Es decir, que si cambiamos el producto escalar (o sea, el espacio de Hilbert en el cual trabajamos), las resonancias pasan a ser cuadráticamente integrables.

De manera alternativa, uno puede pensar a la rotación compleja como una transformación del hamiltoniano. Para ello, definimos un operador  $U(\theta)$  que aplicado a la función de onda, se traduce en la rotación compleja de la variable:  $U(\theta)\phi(r) = \phi(\rho e^{i\theta})$ , y lo aplicamos para transformar al operador:

$$H' = U^{-1}(\theta)HU(\theta) \quad (1.58)$$

Los estados de Siegert de  $H$  son estados ligados de  $H'$ . Al realizar esta transformación, uno debe elegir  $\theta$  de manera tal que los autovalores de  $H$  y  $H'$  sean los mismos, evitando inconvenientes como el que se ejemplifica en las ecuaciones (1.54) y (1.55)



# Capítulo 2

## El método Riccati-Padé

### Índice

---

<b>2.1. Potenciales simétricos</b> . . . . .	<b>35</b>
2.1.1. Oscilador armónico . . . . .	36
2.1.2. Oscilador cuártico . . . . .	38
<b>2.2. Problemas de fuerzas centrales</b> . . . . .	<b>41</b>
<b>2.3. Potenciales asimétricos</b> . . . . .	<b>42</b>
2.3.1. Oscilador anarmónico cúbico-cuártico . . . . .	44
<b>2.4. El RPM, dilatación de la coordenada y polos en el infinito</b> . . . . .	<b>45</b>

---

El método Riccati-Padé (RPM) es una herramienta práctica y poderosa que permite obtener los autovalores de la ecuación de Schrödinger para problemas separables[7-16, 49, 50]. Este método será utilizado en varios capítulos de este Trabajo de Tesis, y dado que no es tan conocido, consideramos conveniente dedicar un capítulo a introducirlo brevemente. Partiremos de una presentación general del mismo, y luego recaeremos en ejemplos concretos de su aplicación a varios tipos de problemas sencillos.

Comenzamos por estudiar la ecuación de Schrödinger adimensional, escrita en la siguiente forma<sup>1</sup>:

$$\psi''(x) + Q(x; E)\psi(x) = 0, \quad (2.1)$$

en donde  $Q(x; E)$  generalmente es igual a  $E - V(x)$  o  $2[E - V(x)]$ , dependiendo de cómo se realice la adimensionalización de la ecuación de Schrödinger. Podemos asumir que la función de onda  $\psi(x)$  admite un desarrollo en serie de la siguiente forma alrededor del origen:

$$\psi(x) = x^s \sum_{j=0}^{\infty} c_j x^{\beta j}, \quad (2.2)$$

en donde  $s \geq 0$  y  $\beta > 0$ . Cerca del origen, podemos tomar los primeros dos términos de esta expansión para obtener  $\psi(x) \sim x^s + c_1 x^{\beta+s}$ ; de manera similar, podemos estudiar el comportamiento de su derivada:  $\psi'(x) \sim s x^{s-1} + (\beta + s)c_1 x^{\beta+s-1}$ . El símbolo  $\sim$  indica “asintótico a”; su significado está tratado con detalle en el apéndice A. Elegimos  $c_0 = 1$ , ya que no nos interesa la constante de normalización.

---

<sup>1</sup>En el capítulo 1 explicamos brevemente cómo se adimensionaliza la ecuación de Schrödinger

Está claro que la función  $\psi(x)$  es analítica en  $x = 0$ . Para aplicar el RPM, nos interesa saber cómo se comporta la derivada logarítmica de la función de onda. Si  $s = 0$ , el comportamiento en el origen de dicha función es el siguiente:

$$\frac{\psi'(x)}{\psi(x)} \sim \beta c_1 x^{\beta-1}. \quad (2.3)$$

En cambio, si  $s \neq 0$ , obtenemos:

$$\frac{\psi'(x)}{\psi(x)} \sim \frac{s}{x}. \quad (2.4)$$

Cuando  $s = 0$  la función mencionada es analítica en el origen, pero si esta igualdad no se cumple, entonces nos encontramos con una singularidad. Por esta razón, definimos la derivada logarítmica regularizada:

$$f(x) = \frac{s}{x} - \frac{\psi'(x)}{\psi(x)}, \quad (2.5)$$

que es analítica en el origen para cualquier valor de  $s$  entero. Además, satisface la ecuación de Riccati[51]:

$$f'(x) + \frac{2sf(x)}{x} - f^2(x) - Q(x; E) = 0. \quad (2.6)$$

Por ser analítica, la función  $f(x)$  admite un desarrollo en serie de potencias alrededor del origen:

$$f(x) = x^{\beta-1} \sum_{j=0}^{\infty} f_j x^{\beta j}, \quad (2.7)$$

cuyos coeficientes pueden ser encontrados mediante una relación de recurrencia que se puede obtener a partir de la ecuación (2.6). Alternativamente se los puede encontrar en términos de los coeficientes  $c_j$  usando la definición (2.5). Más adelante veremos ejemplos de ambas metodologías.

Aproximamos a  $f(x)$  usando la función racional  $x^{\beta-1}[M/N](x)$ , en donde:

$$[M/N](x) = \frac{\sum_{j=0}^M a_j x^{\beta j}}{\sum_{j=0}^N b_j x^{\beta j}} = \sum_{j=0}^{M+N+1} f_j x^{\beta j} + O(x^{\beta(M+N+2)}). \quad (2.8)$$

Esta aproximación sigue una filosofía muy parecida a la de los aproximantes de Padé (estos se detallan en el apéndice B). En la aproximación (2.8) podemos elegir arbitrariamente  $b_0 = 1$ ; esto nos deja  $M + N + 1$  coeficientes indeterminados, además de la energía. Igualando los coeficientes que acompañan a las distintas potencias de  $x$ , obtenemos el siguiente sistema de ecuaciones:

$$\begin{cases} \sum_{k=0}^{\min(j,N)} b_k f_{j-k} = a_j, & j = 0, 1, \dots, M \\ \sum_{k=0}^N b_k f_{j-k} = 0, & j = M + 1, M + 2, \dots, M + N + 1 \end{cases} \quad (2.9)$$

en el cual tenemos  $M + N + 2$  ecuaciones con  $M + N + 1$  incógnitas. Para que este sistema tenga solución distinta de la trivial, es necesario que esté sobredeterminado, lo cual implica

que se anule el determinante de una matriz de Hankel[52] construida con los coeficientes  $f_j$ :

$$H_D^d(E) = \begin{vmatrix} f_{M-N+1} & f_{M-N+2} & \cdots & f_{M+1} \\ f_{M-N+2} & f_{M-N+3} & \cdots & f_{M+2} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ f_{M+1} & f_{M+2} & \cdots & f_{M+N+1} \end{vmatrix} = 0, \quad (2.10)$$

en donde  $D = N + 1$  y  $d = M - N$ . Este tipo de determinantes aparecerán frecuentemente, y nos referiremos a ellos como *determinantes de Hankel*.

Debido a que la función  $f(x)$  satisface la ecuación de Riccati, y que se la aproxima empleando un aproximante de Padé, el método se denomina Riccati-Padé (RPM, por sus siglas en inglés). En las secciones siguientes veremos algunos de los distintos tipos de problemas a los cuales el RPM puede ser aplicado, y daremos varios ejemplos de su aplicación.

## 2.1. Potenciales simétricos

Los problemas simétricos son aquellos en los cuales el potencial es invariante frente a la inversión espacial. La inversión espacial puede ser representada por un operador  $\mathcal{P}$  cuyo efecto sobre una función cualquiera es cambiar el signo del argumento:  $\mathcal{P}f(x) = f(-x)$ . Es fácil ver que  $\mathcal{P}^2 = I$ , siendo  $I$  el operador identidad, ya que  $\mathcal{P}^2 f(x) = \mathcal{P}\mathcal{P}f(x) = \mathcal{P}f(-x) = f(x)$ . El operador  $\mathcal{P}$  invierte los operadores momento y posición:

$$\mathcal{P}x\mathcal{P} = -x, \quad \mathcal{P}p\mathcal{P} = -p \quad (2.11)$$

(en la representación de coordenadas,  $p = -id/dx$ , y por lo tanto el efecto del operador  $\mathcal{P}$  sobre  $p$  puede deducirse del efecto que  $\mathcal{P}$  produce sobre  $x$ ), y dada la ecuación de Schrödinger adimensional (2.1), la simetría espacial representada implica que  $Q(x; E) = Q(-x; E)$ .

Si el problema es invariante frente a la inversión espacial, entonces el hamiltoniano conmuta con  $\mathcal{P}$  y por lo tanto la función de onda es autofunción de dicho operador. Dado que  $\mathcal{P}^2 = I$ , los autovalores del mismo son 1 y  $-1$ , de manera que  $\mathcal{P}\psi(x) = (-1)^s\psi(x)$ , en donde  $s = 0, 1$  si  $\psi(x)$  es simétrica o antisimétrica, respectivamente. Si además el potencial es una función analítica, es decir, admite un desarrollo en serie, podemos escribir a  $Q(x; E)$  de la siguiente manera:

$$Q(x; E) = \sum_{j=0}^{\infty} q_j x^{2j} \quad (2.12)$$

(las potencias de  $x$  deben ser todas pares ya que en caso contrario el problema deja de ser simétrico), y la función de onda admite un desarrollo en serie de potencias de la siguiente forma:

$$\psi(x) = \sum_{j=0}^{\infty} c_j x^{2j+s}, \quad (2.13)$$

en donde  $s = 0, 1$  según la función de onda sea par o impar. Está claro que en este caso el parámetro  $\beta$  de la ecuación (2.2) es igual a 2. La derivada de la función de onda admite un desarrollo en serie similar:

$$\psi'(x) = \sum_{j=1}^{\infty} (2j+s) c_j x^{2j+s-1}, \quad (2.14)$$

y uno puede definir  $f(x)$  como en la ecuación (2.5). Reemplazando el desarrollo en serie (2.7) en la ecuación de Riccati (2.6) se puede obtener la siguiente relación de recurrencia para los coeficientes  $f_j$ :

$$f_j = \frac{1}{2j + 2s + 1} \left[ \sum_{k=0}^{j-1} f_k f_{j-k-1} + q_j \right]. \quad (2.15)$$

### 2.1.1. Oscilador armónico

Para ver un ejemplo concreto de la aplicación del método, podemos empezar por el oscilador armónico:

$$[p^2 + x^2]\psi(x) = E\psi(x). \quad (2.16)$$

Este problema está tratado ampliamente en los libros de texto de Mecánica Cuántica tradicionales[37, 53, 54], y las soluciones tienen la siguiente forma:

$$E_n = 2n + 1, \quad \psi_n(x) = e^{-\frac{x^2}{2}} H_n(x), \quad (2.17)$$

en donde  $n = 0, 1, \dots$ , y los  $H_n(x)$  son los polinomios de Hermite. Es fácil ver que la derivada logarítmica de la función de onda es un cociente de polinomios:

$$\frac{\psi'_n(x)}{\psi_n(x)} = \frac{H'_n(x) - xH_n(x)}{H_n(x)}. \quad (2.18)$$

Además, podemos escribir a los polinomios de Hermite como  $H_n(x) = x^s P_n(x)$ , en donde  $P_n(x)$  es un polinomio par,  $s = 0$  cuando  $n$  es par, y  $s = 1$  cuando  $n$  es impar. Luego, tenemos:

$$\frac{\psi'_n(x)}{\psi_n(x)} = \frac{H'_n(x)}{H_n(x)} - x = \frac{s}{x} + \frac{P'_n(x)}{P_n(x)} - x \sim \frac{s}{x}, \quad \text{para } x \rightarrow 0; \quad (2.19)$$

de manera que la definición (2.5) está justificada. La función  $f(x)$  es analítica en el origen, y por lo tanto admite un desarrollo en serie de la forma (2.7) (recordemos que para este caso  $\beta = 2$ ). Empleando la relación de recurrencia (2.15), usando  $q_0 = E$ ,  $q_1 = 1$  y  $q_j = 0$  para  $j > 1$ , podemos obtener los coeficientes  $f_j$ . Para  $s = 0$ , los primeros de ellos son:

$$f_0 = E \quad (2.20)$$

$$f_1 = \frac{1}{3}(E^2 - 1) \quad (2.21)$$

$$f_2 = \frac{2}{15}(E^3 - E) \quad (2.22)$$

$$f_3 = \frac{1}{315}(17E^4 - 22E^2 + 5). \quad (2.23)$$

A continuación usamos una aproximación racional como la de la ecuación (2.8). Cuando la energía satisface la ecuación (2.17), la función  $f(x)$  construida con las soluciones exactas es una función racional, y en consecuencia el aproximante de Padé a dicha función es exacto[55]. Por lo tanto, esperamos que las soluciones de la ecuación (2.10) den los

$s$	$d$	$D$	Raíces
0	0	2	$-5(1), -1(2), 1(2), 5(1)$
		3	$-9(1), -5(2), -1(3), 1(3), 5(2), 9(1)$
		4	$-13(1), -9(2), -5(3), -1(4), 1(4), 5(3), 9(2), 13(1)$
		5	$-17(1), -13(2), -9(3), -5(4), -1(5), 1(5), 5(4), 9(3), 13(2), 17(1)$
	1	2	$-5(1), -1(2), 1(2), 5(1)$
		3	$-9(1), -5(2), -1(3), 0, 1(3), 5(2), 9(1)$
		4	$-13(1), -9(2), -5(3), -1(4), 1(4), 5(3), 9(2), 13(1)$
		5	$-17(1), -13(2), -9(3), -5(4), -1(5), 0, 1(5), 5(4), 9(3), 13(2), 17(1)$
1	0	2	$-7(1), -3(2), 3(2), 7(1)$
		3	$-11(1), -7(2), -3(3), 3(3), 7(2), 11(1)$
		4	$-15(1), -11(2), -7(3), -3(4), 3(4), 7(3), 11(2), 15(1)$
		5	$-19(1), -15(2), -11(3), -7(4), -3(5), 3(5), 7(4), 11(3), 15(2), 19(1)$
	1	2	$-7(1), -3(2), 3(2), 7(1)$
		3	$-11(1), -7(2), -3(3), 0, 3(3), 7(2), 11(1)$
		4	$-15(1), -11(2), -7(3), -3(4), 3(4), 7(3), 11(2), 15(1)$
		5	$-19(1), -15(2), -11(3), -7(4), -3(5), 0, 3(5), 7(4), 11(3), 15(2), 19(1)$

Tabla 2.1: Raíces reales de los determinantes de Hankel del oscilador armónico. En paréntesis se encuentra indicada la multiplicidad de cada raíz. Notar la aparición de la raíz espúrea 0 cuando  $d = 1$ . También se pueden encontrar raíces imaginarias, y algunas raíces espúreas reales cuando  $d > 1$ .

autovalores del problema. Para  $s = 0$ , los primeros determinantes de Hankel son:

$$H_2^0(E) = \frac{(E^2 - 1)^2 (E^2 - 25)}{4725} \quad (2.24)$$

$$H_2^1(E) = \frac{(E^2 - 1)^2 (E^2 - 25) (E^2 + 3)}{297675} \quad (2.25)$$

$$H_3^0(E) = \frac{(E^2 - 1)^3 (E^2 - 25)^2 (E^2 - 81)}{46414974375} \quad (2.26)$$

$$H_3^1(E) = \frac{4(E^2 - 1)^3 (E^2 - 25)^2 (E^2 - 81) E}{896041080309375}. \quad (2.27)$$

Lo que resta es calcular sus raíces; en la tabla 2.1 se pueden ver algunas de ellas. Como se puede apreciar, varios de los valores obtenidos por medio de este procedimiento están de acuerdo con la solución exacta al problema:  $E_n = 2n + 1$ . Además de estos valores, también aparecen otros que no se corresponden con dicha solución; por ejemplo, para  $D, d, s = 2, 1, 0$  aparecen las raíces  $\pm i\sqrt{3}$  y para  $D, d, s = 3, 1, 0$  se puede hallar  $\pm i\sqrt{29}$  (en la tabla solo listamos las raíces reales). Con  $d \geq 2$  también aparecen otras raíces incorrectas que son reales. A diferencia de los valores correctos, estas raíces aparecen para un único par de valores de  $D$  y  $d$ , y por lo tanto son fáciles de identificar. Por último, hay un conjunto de raíces espurias  $-(2n + 1)$  que tienen la misma multiplicidad que las raíces correctas. Este tipo de soluciones aparece como consecuencia de una propiedad de las raíces de los determinantes de Hankel que estudiaremos más adelante en este capítulo.

### 2.1.2. Oscilador cuártico

El oscilador armónico es un gran ejemplo para introducir el RPM ya que tiene solución exacta, y deja ver algunas de las propiedades del método con gran claridad. Sin embargo, no nos dice nada respecto de si el método es útil para resolver de forma numérica problemas que no tienen solución exacta. Para pasar de un problema con solución exacta a otro que no la tiene de la manera menos abrupta posible, podemos tratar un oscilador armónico perturbado por un término cuártico:

$$[p^2 + x^2 + \lambda x^4] \psi(x) = E\psi(x). \quad (2.28)$$

Este oscilador se transforma en el oscilador armónico cuando  $\lambda = 0$ ; ya sabemos que para este caso el RPM da la solución exacta. Sin embargo, a priori no sabemos qué ocurrirá con las soluciones de la ecuación (2.10) cuando  $\lambda \neq 0$ . Para aplicar el RPM, en primer lugar empleamos la relación de recurrencia (2.15) usando  $q_0 = E$ ,  $q_1 = 1$ ,  $q_2 = \lambda$ , y el resto de los  $q_j$  iguales a 0 para obtener los  $f_j$ ; luego por medio de la ecuación (2.10) se obtienen las soluciones. La tabla 2.2 muestra las raíces de la ecuación (2.10) cuyo valor se encuentra cerca de  $E = 1$  para distintos valores de  $\lambda$ .

Recordemos que para el caso del oscilador armónico ( $\lambda = 0$ ) obteníamos el valor de la solución exacta  $E = 1$  con multiplicidad igual al valor de  $D$ ; es decir, para  $D = 2$  aparecía la raíz dos veces, para  $D = 3$  aparecía tres veces, y así sucesivamente. Si ahora observamos los valores obtenidos para  $\lambda = 0,01$ , podemos ver claramente cómo en lugar de raíces múltiples tenemos un conjunto de raíces que si bien son distintas entre sí, todas se acercan a la solución al problema. La cantidad de estas raíces es igual a  $D$  cuando  $\lambda = 0,01$ , pero algunas de ellas comienzan a desaparecer para valores mayores de  $\lambda$ . En realidad estas raíces no desaparecen, sino que toman valores complejos; en los capítulos 3 y 5) estudiaremos las raíces complejas con más detalle, pero por ahora centraremos nuestra atención en las raíces reales.

Las raíces de la tabla 2.2 están acomodadas de manera que si uno toma una raíz determinada para un valor de  $D = D_0$ , la que está inmediatamente por encima (en un valor  $D = D_0 - 1$ ) es la más cercana de todas las calculadas para ese otro valor de  $D$ . Al organizarlas de esta manera, uno puede definir distintas secuencias de raíces que convergen hacia los autovalores del problema. A la mejor de esas secuencias (la que en la tabla se encuentra a la izquierda) la llamaremos *secuencia fundamental*.

En la figura 2.1 graficamos la velocidad de convergencia de tres de estas secuencias en función de  $D$ . Se puede ver que el método converge más rápidamente a los autovalores del problema cuando  $\lambda \rightarrow 0$ . Esto es esperable, ya que en el límite mencionado el RPM da la solución exacta al problema. También se puede buscar las raíces correspondientes al estado excitado  $n = 2$ , para las cuales se encuentran resultados similares, pero con una raíz menos para cada valor de  $D$ . Estas raíces no se incluyen en la tabla 2.2 ya que no aportan más información para la discusión.

Al ver la figura 2.1 uno puede pensar que el RPM solo es útil para resolver el problema (2.28) cuando  $\lambda$  es pequeño. Sin embargo, esto no es cierto; si hacemos un scaling de la variable por medio de un operador unitario  $U$  que satisface:  $UpU^\dagger = \gamma^{-1}p$  y  $UxU^\dagger = \gamma x$  obtenemos:

$$\gamma^2 U H U^\dagger = p^2 + \gamma^4 x^2 + \lambda \gamma^6 x^4; \quad (2.29)$$

luego eligiendo  $\gamma = \lambda^{-1/6}$ , y definiendo  $H' = \lambda^{-1/3} U H U^\dagger$ , obtenemos:

$$H' = p^2 + \lambda^{-1/3} x^2 + x^4, \quad (2.30)$$

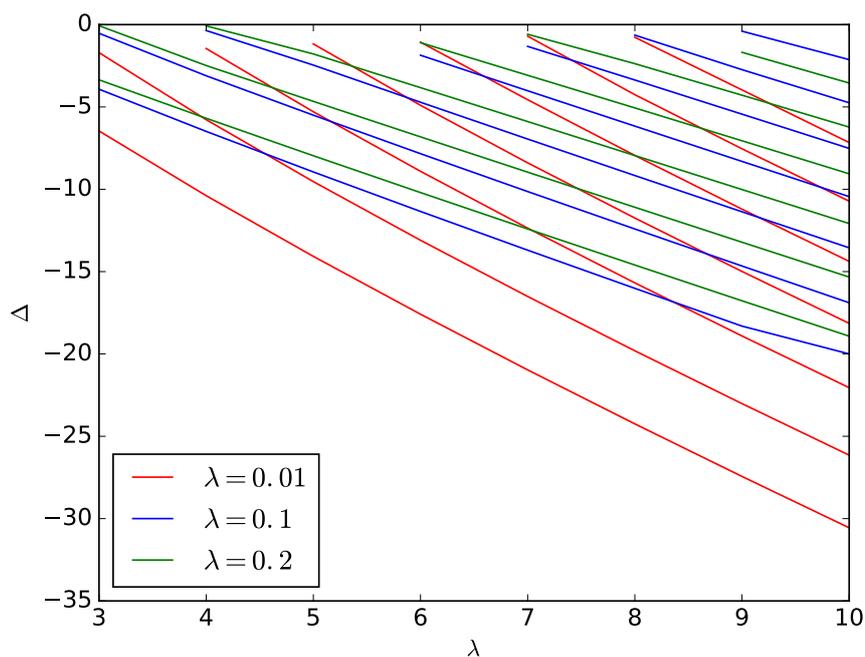


Figura 2.1: Velocidad de convergencia del RPM aplicado a la ecuación (2.28) en función de  $D$  medida en  $\Delta = \log_{10} |E_D - E_{D-1}|$  para distintos valores de  $\lambda$ .

del cual podemos tomar el límite cuando  $\lambda \rightarrow \infty$  para obtener:

$$H' = p^2 + x^4. \quad (2.31)$$

La aplicación del RPM a este problema es muy sencilla y da muy buenos resultados; se obtienen conjuntos de raíces con propiedades similares a los que se pueden observar en la tabla 2.2, y la velocidad de convergencia es muy buena. En la figura 2.2 se puede observar cómo convergen las distintas secuencias de raíces al estado fundamental. En el capítulo 3 obtendremos los autovalores de la ecuación de Schrödinger para este problema con gran precisión.

Al pasar podemos mencionar una peculiaridad que se cumple para este problema pero que no es una característica general del RPM: las raíces de los determinantes de Hankel son siempre cotas superiores o inferiores a la energía; en [7] se puede ver una demostración de este hecho para la secuencia fundamental, y en la figura 2.2 se muestra una verificación numérica. También se puede observar indicios del mismo comportamiento en la tabla 2.2.

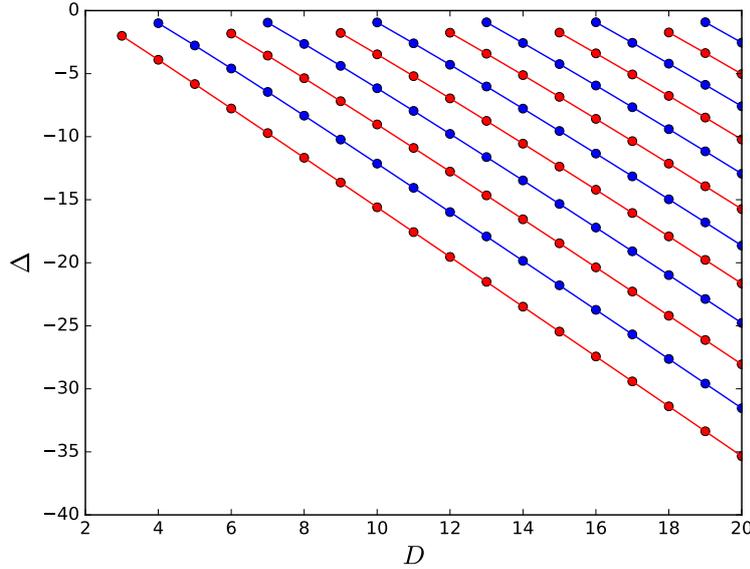


Figura 2.2: Convergencia de las distintas raíces que aparecen a medida que  $D$  aumenta para el estado fundamental del oscilador cuántico. Se muestran los resultados para  $d = s = 0$ ; en rojo se encuentran las secuencias que convergen por debajo, y en azul las que convergen por arriba.

$\lambda$	$D$	Raíces										
0,01	2	1,00737332420703302280	1,02722833753250066875	0,97204977153010522203								
	3	1,00737367204053527146	1,00737535666559287688	1,00736855323005966555	1,07450194390991265326							
	4	1,00737367208137403490	1,00737367237310858214	1,00737367084915768727	1,00738625371765468434	0,92189058256283431556						
	5	1,00737367208138245795	1,00737367208146262852	1,00737367208138246053	1,00737367208138246053	1,00737367208138246053	1,00737367208138246053	1,00737367208138246053	1,00737367208138246053	1,00737367208138246053	1,00737367208138246053	
	6	1,00737367208138246053	1,00737367208138246053	1,00737367208138246053	1,00737367208138246053	1,00737367208138246053	1,00737367208138246053	1,00737367208138246053	1,00737367208138246053	1,00737367208138246053	1,00737367208138246053	
	7	1,00737367208138246053	1,00737367208138246053	1,00737367208138246053	1,00737367208138246053	1,00737367208138246053	1,00737367208138246053	1,00737367208138246053	1,00737367208138246053	1,00737367208138246053	1,00737367208138246053	
	8	1,00737367208138246053	1,00737367208138246053	1,00737367208138246053	1,00737367208138246053	1,00737367208138246053	1,00737367208138246053	1,00737367208138246053	1,00737367208138246053	1,00737367208138246053	1,00737367208138246053	
	9	1,00737367208138246053	1,00737367208138246053	1,00737367208138246053	1,00737367208138246053	1,00737367208138246053	1,00737367208138246053	1,00737367208138246053	1,00737367208138246053	1,00737367208138246053	1,00737367208138246053	
	10	1,00737367208138246053	1,00737367208138246053	1,00737367208138246053	1,00737367208138246053	1,00737367208138246053	1,00737367208138246053	1,00737367208138246053	1,00737367208138246053	1,00737367208138246053	1,00737367208138246053	
	RR		1,00737367208138246053									
	0,1	2	1,06516558910646450864	1,36370592657855556532	0,62525055925658560541							
3		1,06528518136996129843	1,06607038482364427115	1,06178237142564201318								
4		1,06528550841231946958	1,06528868479138062759	1,06178237142564201318	1,07917309945073771930							
5		1,06528550953919259259	1,06528552411339238894	1,06526613227811014530	1,06538236072803309902	1,01728232656417564031						
6		1,06528550954369758113	1,06528550961669483145	1,065285539669783499564	1,06528619861598309623	1,06484960930412708950	1,29632383940946359276					
7		1,06528550954371759213	1,06528550954410802927	1,06528550885754471243	1,06528551449984988147	1,06528183257579864969	1,06714115741289768968	1,29632383940946359276				
8		1,06528550954371768836	1,06528550954371988712	1,06528550953939600174	1,06528550957978488406	1,06528547893476206869	1,06530356277322188233	1,29632383940946359276				
9		1,06528550954371768885	1,06528550954371770177	1,06528550954368966063	1,06528550954398321374	1,06528547893476206869	1,06530356277322188233	1,29632383940946359276				
10		1,06528550954371768886	1,06528550954371768894	1,06528550954371750250	1,06528550954398321374	1,06528547893476206869	1,06530356277322188233	1,29632383940946359276				
RR			1,06528550954371768886									
0,2		2	1,11784735137585191062	1,98006804538192555344	0,26732598050825689452							
	3	1,11829059435271940697	1,12157437113103428358	1,10164406042475391525								
	4	1,11829264343792973434	1,11831463392862251479	1,10164406042475391525	1,19922039905420799471							
	5	1,11829265430369498697	1,11829280767228863617	1,11814280168273253583	1,11829134893379555882	1,11913708111087446336	0,85507737505969921961					
	6	1,11829265436664821888	1,11829265547015376572	1,11829134893379555882	1,11829134893379555882	1,11913708111087446336	0,85507737505969921961					
	7	1,11829265436703662360	1,11829265437517993377	1,11829264308887833453	1,11829264308887833453	1,11830147599721473418	1,11400330185521609826					
	8	1,11829265436703913644	1,11829265436710050221	1,11829265426982828735	1,11829265426982828735	1,11829274340707260420	1,11824033463851320436	1,13937909929947022798				
	9	1,11829265436703915331	1,11829265436703962399	1,11829265436620081034	1,11829265436620081034	1,11829265524577611887	1,11829205102859763720	1,11857899639432553591				
	10	1,11829265436703915343	1,11829265436703915710	1,11829265436703190933	1,11829265436703190933	1,11829265524577611887	1,11829205102859763720	1,11857899639432553591				
	RR		1,11829265436703915343									
	0,5	2	1,24014909305870642502	1,25614068650248100854	1,16065699835260404996							
3		1,24184175962230118969	1,24185405891818884770	1,24075537222413468349	1,81665033624444381762							
4		1,24185396632774642223	1,24199883599323809160	1,24075537222413468349	1,24879724580347004941							
5		1,24185405891818884770	1,24185481300025066866	1,24185390805480835319	1,24195226331198937145	1,20300090503144547054						
6		1,24185405965458413516	1,24185407337660588007	1,24184802350992356174	1,24185390805480835319	1,24195226331198937145	1,20300090503144547054					
7		1,24185405965144867328	1,24185405978284864627	1,24185390805480835319	1,24185405797129266739	1,2418535714718294144	1,24121341603864393577	1,48184363696244419743				
8		1,24185405965149691498	1,24185405965274855090	1,24185405797129266739	1,24185405963330287815	1,24185407596471632017	1,24184450782207044183	1,24572118058038946468				
9		1,24185405965149731827	1,24185405965150921221	1,24185405963330287815	1,24185405963330287815	1,24185407596471632017	1,24184450782207044183	1,24572118058038946468				
10		1,24185405965149732169	1,24185405965149743459	1,24185405963330287815	1,24185405963330287815	1,24185407596471632017	1,24184450782207044183	1,24572118058038946468				
RR			1,24185405965149732172									

Tabla 2.2: Solución de la ecuación (2.10) para el problema (2.28) usando  $d = 0$  y  $s = 0$ . Incluimos un cálculo variacional con las 40 primeras autofunciones pares del oscilador armónico como base (ver apéndice C para más detalle).

## 2.2. Problemas de fuerzas centrales

Dada la ecuación de Schrödinger en coordenadas radiales:

$$-\frac{1}{2}\nabla^2\psi(r, \theta, \varphi) + V(r, \theta, \varphi)\psi(r, \theta, \varphi) = E\psi(r, \theta, \varphi), \quad (2.32)$$

los problemas de fuerzas centrales son aquellos en los cuales el potencial depende solamente de la distancia al origen:  $V(r, \theta, \varphi) = V(r)$ , y la función de onda es separable en sus partes radial y angular:  $\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)Y_l^m(\theta, \varphi)$ [37]. La ecuación para la parte angular tiene solución exacta (los armónicos esféricos) y no nos interesa en este momento, por lo cual centramos nuestra atención en la parte radial:

$$-\frac{1}{2}R''(r) - \frac{1}{r}R'(r) + \left[ \frac{l(l+1)}{2r^2} + V(r) \right]R(r) = ER(r) \quad (2.33)$$

Si hacemos la sustitución  $rR(r) = u(r)$  obtenemos una ecuación más sencilla:

$$-\frac{1}{2}u''(r) + \left[ \frac{l(l+1)}{2r^2} + V(r) \right]u(r) = Eu(r). \quad (2.34)$$

Esta ecuación es muy parecida a la ecuación de Schrödinger en una dimensión. Sin embargo, la función  $u(r)$  no tiene las mismas propiedades que la función de onda. Por ejemplo, el comportamiento asintótico en el origen es  $u(r) \sim r^{l+1}$ .

En analogía con lo que hicimos para el caso de los potenciales simétricos, definimos:

$$f(r) = \frac{l+1}{r} - \frac{u'(r)}{u(r)} \quad (2.35)$$

Y obtenemos la siguiente ecuación de Riccati:

$$f'(r) - f^2(r) + \frac{2(l+1)}{r}f(r) - 2[E - V(r)] = 0. \quad (2.36)$$

Esta ecuación de Riccati es idéntica a la ecuación (2.6) si se define  $Q = 2[E - V(r)]$  y  $s = l + 1$ . Desarrollamos la función  $f(r)$  y el potencial en serie:

$$f(r) = \sum_{j=0}^{\infty} f_j r^j \quad (2.37)$$

$$V(r) = \sum_{j=-1}^{\infty} v_j r^j \quad (2.38)$$

Si  $v_{-1} \neq 0$ ,  $f_0$  está determinado por dicho coeficiente:

$$f_0 = -\frac{v_{-1}}{l+1}, \quad (2.39)$$

y la relación de recurrencia para los  $f_j$  está dada por:

$$f_j = \frac{1}{2l+j+2} \left[ \sum_{i=0}^{j-1} f_i f_{j-i-1} - 2v_{j-1} + 2E\delta_{j1} \right], \quad j = 1, 2, \dots \quad (2.40)$$

La aproximación racional que realizamos en este caso es la siguiente:

$$\left[ \frac{M}{N} \right](r) = \frac{\sum_{j=0}^M a_j r^j}{\sum_{j=0}^N b_j r^j} = \sum_{j=0}^{M+N+1} f_j r^j + O[r^{M+N+2}], \quad (2.41)$$

y por argumentos similares a los de la sección 2.1, se puede llegar a una ecuación igual a (2.10).

Esta versión del RPM es muy parecida a la que es aplicable a los potenciales simétricos, y por lo tanto no presentaremos ningún ejemplo.

### 2.3. Potenciales asimétricos

Las dos secciones anteriores trataron problemas en los cuales el comportamiento de la función de onda en el origen es conocido; sin embargo, normalmente no se dispone de esa ventaja. Podemos tomar nuevamente la ecuación (2.1), pero en este caso con la única condición de que  $Q(x; E)$  sea una función analítica, por lo cual puede ser desarrollada en serie:

$$Q(x; E) = \sum_{j=0}^{\infty} q_j x^j. \quad (2.42)$$

Como consecuencia la función de onda admite un desarrollo similar:

$$\psi(x) = \sum_{j=0}^{\infty} c_j x^j. \quad (2.43)$$

Bajo estas condiciones el comportamiento asintótico de la derivada logarítmica de la función de onda es:

$$\frac{\psi'(x)}{\psi(x)} \sim c_1 \quad (2.44)$$

ya que, al igual que en casos anteriores, hemos dejado de lado la normalización y elegido  $c_0 = 1$ . Definimos:

$$f(x) = -\frac{\psi'(x)}{\psi(x)}, \quad (2.45)$$

la cual satisface la siguiente ecuación de Riccati:

$$f'(x) - f^2(x) - Q(x; E) = 0, \quad (2.46)$$

y los coeficientes  $f_j$  satisfacen la siguiente relación de recurrencia:

$$f_j = \frac{1}{j} \left[ \sum_{k=0}^{j-1} f_k f_{j-k-1} + q_{j-1} \right], \quad j = 1, 2, \dots \quad (2.47)$$

con  $f_0 = c_1$ . Dado que  $c_1$  no es conocido,  $f_0$  es un parámetro indeterminado más; por lo tanto, utilizamos el siguiente aproximante:

$$\left[ \frac{M}{N} \right](x) = \frac{\sum_{j=0}^M a_j x^j}{\sum_{j=0}^N b_j x^j} = \sum_{j=0}^{M+N+1} f_j x^j + O[x^{M+N+3}], \quad (2.48)$$

que como se puede ver, da correctamente un término más que en el caso anterior (la diferencia entre  $f(x)$  y su aproximante es del orden de  $x^{M+N+3}$ , en vez de  $x^{M+N+2}$ ), de manera que se obtiene un sistema de ecuaciones similar a (2.9), pero con una incógnita adicional. Siguiendo un razonamiento parecido al de la sección 2.1, podemos llegar a la conclusión de que para que dicho sistema de ecuaciones tenga una solución distinta de la trivial, es necesario que[7]:

$$H_D^d = H_D^{d+1} = 0 \quad (2.49)$$

En este caso, tenemos la tarea de resolver el sistema de ecuaciones (2.49) para obtener de manera simultánea los valores de  $E$  y de  $f_0$ .

Emplear esta condición no es la única manera de resolver el problema. En general, uno puede tomar dos determinantes de Hankel con diferentes valores de  $D$  y  $d$  y encontrar las raíces del sistema, y los resultados suelen converger a los autovalores del problema. Otra alternativa es construir un determinante usando los coeficientes  $f_j$  para  $j$  par, y otro usando los  $f_j$  con  $j$  impar[12]. Esta última estrategia tiene la ventaja de converger más rápidamente, ya que incluye coeficientes de orden más elevado en los determinantes de Hankel.

Por último, existe una alternativa que consiste en escribir a la función de onda como una suma de una función par y otra impar:  $\psi(x) = \psi_p(x) + \psi_I(x)$ . De la misma manera, podemos separar a  $Q(x; E) = Q_p(x; E) + Q_I(x; E)$ . La ecuación de Schrödinger queda separada en un sistema de dos ecuaciones acopladas que puede ser escrito de la siguiente manera:

$$\begin{pmatrix} p^2 - Q_p & -Q_I \\ -Q_I & p^2 - Q_p \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_p \\ \psi_I \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (2.50)$$

Como siempre, podemos desarrollar a las funciones en serie:

$$\psi_p(x) = \sum_{j=0}^{\infty} c_j x^{2j} \quad \psi_I(x) = \sum_{j=0}^{\infty} d_j x^{2j+1} \quad (2.51)$$

$$Q_p(x) = \sum_{j=0}^{\infty} q_j x^{2j} \quad Q_I(x) = \sum_{j=0}^{\infty} w_j x^{2j+1} \quad (2.52)$$

y obtener una relación de recurrencia para los coeficientes:

$$c_j = -\frac{1}{2j(2j-1)} \left[ \sum_{k=0}^{j-1} q_{j-k-1} c_k + \sum_{k=0}^{j-2} d_k w_{j-k-2} \right] \quad (2.53)$$

$$d_j = -\frac{1}{(2j+1)2j} \left[ \sum_{k=0}^{j-1} (q_k d_{j-k-1} + w_k c_{j-k-1}) \right]. \quad (2.54)$$

A continuación, definimos:

$$f_p(x) = -\frac{\psi_p'(x)}{\psi_p(x)}, \quad f_I(x) = \frac{1}{x} - \frac{\psi_I'(x)}{\psi_I(x)}, \quad (2.55)$$

Ambas funciones son analíticas y admiten desarrollo en serie:

$$f_p(x) = \sum_{j=0}^{\infty} f_j x^{2j+1}, \quad f_I(x) = \sum_{j=0}^{\infty} g_j x^{2j+1} \quad (2.56)$$

	$D$	$n = 0$	$n = 1$	$n = 2$	
$E$	4	1,01427143196482758460	3,07348865310156836830		
	5	1,01427385184110962620	3,06986962330758988421	5,19428113429442099561	
	6	1,01427221756487264230	3,06988924594726989488	5,17819080032831129771	
	7	1,01427373005134507310	3,06988849977888995569	5,17829013227121816654	
	8	1,01427377219418230250	3,06988850479411839810	5,17828582187068477900	
	9	1,01427377318306242320	3,06988850439790090098	5,17828588380354310962	
	10	1,01427377322473145330	3,06988850439924400800	5,17828588102814472265	
	RR	1,01427377322578383249	3,06988850439891615533	5,17828588108044809227	
	$f_0$	4	0,00945909904073685928	-57,22580464463986284101	
		5	0,00945877457324563687	-56,44602889114787880243	0,14120966224695559415
6		0,00946014742323604219	-56,45167179945802088297	0,14666793442858359165	
7		0,00945882589644464357	-56,45141912197578033483	0,14662466044063556784	
8		0,00945879013302600967	-56,45139827473759175211	0,14662698534114021692	
9		0,00945878927272175137	-56,45139808529354559997	0,14662694599664682016	
10		0,00945878923706840297	-56,45139806697468130553	0,14662694802488733894	

Tabla 2.3: Valores de  $E$  y  $f_0$  obtenidos resolviendo  $H_D^0 = H_D^1 = 0$  a distintos valores de  $D$  para el problema  $H = p^2 + x^2 + \lambda(x^3 + x^4)$  usando  $\lambda = 0,02$ . A modo de referencia, mostramos el resultado obtenido mediante Rayleigh-Ritz empleando las primeras 50 autofunciones del oscilador armónico como base.

y se puede obtener sus coeficientes por medio de las siguientes relaciones de recurrencia:

$$f_j = -(2j + 2)c_{j+1} - \sum_{k=0}^{j-1} c_{j-k}f_k \quad (2.57)$$

$$g_j = \frac{1}{d_0} \left[ d_{j+1} - (2j + 3)d_{j+1} - \sum_{k=0}^{j-1} d_{j-k}f_k \right]. \quad (2.58)$$

Estas últimas fueron obtenidas empleando las definiciones de  $f_p(x)$  y  $f_l(x)$  a partir de  $\psi_p(x)$  y  $\psi_l(x)$  respectivamente, en lugar de emplear una ecuación de Riccati, como en casos anteriores. Una vez que se obtienen los  $f_j$  y los  $g_j$  se puede construir los determinantes de Hankel y encontrar sus raíces. Los resultados que se obtienen son similares a los obtenidos al resolver la ecuación (2.49).

### 2.3.1. Oscilador anarmónico cúbico-cuártico

A modo de ejemplo, trataremos el siguiente oscilador anarmónico:

$$H = p^2 + x^2 + \lambda(x^3 + x^4) \quad (2.59)$$

Usando la ecuación (2.47) podemos obtener los primeros  $f_j$ , usando  $q_0 = E$ ,  $q_2 = 1$ ,  $q_3 = q_4 = \lambda$  y los  $q_j$  restantes iguales a 0:

$$f_1 = f_0^2 + E \quad (2.60)$$

$$f_2 = f_0^3 + f_0E \quad (2.61)$$

$$f_3 = f_0^4 + \frac{4}{3}f_0^2E + \frac{1}{3}E^2 - \frac{1}{3} \quad (2.62)$$

$$f_4 = f_0^5 + \frac{5}{3}f_0^3E + \frac{2}{3}f_0E^2 - \frac{1}{6}f_0 - \frac{1}{4}\lambda \quad (2.63)$$

Con estos podemos construir los determinantes  $H_D^d$  y  $H_D^{d+1}$  y resolver la ecuación (2.49). En la tabla 2.3 se pueden ver los resultados para  $\lambda = 0,02$ .

## 2.4. El RPM, dilatación de la coordenada y polos en el infinito

Para cerrar este capítulo, trataremos dos propiedades fundamentales del RPM, que servirán para explicar los resultados que mostraremos más adelante en este Trabajo de Tesis. En primer lugar, describiremos cómo se comportan las raíces de los determinantes de Hankel frente a la dilatación de la coordenada; en segundo, mostraremos que hallar las raíces del determinante de Hankel es equivalente a mover una singularidad de la derivada logarítmica al infinito.

Para describir la primera propiedad mencionada, tomamos la ecuación de Schrödinger (2.1) con  $Q(x; E) = E - V(x)$ , y realizamos el cambio de variable  $x = \gamma z$ . Definiendo  $\varphi(z) = \psi(\gamma z)$ ,  $v(z) = \gamma^2 V(\gamma z)$  y  $\varepsilon = \gamma^2 E$ , obtenemos:

$$\frac{d^2 \varphi(z)}{dz^2} + [\varepsilon - v(z)] \varphi(z) = 0. \quad (2.64)$$

Las dos ecuaciones de Schrödinger están relacionadas a través de un cambio de variable, pero sin embargo sus autovalores son diferentes. Si  $\psi(x) \sim x^\alpha$  cuando  $x \rightarrow 0$ , entonces la derivada logarítmica regularizada debe ser definida de la siguiente manera:

$$f(x) = \frac{\alpha}{x} - \frac{\psi'(x)}{\psi(x)}. \quad (2.65)$$

Para la función  $\varphi(z)$  tenemos:

$$\frac{\varphi'(z)}{\varphi(z)} = \gamma \frac{\psi'(x)}{\psi(x)} \sim \gamma \frac{\alpha}{x} = \frac{\alpha}{z}, \quad (2.66)$$

de manera que la derivada logarítmica regularizada de  $\varphi(z)$  puede ser escrita de la siguiente manera:

$$g(z) = \frac{\alpha}{z} - \frac{\varphi'(z)}{\varphi(z)}, \quad (2.67)$$

en donde el símbolo ' ahora se refiere a una derivación respecto de  $z$ . Luego:

$$f(x) = \frac{\alpha}{\gamma z} - \frac{1}{\gamma} \frac{\varphi'(z)}{\varphi(z)} = \frac{1}{\gamma} g(z). \quad (2.68)$$

Si escribimos los desarrollos en serie de  $f$  y  $g$  como  $f(x) = \sum f_j x^j$  y  $g(z) = \sum g_j z^j$ , entonces  $g_j = \gamma f_j$ . Por lo tanto, si llamamos  $H_{D,f}^d(E)$  y  $H_{D,g}^d(E)$  a los determinantes de Hankel construidos con los coeficientes  $f_j$  y  $g_j$ , respectivamente, tenemos que:

$$H_{D,f}^d(E) = \gamma^D H_{D,g}^d(E). \quad (2.69)$$

Quiere decir que si  $H_{D,f}^d(E) = 0$ , entonces  $H_{D,g}^d(E) = 0$ , y por lo tanto al resolver (2.10) para la ecuación (2.65) también lo estamos haciendo para la ecuación (2.67).

Con esta información podemos explicar las raíces negativas de la tabla 2.1. Dada la ecuación de Schrödinger para el oscilador armónico:

$$\psi''(x) + [E - x^2] \psi(x) = 0, \quad (2.70)$$

usando  $\gamma = i$  obtenemos:

$$\varphi''(z) + [\varepsilon - z^2] \varphi(z) = 0. \quad (2.71)$$

Las dos ecuaciones son iguales, pero sin embargo  $\varepsilon = -E$ . Esto implica que si los autovalores de (2.70) están dados por  $E = 2n + 1$ , entonces los de (2.71) son  $\varepsilon = -(2n + 1)$ . Esto está relacionado con un cambio en las condiciones de contorno de la ecuación de Schrödinger como consecuencia de que el cambio de variable es una rotación en el plano complejo. En los capítulos 3 y 5 estudiaremos con más detalle los efectos que tienen las transformaciones de la forma  $x \rightarrow \gamma z$  sobre las condiciones de contorno y las soluciones de la ecuación de Schrödinger. Parte de las herramientas que usaremos están explicadas en el apéndice A.

Por último, daremos una explicación intuitiva a la condición de cuantización (2.10). Tomemos el aproximante de Padé:

$$[M/N](t) = \frac{\sum_{j=0}^M a_j t^j}{\sum_{j=0}^N b_j t^j} = \sum_{j=0}^{M+N} f_j t^j + O(t^{M+N+1}), \quad (2.72)$$

en donde  $t = x^\beta$ , y supongamos que cuando  $t = t_0$  obtenemos un cero en el denominador; es decir, el aproximante tiene un polo en  $t = t_0$ . Entonces:

$$t_0 = -\frac{b_{N-1}}{b_N} - \frac{b_{N-2}}{b_N t_0} - \dots - \frac{b_0}{b_N t_0^{N-1}}. \quad (2.73)$$

Los coeficientes  $b_j$  dependen de la energía:  $b_j = b_j(E)$ . Si la energía adopta un valor  $E = E_0$  tal que  $b_N(E_0) = 0$  pero  $b_{N-1}(E) \neq 0$  en una región delimitada por  $|E - E_0| < \varepsilon$  (en donde  $\varepsilon$  es un número real lo suficientemente pequeño), entonces  $|t_0| \rightarrow \infty$ . El coeficiente  $b_N$  es proporcional al determinante de Hankel  $H_{N-1}^{d+1}$ ; por lo tanto la condición  $H_D^d(E) = 0$  es equivalente a mover una singularidad de la aproximación racional al infinito[21]<sup>2</sup>. Es importante tener en cuenta que no hicimos ninguna suposición respecto de la dirección en el plano complejo a través de la cual la singularidad se mueve hacia el infinito cuando  $E \rightarrow E_0$ . En el ejemplo del oscilador armónico, vimos que las raíces de los determinantes de Hankel son  $2n + 1$  y  $-(2n + 1)$ ; las primeras se pueden obtener enviando una singularidad al infinito a través del eje real, mientras que las segundas se obtienen enviándola a través del eje imaginario.

En principio, la singularidad puede ser enviada hacia el infinito a través de cualquier dirección en el plano complejo. Profundizaremos sobre estas ideas en varios capítulos de este Trabajo de Tesis, en particular en los capítulos 3 y 5. En el apéndice B presentamos los aproximantes de Padé y entre otras cosas mostramos la relación entre el coeficiente  $b_N$  y el determinante de Hankel  $H_{N-1}^{d+1}$ , y analizamos las propiedades asintóticas de los mismos.

<sup>2</sup>Abbasbandy y Berbillier[56] hicieron un argumento parecido usando determinantes de Toeplitz.

# Capítulo 3

## Osciladores

### Índice

---

3.1. Osciladores monómicos . . . . .	49
3.2. Osciladores polinómicos . . . . .	55
3.3. Problemas con simetría $\mathcal{PT}$ . . . . .	56
3.4. Método Riccati-Padé . . . . .	61
3.4.1. Osciladores simétricos . . . . .	62
3.4.2. Osciladores asimétricos . . . . .	67
3.4.3. Osciladores con simetría $\mathcal{PT}$ . . . . .	70
3.5. Discusión . . . . .	72

---

Los osciladores son problemas en los cuales el potencial puede ser representado por un polinomio:

$$[p^2 + V(x)]\psi(x) = E\psi(x), \quad V(x) = \sum_{j=0}^N v_j x^j, \quad (3.1)$$

con  $N$  un número entero. Entre estos se encuentran algunos de los problemas más sencillos de Mecánica Cuántica. Al ser el potencial una suma de potencias de  $x$ , la serie de Taylor que lo representa es finita; esto implica que los métodos basados en series de potencias (como el RPM, por ejemplo) cuentan con una representación exacta del potencial. Por otro lado, debido al comportamiento asintótico fuertemente singular (como veremos más adelante), las soluciones convergen o divergen muy rápidamente, razón por la cual es muy factible emplear métodos de integración numérica con condiciones de contorno de Dirichlet en un intervalo finito. Algunas de estas ventajas son especialmente notorias si  $N$  es un número pequeño, y también es conveniente que varios coeficientes  $v_j$  sean iguales a 0.

Desde el punto de vista teórico, algunos de estos osciladores son de interés en Teoría de Campos[57]. Fuera de este campo, los osciladores pueden ser usados como aproximación hacia potenciales más complicados cerca de sus mínimos, como por ejemplo en las sucesivas aproximaciones que se hacen a la curva de energía electrónica de una molécula diatómica que dan lugar a la conocida serie de Dunham (pág. 146 de [58]). Los osciladores fueron estudiados intensamente en las últimas décadas[57, 59-66], y a pesar de ser muy sencillos, siguen siendo de gran interés en física matemática y matemática aplicada[14, 29, 67-73]. En estos campos se los suele usar para probar diferentes métodos numéricos; por ejemplo, los osciladores fueron protagónicos en las primeras aplicaciones del RPM[7, 8, 49]. Si

bien ya hemos empleado algunos de ellos como ejemplo en el capítulo 2 para introducir este método, en este capítulo los exploraremos en más detalle, analizando sus propiedades asintóticas y cómo se ven afectados por la rotación compleja. También estudiaremos los tipos de soluciones que se obtienen al usar diferentes condiciones de contorno, y luego analizaremos cuales de estas soluciones pueden ser obtenidas por medio del RPM.

Para tratar estos problemas, podemos empezar escribiendo a la función de onda como una combinación lineal de dos funciones linealmente independientes:

$$\psi(x) = A\phi_1(x) + B\phi_2(x), \quad (3.2)$$

en donde  $A$  y  $B$  son dos constantes cuyo valor depende de la energía. Si realizamos el análisis asintótico de la ecuación (3.1) (ver apéndice A), podemos llegar a la conclusión de que el término dominante en el comportamiento asintótico de las funciones  $\phi_1(x)$  y  $\phi_2(x)$  es:

$$\phi_{1,2}(x) \sim \exp\left(2\sigma\sqrt{v_N}\frac{x^{\frac{1}{2}(N+2)}}{N+2}\right), \quad (3.3)$$

con  $\sigma = -1$  para  $\phi_1(x)$  y  $\sigma = 1$  para  $\phi_2(x)$ . El argumento de la función exponencial en (3.3) está multiplicado por el término  $\sqrt{v_N}$ ; por este motivo es necesario analizar qué ocurre con los distintos valores que puede adoptar este parámetro.

#### $v_N > 0$ y $N$ par (pozo infinito)

Tanto cuando  $x \rightarrow \infty$  como cuando  $x \rightarrow -\infty$ , una de las soluciones es convergente y la otra divergente. Si  $N/2$  es impar, la misma solución es convergente (o divergente) en los dos límites, mientras que si  $N/2$  es par, la solución que es convergente en  $x \rightarrow \infty$  pasa a ser divergente en  $x \rightarrow -\infty$ , y viceversa. Por ejemplo, para el oscilador armónico,  $\phi_1$  y  $\phi_2$  son convergente y divergente sobre el eje real, respectivamente, y los estados ligados están determinados por los valores de la energía tales que  $B = 0$ . En cambio, para el oscilador cuártico,  $\phi_1$  es convergente cuando  $x \rightarrow \infty$  y divergente cuando  $x \rightarrow -\infty$ , mientras que con  $\phi_2$  ocurre lo contrario.

#### $v_N < 0$ y $N$ par (barrera infinita)

Este caso es diferente. El término dentro de la exponencial de (3.3) se vuelve imaginario cuando  $x$  es mayor o menor que 0, y las partes real e imaginaria de  $\phi_1$  y  $\phi_2$  oscilan rápidamente cuando  $x \rightarrow \pm\infty$ . Nos referiremos a este tipo de comportamiento como “comportamiento oscilante”. Sobre el eje real, una de estas funciones representa una onda que viaja hacia la izquierda, mientras que la otra representa una onda que viaja hacia la derecha; la frecuencia de ambas ondas crece con  $|x|$ . Para este tipo de problemas, elegir  $A = 0$  o  $B = 0$  no está relacionado con si la partícula se encuentra ligada o no, sino con la dirección en la que se propaga la onda para valores grandes de  $x$ .

#### $N$ impar

Cuando  $N$  es impar, el caso  $v_N > 0$  no es muy diferente del caso  $v_N < 0$ . En el primero, cuando  $x \rightarrow +\infty$  una de las soluciones es convergente y la otra divergente, mientras que cuando  $x \rightarrow -\infty$  ambas soluciones son oscilantes. En términos físicos, esto se debe a que  $V(x) \rightarrow -\infty$ , y por lo tanto una partícula sometida a este potencial de interacción

se escapará inevitablemente por la izquierda. Por este motivo, los autovalores del hamiltoniano son complejos, como mostraremos más adelante. Por otro lado, si tomamos  $v_N < 0$  obtenemos el mismo resultado, pero intercambiando los canales  $x \rightarrow \infty$  y  $x \rightarrow -\infty$ .

La ecuación (3.3) muestra que los osciladores no pueden adoptar estados de Siegert. La diferencia más importante entre los estados de Siegert y los que adoptan los osciladores es que en el primer caso la energía aparece explícitamente en la expresión asintótica, mientras que en el segundo no. Además, en los estados de Siegert de carácter oscilatorio complejo las oscilaciones son periódicas, mientras que para un oscilador las oscilaciones se vuelven infinitamente rápidas. Para mantener una analogía, usaremos los mismos nombres para referirnos a las soluciones con  $A = 0$  o  $B = 0$  en la ecuación (3.2); a saber:

- Llamaremos *estados ligados* a las soluciones en las cuales  $A = 0$  o  $B = 0$ , la energía es real y la solución es convergente cuando  $x \rightarrow \pm\infty$ .
- Llamaremos *estados virtuales* a las soluciones en las cuales  $A = 0$  o  $B = 0$ , la energía es real y la solución es divergente cuando  $x \rightarrow \pm\infty$ .
- Llamaremos *resonancias* a las soluciones en las cuales  $A = 0$  o  $B = 0$ , la energía es compleja y las partes real e imaginaria de la función de onda oscilan en al menos uno de los canales de dispersión.

Los estados ligados pueden ser obtenidos de varias maneras, como por ejemplo puede ser el método variacional Rayleigh-Ritz[3], métodos de integración numérica[74] y la teoría de perturbaciones[75]. En cambio, los estados virtuales son más difíciles de obtener, ya que es muy difícil distinguir entre una solución divergente y una combinación lineal entre una solución convergente y otra divergente. Por otro lado, para obtener las resonancias por lo general es necesario recurrir a algún método que involucre la rotación compleja, como por ejemplo la aproximación WKB[76] o el método variacional con rotación compleja[60]. Para obtener este tipo de estados, se suele realizar cambios de variable en la forma  $x = re^{i\theta}$ , de manera de lograr que la parte real del argumento de la función exponencial en (3.3) sea negativo (o positivo, dependiendo del signo de  $\sigma$ ) y transformarlos en estados ligados (esta idea ya la habíamos introducido en el capítulo 1 para los estados de Siegert). El hamiltoniano resultante de la rotación mencionada es el siguiente:

$$H' = e^{-2i\theta} p^2 + \sum_{j=0}^N v_j e^{ij\theta} r^j. \quad (3.4)$$

Más adelante estudiaremos el efecto de la rotación compleja de la variable sobre los autovalores del problema, pero primero centraremos nuestra atención en el caso más sencillo, los osciladores cuyo potencial está compuesto de un solo término.

### 3.1. Osciladores monómicos

Los osciladores que tienen un solo término:

$$V(x) = Cx^N \quad (3.5)$$

con  $C$  real y mayor que 0 son de gran interés. Cuando  $N = 2$  obtenemos el oscilador armónico, y en otros casos obtenemos problemas que no poseen solución exacta pero cuya

expresión es muy sencilla. De lo analizado en las líneas que anteceden a esta sección se desprende que si  $N$  es par y  $C > 0$ , el sistema tiene un número infinito de estados ligados. Dado el hamiltoniano  $H = p^2 + Cx^N$ , podemos realizar un cambio de variable en la forma  $x \rightarrow \gamma x$ , con  $\gamma$  real. Como resultado obtenemos  $H = \gamma^{-2}p^2 + C\gamma^N x^N$ ; luego podemos definir  $H' = \gamma^2 H = p^2 + C\gamma^{N+2}x^N$ , y eligiendo  $\gamma = C^{-1/(N+2)}$  obtenemos:

$$H' = p^2 + x^N. \quad (3.6)$$

Esto quiere decir que podemos hacer  $C = 1$  en (3.5) sin perder generalidad. Por este motivo, a partir de este momento llamaremos  $H$  al hamiltoniano de la ecuación (3.6).

Para los osciladores de la forma (3.6) se puede obtener una expresión explícita para la aproximación WKB de primer orden. Para obtenerla es necesario resolver la siguiente ecuación[77]:

$$\left(n + \frac{1}{2}\right) \pi = \int_{x_-}^{x_+} \sqrt{E - x^N} dx \quad (3.7)$$

en donde  $x_{\pm}$  son las soluciones de:

$$E - x^N = 0 \quad (3.8)$$

que se encuentran sobre el eje real; estos valores son frecuentemente llamados puntos de retorno. Es importante notar que solo es posible que los puntos de retorno caigan sobre el eje real si  $N$  es par. Si esto ocurre, la integral de la ecuación (3.7) puede ser resuelta de manera analítica, y a partir de esta última se puede obtener una expresión para los valores de la energía:

$$E_n \sim \left[ \frac{\sqrt{\pi} \Gamma\left(\frac{3}{2} + \frac{1}{N}\right) \left(n + \frac{1}{2}\right)}{\Gamma\left(1 + \frac{1}{N}\right)} \right]^{\frac{2N}{N+2}}. \quad (3.9)$$

Más adelante en este capítulo probaremos la efectividad de esta fórmula aplicándola al oscilador cuártico y al séxtico.

## Scaling y rotación compleja

Como mostramos al principio de esta sección, si realizamos el cambio de variable  $x \rightarrow \gamma x$ , el hamiltoniano se transforma:

$$H' = \gamma^2 H = p^2 + \gamma^{N+2} x^N. \quad (3.10)$$

Si el valor de  $\gamma$  es real y positivo, entonces se puede decir que  $H'$  y  $H$  son el mismo operador a excepción de un factor de escala. En cambio, si  $\gamma$  es un número complejo, es necesario ser más cuidadoso en el análisis, ya que el comportamiento asintótico de las soluciones (3.3) puede verse modificado drásticamente con el cambio de variable.

### $N$ par

Podemos tomar, por ejemplo, al oscilador séxtico ( $N = 6$ ). Las soluciones de este problema se comportan de la siguiente manera:

$$\phi_{1,2}(x) \sim \exp\left(\sigma \frac{x^4}{4}\right), \quad (3.11)$$

en donde, al igual que antes,  $\sigma = -1$  para  $\phi_1$  y  $\sigma = 1$  para  $\phi_2$ . Ya que  $N/2$  es impar, las funciones  $\phi_1$  y  $\phi_2$  son convergente y divergente, respectivamente, cuando  $x \rightarrow \pm\infty$ .

Si ahora realizamos una transformación del tipo  $x \rightarrow e^{i\theta}x$  (esto es equivalente a exigir que  $|\gamma| = 1$  en la ecuación (3.10)), el operador resultante es el siguiente:

$$H = e^{-2i\theta}p^2 + e^{6i\theta}x^6, \quad (3.12)$$

y el comportamiento asintótico de las soluciones (3.11) queda como sigue:

$$\phi_{1,2}(r; \theta) \sim \exp\left(\sigma e^{4i\theta} \frac{x^4}{4}\right). \quad (3.13)$$

En la ecuación anterior se puede ver que el comportamiento convergente o divergente de las funciones  $\phi_1$  y  $\phi_2$  se conserva siempre y cuando  $\text{Re}[e^{4i\theta}] > 0$ ; es decir, si  $-\pi/8 < \theta < \pi/8$ . Caso contrario, el comportamiento asintótico de  $\phi_1$  se intercambia con el de  $\phi_2$ . Este suceso se denomina fenómeno de Stokes, y es abarcado con más detalle en el apéndice A. El valor de  $\theta$  tal que  $\text{Re}[e^{4i\theta}] = 0$  es especial, ya que en ese caso ambas soluciones son oscilatorias (ninguna es convergente ni divergente). Cuando esto ocurre, se dice que  $\theta$  se encuentra sobre una línea de Stokes, y a la región delimitada por dos líneas de Stokes se la denomina región de Stokes.

Si el cambio de variable  $x \rightarrow xe^{i\theta}$  involucra la rotación compleja a través de una línea de Stokes ( $\theta > \pi/8$  en este caso), entonces podemos decir que  $H'$  es un operador distinto de  $H$ , ya que sus soluciones se comportan de manera diferente. En cambio, si  $\theta$  no es lo suficientemente grande como para pasar de una región de Stokes a la otra,  $H$  y  $H'$  son el mismo operador, a menos de un factor de escala complejo (de módulo 1). Dentro de la misma región de Stokes, las líneas anti-Stokes son aquellas en las cuales  $\text{Im}[e^{4i\theta}] = 0$ ; cuando  $\theta$  se encuentra sobre una de estas líneas, las soluciones convergente y divergente convergen y divergen lo más rápidamente posible. Generalmente, esto implica que los métodos numéricos convergen más rápidamente sobre estas líneas.

La figura 3.1 muestra la velocidad de convergencia del método Rayleigh-Ritz (apéndice C) para el oscilador cuártico en función del ángulo  $\theta$ . Para ese oscilador, en  $\theta = 0$  se encuentra una línea anti-Stokes, y como se puede ver en la figura, sobre esa línea la velocidad de convergencia es máxima. En cambio, cuando  $\theta = \pi/6$  hay una línea de Stokes, sobre la cual el método no converge, ya que en ese caso el problema no admite estados ligados. Cabe destacar que usando valores de  $\theta$  negativos se obtiene un gráfico idéntico.

Lo que acabamos de mostrar nos indica que no alcanza con definir al hamiltoniano como una suma de operadores, sino que además es necesario especificar las regiones de Stokes sobre las que se trabaja; esto ya lo habíamos discutido brevemente para problemas con potenciales acotados en el capítulo 1. Dado que la convergencia de los métodos numéricos suele ser mejor cuando se trabaja sobre las líneas de Stokes, será conveniente definir las condiciones de contorno sobre estas líneas. Así, cuando hablamos del oscilador séxtico, nos referimos al operador  $H = p^2 + x^6$  trabajando sobre el eje real, y no, por ejemplo, a  $H = e^{-0,1i}p^2 + e^{0,3i}x^6$ , o a  $H' = e^{0,1i}H = p^2 + e^{0,4i}x^6$ , por más que ambos operadores se ubican sobre la misma región de Stokes y por lo tanto tienen el mismo espectro a menos de una constante de módulo 1.

Para el oscilador séxtico, los hamiltonianos que se obtienen producto de la rotación compleja de la variable son los siguientes:

$$H' = e^{2i\theta}H = p^2 + e^{8i\theta}x^6. \quad (3.14)$$

Las líneas anti-Stokes están localizadas en  $n\pi/4$ , con  $n = -2, -1, \dots, 5$ , mientras que las líneas de Stokes se encuentran en  $\theta = (n + 1/2)\pi/4$ . A medida que pasamos por las líneas

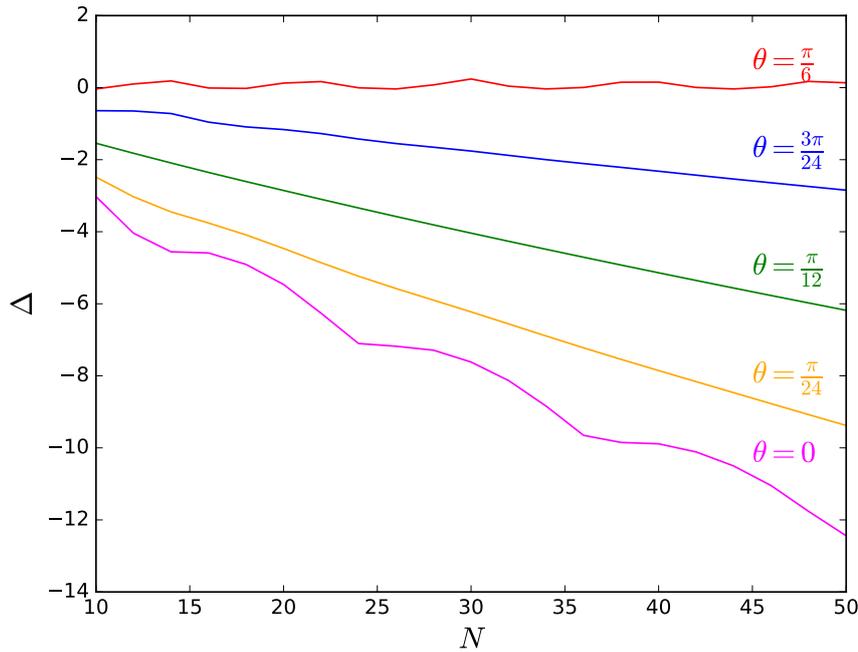


Figura 3.1: Velocidad de convergencia  $\Delta = \log_{10}|E_N - E_{RPM}|$  para el oscilador  $H = e^{-2i\theta}p^2 + e^{4i\theta}x^4$  usando diferentes valores de  $\theta$ .  $E_N$  es el autovalor de  $H$  obtenido por medio del método variacional de Rayleigh-Ritz usando  $N$  elementos de base, mientras que  $E_{RPM} = 1,0603620904841828996470$ .

de Stokes, cambiamos de región de Stokes, y por lo tanto obtenemos un nuevo operador. Por ejemplo, cuando  $-\pi/8 < \theta < \pi/8$ , nos encontramos en la región de Stokes correspondiente al eje real, y por lo tanto el hamiltoniano adecuado es  $H = p^2 + x^6$ . En cambio, en la región que le sigue,  $\pi/8 < \theta < 3\pi/8$ , el operador corresponde al que se obtiene al posarse sobre la línea anti-Stokes que se encuentra en  $\theta = \pi/4$ :

$$H' = iH = p^2 + x^6. \quad (3.15)$$

Como se puede ver,  $H'$  tiene una expresión idéntica a la de  $H$ , pero sus autovalores están multiplicados por el número imaginario. Si seguimos recorriendo las líneas anti-Stokes, obtenemos los operadores  $-H$ ,  $-iH$ , y luego nuevamente  $H$ ,  $iH$ ,  $-H$  y  $-iH$  (esta repetición de los resultados al pasar el valor  $\theta = \pi$  se debe a que el hamiltoniano es par).

Calculamos el estado fundamental del operador  $H(\theta) = e^{-2i\theta}p^2 + e^{6i\theta}x^6$  usando el método Rayleigh-Ritz con 100 elementos de la base del oscilador armónico (apéndice C) tomando valores de  $\theta$  entre 0 y  $2\pi$ ; el resultado se puede ver en la figura 3.2. En esta figura aparecen los valores  $1,1448024$ ,  $-1,1448024$ ,  $1,1448024i$  y  $-1,1448024i$ ; como es de esperar, el valor absoluto de todos estos autovalores es el mismo.

Con todos los osciladores de la forma (3.6) con  $N$  par ocurre algo similar. Las líneas de Stokes y anti-Stokes para este tipo de osciladores se encuentran en:

$$\theta_{\text{anti-Stokes}} = \frac{2n\pi}{N+2}, \quad \theta_{\text{Stokes}} = \frac{(2n+1)\pi}{N+2} \quad (3.16)$$

de manera que sobre cada región de Stokes podemos definir un hamiltoniano dado por:

$$H' = \exp\left(\frac{4in\pi}{N+2}\right)H. \quad (3.17)$$

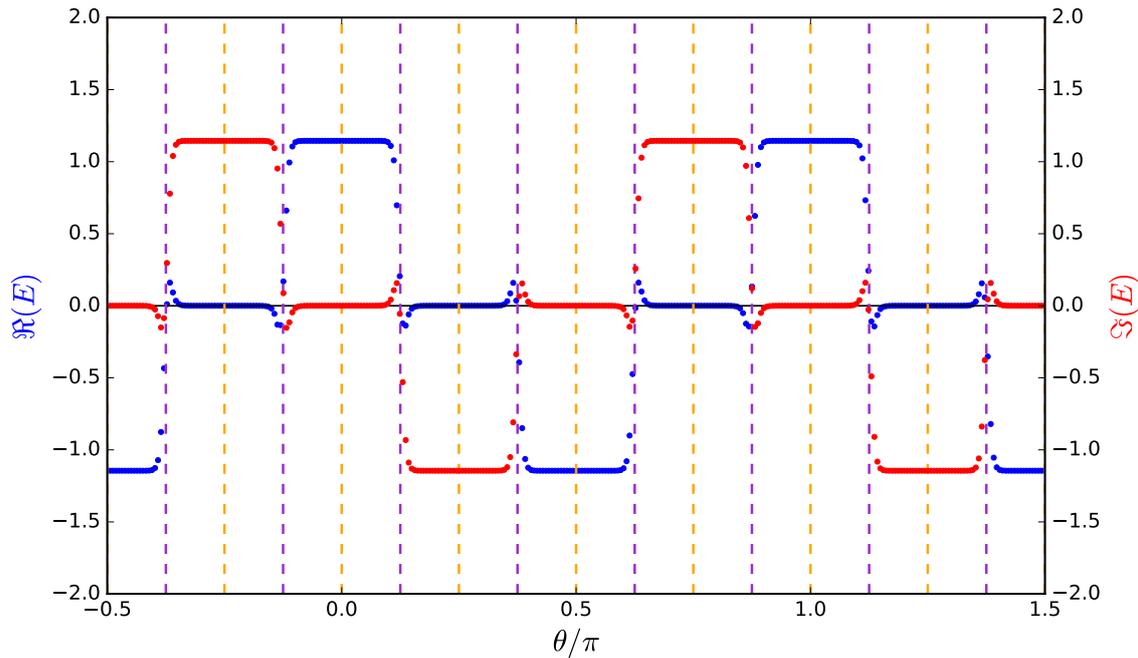


Figura 3.2: Estado fundamental del oscilador  $H(\theta) = e^{-2i\theta} p^2 + e^{6i\theta} x^6$  en función de  $\theta$ . En azul la parte real, y en rojo la parte imaginaria. Las líneas de Stokes y anti-Stokes están marcadas en violeta y naranja, respectivamente.

### ***N* impar**

Cuando  $N$  es impar, el análisis anterior no es del todo válido, ya que al comienzo de este capítulo explicamos que en ese caso las soluciones son convergente y divergente en una dirección del eje real y oscilantes en la otra. Por ejemplo, en el oscilador cúbico:

$$H = p^2 + x^3 \quad (3.18)$$

las líneas de Stokes y anti-Stokes están dadas por las siguientes expresiones:

$$\theta_{\text{Stokes}} = \frac{2n+1}{5} \pi \quad \theta_{\text{anti-Stokes}} = \frac{2n}{5} \pi. \quad (3.19)$$

Elegiendo  $n = 0$ , obtenemos una línea anti-Stokes en  $\theta = 0$ , mientras que eligiendo  $n = 2$  obtenemos una línea de Stokes en  $\theta = \pi$ . En general, si en  $\theta$  se encuentra una línea anti-Stokes, en  $\theta + \pi$  encontraremos una de Stokes. Por lo tanto, si realizamos un cambio de variable  $x \rightarrow e^{i\theta} x$ , y deseamos que la solución sea convergente cuando  $x \rightarrow \pm\infty$ , no podremos pararnos sobre ninguna línea anti-Stokes. Es más; en este caso el operador no solo cambia al pasar por una línea de Stokes, sino también cuando se pasa por una línea anti-Stokes. Esto se debe a que si bien  $x$  se mantiene sobre la misma cuña de Stokes,  $-x$  pasa por una línea de Stokes.

Para ver este fenómeno con más claridad, podemos escribir al hamiltoniano luego de la rotación  $x \rightarrow e^{i\theta} x$ :

$$H(\theta) = e^{-2i\theta} p^2 + e^{3i\theta} x^3 \quad (3.20)$$

y obtener su estado fundamental para distintos valores de  $\theta$ . La figura 3.3 fue obtenida de la misma manera que la 3.2; como se puede ver, en este caso los autovalores cambian

tanto cuando  $\theta$  cruza una línea de Stokes (en naranja) como una anti-Stokes (en violeta). Todos los autovalores tienen el mismo valor absoluto, como es de esperar, y algunos de ellos son reales; más adelante estudiaremos estos últimos con más detalle. Debido a que

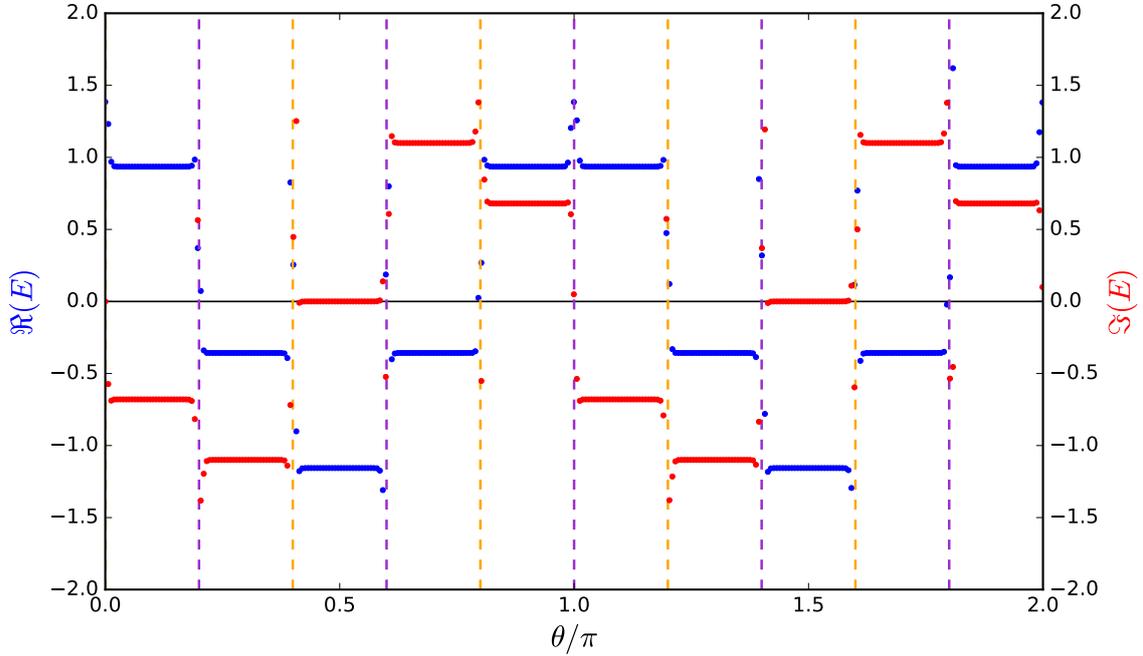


Figura 3.3: Estado fundamental del oscilador  $H(\theta) = e^{-2i\theta} p^2 + e^{3i\theta} x^3$  en función de  $\theta$ . En azul la parte real, y en rojo la parte imaginaria. Las líneas de Stokes y anti-Stokes están marcadas en violeta y naranja, respectivamente.

no podemos posarnos sobre las líneas anti-Stokes, resulta intrigante saber qué valor de  $\theta$  es óptimo para obtener los autovalores por medio del método Rayleigh-Ritz. En la figura 3.4 se puede ver la velocidad de convergencia de este método hacia la primer resonancia del hamiltoniano rotado para varios valores de  $\theta$  dentro de la primera región. Se observa que el ángulo óptimo se encuentra a mitad de camino entre  $\theta = 0$  (línea anti-Stokes) y  $\theta = \pi/5$  (línea Stokes); esto se debe a que el método Rayleigh-Ritz también trabaja con valores de  $x < 0$ , para los cuales hay una línea Stokes sobre el eje real. Si se usan valores negativos de  $\theta$  se obtienen los mismos resultados, pero en lugar de converger hacia  $E_{RPM}$ , los autovalores convergen hacia  $E_{RPM}^*$ .

El valor óptimo de  $\theta$  es aquel que se encuentra a mitad de camino entre una línea de Stokes y una anti-Stokes; por ejemplo, con  $\theta = \pi/10$ , nos posicionamos entre  $\theta = 0$  (línea anti-Stokes) y  $\theta = \pi/5$  (línea anti-Stokes) en el semiplano  $\text{Re}(x) > 0$ , mientras que en el semiplano negativo ( $\text{Re}(x) < 0$ )  $\theta = 11\pi/10$  nos ubica fuera de la línea de Stokes. Por otro lado, si elegimos  $\theta = -\pi/10$ , sobre el semiplano positivo nos alejamos de la línea anti-Stokes, y sobre el negativo nos encontramos a mitad de camino entre la línea de Stokes  $\theta = \pi$  y la anti-Stokes  $\theta = 4\pi/5$ . Los autovalores que se obtienen en un caso y en el otro son  $0,9354397 - 0,6796367i$  y  $0,9354397 + 0,6796367i$ , respectivamente. Estos dos autovalores son complejos conjugados entre sí, ya que en general si  $H(0)$  es hermítico sobre el eje real,  $H(\theta) = H(-\theta)^\dagger$ .

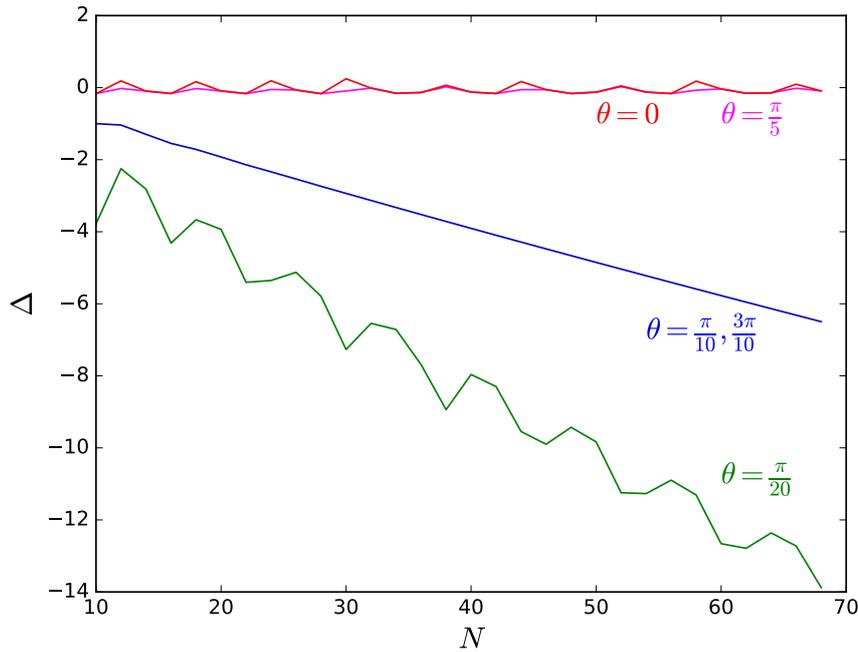


Figura 3.4: Velocidad de convergencia  $\Delta = \log_{10}|E_N - E_{RPM}|$  para el oscilador  $H = e^{-2i\theta}p^2 + e^{3i\theta}x^3$  usando diferentes valores de  $\theta$ .  $E_N$  es el autovalor de  $H$  obtenido por medio del Rayleigh-Ritz usando  $N$  elementos de base, mientras que  $E_{RPM} = 0,935439711274544380 - 0,67963673262601236209i$ .

## 3.2. Osciladores polinómicos

En el caso general, las transformaciones producto de la rotación compleja de la variable pueden cambiar completamente al operador. Por ejemplo, podemos tomar al siguiente hamiltoniano:

$$H = p^2 + x^4 + x^6. \quad (3.21)$$

Las líneas de Stokes y anti-Stokes son las mismas que las del oscilador séxtico  $p^2 + x^6$ , y por lo tanto la ecuación (3.16) sigue siendo válida (en realidad, el argumento de la función exponencial tiene términos adicionales, pero para el análisis que estamos haciendo ahora esta expresión es suficiente). Al rotar la variable a través de una línea de Stokes, ambos operadores se transforman en otros cuyas soluciones son diferentes. Sin embargo, en el oscilador séxtico, el operador resultante de esta transformación es proporcional al operador original (ecuación (3.16)). En cambio, el problema (3.21) se transforma en otro completamente diferente. Por ejemplo, al aplicar el cambio de variable  $x \rightarrow ix$  ( $n = 2$  en la ecuación (3.16)) obtenemos el siguiente operador:

$$H' = -H = p^2 - x^4 + x^6. \quad (3.22)$$

$H$  y  $H'$  son claramente diferentes, y las soluciones de uno no pueden transformarse en las del otro por medio de una rotación compleja. Además de este oscilador, según la ecuación (3.19) también podemos obtener los siguientes operadores:

$$H' = p^2 - ix^4 + x^6 \quad (3.23)$$

$$H' = p^2 + ix^4 + x^6 \quad (3.24)$$

Aplicando el método variacional Rayleigh-Ritz usando 80 elementos de la base del oscilador armónico (ver apéndice C), para el oscilador (3.21) obtenemos  $E_0 = 1,358479540$  y  $E_1 = 5,03375358$ , mientras que para (3.22) obtenemos  $E_0 = 0,8532446478$  y  $E_1 = 3,4419808376$ . Además de estas, también se obtienen aproximaciones a los autovalores de los hamiltonianos (3.23) y (3.24). En la figura 3.5 puede verse el estado fundamental de  $H(\theta) = e^{-2i\theta} p^2 + e^{4i\theta} x^4 + e^{i\theta} x^6$  en función de  $\theta$ . Las líneas anaranjadas son las líneas anti-Stokes, y las violetas son líneas Stokes.

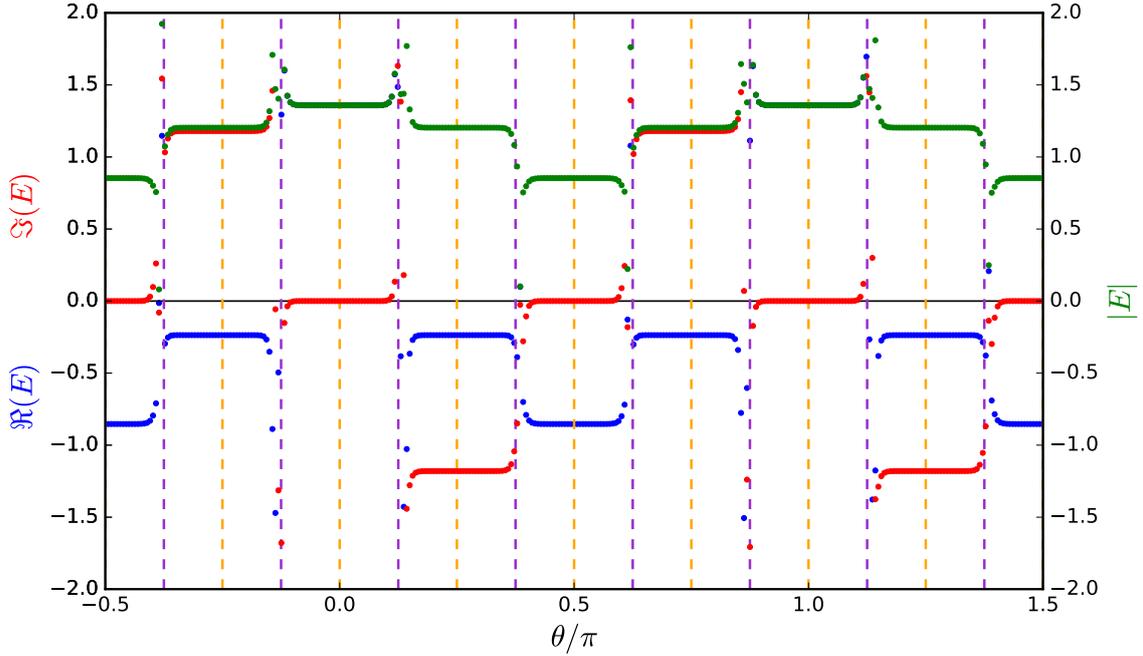


Figura 3.5: Autovalores del hamiltoniano  $H(\theta) = e^{-2i\theta} p^2 + e^{4i\theta} x^4 + e^{i\theta} x^6$  en función de  $\theta$ . En azul, rojo y verde se pueden ver la parte real, imaginaria y el valor absoluto de la energía, respectivamente.

### 3.3. Problemas con simetría $\mathcal{P}\mathcal{T}$

El término “simetría  $\mathcal{P}\mathcal{T}$ ” se refiere a la invarianza del hamiltoniano frente a la inversión espacial  $\mathcal{P}$  seguida de la inversión temporal  $\mathcal{T}$ . El operador  $\mathcal{P}$  se caracteriza por cambiarle el signo a los operadores posición y momento, mientras que el operador  $\mathcal{T}$  invierte el momento pero no la posición, y además conjuga los escalares:

$$\mathcal{P}x\mathcal{P} = -x \quad \mathcal{P}p\mathcal{P} = -p \quad (3.25)$$

$$\mathcal{T}x\mathcal{T} = x \quad \mathcal{T}p\mathcal{T} = -p \quad \mathcal{T}\alpha\mathcal{T} = \alpha^*, \quad \alpha \in \mathbb{C}. \quad (3.26)$$

Los operadores  $\mathcal{P}$  y  $\mathcal{T}$  conmutan entre sí, y si decimos que el problema tiene simetría  $\mathcal{P}\mathcal{T}$ , nos referimos a que el operador  $\mathcal{P}\mathcal{T}$  conmuta con el hamiltoniano. Los operadores  $\mathcal{P}$  y  $\mathcal{T}$  son el inverso de sí mismos; es decir,  $\mathcal{P}^2 = I$ ,  $\mathcal{T}^2 = I$ . El operador  $\mathcal{T}$  es un operador *antilineal*, ya que actúa de la siguiente manera sobre las combinaciones lineales de funciones de onda:

$$\mathcal{T}(a|\phi_1\rangle + b|\phi_2\rangle) = a^*\mathcal{T}|\phi_1\rangle + b^*\mathcal{T}|\phi_2\rangle, \quad (3.27)$$

$n$	$E$
0	1,156267071990
1	4,109228752808
2	7,562273854974
3	11,314421820221

Tabla 3.1: Autovalores del oscilador de la ecuación (3.28) calculados empleando el método Rayleigh-Ritz.

en donde  $a$  y  $b$  son dos números complejos cualesquiera, y  $|\phi_1\rangle$  y  $|\phi_2\rangle$  son dos vectores del espacio de Hilbert sobre el que actúa el hamiltoniano. En el capítulo 7 veremos que el operador  $\mathcal{P}\mathcal{T}$  es un operador antiunitario y estudiaremos sus propiedades con más detalle.

Los operadores  $\mathcal{P}$  y  $\mathcal{T}$  representan simetrías, y por lo tanto deben conservar el conmutador  $[x, p] = i\hbar$ . El operador  $\mathcal{P}$  invierte tanto  $x$  como  $p$ , de manera que  $\mathcal{P}[x, p]\mathcal{P} = [x, p]$ , mientras que el operador  $\mathcal{T}$  sólo invierte  $p$ , con lo cual el conmutador cambiaría de signo. Esto implica que es necesario agregar la operación de conjugación compleja,  $\mathcal{T}[x, p]\mathcal{T} = (-[x, p])^* = (-i\hbar)^* = i\hbar$ , con la cual el conmutador se conserva. En la representación de coordenadas,  $p_W = -i\hbar \partial / \partial W$ , y por lo tanto el operador  $\mathcal{T}$  solo implica la conjugación compleja.

El oscilador armónico y el oscilador cuártico puro tienen simetría  $\mathcal{P}\mathcal{T}$ , ya que sus hamiltonianos conmutan tanto con  $\mathcal{P}$  como con  $\mathcal{T}$ . No obstante, los ejemplos relevantes son aquellos hamiltonianos que no son hermíticos, como por ejemplo el oscilador cúbico:

$$H = p^2 + ix^3. \quad (3.28)$$

Está demostrado que los autovalores del hamiltoniano (3.28) son reales[20, 78]. Esto en principio resulta sorprendente, pero puede ser explicado en términos de la simetría  $\mathcal{P}\mathcal{T}$ . Para verlo, escribimos la ecuación de Schrödinger:

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle. \quad (3.29)$$

Luego notemos que, debido a que  $H$  conmuta con  $\mathcal{P}\mathcal{T}$ :

$$H(\mathcal{P}\mathcal{T}|\psi\rangle) = \mathcal{P}\mathcal{T}H|\psi\rangle = E^*(\mathcal{P}\mathcal{T}|\psi\rangle). \quad (3.30)$$

Si además  $|\psi\rangle$  es autovector de  $\mathcal{P}\mathcal{T}$  con autovalor  $\lambda$  (en ese caso se dice que la simetría es exacta), los términos a la izquierda y a la derecha de (3.30) quedan  $H(\lambda|\psi\rangle) = E^*\lambda|\psi\rangle$ , lo cual implica  $E^* = E$ , es decir, la energía es real. Debido a que el operador  $\mathcal{P}\mathcal{T}$  es antilineal, la condición  $[\mathcal{P}\mathcal{T}, H] = 0$  no implica que ambos operadores tengan todos sus autovectores en común. Cuando  $\mathcal{P}\mathcal{T}|\psi\rangle \neq \lambda|\psi\rangle$ , por la ecuación (3.30) tenemos que  $\mathcal{P}\mathcal{T}|\psi\rangle$  es autovector de  $H$  con energía  $E^*$ ; es decir que los autovalores de  $H$  siempre son reales o vienen de pares conjugados.

El caso particular del oscilador cúbico (3.28) tiene su espectro enteramente real. Sus autovalores pueden ser obtenidos por ejemplo por medio del método Rayleigh-Ritz tradicional, usando la base del oscilador armónico. En la tabla 3.1 se pueden ver los primeros cuatro autovalores. El primero de estos cuatro ya había sido obtenido cuando resolvimos el oscilador cúbico  $H = p + x^3$  (ecuación (3.18)), pero cambiado de signo. Esto se debe a que ambos operadores se pueden transformar entre sí haciendo un cambio de variable. Por ejemplo, si hacemos  $x \rightarrow e^{i\pi/2}x$ , obtenemos  $H' = -H = p^2 + ix^3$ .

El oscilador (3.28) no es el único ejemplo. Bender y Boethcher propusieron la siguiente familia de operadores[18]:

$$H(\epsilon) = p^2 + x^2(ix)^\epsilon, \quad \epsilon \in \mathbb{R}_+. \quad (3.31)$$

Todos estos operadores tienen simetría  $\mathcal{PT}$ , ya que  $\mathcal{PT}(ix)\mathcal{PT} = ix$ .  $H(0)$  es el hamiltoniano del oscilador armónico, y en general  $H(\epsilon \neq 0)$  no es hermítico a menos que  $\epsilon$  sea par.

Usando las condiciones de contorno tradicionales, es decir, buscando que la función de onda se anule cuando  $x \rightarrow \pm\infty$  sobre el eje real, los hamiltonianos (3.31) tienen su espectro real y discreto cuando  $0 \leq \epsilon < 2^1$ ; en cambio, cuando  $\epsilon = 2$  obtenemos un oscilador cuártico invertido que no admite estados ligados. Sin embargo, si uno continúa analíticamente las condiciones de contorno del oscilador armónico, de forma tal que estas sean simétricas respecto de la inversión espacio-temporal, entonces el espectro es real para cualquier valor positivo de  $\epsilon$ .

La idea de continuar analíticamente las condiciones de contorno implica seguir las líneas anti-Stokes desde el eje real (cuando  $\epsilon = 0$ ) a medida que  $\epsilon$  va creciendo. La ecuación (3.3) aplicada a los problemas (3.31) queda de la siguiente manera:

$$S_{\pm}(x) \sim \pm \frac{2i^{\epsilon/2}}{\epsilon + 4} x^{\epsilon/2+2}. \quad (3.32)$$

Las líneas anti-Stokes están dadas por la siguiente fórmula:

$$\theta_{\text{anti-Stokes}} = \pi \left[ k - \frac{1}{4}\epsilon \right] \frac{2}{\epsilon + 4}, \quad (3.33)$$

con  $k = -2, -1, \dots, \epsilon + 1$ . En el caso del oscilador armónico ( $\epsilon = 0$ ), las líneas anti-Stokes de interés son aquellas que se encuentran sobre el eje real; es decir, las líneas que se obtienen al reemplazar  $k = 0$  y  $k = 2$  en la ecuación (3.33). Estas dos líneas se ven desplazadas cuando  $\epsilon > 0$ :

$$\theta_{\text{izq.}} = -\pi + \frac{\epsilon}{\epsilon + 4} \frac{\pi}{2}, \quad \theta_{\text{der.}} = -\frac{\epsilon}{\epsilon + 4} \frac{\pi}{2}. \quad (3.34)$$

En la ecuación anterior,  $\theta_{\text{izq.}}$  y  $\theta_{\text{der.}}$  son los ángulos  $\theta$  en los cuales se encuentran las líneas anti-Stokes que continúan analíticamente las del oscilador armónico. En la representación de coordenadas, el operador  $\mathcal{PT}$  reemplaza a  $x$  por  $-x^*$ , es decir,  $\theta \rightarrow -\pi - \theta$ . Si hacemos esta transformación sobre los ángulos de la ecuación (3.34), ambas líneas anti-Stokes son intercambiadas, tal y como ocurre cuando realizamos el cambio  $x \rightarrow -x$  en el oscilador armónico.

Las líneas de Stokes que delimitan las dos cuñas de Stokes sobre las cuales trabajamos siguen una suerte similar. El ancho de estas cuñas es de  $2\pi/(\epsilon + 4)$ , es decir, se van haciendo cada vez más angostas a medida que  $\epsilon$  crece. En la figura 3.6 se pueden ver las cuñas de Stokes para distintos valores de  $\epsilon$ .

Cuando  $0 \leq \epsilon < 2$ , las cuñas de Stokes incluyen al eje real; es por este motivo que se puede usar cualquier método tradicional para calcular los estados ligados. Sin embargo, cuando  $\epsilon = 2$ , sobre el eje real encontramos una línea de Stokes, por lo cual estos métodos no funcionan. Además, como la región sobre la cual se trabaja no es una línea recta en el plano complejo (sino que son dos semirectas), tampoco podemos emplear el método Rayleigh-Ritz con rotación compleja para realizar los cálculos.

Una manera de resolver el problema es aplicar una metodología basada en los wronskianos, algo parecida a la presentada en [48] y [43], pero empleando una serie de potencias para representar a la función de onda en lugar de integrarla numéricamente:

$$\psi(x) = \sum_{j=0}^{\infty} c_j x^j. \quad (3.35)$$

<sup>1</sup>Si bien nosotros solo trabajamos con valores enteros de  $\epsilon$ , la teoría es válida para cualquier valor real de este parámetro.

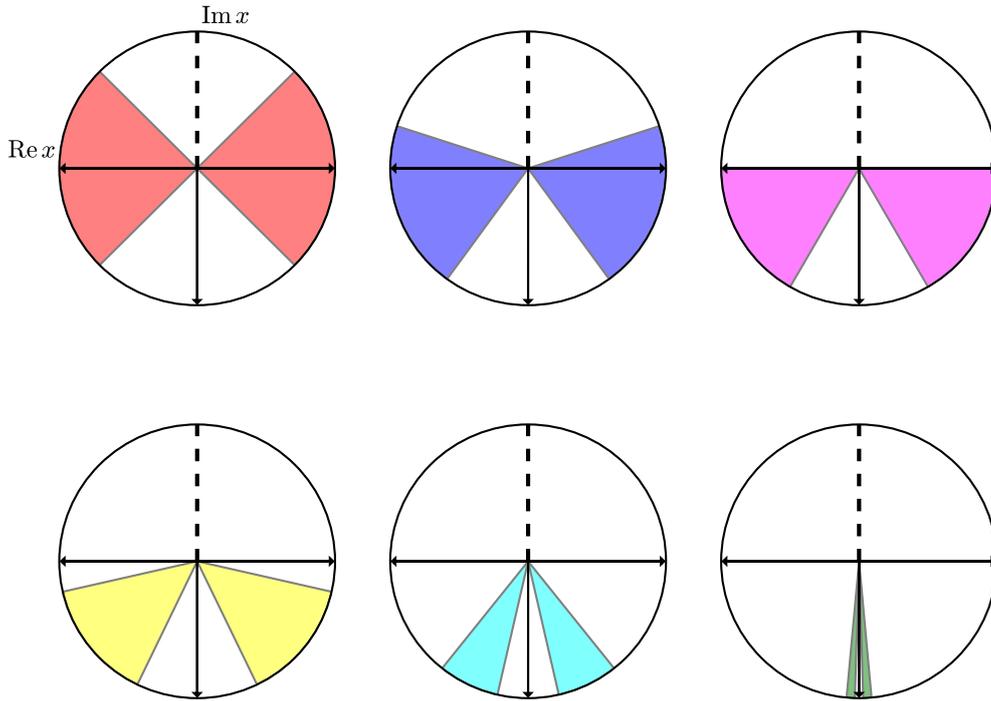


Figura 3.6: Cuñas de Stokes de los osciladores (3.31) para distintos valores de  $\epsilon$ . De izquierda a derecha y de arriba a abajo,  $\epsilon = 0, 1, 2, 3, 10, 100$ .

La ventaja de usar este tipo de técnica es que nos permite tener en cuenta el comportamiento asintótico de las soluciones.

Podemos elegir  $c_0 = 1$ , y  $c_1$  es un coeficiente independiente. Luego elegimos  $E$  y  $c_1$  de manera que el comportamiento de la función de onda sea el adecuado cuando  $x \rightarrow \infty$ . Haciendo  $x = re^{i\theta}$  tenemos:

$$\begin{cases} W(\psi(re^{i\theta_{izq.}}), \phi(re^{i\theta_{izq.}})) = 0 \\ W(\psi(re^{i\theta_{der.}}), \phi(re^{i\theta_{der.}})) = 0. \end{cases} \quad (3.36)$$

En esta ecuación,  $W(f, g)$  es el wronskiano entre las funciones  $f$  y  $g$ , y:

$$\phi(r) = \exp\left(-\frac{2}{\epsilon + 4} r^{\frac{\epsilon}{2} + 2}\right) \quad (3.37)$$

representa las soluciones que decaen cuando  $r \rightarrow \infty$ ; es decir, los estados ligados. Por ejemplo, para el oscilador cuártico invertido, tenemos  $\epsilon = 2$ , y el hamiltoniano está dado por:

$$H = p^2 - x^4. \quad (3.38)$$

Los coeficientes del desarrollo en serie de la función de onda obedecen la siguiente relación de recurrencia:

$$c_j = -\frac{1}{j(j-1)} [c_{j-6} + Ec_{j-2}], \quad (3.39)$$

n	E	$c_1$
0	1,47714975357799457213	-0,90541142872059570893i
1	6,00338608330827715145	-2,49929073172682243695i
2	11,80243359513478157950	-3,43438638130303631190i
3	18,45881870407711688564	-4,29701893981751098116i

Tabla 3.2: Autovalores del oscilador cuártico invertido (3.38) con las condiciones de contorno convergentes sobre las líneas anti-Stokes definidas por los argumentos de la ecuación (3.34).

y  $\phi = \exp(-r^3/3)$ . Un detalle a tener en cuenta es que si bien el hamiltoniano (3.38) conmuta con  $\mathcal{P}$ , las soluciones con autovalores reales no tienen paridad definida ya que las condiciones de contorno empleadas son asimétricas.

Los ángulos  $\theta_{\text{izq.}}$  y  $\theta_{\text{der.}}$  son  $-\pi/6$  y  $-5\pi/6$ , respectivamente. Resolviendo las ecuaciones (3.36) para valores crecientes de  $r$  obtenemos los autovalores del problema. Los mismos se pueden ver en la tabla 3.2.

### Otras familias de osciladores

Uno puede construir familias de osciladores similares a (3.31) partiendo de otros problemas hermíticos. Cuando los problemas de base son osciladores, esta idea puede escribirse de manera general:

$$H(\epsilon) = p^2 + x^{2M}(ix)^\epsilon, \quad M = 1, 2, \dots \quad (3.40)$$

Para cada valor de  $M$  se puede generar una familia nueva de osciladores, que comienza en  $\epsilon = 0$ , con las condiciones de contorno sobre el eje real. Así, cuando  $\epsilon = 0$ , con  $M = 1$ , uno tiene el oscilador armónico, con  $M = 2$  el oscilador cuártico, etc. Los ángulos de rotación que nos llevan a las líneas anti-Stokes en este caso son los siguientes:

$$\theta_{\text{izq.}} = -\pi + \frac{\epsilon\pi}{4M + 2\epsilon + 4}, \quad \theta_{\text{der.}} = -\frac{\epsilon\pi}{4M + 2\epsilon + 4}, \quad (3.41)$$

y el ángulo de apertura de las cuñas es  $2\pi/(4M + \epsilon + 2)$ .

Para cada valor de  $M$  aparece un juego nuevo de osciladores con distinto espectro. Todas las familias de osciladores con  $M$  par comparten un número infinito de osciladores, y lo mismo ocurre con las familias que tienen  $M$  impar. Por ejemplo, el oscilador  $p^2 + ix^7$  pertenece tanto a la familia con  $M = 1$  y también a la que tiene  $M = 3$ . En el primer caso, las líneas anti-Stokes se encuentran en los ángulos  $-13\pi/18$  y  $-5\pi/18$ , mientras que en el segundo caso los ángulos son  $-17\pi/18$  y  $-\pi/18$ ; además, las cuñas de Stokes de este último contienen al eje real, mientras que las del primero no. Las cuñas de Stokes de ambos osciladores se pueden ver en la figura 3.7, y sus espectros en la tabla 3.3.

Es posible obtener una expresión WKB similar a (3.9) para este tipo de problemas. Para ello, es necesario resolver la siguiente ecuación:

$$\left(n + \frac{1}{2}\right)\pi = \int_{x_-}^{x_+} \sqrt{E - x^{2M}(ix)^\epsilon} dx, \quad (3.42)$$

en donde  $x_\pm$  son los puntos de retorno clásicos:

$$E - x^{2M}(ix)^\epsilon = 0. \quad (3.43)$$

En este caso, los puntos de retorno no se ubican sobre el eje real. De todas las soluciones de la ecuación (3.43), se eligen las que continúan analíticamente los puntos de retorno que

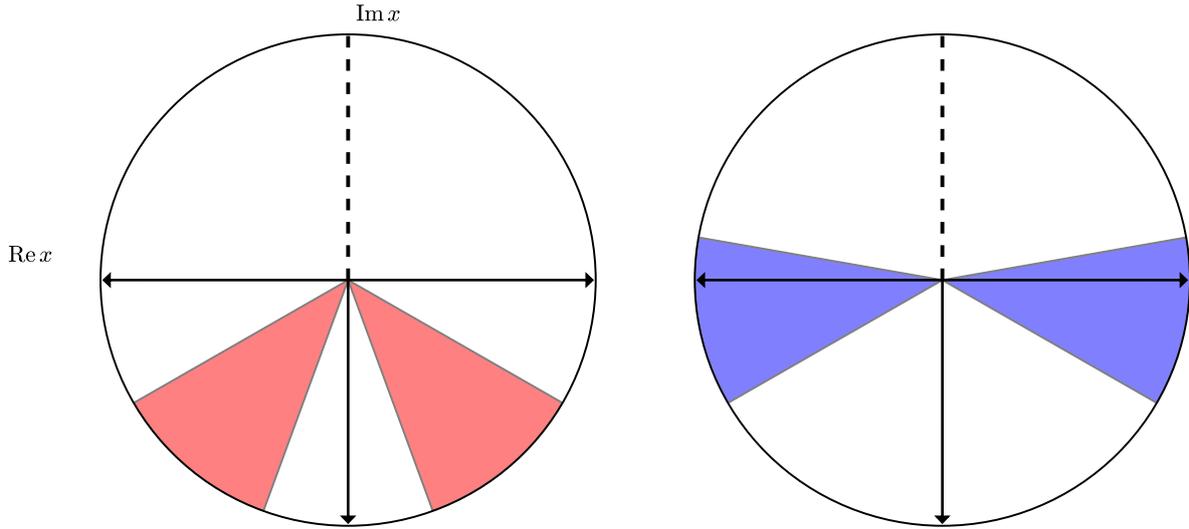


Figura 3.7: Cuñas de Stokes del oscilador  $H = p^2 + ix^7$  como continuación analítica de las condiciones de contorno del oscilador armónico (izquierda) y del séxtico (derecha). El espectro depende de la cuña que se elige, como se puede ver en la tabla 3.3.

n	$E$	$E_{\text{WKB}}$	$c_1$
0	3,06857982133081265288	2,855	-1,68163381800596441788
1	15,92011970490944618713	15,772	-3,99066634728256937159
2	35,03164167204584061941	34,912	-5,91876540438959315775
3	59,02641231792245157398	58,923	-7,68286647243982448411
0	1,22471168933114506453	0,811	-0,30316240823996683033
1	4,72146253539246145785	4,477	-4,13348023751246327697
2	10,07544956308181403085	9,909	-2,29964216037386542663
3	16,87245707439787146745	16,725	-4,81300645910142845078

Tabla 3.3: Autovalores del hamiltoniano (3.40) con  $M = 1$  y  $\epsilon = 5$  (parte de arriba) y con  $M = 3$  y  $\epsilon = 1$  (parte de abajo) calculados usando el método de los wronskianos presentado en esta sección.

se encuentran sobre el eje real cuando  $\epsilon = 0$ . Resolviendo la integral (3.42) obtenemos la siguiente expresión para la energía[79]:

$$E_n \sim \left[ \frac{\sqrt{\pi} \Gamma\left(\frac{3}{2} + \frac{1}{2M + \epsilon}\right) \Gamma\left(n + \frac{1}{2}\right)}{\text{sen}\left(\frac{\pi M}{2M + \epsilon}\right) \Gamma\left(1 + \frac{1}{2M + \epsilon}\right)} \right]^{\frac{4M+2\epsilon}{2M+\epsilon+2}}. \quad (3.44)$$

En la tabla 3.3 se puede ver cómo la precisión de esta fórmula mejora cuando crece el número cuántico.

### 3.4. Método Riccati-Padé

Habiendo estudiado en detalle los osciladores, su espectro y sus diferentes condiciones de contorno, podemos analizar la aplicación del RPM a los mismos. Debido a que la implementación del método difiere dependiendo de si el oscilador es simétrico o no, trataremos ambos casos por separado.

### 3.4.1. Osciladores simétricos

En la sección 2.1.2 aplicamos el RPM para obtener algunos autovalores de un oscilador armónico perturbado por un término cuártico, y de otro puramente cuártico. Usando una implementación eficiente del método, se pueden obtener muy buenos resultados. Por ejemplo, para los osciladores cuártico y séxtico, podemos obtener los primeros doscientos estados, y comparar los resultados con la fórmula WKB. Para obtener estos estados, usamos el método Newton-Raphson para resolver la ecuación  $H_D^0 = 0$  (ver apéndice D) usando como punto de partida los valores WKB. En la figura 3.8 se puede ver la comparación entre los autovalores obtenidos por medio del RPM y los que se obtienen mediante la fórmula WKB. Como se puede ver, la precisión de esta fórmula mejora a medida que aumenta  $n$ , el número cuántico. Debido a que la función de onda correspondiente a cada estado  $\psi_n(x)$  tiene un

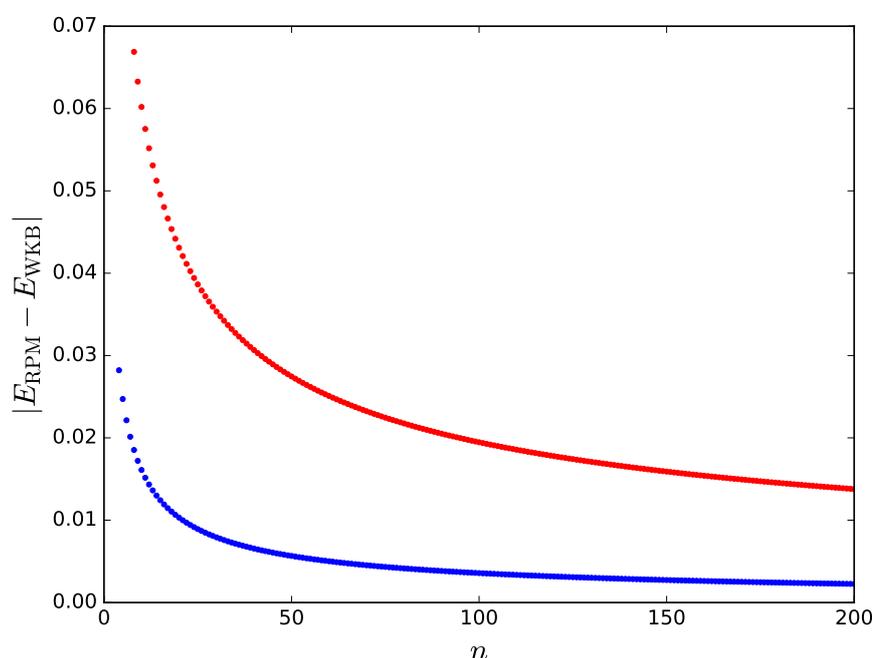


Figura 3.8: Valor absoluto de la diferencia entre el valor de la energía obtenido usando el RPM y la fórmula WKB (3.9) en función del número cuántico  $n$  para el oscilador cuártico (curva de abajo) y el séxtico (curva de arriba).

nodo más que la anterior, a medida que  $n$  aumenta es necesario recurrir a determinantes cada vez más grandes.

Para mostrar la eficacia de nuestra implementación del RPM, calculamos las primeras 1600 cifras del estado fundamental del oscilador cuártico  $H = p^2 + x^4$ :

```
E = 1,060362090484182899647046016692663545515208728528977933216245241695943
563044344421126896299134671703510546244358582525580879808210293147013176836373
824935789226246004708175446960141637488417282256905935757790888061788790263601
549395690275196148900942934873584409442694897901213971464290951923354533828347
033505757615112025703988852372024022184110308657373109139891545365841031116794
058335486000922744006963112670238862297142969961059215583226671376935508673610
000831830027517926233573913906136180776498596961814994127928092728407079561060
```

440722946809949136275729273872791368902798424722261716944488954751370438068405  
 439187787729532342458743725431783231906038106874160440343745301468472781391861  
 294047043103401351071607110353008929823275427661518986950565047160252756089526  
 262191025688200964410287815640052705292932405076382650282591124773625384718547  
 144025722854384852974504585709788402490669995704768445877091762029124375273254  
 907116433440230294730692398190895685374535988446016002313291933059395869304916  
 644281633946163324287004261461237743009952234204208597735690153565416850308941  
 851348795734106585479719467596466796613467688586437952654519560568286715958338  
 884743467012042420714918747871038429573389138985245894022263471696176996560440  
 931170998547160646641857421281143088181114951122148431408871216620593130769234  
 180229827246883626045356507913236221596486925870033200744409688064046239788178  
 394698378070482686021742719460350750696191658224983009606134572666392863592176  
 435340137189204481484648373028941252963863440446954353934473733433447707230478  
 2155088209642351106900382833900237848230939194834.

Las primeras 1185 cifras de este número coinciden con las reportadas por Trott[80], mientras que las últimas 10 cifras reportadas por este autor son diferentes. Nuestro cálculo cuenta con 1600 cifras.

Cuando se trabaja con osciladores monómicos  $H = p^2 + x^N$ , las raíces de los determinantes de Hankel resultan cada vez más difíciles de encontrar conforme crece el número  $N$ . Por ejemplo, para  $N = 4$  la convergencia es exponencial; como se puede ver en la figura 2.2, el logaritmo de la diferencia entre las raíces obtenidas en dos pasos sucesivos forma una línea recta. En cambio, cuando tomamos  $N = 10$ , el patrón de convergencia es un poco más caótico (ver figura 3.9); esto empeora con  $N = 20$  (figura 3.10).

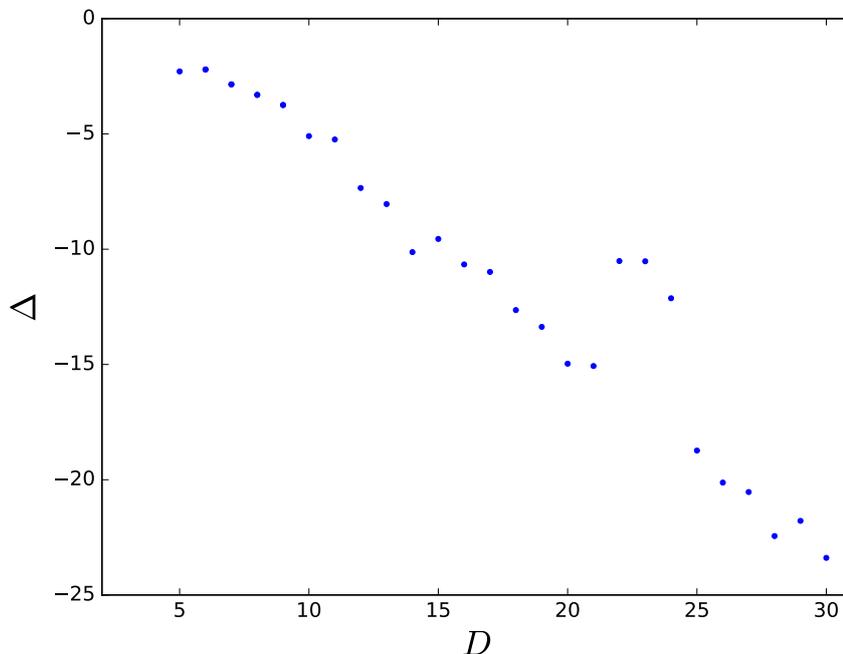


Figura 3.9: Velocidad de convergencia  $\Delta = \log_{10} |E_D - E_{D-1}|$  para el oscilador (3.6) con  $N = 10$ .

Además de los estados ligados en osciladores monómicos, las raíces de los determinantes de Hankel también convergen hacia los autovalores de los hamiltonianos rotados según la

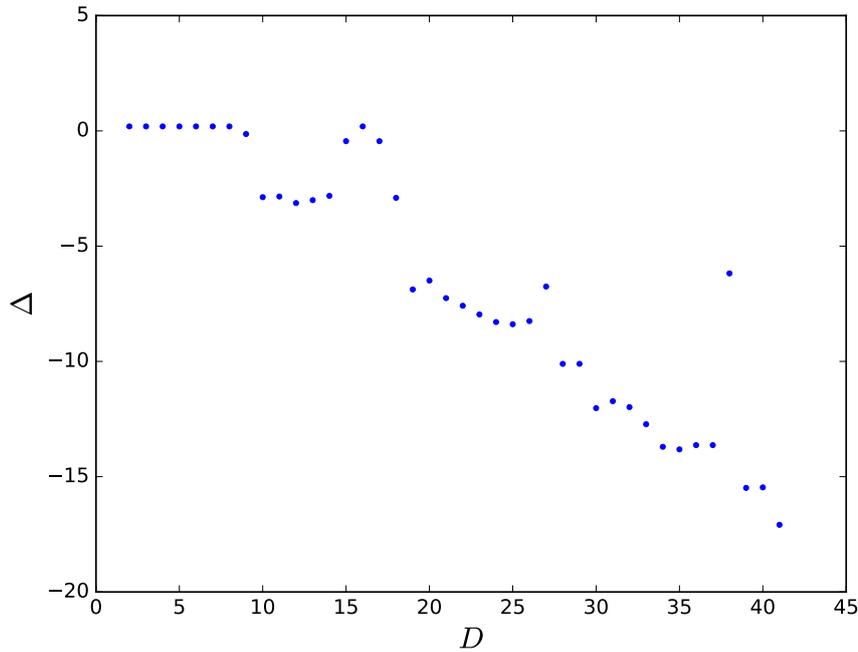


Figura 3.10: Velocidad de convergencia  $\Delta = \log_{10} |E_D - E_{D-1}|$  para el oscilador (3.6) con  $N = 20$ .

ecuación (3.4). Esto se debe a que, como mostramos en la sección 2.4, las raíces de los determinantes de Hankel son invariantes frente a los cambios de variable del tipo  $x \rightarrow \gamma x$ . Por ejemplo, con  $N = 4$ , obtenemos  $E = 1,060362$  y  $E = -0,5301810 \pm 0,9183005i$ ; estas últimas dos raíces son iguales a la primera rotada en  $2\pi/3$  y  $4\pi/3$ . Con  $N = 6$ , usando  $D = 8$  obtenemos los valores  $E = 1,44802$ ,  $E = -1,44802$ ,  $E = 1,44802i$  y  $E = -1,44802i$ .

El RPM también es muy eficiente a la hora de obtener los estados de los osciladores polinómicos. Por ejemplo, al resolver el problema (3.21), las raíces de los determinantes de Hankel con  $(D, d, s) = (10, 0, 0)$  dan los valores  $E = 1,3584795$  y  $E = -0,8532$ , mientras que al usar  $s = 1$  se obtienen  $E = 5,0337535725$  y  $E = -3,4419808$ . Si en cambio se resuelve el problema (3.22) se obtienen las mismas raíces cambiadas de signo. La velocidad de convergencia es diferente para cada raíz, como se puede ver en la figura 3.11.

En lo que sigue trataremos con más detalle un caso particular.

### Un triple pozo séxtico

El oscilador definido por el hamiltoniano:

$$H(g) = p^2 + x^2 - 2g^2x^4 + g^4x^6 \quad (3.45)$$

es bastante peculiar. Para valores positivos de  $g$ , representa un pozo triple que tiene estados ligados, pero también tiene soluciones que se comportan como resonancias. La expansión de las soluciones de este oscilador en serie de potencias de  $g$  es divergente, pero Borel-sumable. En [60], los autores conjeturaron que la suma de Borel de la serie mencionada es uniformemente asintótica a las resonancias, las cuales son autofunciones del siguiente operador:

$$H_1(g; \gamma) = \gamma^{-1/2} [p^2 + \gamma x^2 + 2\gamma^{1/2}|g|^2x^4 + |g|^4x^6] \quad (3.46)$$

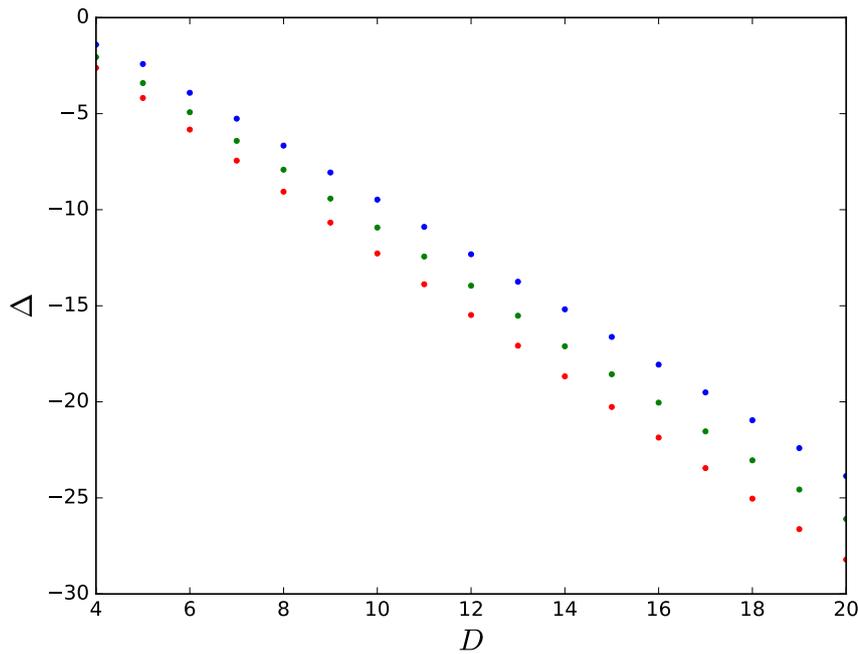


Figura 3.11: Velocidad de convergencia  $\Delta = \log_{10}|E_D - E_{D-1}|$  del RPM hacia las distintas raíces del oscilador (3.21). De arriba hacia abajo, las raíces son  $E = -0,8532446407829654759250444$ ,  $E = -0,236486575207010124075732839 \pm -1,1799022773018337237995699673i$  y  $E = 1,3584795392959045083782609721$ .

para el caso particular  $\gamma = e^{-i\pi}$ . Explícitamente, el operador mencionado es:

$$H_1(g; e^{-i\pi}) = -ip^2 + ix^2 + 2|g|^2x^4 - i|g|^4x^6. \quad (3.47)$$

Las dos funciones linealmente independientes  $\phi_1(x)$  y  $\phi_2(x)$  en la ecuación (3.2) se comportan de la siguiente manera:

$$\phi_{1,2}(x) \sim x^{-3/2} \exp\left[\sigma\left(\frac{g^2}{4}x^4 - \frac{1}{2}x^2\right)\right], \quad (3.48)$$

en donde  $\sigma = -1$  para  $\phi_1(x)$  y  $\sigma = 1$  para  $\phi_2(x)$ . Si uno hace la transformación  $x = \exp(-i\pi/4)z$ , obtiene:

$$\varphi_{1,2}(z) \sim e^{-i\frac{3}{8}\pi} z^{-\frac{3}{2}} \exp\left[-\sigma\left(\frac{g^2}{4}z^4 + \frac{1}{2}iz^2\right)\right], \quad (3.49)$$

en donde  $\varphi_k(z) = \phi_k(x)$ . Esta transformación nos lleva de una línea anti-Stokes a la otra, por lo cual es esperable que la solución originalmente convergente pase a ser divergente y viceversa. Efectivamente, esto ocurre, ya que la migración de una región de Stokes a la otra cambia el signo que acompaña al término  $g^2z^4/4$ .

Si empleamos la transformación mencionada obtenemos el siguiente oscilador:

$$H' = ip^2 - ix^2 + 2g^2x^4 + ig^4z^6 \quad (3.50)$$

que para  $g > 0$  es igual a  $-H_1(g; e^{-i\pi})$ . Encontramos los autovalores de ambos problemas usando el método Rayleigh-Ritz; algunos de los resultados se pueden ver en las tablas 3.4.

$g$	$E$	$g$	$\text{Re}(E)$	$\text{Im}(E)$
0,2	0,9324762919642211	0,2	0,93255571582477	-0,00007947755439
	1,81996584353442		2,61567434444731	-0,012103006054952
	1,822580167769471		3,8713869659321	-0,1994833146202
	2,628283309944958		4,85222130576331	-0,82064976352615
	3,812935175176469		5,842521230842	-1,833756248984
	4,39792602985000		6,8783542243979	-3,0601284711738
0,5	0,5768958242270401	0,5	0,6272380011360111	-0,2962849220497972
	1,5047324455078970		1,762305413994378	-1,551188283662815
	2,7745322054597712		2,80462951080155	-3,77000938985585
	4,83589450643808		3,86991072095736	-6,55125197857858
	7,30575926580460		4,93121712008439	-9,81432044519199
	10,14646102539420		5,99218319592081	-13,49450239759329
0,8	0,692677591802084	0,8	0,543687066412316	-0,725625486405857
	2,41401122946939939		1,636482394792588	-3,069023540034273
	5,128565189341801		2,71475324106818	-6,78033962963848
	8,87275716828522		3,77436481738327	-11,37267300096286
	13,31903054711861		4,83516995094421	-16,71651084018274
	18,39621602251286		5,89590619559792	-22,71474164744770

(a) Ecuación (3.45)

(b) Ecuación (3.50)

Tabla 3.4: Primeros seis autovalores de los hamiltonianos (3.45) y (3.50) calculados por medio del método Rayleigh-Ritz.

Como se puede observar, el estado ligado fundamental  $E_{bs}$  y la parte real de la resonancia más baja  $\text{Re}(E_{res})$  son muy parecidas, sobre todo cuando  $g$  es pequeño.

El método Riccati-Padé encuentra los estados ligados y también las resonancias; podemos calcular ambos tipos de soluciones con gran precisión usando las raíces de los determinantes  $H_D^d$  construidos para el hamiltoniano (3.45). Calculamos  $E_{bs}$  y  $E_{res}$  para varios valores de  $g$ , y lo que observamos es que a medida que  $g \rightarrow 0$ , ambos valores se acercan, de manera que  $|E_{bs} - \text{Re}(E_{res})|$  es del orden de  $|\text{Im}(E_{res})|$ . A medida que  $g$  aumenta,  $\log_{10} |E_{bs} - E_{res}|$  pasa por un mínimo en  $g = 0,6$ ; esto se debe a que inicialmente  $E_{bs} > \text{Re}(E_{res})$ , pero  $\text{Re}(E_{res})$  crece más rápidamente que  $E_{bs}$ , y el cruce entre estos dos valores ocurre en ese punto. Todo esto se puede ver en la figura 3.12.

Las raíces de los determinantes de Hankel convergen rápidamente hacia las resonancias y los estados ligados. La velocidad de convergencia es exponencial, y por lo tanto el gráfico de  $\Delta(D) = \log_{10} |E_D - E_{D-1}|$  da una línea recta. Ajustamos una recta  $\Delta(D) = a + bD$  a distintos valores de  $g$  entre 0,2 y 1, tanto para los estados ligados como para las resonancias. En la figura 3.13 se puede ver un gráfico de la pendiente  $b$  en función de  $g$ . Este muestra que la velocidad de convergencia hacia las resonancias no cambia notablemente con  $g$ , pero es difícil calcular los estados ligados para valores pequeños de este parámetro. Por último, decidimos aprovechar la eficacia de nuestros programas para calcular resonancias extremadamente angostas ( $\text{Im}(E_{res})$  del orden de  $10^{-1280}$ ). Debido a que el RPM permite calcular las resonancias con gran precisión, podemos usar nuestros resultados para verificar la fórmula WKB propuesta por Benassi y Grecchi [60]:

$$\text{Im}(E) \sim \frac{1}{g^2 e^{\frac{1}{2g^2}}}. \quad (3.51)$$

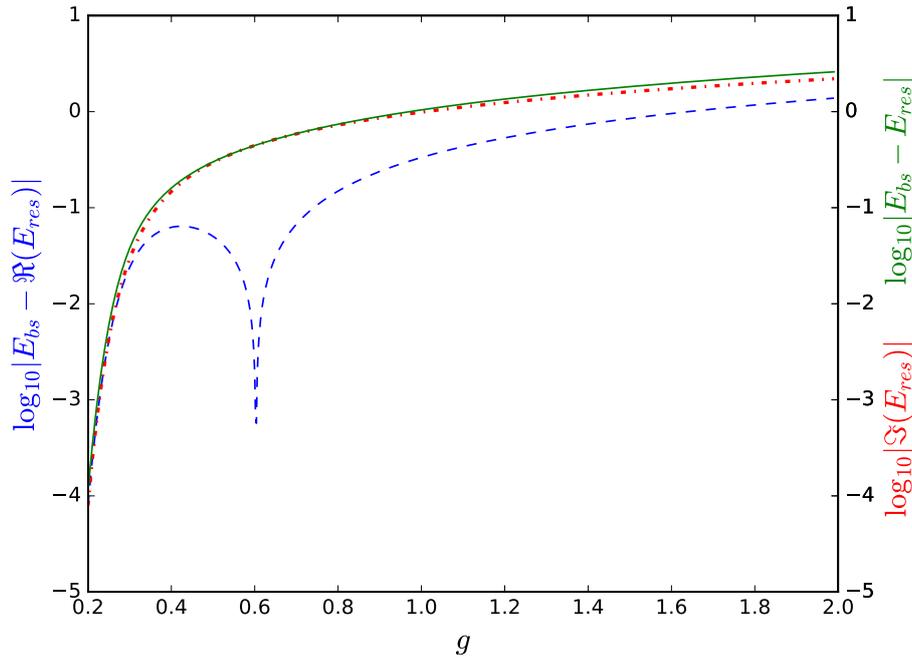


Figura 3.12: Logaritmo decimal del valor absoluto de: a) La diferencia entre  $E_{bs}$  y  $E_{res}$  (línea sólida), b) La diferencia entre  $E_{bs}$  y  $\Re(E_{res})$  (línea cortada) y c) La parte imaginaria de la resonancia (línea punteada-cortada) para el estado fundamental del oscilador (3.45).

Como se puede ver en la figura 3.14, lo que parecía tender a una constante cuando  $g \rightarrow 0$  en el artículo de Benassi y Grecchi en realidad era un máximo local de la curva. Esto ya había sido discutido por otros autores[14, 81], pero nuestros resultados lo hacen más evidente.

### 3.4.2. Osciladores asimétricos

#### Osciladores monómicos

Comenzaremos por estudiar los osciladores monómicos usando la variante del RPM para potenciales asimétricos. Por ejemplo, podemos empezar tratando el oscilador cúbico (3.18). Para ello, definimos  $f(x)$  según la ecuación (2.45), y obtenemos los coeficientes de su desarrollo en serie usando la ecuación (2.47). Luego resolvemos las ecuaciones (2.49) con  $d = 0$  para valores de  $D$  crecientes usando el método Newton-Raphson.

Para cada valor de  $D$ , obtenemos una aproximación a la energía  $E$  y a  $f_0$ , el primer coeficiente del desarrollo en serie de  $f(x)$ . El método Newton-Raphson requiere de un valor inicial de  $E$  y de  $f_0$ ; podemos emplear el método variacional de Rayleigh-Ritz para obtener una aproximación a ambos. Para ello, supongamos que  $\mathbf{H}(\theta)$  es la aproximación matricial de  $N \times N$  que se obtiene al usar  $N$  elementos de una base (en nuestro caso la del oscilador armónico, apéndice C) luego de la rotación compleja, y que  $\mathbf{c}$  es el autovector de  $\mathbf{H}$  cuyo autovalor es una aproximación a  $E$ ; es decir:

$$\mathbf{H}(\theta)\mathbf{c} = E\mathbf{c}. \quad (3.52)$$

Dados  $\phi_i$ , los elementos de la base empleada, uno puede calcular una aproximación a la

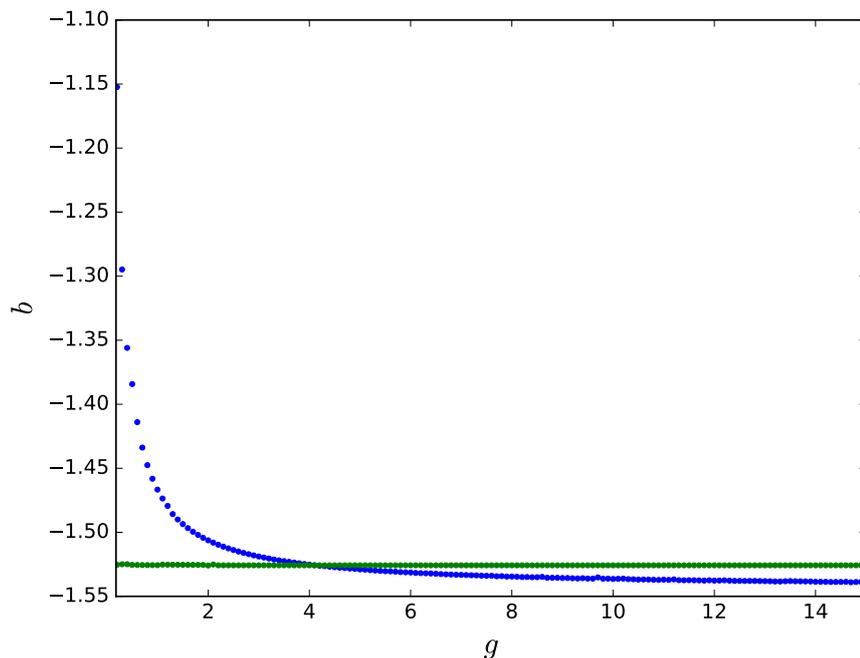


Figura 3.13: Gráfico de la pendiente del ajuste  $\log_{10} |E_D - E_{D-1}| = a = bD$  para el estado fundamental y la resonancia de (3.45) en función de  $g$ .

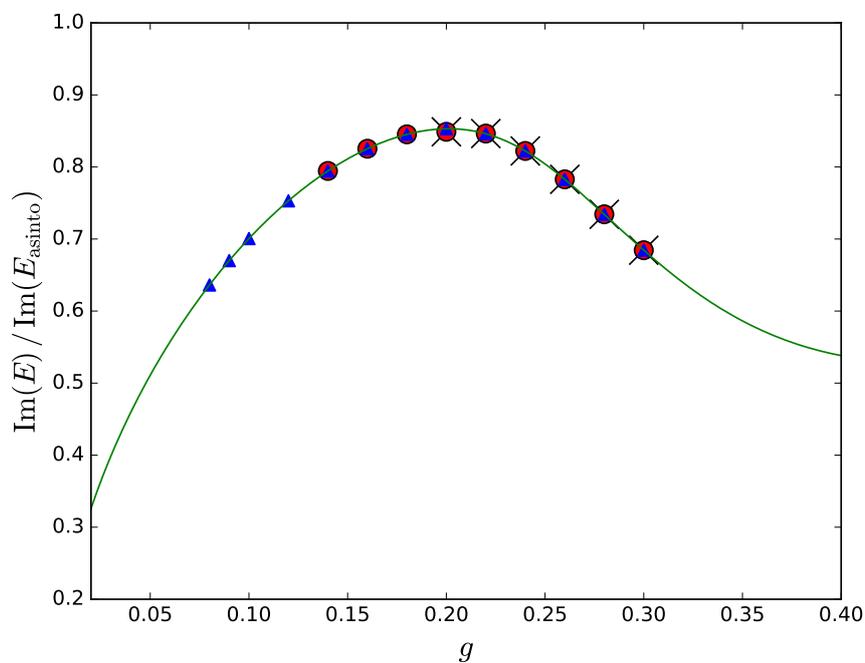


Figura 3.14: Comparación entre los resultados obtenidos por medio del RPM y por la metodología explicada en [60]. Las cruces negras son los resultados numéricos de Benassi y colaboradores, los círculos rojos son los resultados de Killinbeck[81] y los triángulos azules son los resultados de Fernández[14]. La línea verde representa nuestros resultados actuales.

Re( $E$ )	Im( $E$ )
0,9354397112745443808971272870324 3,3244358947971780756287865832 6,11800806479521849793778028 9,153559534065131485596341	0,67963673262601236209942496798536 2,41534405919770572783231539493 4,444993045753503792946990234 6,6504502841272539343970467
Re( $f_0$ )	Im( $f_0$ )
0,16647225866558425848635671827156 0,719167290965504627901746806722 0,833831415367097530271309639 1,0439317772158276830994964	0,512348929891449090594517792839 2,21336933187945894294947987991 2,566269219854856673102453939 3,2128916446712571521124977

Tabla 3.5: Primeros cuatro autovalores del oscilador cúbico obtenido con el RPM usando  $D = 20$ .

función de onda según:

$$\psi(x) \approx \psi_{var}(x) = \sum_{j=0}^{N-1} c_j \phi_j(x), \quad (3.53)$$

en donde  $c_j$  son los elementos de  $\mathbf{c}$ . Dado que la expresión anterior es una expresión analítica, luego es posible calcular analíticamente la derivada de la misma. Finalmente, uno obtiene una aproximación a  $f_0$  deshaciendo la rotación compleja:

$$f_0 \approx -\frac{\psi'_{var}(x)}{\psi_{var}(x)} e^{-i\theta}. \quad (3.54)$$

Usando este método, obtuvimos una aproximación a los primeros cuatro autovalores del oscilador cúbico  $p^2 + x^3$ ; estos valores se pueden ver en la tabla 3.5. Además de estos autovalores, también se obtienen todos aquellos que resultan de rotar la variable a través de diferentes líneas de Stokes, como habíamos mencionado anteriormente. En particular, cabe destacar que se obtienen los autovalores de la tabla 3.1 cambiados de signo. Mediante procedimientos similares uno puede encontrar los autovalores de varios osciladores asimétricos, como por ejemplo  $H = p^2 + x^5$  o  $H = p^2 + x^2 + \alpha(x^3 + x^4)$ . No mostramos los resultados ya que consideramos que no son relevantes.

### Un doble pozo

A continuación estudiaremos un problema simétrico:

$$H = p^2 - ax^2 + 2x^4, \quad (3.55)$$

con  $a > 0$ . Este potencial forma un doble pozo, cuyos mínimos se encuentran en  $\pm\sqrt{a}/2$ . Además de aplicar el RPM para problemas pares, también usaremos un desarrollo en serie alrededor de uno de los mínimos. Si definimos  $z = x - \sqrt{a}/2$ , obtenemos el siguiente problema:

$$H = p^2 + 2z^4 + 4\sqrt{a}z^3 + 2az^2 - \frac{1}{8}a^2, \quad (3.56)$$

el cual, como se puede apreciar no es simétrico. Por lo tanto, no conocemos el valor de la derivada logarítmica en el origen, y es necesario calcularla. Los autovalores de los dos problemas son idénticos, ya que hemos desplazado la variable en una cantidad finita.

Usando el método Rayleigh-Ritz, encontramos los dos primeros autovalores de (3.55) para  $a = 20$ . Con 120 elementos de base, obtuvimos  $E_0 = -43,77931656699$  y  $E_1 =$

$D$	$E_{RPM}$	$f_0$	$D$	$E_{RPM}$	$f_0$
2	-43,7003952692678	0,22360679774997	40	-43,7793165136369	0,22739169714530
3	-43,7792971937071	0,22738804010226	41	-43,7793165054976	0,22739169461031
4	-43,7793165015242	0,22739169380191	42	-43,7793165136290	0,22739169714292
5	-43,7793165245135	0,22739168901198	43	-43,7793165624670	0,22739171236014
6	-43,7793165136152	0,22739169713290	44	-43,7793165670354	0,22739171378360
7	-43,7793165139666	0,22739169725007	45	-43,7793165669799	0,22739171376631
8	-43,7793165138411	0,22739169716971			
9	-43,7793165136236	0,22739169713862			
10	-43,7793165136201	0,22739169714007			
11	-43,7793165142680	0,22739169675849			
12	-43,7793165141609	0,22739169727165			
13	-43,7793165136201	0,22739169714007			
14	-43,7793165136201	0,22739169714007			
15	-43,7793165138322	0,22739169687491			
16	-43,7793165141313	0,22739169728137			
17	-43,7793164732371	0,22739167542073			
18	-43,7793165169164	0,22739169585801			
19	-43,7793165141797	0,22739169731495			
20	-43,7793165138787	0,22739169721493			

Tabla 3.6: Convergencia de las primeras raíces de los determinantes de Hankel  $H_D^0$  y  $H_D^1$  hacia el primer autovalor de (3.56) el valor calculado por medio del método Rayleigh-Ritz es  $E_0 = -43,77931656699$  y  $E_1 = -43,77931646025$ . El valor obtenido por el RPM es aproximadamente el promedio entre estos dos. Cuando partimos de  $D = 40$ , en cambio, las raíces parecen converger hacia el valor correcto.

$-43,77931646025$ . Estos autovalores también fueron ser obtenidos por medio del RPM para potenciales pares (sección 2.1); con  $(D, d, s) = (20, 0, 0)$  obtuvimos  $E_0 = -43,779316566988996$  mientras que con  $(D, d, s) = (20, 0, 1)$  se obtiene  $E_1 = -43,77931646025129075$ . Ambos valores son muy próximos entre sí.

A continuación intentamos obtener los dos primeros autovalores del hamiltoniano (3.56) usando el RPM para potenciales asimétricos. Los valores iniciales de  $f_0$  fueron calculados usando el método Rayleigh-Ritz. La tabla 3.6 muestra las raíces de los determinantes de Hankel  $H_D^0$  y  $H_D^1$  más cercanas a  $E_0$  obtenidas por medio del método Newton-Raphson. Como se puede ver en esta tabla, las raíces mencionadas no convergen hacia  $E_0$  ni hacia  $E_1$ , sino que parecen converger hacia un valor intermedio entre los dos:  $E = -43,77931651362013$ . Sin embargo, cuando  $D$  crece este valor comienza a desaparecer. No es hasta alcanzar  $D = 40$  que el verdadero valor de  $E_0$  se hace ver. Intentamos encontrar  $E_1$ , pero con nuestros programas no fue posible; en el futuro, sería deseable implementar el RPM para potenciales asimétricos de manera más eficiente para poder usar determinantes más grandes y determinar si en esas condiciones el método es capaz de dar los autovalores correctos.

### 3.4.3. Osciladores con simetría $\mathcal{PT}$

Por último, podemos analizar los osciladores con simetría  $\mathcal{PT}$ . En primer lugar, usamos el RPM para obtener los autovalores del oscilador cuártico de la familia (3.31), es decir, eligiendo  $\epsilon = 2$  en dicha ecuación. Las condiciones de contorno se ubican sobre dos cuñas de Stokes que no pueden ser unidas por ninguna línea recta; es por este motivo que no es posible usar el método Rayleigh-Ritz con rotación compleja para obtener una aproximación para  $E$  y  $f_0$  a modo de usarlas como valores iniciales. En cambio, decidimos usar el método

Re( $E$ )	Im( $f_0$ )	$\theta_{\text{izq.}}$	$\theta_{\text{der.}}$
1,224711689331 4,721462535392	0,303162408239 4,133480237512	$-\frac{17}{18}\pi$	$-\frac{1}{18}\pi$
1,604689758368 6,401967638883	-0,922449087068 -2,633809569997	$-\frac{5}{6}\pi$	$-\frac{1}{6}\pi$
3,068579821330 15,920119704909	1,681633818005 3,990666347282	$-\frac{13}{18}\pi$	$-\frac{5}{18}\pi$

Tabla 3.7: Primeros dos autovalores de los osciladores  $p^2 \pm ix^7$  obtenidos por medio del RPM y por el método de los wronskianos de la sección 3.3. Ambos resultados coinciden hasta la última cifra reportada. A la derecha se muestra los ángulos  $\theta_{\text{izq.}}$  y  $\theta_{\text{der.}}$  elegidos para usar el método de los wronskianos.

de los wronskianos presentado en este capítulo.

En la figura 3.15a se puede ver que las secuencias fundamentales de los determinantes de Hankel  $H_D^0$  y  $H_D^1$  convergen rápidamente hacia los autovalores del problema. Sin embargo, encontrar la secuencia fundamental no es sencillo, ya que debido a la multiplicidad de raíces cualquier algoritmo iterativo tiene la posibilidad de encontrar otras raíces que no pertenecen a la secuencia fundamental. Los valores obtenidos mediante las raíces de  $H_D^d$  no son lo suficientemente buenos puntos de partida para obtener las raíces de  $H_{D+1}^d$ , y por lo tanto el algoritmo de Newton-Raphson no da las secuencias fundamentales, sino que las raíces que se obtienen convergen de manera más lenta. Si en cambio se utiliza como punto de partida el valor correcto de  $E$  y  $f_0$ , los resultados que se obtienen son mejores, aunque, obviamente, esto no podremos hacerlo con cualquier problema si nuestra intención es usar únicamente al RPM. Este problema se ve reflejado en la figura 3.15b.

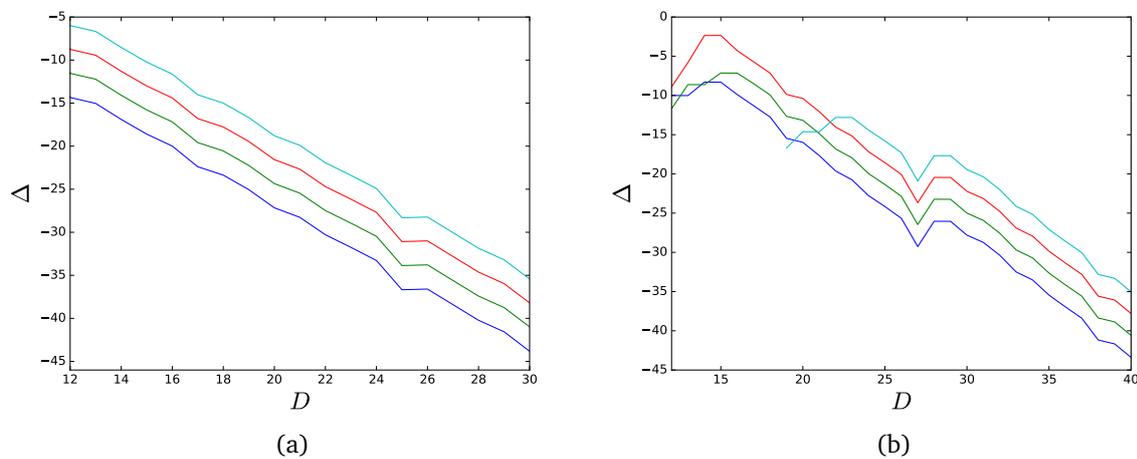


Figura 3.15: Velocidad de convergencia  $\Delta = \log_{10} |E_D - E_{D-1}|$  hacia los primeros cuatro estados del oscilador  $H = p^2 - x^4$ , en donde  $E_D$  es una raíz del determinante de Hankel  $H_D^d$  obtenida por medio del método Newton-Raphson. (a): usando el autovalor calculado con 50 cifras como punto de partida. (b): usando  $E_{D-1}$  como punto de partida para hallar  $E_D$ .

A continuación elegimos los osciladores  $p^2 \pm ix^7$ ; estos se pueden obtener de la ecuación (3.40) usando varias combinaciones de valores de  $\epsilon$  y  $M$ ; en la tabla 3.7 se muestran algunos de los autovalores obtenidos para los osciladores usando el método de los wronskianos y el RPM. Como se puede apreciar, las raíces de los determinantes de Hankel convergen hacia los autovalores de todos los hamiltonianos que surgen de elegir diferentes valores de  $\epsilon$  y de  $M$ . Además de esto, también se obtienen los autovalores rotados según la ecuación (3.17).

Por ejemplo, con  $M = 1$  y  $\epsilon = 5$ , el estado fundamental está dado por  $E = 3,0685798$  y  $f_0 = 1,681634i$ ; además de esta raíz se obtiene, por ejemplo,  $E = 0,53285329 + 3,02196119i$  y  $f_0 = -1,08093338 + 1,28820624i$ ; estos valores corresponden a elegir  $n = 1$  en la ecuación mencionada. También se obtiene  $E = -2,883521814 + 1,04951611i$  y  $f_0 = -1,65608602 + 0,29201264i$ , que corresponden a elegir  $n = 2$ .

### 3.5. Discusión

En este capítulo analizamos las condiciones de contorno que permiten obtener las soluciones a la ecuación de Schrödinger para diferentes osciladores. Mostramos que la rotación compleja de la variable puede llevarnos de una cuña de Stokes a la otra, y como consecuencia cambiar el operador. Si el oscilador es monómico, el operador resultante de esta rotación es proporcional al operador original, pero si el oscilador es polinómico vimos que el operador resultante de la rotación mencionada es completamente diferente.

También mostramos que las condiciones de contorno pueden ser elegidas sobre dos cuñas de Stokes cualesquiera, sin formar una línea recta, como hicimos por ejemplo en el caso de la familia de osciladores (3.40). Para este tipo de problemas, el método Rayleigh-Ritz con rotación compleja en su forma usual no es apto, y por lo tanto tuvimos que introducir un método basado en los wronskianos y la representación de la función de onda en serie de potencias. La implementación de este método es un poco engorrosa, ya que requiere obtener una relación de recurrencia para los coeficientes del desarrollo en serie de la función de onda diferente para cada oscilador. Sin embargo, esta relación es lo suficientemente sencilla en los potenciales monómicos, y pudimos emplearla para obtener los autovalores de los osciladores  $\mathcal{PT}$ -simétricos sobre distintas cuñas de Stokes.

Implementamos el RPM para resolver la ecuación de Schrödinger en una dimensión, tanto para potenciales simétricos como asimétricos. Nuestra implementación para potenciales simétricos es muy eficiente, y nos permitió obtener resultados extremadamente precisos para los osciladores cuártico y séxtico, así como también para el pozo triple de la sección 3.4.1. Las raíces de los determinantes de Hankel  $H_D^d$  convergen hacia los autovalores del problema que se estudia, así como también hacia los de los problemas que surgen de rotar la variable en el plano complejo. Como mostramos en la sección 2.4, esto se debe a que las raíces de los determinantes de Hankel son invariantes frente a este tipo de rotaciones.

La implementación del RPM para potenciales asimétricos permite obtener todos los autovalores de los osciladores  $\mathcal{PT}$ -simétricos definidos sobre los diferentes pares de cuñas de Stokes. Esto nos da la pauta de que el método por sí mismo es capaz de enviar los polos de la función  $f(x)$  al infinito a través de cualquier par de cuñas de Stokes. Por último, la versión para potenciales asimétricos del RPM parece no ser eficiente para resolver el problema del doble pozo, ya que en lugar de converger hacia el estado fundamental y el primero excitado, converge hacia un promedio entre los dos. Usando  $D \geq 40$  obtenemos el estado fundamental correcto, pero no sabemos a qué valores de  $D$  debemos recurrir para obtener los estados excitados. En el futuro, sería deseable hacer una implementación más eficiente de este algoritmo para investigar este tipo de problemas con más detalle.

# Capítulo 4

## Pozos finitos

### Índice

---

<b>4.1. Algunos ejemplos . . . . .</b>	<b>74</b>
4.1.1. Potencial de Pöschl-Teller modificado . . . . .	75
4.1.2. Potencial racional . . . . .	77
4.1.3. Potencial gaussiano . . . . .	80
<b>4.2. Modificación del RPM para la obtención de parámetros críticos . . . . .</b>	<b>80</b>
<b>4.3. Problemas de fuerzas centrales . . . . .</b>	<b>81</b>
4.3.1. Estados con $l = 0$ . . . . .	82
<b>4.4. Discusión . . . . .</b>	<b>86</b>

---

En este capítulo trataremos problemas unidimensionales o separables en los cuales el potencial satisface la siguiente condición:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} r^2 V(r) = 0. \quad \text{o} \quad \lim_{|x| \rightarrow \infty} x^2 V(x) = 0. \quad (4.1)$$

Estos potenciales suelen ser llamados “potenciales de corto alcance”, y, como vimos en el capítulo 1, admiten estados de Siegert. Además de cumplir con la condición (4.1), los potenciales que estudiaremos tendrán un mínimo global; en el caso de los problemas en una dimensión, esto implica que el problema admite al menos un estado ligado. Estudiaremos algunos problemas en una dimensión, y otros con simetría esférica.

Los potenciales finitos resultan muy útiles para modelar varios tipos de interacciones en Física y Química. Por ejemplo, el potencial de Yukawa[82] (también llamado potencial coulombico apantallado), dado por  $V(r) = -v_0 r^{-1} \exp(-\lambda r)$ , con  $v_0 > 0$  y  $\lambda > 0$ , es relevante en Teoría de Campos. En Química, la curva energía electrónica más la repulsión internuclear en función de la distancia internuclear tiene la forma de un potencial finito. Esta curva suele ser ajustada a diversas funciones que cumplen la condición (4.1), como por ejemplo el potencial de Morse[83]. El potencial gaussiano ha sido empleado para modelar interacciones entre electrones confinados en puntos cuánticos[84].

Para comenzar la discusión, tomaremos la ecuación de Schrödinger adimensional en una dimensión:

$$-\frac{1}{2}\psi''(x) + V(x)\psi(x) = E\psi(x), \quad (4.2)$$

en la cual  $V(x) = v_0 v(x)$ , y  $-1 \leq v(x) \leq 0$  para todo  $x$ . Como hemos visto en el capítulo 1, si el potencial cumple con las condiciones que describimos previamente, existen

dos soluciones linealmente independientes  $\phi_1$  y  $\phi_2$ , cuyo comportamiento asintótico es el siguiente:

$$\phi_1(x) \sim e^{-kx} \quad \text{y} \quad \phi_2(x) \sim e^{kx} \quad \text{cuando } x \rightarrow \infty, \quad (4.3)$$

en donde  $k = \sqrt{-2E}$ . Dado que supusimos que  $V(x) < 0$ , el sistema admite un número finito de estados ligados cuya energía es menor que 0, y un continuo de estados no ligados con  $E > 0$ . En el caso de los estados ligados, la función  $\phi_1(x)$  es convergente cuando  $x \rightarrow \infty$  y divergente cuando  $x \rightarrow -\infty$ , y con  $\phi_2(x)$  ocurre lo contrario.

El valor de  $v_0$  determina la profundidad del pozo en la ecuación (4.2), e intuitivamente uno puede argumentar que mientras mayor sea  $v_0$ , mayor será el número de estados ligados que admite el problema. Se denomina *parámetros críticos* a los valores de  $v_0$  para los cuales aparece un nuevo estado ligado al incrementar  $v_0$ , es decir, los valores  $v_{0,n}$  tales que  $E_n = 0$ . Si reemplazamos  $E = 0$  en la ecuación de Schrödinger obtenemos:

$$\psi''(x) = 2v_0v(x)\psi(x). \quad (4.4)$$

El análisis asintótico de esta ecuación nos lleva a concluir que cuando  $x \rightarrow \pm\infty$ :

$$\psi(x) \sim C + Dx, \quad (4.5)$$

en donde  $C$  y  $D$  son dos constantes arbitrarias. Si  $E \rightarrow 0$ , las funciones  $\phi_1$  y  $\phi_2$  se hacen constantes, de manera que pasan a ser linealmente dependientes. Por lo tanto, para que la solución (4.5) pueda ser tomada como el límite de las soluciones (4.3) cuando  $E \rightarrow 0$ , es necesario que  $D$  sea igual a 0. Esto es equivalente a exigir que la derivada de la función de onda se anule:

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \psi'(x) = 0. \quad (4.6)$$

Si bien las soluciones que cumplen  $D = 0$  no son cuadráticamente integrables, las llamaremos “convergentes”, ya que pueden ser tomadas como el límite de los estados ligados cuando la energía tiende a 0. A las soluciones con  $D \neq 0$  las llamaremos divergentes.

En este capítulo calcularemos los estados ligados y parámetros críticos de varios pozos finitos; para ello recurriremos al RPM y otras herramientas complementarias. En el caso de los estados ligados usaremos el RPM tal y como fue presentado en el capítulo 2. Por otro lado, para encontrar los parámetros críticos por medio del RPM, definiremos  $Q(x; v_0) = -2v_0v(x)$ , y aplicamos exactamente el mismo procedimiento: calculamos las raíces de los determinantes de Hankel contruidos con los coeficientes del desarrollo en serie de la derivada logarítmica regularizada de la función de onda. Dependiendo del tipo de potencial con que tratemos, usaremos la versión del RPM desarrollada para potenciales simétricos o para la parte radial de los potenciales con simetría esférica.

## 4.1. Algunos ejemplos

En esta sección aplicaremos el RPM a varios pozos finitos de potencial, estudiaremos cómo varía la velocidad de convergencia con los parámetros en los distintos casos y su aplicabilidad al cálculo de valores críticos de los parámetros. Comenzaremos por estudiar potenciales simétricos, y luego analizaremos dos problemas de fuerzas centrales.

### 4.1.1. Potencial de Pöschl-Teller modificado

El potencial de Pöschl-Teller modificado está dado por la siguiente expresión:

$$V(x) = -\frac{v_0}{\cosh^2(x)}, \quad v_0 > 0. \quad (4.7)$$

La ecuación de Schrödinger para este potencial tiene solución exacta; esta puede ser escrita como un polinomio en la variable  $z = \cosh^2 x$  [54]. Por lo tanto, la derivada logarítmica de la función de onda puede escribirse como un cociente de polinomios en términos de  $z$ , pero no en términos de  $x$ ; esto implica que el RPM no será capaz de obtener las soluciones exactas. Sin embargo, es probable que el método pueda dar los estados ligados y parámetros críticos de manera aproximada. Los autovalores de la ecuación de Schrödinger están dados por la siguiente expresión:

$$E_n = -\frac{(\lambda - n - 1)^2}{2}, \quad (4.8)$$

en donde  $\lambda = (1 + \sqrt{1 + 8v_0})/2$  y  $n = 0, 1, \dots$ . Escribiendo  $E_n = 0$  y usando la expresión (4.8) podemos concluir que los parámetros críticos están dados por  $v_0 = n(n + 1)/2$ .

El potencial (4.7) es simétrico, por lo cual empleamos la variante del RPM diseñada para problemas simétricos (capítulo 2). Antes de mostrar los resultados, será conveniente hacer unas aclaraciones respecto de la paridad de las soluciones. En primer lugar, el estado fundamental es par, y los siguientes alternan entre par e impar; así, el primer estado excitado (correspondiente a  $n = 1$ ) es impar, el correspondiente a  $n = 2$  es par, etc. En segundo lugar, existe al menos un estado ligado, y a medida que  $v_0$  crece, los estados excitados van apareciendo; el primer parámetro crítico  $v_{0,1}$  se corresponderá con un estado impar, el segundo  $v_{0,2}$  con uno par y así sucesivamente.

En la figura 4.1 se puede ver la velocidad de convergencia del RPM hacia el estado fundamental para distintos valores de  $v_0$  entre 0,5 y 1,5. La convergencia parece ser supra-exponencial para todos los valores de  $v_0$  estudiados, a excepción del caso  $v_0 = 1$  (marcado en el gráfico), en el cual la convergencia es exponencial. Ya que  $v_{0,1} = 1$ , es evidente que la aparición de un nuevo estado ligado influye de manera negativa en la velocidad de convergencia, aún cuando ese estado tiene una paridad diferente. Se pueden realizar cálculos similares para  $s = 1$  (ver capítulo 2) y obtener el primer estado excitado de la misma manera; los resultados y la velocidad de convergencia son comparables.

A continuación podemos probar el RPM para obtener los parámetros críticos, es decir, resolver la ecuación (4.4). Como ya mencionamos, el procedimiento es idéntico al que se utiliza para obtener la energía, pero en este caso definimos  $Q(x; v_0) = -2v_0 V(x)$ , y en lugar de resolver la ecuación (2.10) en función de la energía, lo hacemos en función de  $v_0$ . Los resultados son muy interesantes, ya que usando un solo valor de  $s$  podemos obtener tanto los estados pares como los impares. Curiosamente, si queremos encontrar los parámetros correspondientes a los estados impares, aquellos calculados con  $s = 0$  convergen más rápidamente que los calculados con  $s = 1$ , y ocurre lo contrario si queremos calcular los pares. Esto está ilustrado en la figura 4.2.

Podemos analizar las soluciones del problema cuando  $E = 0$ . A continuación mostramos

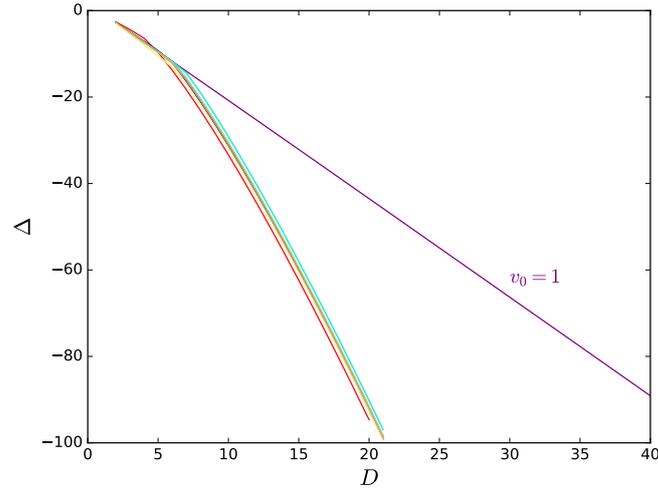


Figura 4.1: Velocidad de convergencia  $\Delta = \log_{10} |E_{RPM} - E_n|$  hacia el estado fundamental para las soluciones de la ecuación (2.1) con  $Q(x; E) = 2[E - V(x)]$ , y  $V(x)$  dado por la ecuación (4.7). La velocidad de convergencia se muestra para distintos valores de  $\nu_0$ .

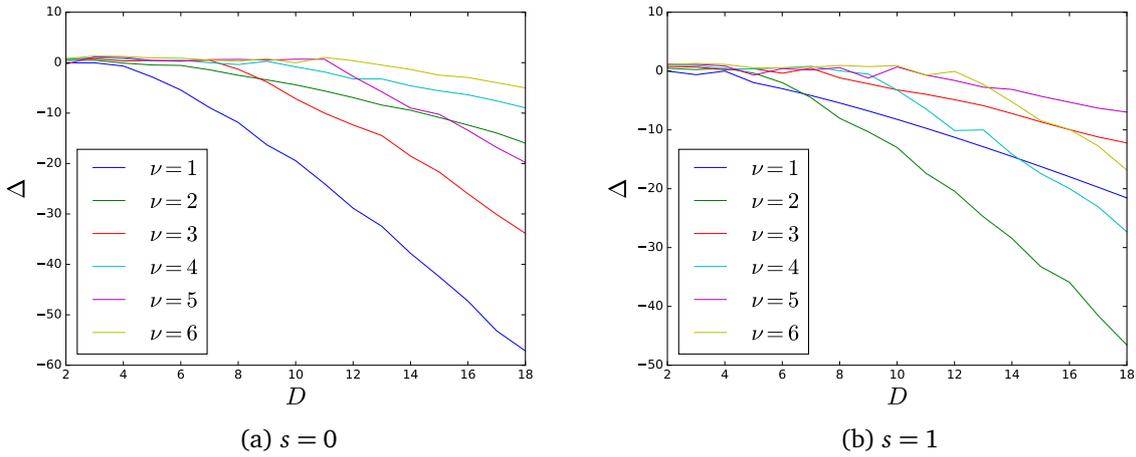


Figura 4.2: Velocidad de convergencia  $\Delta = \log_{11} |\nu_{0,n} - \nu_{0,RPM}|$  para los distintos parámetros críticos calculados por medio del RPM aplicado a la ecuación (4.4) con  $s = 0$  y  $1$ .

las primeras dos de ellas con  $s = 0$  y  $s = 1$ :

$$\psi_{1,0}(x) = \frac{2x}{e^{2x} + 1} - x + 1, \quad (4.9)$$

$$\psi_{1,1}(x) = 1 - \frac{2}{e^{2x} + 1}, \quad (4.10)$$

$$\psi_{2,0}(x) = 2 \frac{4e^{2x} - e^{4x} - 1}{e^{4x} + 2e^{2x} + 1}, \quad (4.11)$$

$$\psi_{2,1}(x) = -\frac{e^{4x}(2x - 3) - 8xe^{2x} + 2x + 3}{4(e^{4x} + 2e^{2x} + 1)}. \quad (4.12)$$

$\psi_{1,1}$  y  $\psi_{2,0}$  son las soluciones convergentes, mientras que  $\psi_{1,0}$  y  $\psi_{2,1}$  son divergentes. En general, las funciones  $\psi_{\nu,s}$  son convergentes o divergentes según  $\nu+s$  es par o impar, respectivamente, y de los resultados mostrados podemos concluir que el RPM es capaz de obtener ambas soluciones, pero obtiene las divergentes con mayor facilidad.

$D$	$s = 0$
2	$3/2(1), 4(1)$
3	$3/2(2), 4(2), 15/2(1), 12(1)$
4	$3/2(3), 4(3), 15/2(2), 12(2), 35/2(1), 24(1)$
5	$3/2(4), 4(4), 15/2(3), 12(3), 35/2(2), 24(2), 63(1), 40(1)$
$D$	$s = 1$
2	$3/2(1), 4(1)$
3	$3/2(2), 4(2), 15/2(1), 12(1)$
4	$3/2(3), 4(3), 15/2(2), 12(2), 35/2(1), 24(1)$
5	$3/2(4), 4(4), 15/2(3), 12(3), 35/2(2), 24(2), 63(1), 40(1)$

Tabla 4.1: Raíces de los determinantes de Hankel para la ecuación de Riccati construida a partir de (4.14). Entre paréntesis la multiplicidad de cada raíz.

### 4.1.2. Potencial racional

A continuación, trataremos un potencial racional:

$$V(x) = -\frac{v_0}{(1+x^2)^2}. \quad (4.13)$$

Este potencial es la versión en una dimensión del caso  $\alpha = 2$  de la familia de potenciales estudiada por Joseph[85]. Cuando  $E = 0$ , la ecuación de Schrödinger queda de la siguiente manera:

$$\psi''(x) + 2\frac{v_0}{(1+x^2)^2}\psi(x) = 0. \quad (4.14)$$

Al igual que con el problema de Pöschl-Teller, intentamos obtener los valores críticos  $v_{0,n}$  por medio del RPM. En la tabla 4.1 mostramos algunas de las raíces que obtenemos y su multiplicidad, dejando de lado las raíces espurias.

Se pueden hacer varias observaciones respecto de la tabla mencionada. En primer lugar, los autovalores parecen obedecer la ecuación  $v_{0,n} = n(n+2)/2$ . En segundo, las raíces se mantienen estables a medida que  $D$  crece. Esto es similar a lo que sucede con el oscilador armónico, por lo cual es probable que el RPM esté encontrando las soluciones exactas. Esto implicaría que la derivada logarítmica de la función de onda puede ser escrita como un cociente de polinomios. Por último, tanto si aplicamos el método para encontrar los estados pares como para los impares, obtenemos las mismas raíces; esto es parecido a lo que encontramos para el potencial Pöschl-Teller.

Para obtener una expresión para la función de onda por medio del RPM, obtenemos una cantidad suficiente de coeficientes  $f_j$  del desarrollo en serie de potencias de la derivada logarítmica regularizada  $f(x)$ . Luego calculamos el aproximante de Padé; si se usan suficientes términos en el numerador y el denominador, la expresión obtenida debería ser exacta. Por último, obtenemos la función de onda mediante la siguiente expresión:

$$\psi_{v,s}(x) = x^s \exp\left[-\int f(x)dx\right], \quad (4.15)$$

que puede ser obtenida a partir de la definición de  $f(x)$  (ecuación (2.5)).

Las primeras soluciones pares son:

$$\begin{aligned}\psi_{1,0}(x) &= \frac{1-x^2}{\sqrt{x^2+1}}, \\ \psi_{2,0}(x) &= \frac{1-3x^2}{x^2+1}, \\ \psi_{3,0}(x) &= \frac{(x^2+2x-1)(x^2-2x-1)}{(1+x^2)^{3/2}}, \\ \psi_{4,0}(x) &= \frac{5x^4-10x^2+1}{(1+x^2)^2}\end{aligned}\tag{4.16}$$

y las primeras impares son:

$$\begin{aligned}\psi_{1,1}(x) &= \frac{x}{\sqrt{1+x^2}}, \\ \psi_{2,1}(x) &= \frac{x(x^2-3)}{1+x^2}, \\ \psi_{3,1}(x) &= \frac{x(x^2-1)}{(1+x^2)^{3/2}}, \\ \psi_{4,1}(x) &= \frac{x(x^4-10x^2+5)}{(1+x^2)^2}.\end{aligned}\tag{4.17}$$

Para obtener una expresión general para las soluciones de la ecuación (4.14), en otra ocasión recurrimos al método de serie de potencias[21]. En este caso, por medio de software de Álgebra Computacional obtuvimos las siguientes soluciones linealmente independientes:

$$\phi_+ = \sqrt{1+x^2} \left( \frac{i+x}{i-x} \right)^\alpha, \quad \phi_- = \sqrt{1+x^2} \left( \frac{i+x}{i-x} \right)^{-\alpha},\tag{4.18}$$

en donde  $\alpha = \sqrt{2\nu_0+1}/2$ . Las derivadas de las soluciones  $\phi_\pm$  son las siguientes:

$$\phi'_+(x) = \frac{x-2i\alpha}{\sqrt{1+x^2}} \left( \frac{i+x}{i-x} \right)^\alpha, \quad \phi'_-(x) = \frac{x+2i\alpha}{\sqrt{1+x^2}} \left( \frac{i+x}{i-x} \right)^{-\alpha},\tag{4.19}$$

y su límite para  $x \rightarrow \infty$  está dado por la siguiente expresión:

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \phi'_+(x) = e^{i\pi\alpha}, \quad \lim_{x \rightarrow \infty} \phi'_-(x) = e^{-i\pi\alpha},\tag{4.20}$$

en donde usamos la igualdad  $-1 = e^{i\pi}$ .

Se puede verificar que  $\phi_+(-x) = \phi_-(x)$ , y  $\phi_-(-x) = \phi_+(x)$  cuando  $x$  es real. Esto implica que podemos construir soluciones pares e impares de la siguiente manera:

$$\psi_p(x) = \frac{1}{2} [\phi_+(x) + \phi_-(x)], \quad \psi_i(x) = \frac{1}{2} [\phi_+(x) - \phi_-(x)].\tag{4.21}$$

Estas funciones satisfacen:

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \psi_p(x) = \cos(\alpha\pi), \quad \lim_{x \rightarrow \infty} \psi_i(x) = i \operatorname{sen}(\alpha\pi),\tag{4.22}$$

de manera que eligiendo  $\alpha = k + 1/2$  para los estados pares y  $\alpha = k$  para los impares, con  $k = 1, 2, \dots$  obtenemos soluciones que cumplen con la condición (4.6). Usando la relación entre  $\alpha$  y  $\nu_0$  obtenemos:

$$\nu_0 = \begin{cases} 2k^2 + 2k & \text{Estados pares} \\ 2k^2 - \frac{1}{2} & \text{Estados impares.} \end{cases}\tag{4.23}$$

Haciendo  $n = 2k$  para los estados pares y  $n = 2k - 1$  para los impares, y  $k = 1, 2, \dots$ , podemos condensar los dos casos en uno solo:

$$v_{0,n} = \frac{1}{2}n(n+2), \quad (4.24)$$

en coincidencia con lo que obtuvimos por medio del RPM.

Las funciones par e impar se pueden reescribir de la siguiente manera:

$$\psi(x) = \frac{1}{2}e^{-i\pi\alpha} \frac{(i+x)^{2\alpha} + \sigma(i-x)^{2\alpha}}{(1+x^2)^{\alpha-\frac{1}{2}}}, \quad (4.25)$$

en donde  $\sigma = 1$  para  $\psi_p$ , y  $\sigma = -1$  para  $\psi_i$ . Por lo tanto, podemos encontrar una expresión para la derivada logarítmica de la función de onda:

$$\frac{\psi'(x)}{\psi(x)} = \frac{2\alpha(i+x)^{2\alpha-1} - 2\alpha\sigma(i-x)^{2\alpha-1}}{(i+x)^{2\alpha} + \sigma(i-x)^{2\alpha}} - \frac{(2\alpha-1)x}{x^2+1}. \quad (4.26)$$

Dado que  $\alpha$  es semientero o entero, la ecuación anterior puede ser escrita como un cociente de polinomios, de manera que la conjetura que habíamos hecho a partir de los resultados mostrados en la tabla 4.1 está justificada.

Se puede verificar que todas las expresiones (4.16) y (4.17) pueden ser escritas en la forma (4.25). El RPM da tanto las soluciones pares como las impares, ya que ambas son un cociente de polinomios. Al igual que en el caso del potencial Pöschl-Teller modificado, las soluciones son convergentes o divergentes según  $n+s$  es par o impar. Las soluciones  $\psi_{2k,0}$  con  $v_0 = 2k(k+1)$ , y  $\psi_{2k-1,1}$ , con  $v_0 = (4k^2-1)/2$ , son las que satisfacen  $D=0$  en la ecuación (4.5), mientras que las  $\psi_{2k,1}$  y las  $\psi_{2k+1,0}$  son las que satisfacen  $C=0$ . Eligiendo  $s=0$  podemos obtener los parámetros críticos  $v_{0,n}$  correspondientes tanto a  $n$  par como  $n$  impar; lo mismo si elegimos  $s=1$ . Esto se debe a que cuando  $v_0 = v_{0,n}$ , para cada valor de  $n$ , hay una solución par y otra impar con  $E=0$ ; una de ellas es divergente y la otra convergente, y el RPM puede dar ambas.

Si bien el RPM puede obtener los parámetros críticos de manera exacta, resulta muy difícil emplearlo para calcular las energías cuyos valores son cercanos a 0. La secuencia de determinantes  $H_D^d(E, v_0)$  converge muy lentamente cuando  $v_0$  está próximo a un parámetro crítico. Cuando  $E < 0$ , la función  $f(x)$  no es un cociente exacto de polinomios, y por lo tanto las raíces de los determinantes de Hankel dan los autovalores de manera aproximada. Calculamos el estado fundamental para  $v_0 = 3/2$  ( $E_1 = 0$ ) y los dos primeros estados ligados para  $v_0 = 4$  ( $E_2 = 0$ ). En los tres casos, las secuencias  $H_D^0$  convergen por arriba y las secuencias  $H_D^1$  convergen por debajo. Asumimos que la primera de estas secuencias otorga un límite superior, mientras que la segunda da un límite inferior de manera similar a lo que ocurre con el oscilador cuártico (ver sección 2.1.2). Las secuencias de raíces con  $D \leq 80$  dan:

$$\begin{aligned} -0,6985262171667534202327 > E_0 > -0,6985262171667534202332, \quad v_0 = 3/2, \\ -2,4713450252412636948012742 > E_0 > -2,4713450252412636948012743, \quad v_0 = 4, \\ -0,42640598980647065078 > E_1 > -0,42640598980647065113, \quad v_0 = 4. \end{aligned} \quad (4.27)$$

### 4.1.3. Potencial gaussiano

Un ejemplo muy común dentro del conjunto de potenciales finitos es el potencial gaussiano:

$$V(x) = -v_0 e^{-x^2}. \quad (4.28)$$

Para un valor dado de  $v_0$ , las raíces de los determinantes de Hankel  $H_D^d(E; v_0)$  convergen hacia las energías correspondientes a los estados ligados. Sin embargo, la velocidad de convergencia decrece considerablemente cuando el autovalor que se desea calcular es cercano a 0.

Al intentar obtener los parámetros críticos para el problema, vemos que las raíces de los determinantes de Hankel convergen hacia los mismos de manera excesivamente lenta, a tal punto que resulta casi imposible obtenerlas por medio del método Newton-Raphson. Es posible que esto se deba al hecho de que la derivada logarítmica regularizada de la función de onda de los estados críticos no tiene polos en el infinito. En la sección siguiente presentaremos una modificación del RPM diseñada específicamente para obtener los parámetros críticos de este tipo de potenciales.

## 4.2. Modificación del RPM para la obtención de parámetros críticos

Dado que la condición de contorno de los estados críticos está dada por la ecuación (4.6), resulta lógico buscar una aproximación que tenga polos en los ceros de  $\psi'(x)$ . Podemos elegir, por ejemplo:

$$g(x) = \frac{1-s}{x} - \frac{\psi''(x)}{\psi'(x)}. \quad (4.29)$$

Esta ecuación puede ser combinada con la ecuación de Riccati (2.6) para obtener:

$$\frac{1-s}{x} f(x) - f(x)g(x) + \frac{s}{x} g(x) = Q(E, x). \quad (4.30)$$

Al igual que cuando trabajamos con  $f(x)$ , proponemos un desarrollo en serie para  $g(x)$ :

$$g(x) = x \sum_{j=0}^{\infty} g_j x^{2j}. \quad (4.31)$$

Existen dos alternativas para calcular los  $g_j$ ; una es usar la relación de recurrencia (2.15) para obtener los  $f_j$  y luego usar la ecuación (4.30) para obtener los  $g_j$ . La segunda alternativa es usar el desarrollo en serie de la función de onda en conjunto con la ecuación (4.29). Las dos alternativas llevan al mismo resultado, y en este caso optamos por emplear la segunda de ellas. Obtenemos:

$$g_j = -\frac{1}{2c_1} \left[ (2j+4)(2j+2)c_{j+2} + \sum_{k=0}^{j-1} 2(j-k+1)g_k c_{j-k+1} \right] \text{ para } s=0 \quad (4.32)$$

y

$$g_j = -\frac{1}{c_0} \left[ (2j+3)(2j+2)c_{j+1} + \sum_{k=0}^{j-1} (2j-2k+1)g_k c_{j-k} \right] \text{ para } s=1, \quad (4.33)$$

$n$	$v_{0,n}$ (RPM)	$\beta/2$ [86]
1	1,34200232546204576914	1,3420023
2	4,32454875170105636793	
3	8,89784977356695359410	8,89785
4	15,05314025436583553157	
5	22,78673996005213242180	22,78674
6	32,09666656038554309293	
7	42,98170019005867752947	42,9817
8	55,44102390556364979485	
9	69,47405735384177416019	69,47406
10	85,08036985819273906133	
11	102,2596308675957148370	102,25963
12	121,0115797852355989558	
13	141,3360066230547124163	141,33601
14	163,2327390694287387382	
15	186,7016335410971417677	186,70163
16	211,7425688100812690936	
17	238,3554413511863843581	238,35544
18	266,5401618724453436776	
19	296,2966526792028587502	296,29665
20	327,6248456385162999270	
21	360,5246805841777739108	360,52468

Tabla 4.2: Parámetros críticos para el pozo gaussiano.

en donde los  $c_j$  son los coeficientes del desarrollo en serie de la función de onda (ecuación (2.13)). Una vez que tenemos los coeficientes  $g_j$  podemos construir los determinantes  $H_D^d(v_0)$ , cuya expresión es la misma que en (2.10) pero reemplazando  $f$  por  $g$ .

A la hora de obtener los parámetros críticos, esta metodología es mucho más efectiva que la anterior y permite obtener secuencias convergentes para todos los modelos discutidos anteriormente. La tabla 4.2 muestra los primeros parámetros críticos para el pozo gaussiano estimados a partir de las raíces de los determinantes de Hankel con  $D \leq 80$ ,  $d = 0$  y  $d = 1$ . A modo de comparación agregamos los resultados de Liverts y Barnea[86] para los estados  $s$  del modelo de fuerzas centrales. Los parámetros críticos para este modelo con número cuántico de momento angular  $l = 0$  son iguales a los que corresponden a los estados impares del modelo unidimensional.

### 4.3. Problemas de fuerzas centrales

De alguna manera, podríamos decir que los problemas de fuerzas centrales son levemente más complejos que los problemas simétricos. Cuando el número cuántico de momento angular  $l$  es igual a 0, la ecuación de Schrödinger de ambos tipos de problemas es idéntica, y la diferencia entre ambos está en las condiciones de contorno. En el caso de los potenciales simétricos, alcanza con exigir que  $\psi(+\infty) = 0$ , y  $\psi(x) = \pm\psi(-x)$ ; esta última condición implica que  $\psi(0) = C$ , en donde  $C$  es un número que depende de la normalización para los estados pares, y  $C = 0$  para los impares. En cambio, para los problemas de fuerzas centrales, las condiciones de contorno son  $\psi(0) = \psi(\infty) = 0$ ; es decir, los estados impares de un problema simétrico son los mismos que los estados con  $l = 0$  de un problema con simetría esférica. Cuando  $l > 0$ , las condiciones de contorno del problema de fuerzas centrales no

$\lambda$	$D$	$E_{1s}$	$E_{2s}$	$E_{2p}$
0,1	3	-0,40705802191358797182	-0,05042213233426830052	-0,04653272039784796683
	4	-0,40705803061996805861	-0,04992386415056569229	-0,04653441022881929147
	6	-0,40705803061340296996	-0,04992827072045855472	-0,04653439049593190306
	8	-0,40705803061340315676	-0,04992827133141871449	-0,04653439048672266808
	10	-0,40705803061340315675	-0,04992827133191265952	-0,04653439048672462815
	12	-0,40705803061340315675	-0,04992827133191888788	-0,04653439048672460775
	14	-0,40705803061340315675	-0,04992827133191888922	-0,04653439048672460839
	Ref. [87]	-0,40705803061340315675	-0,04992827133191888923	-0,04653439048672460839
0,2	4	-0,32680851303783327087	-0,01188366412882982236	-0,00410701113483069352
	6	-0,32680851136842917558	-0,01210099811820553260	-0,00410188010257133825
	8	-0,32680851136919344412	-0,01210770652521411091	-0,00410188010257133825
	10	-0,32680851136919338494	-0,01210786223731686837	-0,00410165293933642452
	12	-0,32680851136919338488	-0,01210786518978626869	-0,00410164707265253519
	14	-0,32680851136919338488	-0,01210786519364992055	-0,00438594524852688468
	16	-0,32680851136919338488	-0,01210786519485304706	-0,00410164643312276608
	18	-0,32680851136919338488	-0,01210786519542940223	-0,00410164653141624666
	20	-0,32680851136919338488	-0,01210786519544147328	-0,00410164653089186764
	22	-0,32680851136919338488	-0,01210786519544036005	-0,00410164652958686642
	24	-0,32680851136919338488	-0,01210786519544045988	-0,00410164653079055375
	26	-0,32680851136919338488	-0,01210786519544046391	-0,00410164653078377211
	28	-0,32680851136919338488	-0,01210786519543920728	-0,00410164653078416591
	30	-0,32680851136919338488	-0,01210786519544046439	-0,00410164653078409706
Ref. [87]	-0,32680851136919338488	-0,01210786519544046439	-0,00410164653	

Tabla 4.3: Energía de los primeros tres estados del potencial de Yukawa en función del parámetro  $\lambda$ . En todos los casos se utilizó  $d = 0$ .

cambian, pero en la ecuación de Schrödinger aparece el término  $l(l + 1)/(2r^2)$ . Debido a esta diferencia, trataremos los casos  $l = 0$  y  $l > 0$  por separado.

En esta sección trataremos el potencial de Yukawa, y el potencial gaussiano; este último ya había sido tratado como un problema simétrico.

### 4.3.1. Estados con $l = 0$

#### Estados ligados

En primer lugar, trataremos de encontrar los estados ligados del potencial de Yukawa, con  $l = 0$ . El potencial mencionado puede ser escrito de la siguiente manera:

$$V(r) = -\frac{1}{r}e^{-\lambda r}. \quad (4.34)$$

Elegimos esta forma del potencial para poder comparar nuestros resultados con los de literatura. Escribiendo  $V(r) = \sum_{j=-1}^{\infty} v_j r^j$ , obtenemos:

$$v_j = \frac{(-1)^j \lambda^{j+1}}{(j+1)!} \quad (4.35)$$

Con estos coeficientes y mediante la ecuación (2.40) podemos obtener los coeficientes  $f_j$  y aplicar el RPM en la manera usual; el resultado se puede ver en la tabla 4.3. El RPM converge velozmente hacia los parámetros críticos del problema, y la velocidad de convergencia aumenta considerablemente cuando  $\lambda$  es pequeño. Esto se debe a que cuando  $\lambda \rightarrow 0$ , el potencial se parece mucho al del átomo de hidrógeno, y en ese caso el RPM da la solución exacta.

Estado	$v_{0,n}$	$\beta/2$ [86]	$1/\delta$ [88]
1s	0,83990388669822801527775556	0,83990390	0,839903886698226
2s	3,2236301610682666483973	3,2236302	3,22363017
3s	7,17101392084392858317	7,1710140	7,17101392
4s	12,68582992202390726756	12,685830	12,685830
5s	19,76942118485633321537	19,769421	19,769421
6s	28,42243219866087345719	28,42243	28,422432
7s	38,64522743052775121132	38,645227	38,645227

Tabla 4.4: Parámetros críticos para los estados  $s$  del potencial de Yukawa.

### Parámetros críticos

Para estudiar los parámetros críticos, es conveniente escribir al potencial de Yukawa de la siguiente manera:

$$V(r) = -\frac{v_0}{r}e^{-r}. \quad (4.36)$$

Las ecuaciones de Schrödinger para los potenciales (4.34) y (4.36) están relacionadas entre sí. Para convertir un problema en el otro se puede usar un cambio de variable de la forma  $r \rightarrow \gamma r$ , con  $\gamma = v_0 = 1/\lambda$ . Si llamamos  $E$  al autovalor de la ecuación de Schrödinger con el potencial (4.34), y  $E'$  al autovalor de la ecuación de Schrödinger con el potencial (4.36), tenemos que  $E' = E/\lambda^2$ .

En primer lugar intentamos emplear la variante del RPM para problemas de fuerzas centrales, tal y como fue expuesta en la sección 2.2; las raíces de los determinantes de Hankel parecen no converger hacia los parámetros críticos. Por ese motivo, decidimos utilizar la variante desarrollada en la sección 4.2; su aplicación a los problemas de fuerzas centrales requiere algunas modificaciones leves. En este caso, definimos la siguiente función:

$$g(r) = \frac{l}{r} - \frac{\psi''(r)}{\psi'(r)} \quad (4.37)$$

y desarrollamos a  $g(r)$  y la función de onda en serie de potencias:

$$g(r) = \sum_{j=0}^{\infty} g_j r^j, \quad \psi(x) = r^l \sum_{j=0}^{\infty} c_j r^j. \quad (4.38)$$

Combinando ambas ecuaciones, podemos obtener una relación de recurrencia para los coeficientes  $g_j$ :

$$g_j = -\frac{1}{(l+1)} \left[ (j+l+2)(j+1)c_{j+1} + \sum_{k=0}^{j-1} (j-k+l+1)c_{j-k}g_k \right]. \quad (4.39)$$

Luego podemos construir los determinantes de Hankel  $H_D^d(0; v_0)$  y calcular sus raíces.

Las secuencias de estos determinantes convergen hacia los parámetros críticos del potencial de Yukawa. En la tabla 4.4 se pueden ver los resultados para los primeros estados  $s$  (estados con  $l = 0$ ) usando  $D \leq 80$ . Nuestros resultados coinciden con los de Liverts y Barnea[86] y también con los de Singh y Varshni[88] hasta la última cifra reportada por dichos autores.

**Estados con  $l > 0$** 

También podemos analizar qué pasa con los estados cuyo momento angular  $l$  es distinto de 0. Si  $E = 0$ , para  $r$  grande la función de onda se comporta de la siguiente manera:

$$\psi(r) \sim Ar^{-l} + Br^{l+1}. \quad (4.40)$$

Los estados convergentes son aquellos para los cuales  $B = 0$ , por lo tanto  $\psi'(r)/\psi(r) \sim -l/r$ . En este caso, la derivada logarítmica de la función de onda no tiene un polo en  $r \rightarrow \infty$  y sin embargo el RPM funciona.

Obtuvimos los parámetros críticos del potencial de Yukawa (4.36), y además para el potencial gaussiano  $V(r) = -v_0 e^{-r^2}$  usando la variante tradicional del RPM para problemas de fuerzas centrales. En las tablas 4.5 y 4.6 se puede ver cómo la precisión de los resultados (o sea, la velocidad de convergencia) mejora con  $l$  y empeora con  $n$ , el número cuántico radial. En el caso de la tabla 4.5, es muy probable que los resultados de la referencia [88] tengan algunas cifras erróneas en los casos en los que no coinciden con nuestros resultados. También realizamos los cálculos usando la modificación para parámetros críticos presentada en este capítulo (ecuaciones (4.37) y (4.38)), y los resultados obtenidos son similares; no los mostramos ya que no aportan nada nuevo a la discusión.

$l$	$n$	RPM	$\beta/2$ [86]	$1/\delta$ [88]
1	1	4,540979480	4,5409795	4,540979547
1	2	8,872287943	8,872288	8,87228793
1	3	14,7307131	14,730713	14,730713
1	4	22,1306205	22,130627	22,130627
2	1	10,947492231128	10,947492	10,947492
2	2	17,21020724698	17,210207	17,210207
2	3	24,98478805031	24,984788	24,984788
2	4	34,285733608	34,2857335	34,285734
3	1	20,06777597598021672	20,067776	20,067776
3	2	28,257056865147125	28,257057	28,257057
3	3	37,949696830060	37,949697	37,949696
3	4	49,1589622686	49,1589625	49,158964
4	1	31,904488236447390251	31,904488	31,904488
4	2	42,01838864622171175	42,0183885	42,018390
4	3	53,6301861108720125	53,630185	53,630187
4	4	66,7518302698487	66,75183	66,751829
5	1	46,458582142052657720625	46,458582	46,458583
5	2	58,4961723904053473472	58,49617	58,496171
5	3	72,02784452443215966	72,027845	72,027848
5	4	87,0643772674642755	87,064375	

Tabla 4.5: Parámetros críticos para el potencial de Yukawa: estados con  $l > 0$ .

Liverts y Barnea[86] obtuvieron la siguiente fórmula por medio de la aproximación WKB:

$$v_{0,n,l} \sim \frac{1}{2}l(l+1)e, \quad (4.41)$$

en donde  $e$  es el número de Euler. Esta expresión es válida para cualquier potencial de corto alcance, y funciona mejor cuando  $l$  es grande; por lo tanto nos será útil como referencia para comparar los valores obtenidos por medio del RPM.

$l$	$n$	RPM	$\beta/2$ [86]
1	1	6,049654263	6,0496545
1	2	17,544888	17,544888
1	3	35,241431	35,241428
1	4	59,17581	59,175825
2	1	13,4505387996	13,450539
2	2	28,83788607	28,837886
2	3	50,35752508	50,357525
2	4	78,063746	78,063745
3	1	23,553930851605	23,553931
3	2	42,81369669354	42,813696
3	3	68,162501708	68,162500
3	4	99,65923348	99,659230
4	1	36,366501836074	36,366502
4	2	59,48855740034	59,488555
4	3	88,6698082860	88,669810
4	4	123,9690574563	123,96905

Tabla 4.6: Parámetros críticos del potencial gaussiano central  $V(r) = -v_0 e^{-r^2}$  para distintos valores de  $l$ .

Además, podemos recurrir a aproximaciones variacionales sencillas[22] usando una sola función de prueba:

$$E \approx \langle H \rangle = \langle \varphi | H | \varphi \rangle = \int_0^\infty \phi H \phi dr. \quad (4.42)$$

La función de prueba a emplear es  $\varphi(r) = N r^{l+1} e^{-ar}$  y  $\varphi(r) = N r^{l+1} e^{-ar^2}$  para el potencial de Yukawa y el gaussiano, respectivamente. El valor de  $N$  se elige de manera que  $\varphi$  esté normalizada, y el parámetro  $a$  es escogido de modo que  $d\langle H \rangle / da = 0$ . Luego, haciendo  $\langle H \rangle = 0$ , podemos obtener una aproximación para el primer parámetro crítico. Para el potencial de Yukawa, tenemos:

$$v_0 = \frac{(l+1)(2a+1)^{2l+3}}{2^{2(l+1)} a^{2l+1} (2a+2l+3)}, \quad \langle H \rangle = \frac{a^2(2l+1-2a)}{2(2a+2l+3)}. \quad (4.43)$$

Luego, haciendo  $\langle H \rangle = 0$  obtenemos el valor de  $a$ , y reemplazando ese valor en la ecuación para  $v_0$  obtenemos:

$$v_{0,1,l}^Y = \frac{2^{2l}(l+1)^{2l+3}}{(2l+1)^{2l+1}}. \quad (4.44)$$

Siguiendo el mismo procedimiento para el potencial gaussiano obtenemos:

$$v_0 = \frac{(2a+1)^{l+5/2}}{2^{l-1/2} 4a^{l+1/2}}, \quad \langle H \rangle = \frac{a(2l+1-4a)}{2}, \quad (4.45)$$

y la aproximación al parámetro crítico es la siguiente:

$$v_{0,1,l}^G = \frac{(2l+3)^{\frac{1}{2}(2l+5)}}{8(2l+1)^{\frac{1}{2}(2l+1)}}. \quad (4.46)$$

Las tablas 4.7 y 4.8 muestran los resultados obtenidos mediante el RPM con  $D \leq 10$  y con las otras dos metodologías mencionadas. Los resultados obtenidos por medio del RPM

$l$	RPM	WKB [86]	Variacional
50	3514,7478136194717430	3466	3518
100	13824,314996806666238	13727	13830
150	30929,586489910790437	30785	30938
200	54830,562488458876745	54637	54842
250	85527,243031809696017	85286	85542
300	123019,62813311806352	122730	123037
350	167307,71779803038796	166970	167328
400	218391,51202937270652	218006	218415
450	276271,01082871615922	275838	276297
500	340946,21419700393386	340465	340975

Tabla 4.7: Parámetros críticos para el potencial de Yukawa con  $n = 1$  y  $l$  grande calculados por medio del RPM, la aproximación WKB y la aproximación variacional.

$l$	RPM	WKB [86]	Variacional
50	3563,4739040116520856	3466	3570
100	13921,096733881441676	13727	13933
150	31074,422038210807820	30785	31092
200	55023,451386983337338	54637	55047
250	85768,185095826709503	85286	85798
300	123308,62327017069510	122730	123344
350	167644,76595525290586	166970	167686
400	218776,61317370956855	218006	218824
450	276704,16493812321886	275838	276757
500	341427,42125604645356	340465	341486

Tabla 4.8: Parámetros críticos para el potencial gaussiano con  $n = 1$  y  $l$  grande calculados por medio del RPM, la aproximación WKB y la aproximación variacional.

muestran que a medida que  $l$  aumenta, los parámetros críticos de ambos problemas tienden al mismo valor; esto también se aprecia en las aproximaciones variacionales, ya que:

$$\lim_{l \rightarrow \infty} \frac{v_{0,1,l}^Y}{l(l+1)} = \lim_{l \rightarrow \infty} \frac{v_{0,1,l}^G}{l(l+1)} = \frac{e}{2}. \quad (4.47)$$

## 4.4. Discusión

En este capítulo utilizamos el RPM de manera exitosa para obtener los parámetros críticos y estados ligados de varios problemas que involucran pozos finitos. El método en su versión tradicional es capaz de obtener los estados ligados y los parámetros críticos del potencial de Pöschl-Teller y del potencial racional, así como también los del pozo gaussiano y del potencial de Yukawa esféricamente simétricos con  $l > 0$ . Sin embargo, en el caso de los estados  $s$  ( $l = 0$ ) de estos dos últimos, es necesario recurrir a una versión modificada del método. Los resultados obtenidos en este capítulo están de acuerdo en todos los casos con los valores obtenidos por otros autores, y también con las soluciones exactas.

Para el potencial de Pöschl-Teller y el potencial racional, la variante tradicional del RPM da los parámetros críticos con buena precisión en el primer caso, y de manera exacta en

el segundo. El método es capaz de obtener tanto las soluciones convergentes como divergentes; esto se desprende del hecho de que tanto con  $s = 0$  como con  $s = 1$  se obtienen los parámetros críticos correspondientes a los estados pares e impares. Para el potencial de Pöschl-Teller, el RPM parece favorecer las soluciones divergentes, ya que las raíces de los determinantes de Hankel convergen hacia ellas más rápidamente. Al calcular los estados ligados de este potencial, cuando  $v_0 = v_{0,n}$ , se evidencia una notable reducción en la velocidad de convergencia para los estados con  $E < 0$ . Para el potencial racional, aplicar el RPM nos permitió darnos cuenta de que el problema tiene solución exacta, y de hecho fue posible obtener varias de ellas. Luego encontramos una expresión general para las soluciones exactas usando software de Álgebra Computacional que está de acuerdo con las soluciones que obtuvimos por medio del RPM y también coincide con las que habíamos obtenido previamente[21]. También realizamos cálculos para potenciales de la forma  $V(x) = -v_0/(1 + x^2)^m$ , con  $m = 5/2, 3, 4$ , si bien no incluimos los resultados en este capítulo. En estos casos, la versión original del RPM no es capaz de obtener los parámetros críticos, mientras que la versión modificada sí. Los parámetros pares e impares aparecen por separado, al igual que en el caso del potencial gaussiano.

En cuanto a los problemas de fuerzas centrales, la variante original del RPM es capaz de obtener los parámetros críticos para los estados con  $l > 0$ , y la velocidad de convergencia hacia los mismos crece con  $l$ . Esto se cumple tanto para el potencial de Yukawa como para el potencial gaussiano. Para  $l = 0$  es mejor usar la versión modificada, la cual permite obtener los parámetros críticos de manera eficiente. Mediante la aproximación WKB y una aproximación variacional sencilla, pudimos verificar los valores obtenidos para el estado fundamental con  $l$  grande.



# Capítulo 5

## Potenciales con funciones exponenciales

### Índice

---

<b>5.1. Potencial exponencial</b> . . . . .	<b>90</b>
5.1.1. Rotación compleja . . . . .	91
5.1.2. Método Riccati-Padé . . . . .	93
<b>5.2. Doble pozo gaussiano</b> . . . . .	<b>98</b>
5.2.1. Método variacional de Rayleigh-Ritz . . . . .	100
5.2.2. Método Riccati-Padé . . . . .	101
5.2.3. Resultados . . . . .	101
<b>5.3. Discusión</b> . . . . .	<b>110</b>

---

En este capítulo discutiremos dos problemas cuyos potenciales contienen funciones exponenciales. El primero de ellos trata del potencial exponencial  $V(r) = A\exp(-\beta r)$ ; este ha sido útil para estudiar estados ligados, resonancias y estados virtuales[89-91], y además es una buena representación de las interacciones intermoleculares repulsivas[90]. El segundo consiste en una doble barrera gaussiana, y fue discutido por Moiseyev y colaboradores[92]; luego fue tratado por varios autores[93-97], y hubo una controversia respecto de los resultados[93-95], pero las diferencias en los mismos fueron explicadas[98].

Como mostramos al final del capítulo 1, los problemas que involucran funciones exponenciales en el potencial cambian drásticamente dependiendo de las regiones de Stokes en donde se trabaja. Cuando estudiamos el RPM en problemas con osciladores, vimos que el método encuentra todas las soluciones que se pueden obtener por rotación compleja. El potencial exponencial tiene solución exacta, y aplicaciones previas del RPM muestran que este método no es capaz de obtener todos los tipos de soluciones, e incluso converge a resultados que no coinciden con la solución exacta[11, 13]. Con la doble barrera gaussiana, se encontró que el RPM es capaz de obtener las resonancias, pero en lugar de converger hacia el estado ligado, el método converge hacia una resonancia espuria muy cercana[11]. Nuestro objetivo en este capítulo es obtener los estados ligados y resonancias de estos dos potenciales por medio del RPM para diferentes valores de los parámetros que los definen, tratar de reproducir los resultados espurios que se encontraron previamente, y encontrarles una explicación. El primero de los problemas que trataremos tiene solución exacta, y haremos uso de la misma para analizar los resultados. El segundo no la tiene, pero recurriremos a los resultados obtenidos por otros autores, y también obtendremos nuestros propios resul-

tados usando el método Rayleigh-ritz con rotación compleja para realizar la comparación pertinente.

## 5.1. Potencial exponencial

En esta sección estudiaremos la siguiente ecuación de Schrödinger:

$$-\frac{d^2\psi(r)}{dr^2} + [A\exp(-\beta r) - E]\psi(r) = 0, \quad (5.1)$$

en donde  $A$  y  $\beta$  son reales,  $\beta > 0$  y además  $\psi(0) = 0$ . Esta ecuación puede ser interpretada como los estados  $l = 0$  de un problema esféricamente simétrico. Si  $A$  es menor que 0, entonces el potencial representa un pozo finito, y el sistema tiene un número finito de estados ligados. En cambio, si  $A$  es mayor que 0, el potencial es repulsivo, y por lo tanto el sistema no puede tener estados ligados, aunque sí podría alojar algunas resonancias.

La ecuación de Schrödinger se puede simplificar y ser escrita en términos de un solo parámetro. Para ello, realizamos el cambio de variable  $r = q/\beta$ . Luego obtenemos:

$$-\frac{d^2\varphi(q)}{dq^2} + [v_0e^{-q} - k^2]\varphi(q) = 0, \quad (5.2)$$

en donde  $k^2 = E/\beta^2$  y  $v_0 = A/\beta^2$ . La solución de la ecuación (5.2) puede ser escrita de la siguiente manera[90]:

$$\varphi(k, q) = f(-k)f(k, q) - f(k)f(-k, q), \quad (5.3)$$

en donde las  $f(\pm k)$  son las funciones de Jost, y las funciones  $f(k, q)$  son soluciones de la ecuación de Schrödinger cuyo comportamiento asintótico es el siguiente:

$$f(\pm k, q) \sim \exp(\pm ikq). \quad (5.4)$$

El problema tiene solución exacta. Para obtenerla, se realiza el siguiente cambio de variable:

$$s = 2\sqrt{-v_0}\exp(-q/2). \quad (5.5)$$

(este cambio de variable introduce un punto de ramificación respecto de  $v_0$ ; sin embargo, como solo tomaremos  $v_0$  real, no nos preocuparemos por este problema). En términos de la nueva variable, obtenemos la siguiente ecuación:

$$s^2\frac{d^2\chi(s)}{ds^2} + s\frac{d\chi(s)}{ds} + [s^2 + 4k^2]\chi(s) = 0, \quad (5.6)$$

cuyas soluciones son las funciones de Bessel:

$$\chi(s) = A(k)J_{2ki}(s) + B(k)J_{-2ki}(s). \quad (5.7)$$

La condición  $\varphi(0) = 0$  se traduce en  $\chi(2\sqrt{-v_0}) = 0$ . Por esta razón, podemos escribir a la función  $\chi(s)$  de la siguiente manera:

$$\chi(s) = J_{-2ki}(2\sqrt{-v_0})J_{2ki}(s) - J_{2ki}(2\sqrt{-v_0})J_{-2ki}(s), \quad (5.8)$$

a menos de una constante. La expresión para  $\varphi(q)$  es la siguiente:

$$\varphi(q) = J_{-2ki}(2\sqrt{-v_0})J_{2ki}(2\sqrt{-v_0}e^{-\frac{1}{2}q}) - J_{2ki}(2\sqrt{-v_0})J_{-2ki}(2\sqrt{-v_0}e^{-\frac{1}{2}q}). \quad (5.9)$$

Cuando  $q \rightarrow \infty$ , (es decir,  $s \rightarrow 0$ ), las soluciones se comportan de la siguiente manera[45]:

$$J_{2ki}(2\sqrt{-v_0}e^{-\frac{1}{2}q}) \sim \frac{1}{\Gamma(1+2ki)}(-v_0)^{ik}e^{ikq}. \quad (5.10)$$

Comparando esta ecuación con la ecuación (5.4), podemos afirmar que a menos de una constante, las funciones  $f(k, q)$  adoptan la siguiente forma:

$$f(k, q) = (-v_0)^{ik} \Gamma(1+2ki) J_{2ki}(2\sqrt{-v_0}e^{-\frac{1}{2}q}) \quad (5.11)$$

y en particular, para las funciones de Jost obtenemos:

$$f(k) = (-v_0)^{-ik} \Gamma(1+2ik) J_{2ik}(2\sqrt{-v_0}). \quad (5.12)$$

Con las funciones de Jost podemos calcular la matriz-S para el problema[90]:

$$S(k) = \frac{f(k)}{f(-k)} = (-v_0)^{-2ik} \frac{\Gamma(1+2ik) J_{2ik}(2\sqrt{-v_0})}{\Gamma(1-2ik) J_{-2ik}(2\sqrt{-v_0})}. \quad (5.13)$$

Los polos de la matriz-S están dados por la siguiente ecuación<sup>1</sup>:

$$J_{-2ik}(2\sqrt{-v_0}) = 0. \quad (5.14)$$

La naturaleza de estos polos depende de si  $v_0$  es negativo o positivo. Cuando  $v_0$  es positivo, el potencial es repulsivo, y por lo tanto el sistema no puede tener estados ligados. Lo que se observa, en cambio, es una cantidad finita de polos que corresponden a resonancias y antirresonancias, y un número infinito de estados virtuales. Estos últimos se pueden ver graficando  $J_{-2\alpha}(2i\sqrt{v_0})$ , en donde  $k = i\alpha$ . En la figura 5.1 mostramos este gráfico para un valor de  $v_0$  positivo y otro negativo. En el primer caso, todas las raíces de la ecuación (5.14) que se encuentran sobre el eje imaginario están ubicadas sobre el semieje negativo, mientras que cuando  $v_0$  es negativo existen un número finito de raíces sobre el semieje positivo que corresponden a los estados ligados. En este segundo caso, a medida que  $|v_0|$  crece, es decir, a medida que aumenta la profundidad del pozo, los estados virtuales pasan por el eje real, para transformarse en estados ligados. Como vimos en el capítulo 4, los valores de  $v_0$  tales que  $E = 0$  son llamados valores críticos; ahora podemos agregar que estos valores delimitan la transformación de un estado virtual en uno ligado.

### 5.1.1. Rotación compleja

Usando rotación compleja, algunos de los estados de Siegert pueden transformarse en estados cuadráticamente integrables. Definiendo  $q = ue^{i\theta}$  y  $\zeta(u) = \varphi(q)$ , reemplazando en la ecuación (5.2) obtenemos:

$$-\frac{d^2\zeta(u)}{du^2} + [v_0' \exp(e^{i\theta}u) - (k')^2] \zeta(u) = 0, \quad (5.15)$$

<sup>1</sup>También pueden aparecer polos propios de la función  $\Gamma(1+2ik)$ , pero estos no son tenidos en cuenta ya que dejan a  $f(k, r)$  singular.

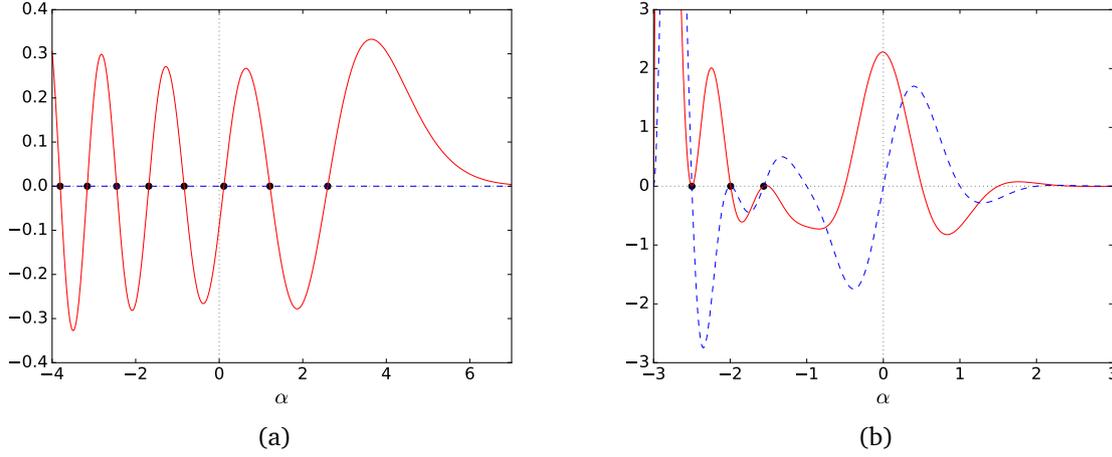


Figura 5.1: Parte real (línea sólida) e imaginaria (línea cortada) de la función  $\zeta(\alpha) = J_{2\alpha}(2\sqrt{-v_0})$  con  $v_0 = -20,25$  (izquierda) y  $v_0 = 1$  (derecha), en donde  $\alpha = -ik$ .

en donde  $v'_0 = \exp(2i\theta)v_0$  y  $k' = e^{i\theta}k$ . Podemos expresar la solución de la ecuación luego de la rotación de la siguiente manera:

$$\zeta(k', q) = \bar{f}(-k')\bar{f}(k', u) - \bar{f}(k')\bar{f}(-k', u), \quad (5.16)$$

en donde  $\bar{f}(k', u) = f(k, q)$ . El comportamiento asintótico de las soluciones es el siguiente:

$$\zeta(k', q) \sim \bar{f}(-k')e^{ik'u} - \bar{f}(k')e^{-ik'u}, \quad (5.17)$$

y en particular los estados de Siegert se comportan de la siguiente manera:

$$\zeta_s(k', u) \sim e^{ik'u}. \quad (5.18)$$

Por último, podemos escribir a la matriz- $S$  en términos de las nuevas funciones de Jost:

$$\bar{S}(k') = S(k) = \frac{\bar{f}(k')}{\bar{f}(-k')}. \quad (5.19)$$

Para hacer que los estados de Siegert sean cuadráticamente integrables, uno debe elegir el ángulo  $\theta$  de manera que  $\text{Im}(k') > 0$ . Este ángulo debe ser elegido de manera cuidadosa, ya que si se lo elige demasiado grande, el potencial puede cambiar drásticamente. Por ejemplo, si se elige  $\theta = \pi/2$ , el resultado es el siguiente:

$$\bar{V}(u) = V(q) = -v_0 e^{iu} \quad (5.20)$$

Este potencial es puramente oscilatorio, y por lo tanto no puede tener estados ligados. Si elegimos  $\theta = \pi$ , obtenemos el siguiente potencial:

$$\bar{V}(u) = v_0 e^u, \quad (5.21)$$

el cual tiende a  $\pm\infty$  cuando  $u \rightarrow \infty$ , dependiendo de si  $v_0$  es positivo o negativo. Como discutiremos más adelante, el comportamiento asintótico de las soluciones de esta ecuación es muy diferente al de la ecuación (5.4).

Cuando  $v_0$  es negativo, los polos de la matriz- $S$  son estados ligados y estados virtuales (o antiligados). En el primer caso, obviamente  $\theta = 0$  es el ángulo óptimo, ya que  $k =$

$D$	Parte real		
50	-1,6249420301		
100	-1,6249420302676231102930142799796	-1,625260801	
150		-1,62526080065527028172	
200		-1,6252608006552702817662839619790	-1,62526143547
250			-1,6252614368355
300			-1,6252614368334940
350			-1,62526143683349490202
400			-1,6252614368334949020566331
$D$	Parte imaginaria		
50	-0,43529376433		
100	-0,4352937645007930397230964892601	-0,4350688274	
150		-0,4350688271912790937	
200		-0,4350688271912790937777186982318	-0,435052254
250			-0,4350522571422
300			-0,4350522571433055
350			-0,43505225714330533267
400			-0,43505225714330533272436

Tabla 5.1: Aparición de distintas raíces que se acercan al estado de Siegert del problema (5.1) con  $A = 1$ ,  $\beta = 2/3$ . Todos los resultados mostrados están convergidos hasta la última cifra.

$i|k|$ . En el segundo caso,  $k = -i|k|$ , y para lograr que este estado sea cuadráticamente integrable, es necesario que  $\theta \geq \pi/2$ . Como explicamos recientemente, esto implica que el potencial cambia drásticamente su forma y por lo tanto los estados virtuales no pueden ser transformados en estados cuadráticamente integrables usando rotación compleja.

En el caso en que  $\nu_0$  es positivo, los polos de la matriz-S son resonancias, antirresonancias y estados virtuales. Las resonancias son los estados de Siegert que cumplen  $k = k_0 - ik_1$ , con  $k_0, k_1 > 0$ . Esto implica que  $-\pi/2 < \arg(k) < 0$ , y por lo tanto es necesario elegir  $0 < \theta < \pi/2$  para transformarlas en estados ligados. En cambio, en el caso de las antirresonancias  $-3\pi/4 < \arg(k) < \pi/2$ , y para obtenerlos se requiere  $\theta \geq \pi/2$ . Es decir, las antirresonancias no pueden ser obtenidas directamente por rotación compleja por el mismo motivo que los estados virtuales.

### 5.1.2. Método Riccati-Padé

Nos interesa saber si el RPM es útil para obtener los estados ligados, estados virtuales, resonancias y antirresonancias del problema. Para aplicarlo, usamos la variante para potenciales esféricamente simétricos con  $l = 0$  (sección 2.2). Como mencionamos al principio de este capítulo, este problema ya fue estudiado por Fernández[11] y por Amore y Fernández[13]. En el primer caso, el autor realizó los cálculos para la ecuación (5.1) usando varios valores de  $A$  y  $\alpha$ . En primer lugar, estudió el problema con  $A = -20,25$  y  $\alpha = 1$ , y mostró que el RPM encuentra los estados ligados fácilmente, pero no es capaz de encontrar los estados virtuales. Nuestros cálculos empleando determinantes con  $D \leq 150$  dan los mismos resultados. Luego usó los valores  $A = 1$  y  $\alpha = 2/3$ , para comparar sus resultados con los de otros autores[90]. En ese caso, encontró que el RPM converge rápidamente hacia una raíz que es parecida a la que corresponde a la resonancia. En este Trabajo de Tesis decidimos repetir este cálculo usando determinantes con valores de  $D$  entre 50 y 400. Observamos que a medida que  $D$  aumenta aparecen secuencias de raíces que convergen hacia valores de la energía que se encuentran cada vez más cerca de la raíz correcta. Esto se puede observar en las tablas 5.1 y 5.2.

En [13], los autores realizaron cálculos parecidos. En ese caso, trataron el problema (5.2), con  $\epsilon = k^2$  para distintos valores de  $\nu_0 > 0$ , es decir, para un potencial repulsivo. Al intentar calcular las resonancias usando el RPM, obtuvieron una raíz que no es igual a la

Método	Re(E)	Im(E)
RPM	-1,6249420302676231102930142	-0,43529376450079303972309
	-1,6252608006552702817662839	-0,43506882719127909377771
	-1,6252614368334949020566331	-0,43505225714330533272436
Exacto	-1,6252614090638104339865414	-0,43505226207678106087062

Tabla 5.2: Comparación de las distintas soluciones (ver tabla 5.1) encontradas por el RPM con la solución exacta para el estado de Siegert del problema (5.1) con  $A = 1$  y  $\beta = -2/3$ . Todos los resultados mostrados están convergidos hasta la última cifra.

resonancia, pero que se acerca cada vez más a esta a medida que aumenta  $v_0$ . A continuación mostraremos que esa resonancia se debe en realidad a un autovalor complejo del siguiente problema:

$$-\frac{d^2}{dq^2}\varphi(q) + v_0 e^q \varphi(q) = E\varphi(q). \quad (5.22)$$

Esta ecuación se obtiene realizando el cambio de variable  $q \rightarrow -q$  en la ecuación (5.2). Si  $v_0 > 0$ , el problema es un pozo infinito, y por lo tanto se espera encontrar un número infinito de estados ligados; en cambio, si  $v_0$  es negativo el potencial no está acotado inferiormente, y en consecuencia no puede tener estados ligados. De cualquier manera, el comportamiento asintótico de las soluciones será muy distinto de (5.3).

Afortunadamente, este problema también tiene solución exacta. Para obtenerla, realizamos el siguiente cambio de variable:

$$s = 2\sqrt{-v_0} \exp(q/2), \quad (5.23)$$

y definimos  $\chi(s) = \varphi(q)$ . Obtenemos una ecuación idéntica a (5.6), cuyas soluciones tienen la siguiente forma:

$$\varphi(q) = A(k)J_{2ki}\left(2\sqrt{-v_0}e^{\frac{1}{2}q}\right) + B(k)J_{-2ki}\left(2\sqrt{-v_0}e^{\frac{1}{2}q}\right). \quad (5.24)$$

La variable  $s$  tiende a infinito cuando  $q \rightarrow \infty$ , y en este límite el comportamiento asintótico de las funciones  $J_\nu(s)$  es oscilante. Por este motivo, es conveniente expresar las soluciones en términos de las funciones de Hankel de primera y segunda especie. Estas se pueden obtener como combinación lineal de las funciones de Bessel de primera especie, y también son solución de la ecuación (5.6). En términos de estas funciones,  $\varphi(q)$  queda de la siguiente manera:

$$\varphi(q) = H_{2ki}^{(2)}(2\sqrt{-v_0})H_{2ki}^{(1)}\left(2\sqrt{-v_0}e^{\frac{1}{2}q}\right) - H_{2ki}^{(1)}(2\sqrt{-v_0})H_{2ki}^{(2)}\left(2\sqrt{-v_0}e^{\frac{1}{2}q}\right). \quad (5.25)$$

El comportamiento asintótico de las funciones de Hankel es el siguiente:

$$\begin{aligned} H_\alpha^{(1)}(z) &\sim \sqrt{\frac{2}{\pi z}} \exp\left[i\left(z - \frac{\alpha\pi}{2} - \frac{\pi}{4}\right)\right] \\ H_\alpha^{(2)}(z) &\sim \sqrt{\frac{2}{\pi z}} \exp\left[-i\left(z - \frac{\alpha\pi}{2} - \frac{\pi}{4}\right)\right], \end{aligned} \quad (5.26)$$

por lo cual:

$$\begin{aligned} H_{2ki}^{(1)}(2\sqrt{-v_0}e^{\frac{1}{2}q}) &\sim \sqrt{\frac{\pi e^{-\frac{1}{2}q}}{\sqrt{-v_0}}} \exp\left[2i\sqrt{-v_0}e^{\frac{1}{2}q}\right] e^{-i\pi(k+\frac{1}{4})} \\ H_{2ki}^{(2)}(2\sqrt{-v_0}e^{\frac{1}{2}q}) &\sim \sqrt{\frac{\pi e^{-\frac{1}{2}q}}{\sqrt{-v_0}}} \exp\left[-2i\sqrt{-v_0}e^{\frac{1}{2}q}\right] e^{i\pi(k+\frac{1}{4})}. \end{aligned} \quad (5.27)$$

Si  $v_0 > 0$ , el potencial de la ecuación (5.22) representa un pozo infinito. Como dijimos previamente, esto implica que existen infinitos estados ligados, y como el mínimo del pozo se encuentra en  $V(0) = 0$ , esperamos que todos los valores de la energía correspondientes a los estados ligados sean mayores que 0; por este motivo  $k$  debe ser siempre real. Cuando esto ocurre, la función  $H_{2ki}^{(1)}$  es convergente, mientras que  $H_{2ki}^{(2)}$  es divergente. Entonces, los estados ligados están dados por la condición:

$$H_{2ki}^{(1)}(2\sqrt{-v_0}) = 0. \quad (5.28)$$

El valor de  $k$  aparece solamente en un factor de fase, y por lo tanto los valores de  $k$  que cumplen la condición (5.28) corresponden siempre a estados ligados. Las soluciones de:

$$H_{2ki}^{(2)}(2\sqrt{-v_0}) = 0. \quad (5.29)$$

dan el análogo a los estados antiligados. En principio no hay ninguna razón para pensar que las soluciones de la ecuación (5.29) sean reales, y, de hecho, en todos nuestros cálculos estas raíces son complejas. Sin embargo, su comportamiento asintótico es muy distinto del de las resonancias, y por lo tanto no las llamaremos de esa manera.

Cuando  $v_0 < 0$ , el potencial no está acotado inferiormente, y las funciones  $H_{2ki}^{(1)}$  y  $H_{2ki}^{(2)}$  oscilan con cada vez más rápido, a medida que  $q$  crece. Las dos soluciones linealmente independientes están amortiguadas por el término  $\sqrt{\exp(-q/2)}$ , y por lo tanto su módulo tiende a 0 cuando  $q \rightarrow \infty$ . Sin embargo, estas soluciones no son ni estados ligados ni resonancias, ya que el comportamiento oscilatorio violento no es característico de ningún estado físicamente aceptable.

En la tabla 5.3 mostramos algunas de las raíces de las ecuaciones (5.14), (5.28) y (5.29). En ella se puede ver que el RPM da todas las soluciones a las ecuaciones (5.28) y (5.29), tanto si  $v_0$  es positivo o negativo. En cambio, cuando buscamos los estados de Siegert que cumplen la ecuación (5.14), solo obtenemos los estados ligados. Los resultados mostrados en la tabla 5.2 parecen indicar que a valores altos de  $D$  el RPM también es capaz de encontrar las resonancias mencionadas, pero sería necesario realizar cálculos más precisos (usando valores de  $D$  aún mayores) para corroborarlo. En cambio, recurriendo a determinantes de orden  $D \leq 300$  no logramos encontrar los estados virtuales ni nada que se asemeje a ellos.

La derivada logarítmica de la función de onda se comporta de manera diferente en cada tipo de solución. En los estados de Siegert que son solución de (5.2), la función mencionada se comporta de la siguiente manera:

$$\frac{d}{dq} \log \varphi(q) \sim ik, \quad (5.30)$$

mientras que para las soluciones del problema (5.22) se comporta de esta otra:

$$\frac{d}{dq} \log \varphi(q) \sim -\left(\frac{1}{4} \pm \sqrt{v_0} e^{\frac{1}{2}q}\right). \quad (5.31)$$

En el primer caso la derivada logarítmica tiende a una constante mientras que en el segundo diverge. Es posible que esta sea la razón por la cual el RPM da las soluciones del segundo problema de manera mucho más efectiva que las del primero.

Debido a que los determinantes de Hankel son invariantes frente a los cambios de variable de la forma  $q \rightarrow \gamma q$ , con  $\gamma$  una constante cualquiera, uno espera que el RPM encuentre

$v_0$	Solución	Raíz	Tipo	RPM
1/2	$J_{-2ki}(2\sqrt{-v_0})$	$-0,7398591042 - 0,2452751136i$	Resonancia	✗
		$-2,271376977$ $-3,998872140$ $-6,250033310$ $-8,999999358$	Virtuales	✗
	$H_{2ki}^{(1)}(2\sqrt{-v_0})$	$3,229215947$ $7,083724077$ $11,54128096$ $16,53405784$	Ligados	✓
	$H_{2ki}^{(2)}(2\sqrt{-v_0})$	$-0,7054505681 - 0,2681659650i$ $-2,014502838 + 0,9159456396i$ $-3,178821467 + 2,846272557i$ $-4,197096940 + 5,326739867i$		✓
-1/2	$J_{-2ki}(2\sqrt{-v_0})$	$-0,08477145868$ $-0,9264961657$ $-2,239414111$ $-3,999340679$	Virtuales	✗
	$H_{2ki}^{(1)}(2\sqrt{-v_0})$	$0,4666493170 - 5,338399714i$ $2,133794477 - 8,730472827i$ $4,307469238 - 12,41715349i$ $6,920557890 - 16,36816341i$		✓
	$H_{2ki}^{(2)}(2\sqrt{-v_0})$	Las soluciones de $H_{2ki}^{(1)}(2\sqrt{-v_0})$ conjugadas.		✓
5	$J_{-2ki}(2\sqrt{-v_0})$	$0,4414344756 - 3,760203961i$ $-4,244676704 - 3,718604927i$ $-8,706885224 - 1,829479839i$	Resonancias	
		$-12,50453587$ $-15,97352030$ $-20,25178379$	Virtuales	✗
	$H_{2ki}^{(1)}(2\sqrt{-v_0})$	$14,43156345$ $25,07139478$ $36,23107090$ $48,02067033$	Ligados	✓
	$H_{2ki}^{(2)}(2\sqrt{-v_0})$	$-4,244687837 - 3,718621985i$ $0,4414344814 - 3,760203966i$ $-8,693108626 - 1,819710461i$		✓
-5	$J_{-2ki}(2\sqrt{-v_0})$	$-0,5503161030$ $-0,1029401507$ $-1,319665434$ $-3,396864328$	Ligado	✓
			Virtuales	✗
	$H_{2ki}^{(1)}(2\sqrt{-v_0})$	$1,309446594 - 45,34985937i$ $-2,186854702 - 55,54916231i$ $-4,900124727 - 26,09540262i$ $-6,657625592 - 16,97646756i$ $-7,068516840 - 8,081767393i$		✓
	$H_{2ki}^{(2)}(2\sqrt{-v_0})$	Las soluciones de $H_{2ki}^{(1)}(2\sqrt{-v_0})$ conjugadas.		✓

Tabla 5.3: Raíces de las ecuaciones (5.14), (5.28) y (5.29) para distintos valores de  $v_0$ . La última columna indica si el RPM es capaz de obtener esas soluciones con  $D \leq 20$ .

todas las soluciones que pueden obtenerse por rotación compleja. Sin embargo, usando valores pequeños de  $D$ , el método solo permite obtener los estados ligados del pozo finito, y no sus estados virtuales, así como tampoco las resonancias de la barrera finita. Como ya habíamos mencionado, estas últimas pueden ser obtenidas por rotación compleja (en [90] se puede ver una discusión más detallada).

En cambio, el RPM obtiene las soluciones análogas a los estados ligados, resonancias y estados virtuales del pozo y la barrera infinita, aún cuando algunos de estos no pueden ser obtenidos por rotación compleja. Una diferencia entre los dos tipos de problema es que el desarrollo en serie de  $e^r$  tiene todos sus términos positivos, mientras que los coeficientes del desarrollo en serie de  $e^{-r}$  alternan su signo. Las aproximaciones polinómicas a ambas funciones divergen; la aproximación a  $e^r$  siempre tiende a  $+\infty$ , mientras que la aproximación a  $e^{-r}$  tiende a  $\pm\infty$  dependiendo de si el número de términos usados es par o impar. En este segundo caso la representación es peor, y quizá por eso el método no puede encontrar todos los estados de Siegert.

Los estados ligados y antiligados que son solución de la ecuación (5.2) tienen un comportamiento asintótico muy parecido (en (5.30) se puede ver que para el primer caso la derivada logarítmica tiende a una constante negativa mientras que para el segundo esta función tiende a una constante positiva) y sin embargo el RPM solamente encuentra los primeros. Esto da la pauta de que el método tiene mayor facilidad para encontrar los estados cuadráticamente integrables. A la hora de obtener las soluciones de la ecuación (5.22), el método converge más rápidamente hacia los estados ligados ( $\nu_0$  positivo) que a las soluciones complejas.

Cuando  $\nu_0 \rightarrow \infty$ , las soluciones complejas (5.29) son asintóticas a las resonancias (5.14). Esto se debe a que cuando  $\nu_0$  es positivo,  $2\sqrt{-\nu_0}$  es un número imaginario, y el comportamiento asintótico de las funciones de Bessel de primera especie es el siguiente:

$$J_\alpha(z) \sim \frac{1}{\sqrt{2\pi z}} \exp\left[-i\left(z - \frac{\alpha\pi}{2} - \frac{\pi}{4}\right)\right] \quad \text{cuando } 0 < \arg z < \pi, \quad (5.32)$$

mientras que para las funciones de Hankel las expresiones (5.26) siguen siendo válidas. Comparando estas dos expresiones es fácil ver que cuando  $z \rightarrow \infty$  el término dominante de la expansión asintótica de ambas ecuaciones coincide (a menos de una constante). La figura 5.2 corrobora este suceso.

Los valores del parámetro  $\nu_0$  para los problemas de interés en química suelen ser lo suficientemente grandes como para que la diferencia entre la resonancia y la solución obtenida por medio del RPM sea muy pequeña. Por ejemplo, Atabek y colaboradores [90] estimaron el parámetro de potencial para el estado repulsivo  $^2\Sigma^+$  del  $BeH$  en  $\Lambda = 134$ , que equivale a  $\lambda = 4489$ , y en ese caso ambos autovalores coinciden en las primeras 20 cifras [13]. Por esta razón, en principio uno podría aplicar el método RPM para obtenerlos, ya que la diferencia entre el estado de Siegert y el que se obtiene mediante RPM es muy pequeña. Sin embargo, al saber que no siempre obtenemos la solución del problema que queremos resolver, sino de uno que está relacionado con este, siempre tendremos la duda de si los resultados son utilizables o no.

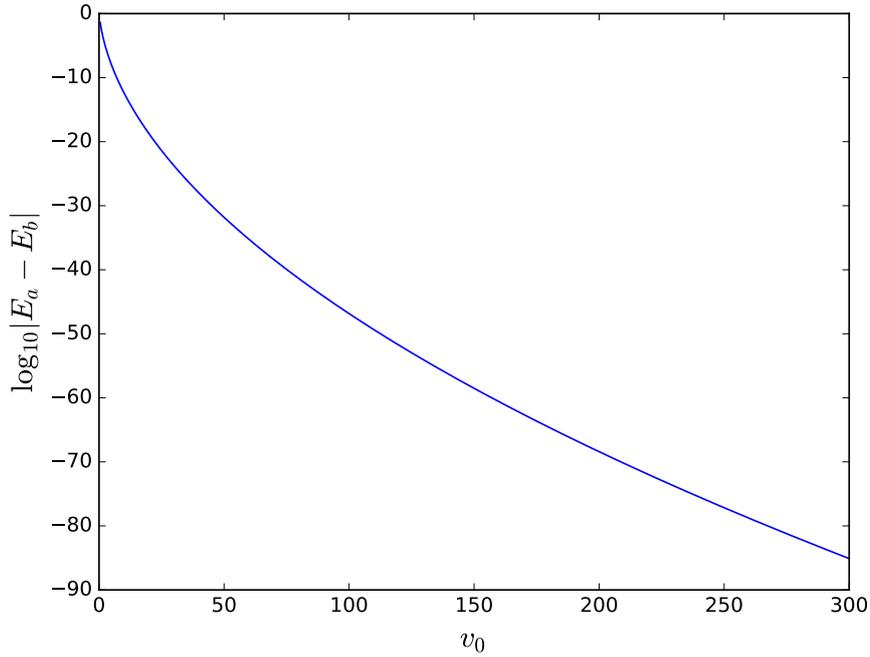


Figura 5.2: Logaritmo de la diferencia entre la energía del estado de Siegert  $E_a : J_{-2ki}(2\sqrt{-v_0}) = 0$  y el estado espurio  $E_b : H_{2ki}^{(1)}(-2\sqrt{-v_0}) = 0$ . Ambas soluciones tienden al mismo resultado cuando  $v_0 \rightarrow \infty$ ; esto se debe a que el comportamiento asintótico dominante de ambas funciones para  $z \rightarrow \infty$  es similar.

## 5.2. Doble pozo gaussiano

El doble pozo dado por la ecuación de Schrödinger:

$$-\psi''(x) + \left[ (x^2 - 2J)e^{-v_0 x^2} + 2J - E \right] \psi(x) = 0 \quad (5.33)$$

es un problema muy interesante. El potencial tiene un mínimo  $V(0) = 0$  en el origen y dos barreras cuya altura es:

$$V(\pm x_b) = \frac{e^{-2Jv_0-1}}{v_0} + 2J, \quad x_b = \sqrt{\frac{2Jv_0 + 1}{v_0}}. \quad (5.34)$$

Además, tiende a  $2J$  cuando  $|x| \rightarrow \infty$ , razón por la cual uno espera que el espectro esté compuesto por estados ligados con  $0 < E < 2J$  y por una parte continua con  $E > 2J$ . Siempre existe al menos un estado ligado  $\psi_0(x)$  con energía  $E_0$  para cualquier valor de  $J > 0$ . El teorema Hellmann-Feynman dice que la energía de los estados ligados satisface:

$$0 < \frac{\partial E}{\partial J} = 2 \langle 1 - e^{-v_0 x^2} \rangle < 2. \quad (5.35)$$

De la ecuación anterior se desprende que la energía de los estados ligados aumenta con  $J$ , pero lo hace más lentamente que  $2J$ ; por este motivo, a medida que  $J$  aumenta, aparecen nuevos estados ligados. Uno podría emplear los métodos de la sección 4.2 para obtener los parámetros críticos y conocer exactamente a qué valores de  $J$  aparecen estos nuevos estados, cuya energía será en este caso  $E = 2J$ ; sin embargo, no centraremos nuestra atención en esta idea.

El desarrollo del potencial en serie de Taylor:

$$V(x) = (2Jv_0 + 1)x^2 - v_0(Jv_0 + 1)x^4 + v_0^2 \frac{(2Jv_0 + 3)}{6} x^6 + \dots \quad (5.36)$$

sugiere que si  $v_0$  es lo suficientemente pequeño la energía de los estados ligados será  $E_n \approx \sqrt{2Jv_0 + 1}(2n + 1)$ , siempre y cuando  $E_n \ll 2J$ . Es decir que el comportamiento de este doble pozo es similar al de un oscilador armónico si el valor de  $v_0$  es lo suficientemente pequeño y  $J$  lo suficientemente grande.

La existencia de dos barreras a los lados del pozo sugiere que el problema admite resonancias, las cuales están relacionadas con máximos y mínimos en la probabilidad de transmisión; es de esperar que la parte real de la energía de las mismas esté comprendida entre  $2J$  y  $e^{-2Jv_0-1}/v_0 + 2J$ . En este problema no contamos con expresiones analíticas para las soluciones, y por lo tanto será conveniente realizar el análisis asintótico por cuenta propia. A tal fin, usaremos las herramientas del apéndice A. Cabe destacar que podríamos haber aplicado un procedimiento similar para obtener el comportamiento asintótico de las soluciones del problema anterior, pero esto no fue necesario ya que las propiedades de dichas soluciones son bien conocidas.

En primer lugar escribimos:

$$\psi(x) = A\phi_1(x) + B\phi_2(x) \quad (5.37)$$

y nos proponemos encontrar el comportamiento asintótico de  $\phi_1(x)$  y  $\phi_2(x)$  para  $|x| \rightarrow \infty$ . Haciendo las sustituciones  $\psi(x) = \exp[S(x)]$  y  $k = \sqrt{E - 2J}$  obtenemos:

$$-S''(x) - [S'(x)]^2 + (x^2 - 2J)e^{-v_0x^2} - k^2 = 0. \quad (5.38)$$

En general  $[S'(x)]^2 \gg S''(x)$ , y si trabajamos sobre el eje real  $E \gg x^c \exp(-v_0x^2)$  para cualquier número real  $c$ . Con estas consideraciones obtenemos una ecuación diferencial más sencilla, que podemos resolver para obtener el comportamiento dominante de  $\phi_1(x)$  y  $\phi_2(x)$ :

$$\phi_{1,2}(x) \sim e^{\sigma ikx}, \quad (5.39)$$

en donde  $\sigma = 1$  para  $\phi_1(x)$  y  $\sigma = -1$  para  $\phi_2(x)$ . Este comportamiento es típico de las soluciones de los problemas con potenciales acotados, y no es diferente de lo que discutimos hasta ahora. De la misma manera que para el problema exponencial, si  $k$  se puede escribir como  $i|k|$ , entonces el estado es ligado; si en cambio  $k = -i|k|$ , entonces tenemos estados antiligados. Cuando  $k = k_0 - ik_1$ , con  $k_0, k_1 > 0$ , el estado es una resonancia, y si  $k = -k_0 - ik_1$ , una antirresonancia.

Mediante la rotación compleja  $x = re^{i\theta}$ , el hamiltoniano queda de la siguiente manera:

$$H(\theta) = e^{-2i\theta} p^2 + (e^{2i\theta} r^2 - 2J) \exp(-v_0 e^{2i\theta} r^2) + 2J. \quad (5.40)$$

La expresión (5.39) sigue siendo válida si  $-\pi/4 < \theta < \pi/4$ , ya que en este intervalo se sigue cumpliendo que  $k^2 \gg r^\beta \exp(-v_0 e^{2i\theta} r^2)$ . Sin embargo, cuando  $\theta = \pi/4$  el problema cambia drásticamente, ya que el comportamiento de la función exponencial pasa a ser puramente oscilatorio. En este caso no se cumple que  $k^2 \gg r^2 \exp(-v_0 e^{i\theta} r^2)$ , ni tampoco es seguro asumir que  $S''(z) \ll [S'(z)]^2$ , dado que  $S(z)$  probablemente se comporte de manera oscilatoria cuando  $z \rightarrow \infty$ , por lo cual no haremos el análisis asintótico correspondiente. Sin embargo, es muy probable que debido al comportamiento oscilatorio de la función exponencial, las soluciones de la ecuación de Schrödinger también sean oscilantes, y por

esta razón podemos decir que en  $\theta = \pi/4$  se encuentra una línea de Stokes. De manera similar a lo que ocurre con el problema del potencial exponencial, para que aparezcan los estados antiligados por rotación compleja es necesario que  $\theta > \pi/2$ , pero si empleamos esta rotación el problema se ve transformado, por lo cual no es posible obtenerlos por este medio. Las resonancias, en cambio, requieren que  $0 < \theta < \pi/2$ , por lo cual si  $\theta$  se encuentra dentro del intervalo  $(0, \pi/4)$  es posible que aparezcan. Las antirresonancias sufren la misma suerte que los estados antiligados.

Cuando  $\pi/4 < \theta < 3\pi/4$  el argumento de la función exponencial en la ecuación anterior tiene su parte real positiva, ya que  $-\cos 2\theta > 0$ ; esto implica que  $r^2 \exp(-v_0 e^{2i\theta} r^2) \gg k^2$ . Teniendo esto en cuenta, podemos llegar a la conclusión de que las funciones  $\phi_{1,2}(x)$  se comportan de la siguiente manera:

$$\phi_{1,2}(z) \sim \exp\left(-\sigma e^{\frac{1}{2}v_0 z^2}\right), \text{ cuando } \pi/4 < \arg(z) < 3\pi/4. \quad (5.41)$$

En esta ecuación reemplazamos  $x$  por  $z$  para enfatizar que la variable es compleja. Para llegar hasta aquí tuvimos que rotar el problema original pasando por una línea de Stokes, por lo cual, como discutimos en la sección 3.1, uno podría argumentar que las soluciones que se obtengan serán las resonancias correspondientes al siguiente hamiltoniano:

$$H' = iH\left(\frac{\pi}{4}\right) = p^2 - (x^2 + 2iJ)e^{-iv_0 x^2} + 2iJ, \quad (5.42)$$

o también podríamos decir que esas soluciones son los estados ligados de este otro:

$$H'' = -H\left(\frac{\pi}{2}\right) = p^2 + (x^2 + 2J)e^{v_0 x^2} - 2J, \quad (5.43)$$

multiplicados por  $i$  y  $-1$ , respectivamente. El primero de estos dos potenciales no tiene significado físico, mientras que el segundo es un pozo infinito, por lo cual se esperaría que solo tenga estados ligados. Sin embargo, podría ocurrir que, como en el caso del potencial exponencial, las soluciones  $\phi_2(z)$  (divergentes) estén asociadas a autovalores complejos.

### 5.2.1. Método variacional de Rayleigh-Ritz

Para usar el método Rayleigh-Ritz podemos representar a los hamiltonianos  $H(\theta)$  en términos de la base del oscilador armónico (apéndice C) y encontrar sus autovalores. Las resonancias serán aquellos valores de la energía que se mantengan estables ante pequeñas variaciones de  $\theta$ , es decir, aquellos que cumplan  $dE/d\theta = 0$ . La tabla 5.7 muestra el segundo autovalor de  $H(\theta)$  en función de  $\theta$ ; se puede ver claramente cómo aparecen dos regiones de estabilidad; una antes y otra después de  $\theta = \pi/4$ . En ambas regiones la resonancia obtenida es levemente diferente. Este comportamiento es general, y para cada estado podemos encontrar dos resonancias; una con  $\theta < \pi/4$  y la otra con  $\theta > \pi/4$ . A las primeras de estas las llamaremos resonancias tipo  $a$ , mientras que a las segundas las llamaremos tipo  $b$  (aquí hemos usado el término “resonancia” para referirnos a los autovalores complejos, esto no implica que estemos hablando de estados de Siegert).

La velocidad de convergencia del método Rayleigh-Ritz es muy buena para los primeros estados, pero no tanto cuando se calculan los estados excitados. El método funciona mejor para valores pequeños de  $v_0$ , y su velocidad de convergencia no parece depender fuertemente de  $J$ . Los estados más problemáticos son aquellos cuya energía es cercana a  $2J$ ; estos estados se corresponden con los puntos críticos en el caso de las resonancias tipo  $a$ .

En las figuras 5.3 y 5.4 se puede ver cómo evolucionan ambos juegos de resonancias en función de  $J$  para  $v_0 = 0,1$ . Los gráficos de la parte real cuentan con una línea punteada que

indica el valor de  $\text{Re}(E) = 2J$ ; este valor marca el límite que distingue a los estados virtuales de los estados reales. Los estados tipo *a* se hacen reales cuando  $\text{Re}(E) < 2J$ , mientras que en las resonancias tipo *b* la parte imaginaria es siempre distinta de 0, aunque su valor absoluto decrece considerablemente cuando  $\text{Re}(E) \rightarrow 2J$ . Estas últimas resonancias son un tanto peculiares ya que su parte imaginaria parece estar compuesta por un término que decrece exponencialmente multiplicado por otro de la forma  $\exp(igJ)$ , en donde *g* es un número real. Este comportamiento no es típico de las resonancias genuinas, las cuales se espera que tengan una parte imaginaria negativa. Las resonancias tipo *a*, en cambio, se hacen reales cuando  $\text{Re}(E) < 2J$ , y por lo tanto podríamos decir que son “resonancias verdaderas”, es decir, auténticos estados de Siegert.

### 5.2.2. Método Riccati-Padé

La aplicación del método Riccati-Padé no tiene ninguna diferencia respecto de lo que hicimos para otros potenciales pares: definimos la función de la ecuación (2.5), la cual satisface la ecuación (2.6), con  $s = 0$  para los estados pares y  $s = 1$  para los impares. Luego obtenemos los coeficientes de la expansión en serie de Taylor de  $f(x)$  mediante la relación de recurrencia (2.15) y construimos los determinantes de Hankel  $H_D^d(E; J, \nu_0)$ . Las resonancias serán los valores de  $E$  que para el juego de valores  $(J, \nu_0)$  satisfagan la ecuación (2.10) para distintos valores de  $D$  y  $d$ .

Debido a la invarianza de los determinantes de Hankel frente a los cambios de variable (sección 2.4), se puede esperar que el RPM de las soluciones a los problemas definidos por los hamiltonianos de las ecuaciones (5.33), (5.42) y (5.43). La primera de ellas tendrá estados ligados y resonancias, la segunda solo admitirá soluciones complejas (ya que el hamiltoniano no es hermítico ni tampoco presenta ningún tipo de simetría antiunitaria<sup>2</sup>) y la tercera solo admitirá estados ligados. Las energías obtenidas para los dos últimos casos estarán multiplicadas por  $-i$  y  $-1$ , respectivamente.

### 5.2.3. Resultados

El RPM puede dar los estados ligados, aunque no los da con la gran velocidad que le es característica. Para este problema el valor que se obtiene al resolver  $H_D^d = 0$  puede ser mejor que aquel que se obtiene al resolver  $H_{D+k}^d$ , con  $k$  un número entero no muy grande. Esto representa una gran dificultad a la hora de encontrar las raíces, ya que el resultado obtenido como raíz de un determinante  $H_D^d$  no siempre es un buen valor de partida para encontrar la raíz del determinante de Hankel  $H_{D+1}^d$ . Por este motivo, encontrarlas puede ser sumamente complicado, y muchas veces es necesario intervenir manualmente dejando de lado algunas de las raíces.

Para  $J = 0,8$  y  $\nu_0 = 0,1$ , calculamos el estado fundamental con determinantes de dimensión  $D \leq 1016$  y obtuvimos:

$$E_{\text{RPM}} = 1,00408072428393443014007914821815702698166 \\ 4004022638838171649628594965031. \quad (5.44)$$

Este resultado coincide con las 22 cifras del resultado obtenido mediante integración numérica en [11]. Para el primer estado excitado con  $J = 2$  y  $\nu_0 = 0,1$  usando  $D \leq 612$  obtuvimos:

<sup>2</sup>Discutiremos las simetrías antiunitarias en los capítulos 7 y 8.

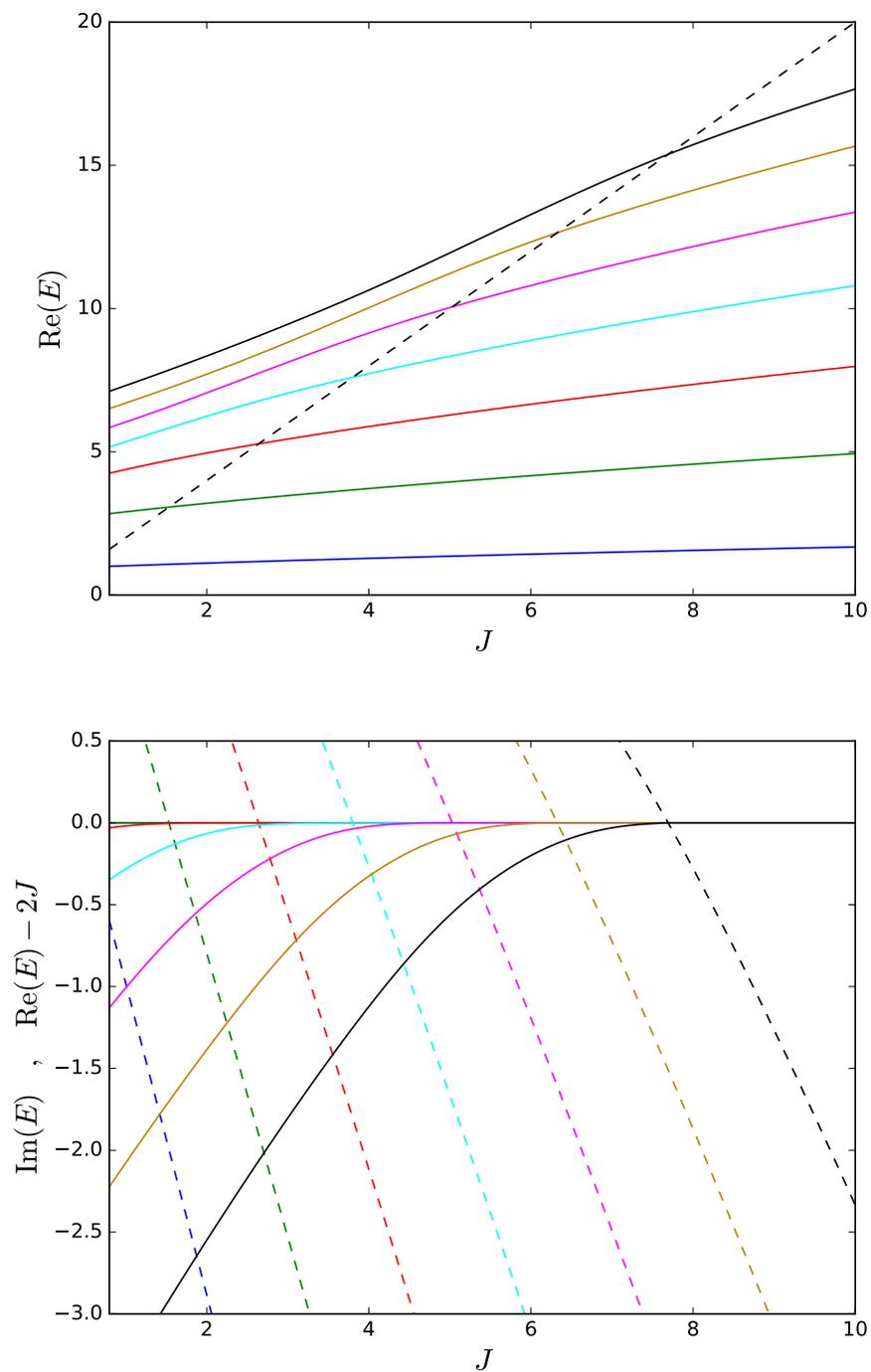


Figura 5.3: Partes real e imaginaria de la energía en los estados tipo  $a$ . Las líneas punteadas representan:  $2J$  en el primer caso y  $\text{Re}(E) - 2J$  en el segundo.

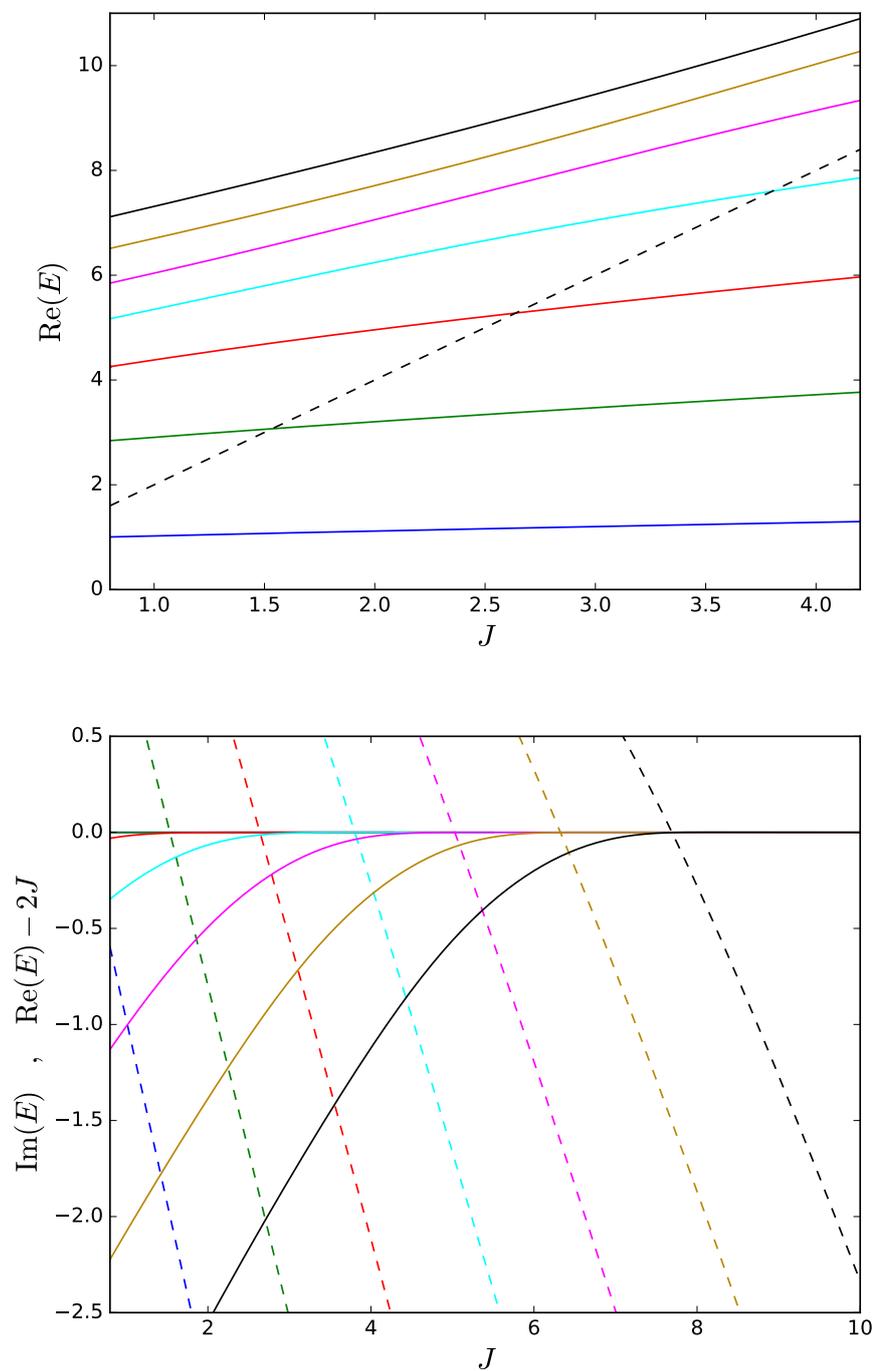


Figura 5.4: Partes real e imaginaria de la energía en los estados tipo  $b$ . Las líneas punteadas representan:  $2J$  en el primer caso y  $\text{Re}(E) - 2J$  en el segundo.

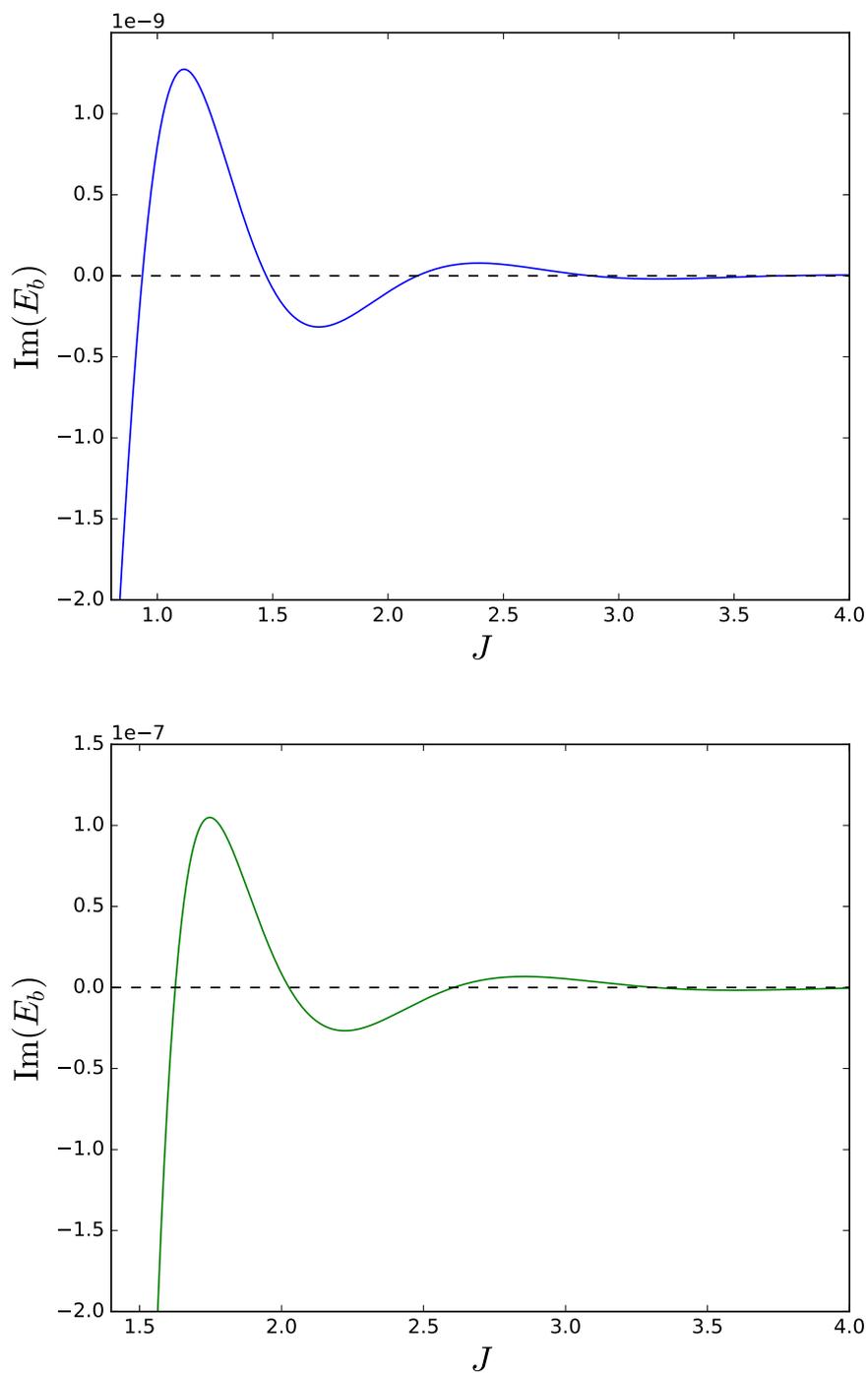


Figura 5.5: Parte imaginaria de las resonancias tipo  $b$  correspondientes a la primera (arriba) y a la segunda (abajo).

$$E_{\text{RPM}} = 3,20370143456260228671346725709522903482464 \\ 421370992399454454671. \quad (5.45)$$

Por otro lado, el método Rayleigh-Ritz usando la base del oscilador armónico también es apto para calcular los estados ligados. Usando entre 200 y 300 elementos de base uno puede obtenerlos con hasta 14 cifras de precisión, dependiendo de los valores de  $J$  y  $\lambda$ . Los resultados obtenidos por este método coinciden hasta la última cifra estable con los que se obtienen por medio del RPM, aunque con este último podemos obtener más cifras en todos los casos, con las dificultades que ya hemos mencionado.

Además de los estados ligados correspondientes al problema en cuestión, el RPM da los estados ligados del hamiltoniano (5.43) cambiados de signo, como era de esperar. La velocidad de convergencia hacia estos autovalores es mucho mayor que la que se obtiene cuando se calculan los estados ligados y las resonancias de los dos tipos; por ejemplo con  $D \leq 7$ , para  $J = 0,8$  y  $v_0 = 0,1$  obtenemos  $-E_0 = -1,144507971437882$ . Esta mayor velocidad de convergencia podría deberse a que el comportamiento de la función de onda para  $x \rightarrow \infty$  es doblemente exponencial y debido a esto la derivada logarítmica tiene una singularidad esencial:

$$\frac{d \log \psi(x)}{dx} \sim \sigma x e^{\frac{1}{2} v_0 x^2}. \quad (5.46)$$

Tanto el RPM como el método Rayleigh-Ritz con rotación compleja son útiles para calcular los dos tipos de resonancias del problema. El RPM resulta mucho más eficiente a la hora de calcular las resonancias tipo  $b$  que las tipo  $a$ ; de hecho, el cálculo de las resonancias tipo  $a$  presenta la misma clase de dificultades que el de los estados ligados. A esto se le suma la dificultad adicional de que en muchos casos los dos tipos de resonancias son muy parecidos, por lo cual si el punto de partida para el método Newton-Raphson no se elige adecuadamente, el resultado que se obtiene puede corresponder al otro tipo de resonancia. Por ejemplo, para  $J = 0,8$  y  $v_0 = 0,1$ , con  $D \leq 85$  obtenemos la primer resonancia tipo  $a$ :

$$E_{\text{RPM}} = 2,8419419021393700732 - 1,1653322638942540034588 \times 10^{-4}i \quad (5.47)$$

Mientras que la tipo  $b$  calculada con los mismos determinantes da:

$$\text{Re}(E_{\text{RPM}}) = 2,84194189142938641479284813290283092783917380651253 \\ 855453085001134914973636614462075308303381084 \\ \text{Im}(E_{\text{RPM}}) = 1,16530561771081580062560474301093869153580018512703 \\ 3374205602642607789284758157579385731632 \times 10^{-4}. \quad (5.48)$$

La tabla 5.4 solo muestra las primeras 10 resonancias tipo  $a$  calculadas con el RPM ya que no pudimos calcular las restantes. En la figura 5.7 se puede ver una comparación de la velocidad de convergencia del RPM hacia el estado fundamental de la ecuación (5.33) y de los hamiltonianos (5.42) y (5.43).

Por otro lado, el método Rayleigh-Ritz funciona de manera más o menos parecida cuando se lo emplea para calcular ambos tipos de resonancias, aunque la velocidad de convergencia es un poco mayor cuando se calculan las resonancias tipo  $b$ . Este método tiene la ventaja de que uno conoce el ángulo de rotación para el cual la resonancia aparece; esto implica que sabemos a ciencia cierta si una resonancia es tipo  $a$  o tipo  $b$ . Sin embargo, no contamos con un algoritmo eficiente que nos permita calcular autovalores con precisión arbitraria (sí disponemos de uno que nos construye los elementos de matriz), por lo cual solo podemos calcular los autovalores con 15 cifras de precisión, como máximo.

$n$	$\text{Re}(E)$	$\text{Im}(E)$	$n$	$\text{Re}(E)$	$\text{Im}(E)$
	1,0040808	0,0000000		9,057618	-12,309462
0	1,00408072428394	-0,00000000000000	11	9,05761898928451	-12,30946123158976
	1,00408072428393443017	-0,0000000000000000		-	-
	2,841942	-1,1653326		9,226196	-14,470754
1	2,84194190210246	-0,00011653325420	12	9,22619617344738	-14,47075310728161
	2,84194190210246090571	-0,00011653325419685182		-	-
	4,254394	-0,3089464		9,323776	-16,751102
2	4,2543941453545	-0,0308946375614	13	9,32377677459626	-16,75110231660685
	4,25439414535445676474	-0,03089463756140796363		-	-
	5,169166	-0,3475014		9,346906	-19,141474
3	5,16916573799994	-0,34750141927736	14	9,3469060380773	-19,1414739463626
	5,16916573799994004827	-0,34750141927735930069		-	-
	5,848844	-1,129590		9,288282	-21,652520
4	5,8488437831800	-1,1295899648355	15	9,28828110978892	-21,65252885282532
	5,84884378317999747884	-1,12958996483545345776		-	-
	6,510972	-2,223062		9,192656	-24,285980
5	6,51097253363999	-2,22306318914048	16	9,1926563588085	-24,2859847570304
	6,51097253363998538888	-2,22306318914049287816		-	-
	7,114432	-3,511012		9,039760	-26,931640
6	7,11443165024522	-3,51101211133327	17	9,039759747449	-26,931640499309
	7,11443165024522044127	-3,51101211133329168976		-	-
	7,648660	-4,974892		8,539614	-29,613780
7	7,64865900791748	-4,97489236442093	18	8,5396142636	-29,6137759489
	7,64865900791597156098	-4,97489236442085409173		-	-
	8,110870	-6,597282		6,942076	-30,844640
8	8,11086942948813	-6,59728208929395	19	6,9420762	-30,8446311
	8,11086942948812965998	-6,59728208929395179151		-	-
	8,499910	-8,366340		7,063698	-31,299080
9	8,4999101272334	-8,3663392784773	20	7,0636984	-31,2990894
	8,49991012723345008717	-8,36633927847726677570		-	-
	8,815546	-10,272906			
10	8,81554505392172	-10,27290632674433			
	8,81554505392263084583	-10,27290632674290915601			

Tabla 5.4: Resonancias tipo  $a$ . Para cada estado se encuentra en primer lugar el valor calculado en [98], en segundo nuestro resultado obtenido por medio del método Rayleigh-Ritz con rotación compleja y en tercer lugar el resultado obtenido mediante el RPM.

Las tablas 5.4 a 5.6 muestran una comparación entre nuestros resultados usando el RPM y el método Rayleigh-Ritz con rotación compleja y los resultados obtenidos por Rittby y colaboradores. Como ya mencionamos, las resonancias tipo  $a$  parecen ser las resonancias típicas que se corresponden con máximos y mínimos del coeficiente de transmisión a través de una barrera. Cuando las calculamos usando el método Rayleigh-Ritz para valores crecientes de  $J$ , lo que se observa es que después de un determinado valor de este parámetro no se obtienen cifras estables en la parte imaginaria de la energía sino que esta parece tender a cero. Esto ocurre cuando  $2J > \text{Re}(E)$ , es decir, cuando aparece un nuevo estado ligado, y todas las cifras de la parte real de la resonancia coinciden con las del estado ligado. Con esto, podemos conjeturar que las resonancias tipo  $a$  dejan de existir cuando la constante  $J$  es lo suficientemente grande como para alojar a la partícula con la energía que corresponde al estado ligado o, puesto en otros términos, estas resonancias se transforman en estados ligados cuando la profundidad del pozo lo permite. Lamentablemente ni el RPM ni el método Rayleigh-Ritz con rotación compleja son eficientes para calcular las resonancias en la zona cercana a este punto crítico, razón por la cual no podemos estar seguros de esta conjetura.

En cambio, las resonancias tipo  $b$  tienen su parte imaginaria no nula para todos los valores de  $J$ , y además tienen la peculiaridad de que su parte imaginaria tiene un comportamiento oscilante, como se puede ver en el ejemplo de la figura 5.5. Por último, al comparar el estado fundamental con la resonancia tipo  $b$  correspondiente encontramos otro detalle curioso que puede verse en la figura 5.6.

$n$	Re( $E$ )	Im( $E$ )	$n$	Re( $E$ )	Im( $E$ )
0	1,0040808	2[-14]	11	9,0576280	-12,3096200
	1,00408072630157	0,00000000293471		9,057628056	-12,309619334
	1,00408072630157046940	0,0000000293471271891		9,05762805573781967843	-12,30961933401526496646
1	2,8419420	-0,0001165	12	9,2265740	-14,4705120
	2,8419418914294	-0,0001165305618		9,2265749735	-14,4705116546
	2,84194189142938641479	-0,00011653056177108158		9,22657497347881017987	-14,47051165461491434216
2	4,2543940	-0,0308946	13	9,3226940	-16,7504420
	4,25439415504	-0,03089462568		9,3226937079	-16,7504418103
	4,25439415504499186371	-0,03089462568361036622		9,32269370788061645446	-16,75044181031167253591
3	5,1691660	-0,3475014	14	9,3463920	-19,1450000
	5,1691657197062	-0,3475014383246		9,346391006	-19,145000564
	5,16916571970620038273	-0,34750143832439856191		9,34639100651463929862	-19,14500056419140530520
4	5,8488440	-1,1295900	15	9,2983920	-21,6503400
	5,84884385848	-1,12958993116		9,298095010	-21,650330393
	5,84884385847547449718	-1,12958993116515299773		9,29809501050649218041	-21,65033039282456000024
5	6,5109720	-2,2230640	16	9,1782400	-24,2630200
	6,51097228005	-2,22306320005		9,178238698	-24,263016247
	6,51097228004676307937	-2,22306320004939896286		9,17823869795450358376	-24,26301624719210554624
6	7,1144320	-3,5110120	17	8,9872500	-26,9800000
	7,11443232530	-3,51101246935		8,987250460	-26,980004993
	7,11443232530273964386	-3,51101246935385004749		8,98725046024366224546	-26,98000499389483811828
7	7,6486580	-4,9748900	18	8,7255480	-29,7985400
	7,6486580537	-4,9748903065		8,725548827	-29,798544391
	7,64865805373778059202	-4,97489030645579846012		8,72554882720201232788	-29,79854439102831848701
8	8,1108680	-6,5972880	19	8,3935400	-32,7161400
	8,110867336	-6,597288403		8,39353965	-32,71613581
	8,11086733641836896565	-6,59728840290639287908		8,39353964985405639416	-32,71613581097854432033
9	8,4999280	-8,3663320	20	7,9916140	-35,7305000
	8,4999278775	-8,3663316551		7,9916147546	-35,7304969094
	8,49992787752865274035	-8,36633165517743824541		7,99161475460693463976	-35,73049690934641949224
10	8,8154960	-10,2728780			
	8,815496773	-10,272878814			
	8,81549677260886623210	-10,27287881393211008638			

Tabla 5.5: Resonancias tipo  $b$ . Para cada estado, la primera línea muestra el valor obtenido por Rittby y colaboradores en [98], la segunda nuestro resultado obtenido mediante el método Rayleigh-Ritz con rotación compleja y la tercera nuestro resultado obtenido mediante el RPM.

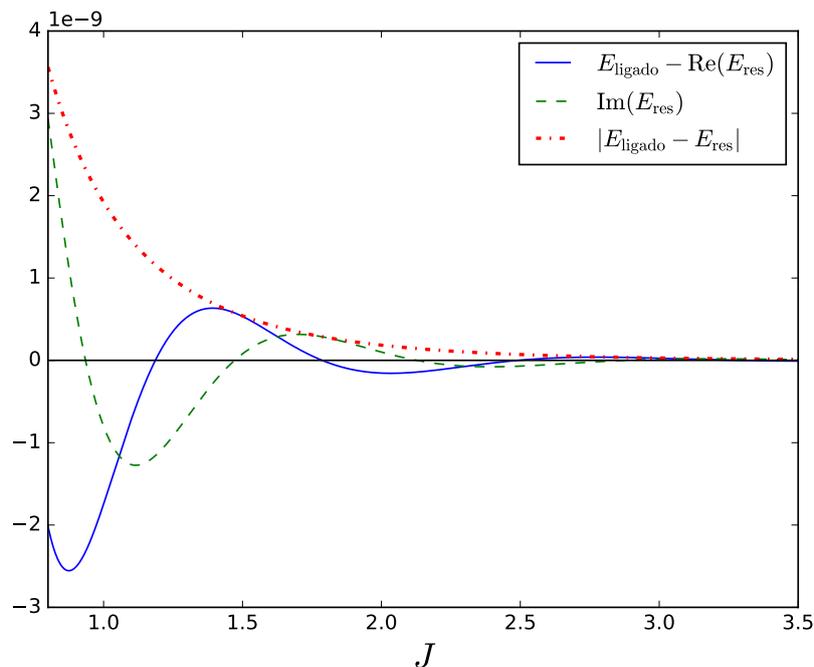


Figura 5.6: Comparación entre la energía del estado ligado fundamental  $E_{\text{ligado}}$  y la de la resonancia de tipo  $b$   $E_{\text{res}}$ .

$n$	$\text{Re}(E)$	$\text{Im}(E)$
21	7,5201520	-38,8395400
	7,52015148083891622536	-38,83953166339397165944
22	6,9795100	-42,0413000
	6,97951274517891567252	-42,04130598427444775492
23	6,3700480	-45,3340200
	6,37004741335819685837	-45,33402762088381309024
24	5,6920900	-48,7160200
	5,69209084394630221200	-48,71602942021668615706
25	4,9459680	-52,1857400
	4,94596551967542290825	-52,18575524932345994550
26	4,1319820	-55,7417400
	4,13198171411806152281	-55,74174805382654044018
27	3,2504380	-59,3826400
	3,25043816167984493764	-59,38263965038260687933
28	2,3016220	-63,1071400
	2,30162271167951448456	-63,10714194024298827641
29	1,2858130	-66,9140400
	1,28581295544208483457	-66,91403929790148766545
30	0,2032768	-70,8021800
	0,20327682052002685664	-70,80218193928122646417
31	-0,9457268	-74,7704800
	-0,94572687055748570093	-74,77048011249426351515
32	-2,1609480	-78,8179000
	-2,16094787755166857383	-78,81789898404686559215
33	-3,4421440	-82,9434600
	-3,44214405508360832566	-82,94345411668353883653
34	-4,7890800	-87,1462000
	-4,78908089905121521519	-87,14620745346424210130
35	-6,2015320	-91,4252600
	-6,20153112503278609622	-91,42526373731795161905
36	-7,6792740	-95,7797600
	-7,67927427662588964625	-95,77976730707267051567
37	-9,2220960	-100,2089000
	-9,22209636161676757971	-100,20889922046949752260
38	-10,8297900	-104,7118800
	-10,82978951390703259870	-104,71187466241100492439
39	-12,5021520	-109,2879400
	-12,50215167920702077572	-109,28794060304091487333
40	-14,2389860	-113,9363800
	-14,23898632261633438011	-113,93637367548645768060

Tabla 5.6: Resonancias tipo  $b$ . La primer línea de cada estado corresponde al cálculo realizado en [98], mientras que la segunda es nuestro cálculo usando el RPM.

$\theta$	Re( $E$ )	Im( $E$ )	$\theta$	Re( $E$ )	Im( $E$ )
0,000	2,795543843473304	-0,000000000000000	0,560	2,841941902113274	-0,000116533250395
0,020	2,842104345901771	-0,000269146291402	0,580	2,841941902109179	-0,000116533254193
0,040	2,841987656975871	-0,000191942951207	0,600	2,841941902106206	-0,000116533255548
0,060	2,841958828132553	-0,000153522979311	0,620	2,841941902104300	-0,000116533255755
0,080	2,841948817245511	-0,000135472597837	0,640	2,841941902103228	-0,000116533255566
0,100	2,841944742819761	-0,000126487350246	0,660	<b>2,841941902102653</b>	<b>-0,000116533255436</b>
0,120	2,841942988590549	-0,000121836837664	0,680	2,841941902093752	-0,000116533256464
0,140	2,841942238047918	-0,000119374566407	0,700	2,841941901755098	-0,000116533372007
0,160	2,841941936729712	-0,000118054772731	0,720	2,841941899321154	-0,000116534635352
0,180	2,841941834090065	-0,000117343627701	0,740	2,841941890843680	-0,000116532877311
0,200	2,841941814516941	-0,000116960466684	0,760	2,841941891402582	-0,000116530617608
0,220	2,841941825441298	-0,000116754983083	0,780	2,841941891428900	-0,000116530563196
0,240	2,841941844116534	-0,000116645794174	0,800	2,841941891429381	-0,000116530561792
0,260	2,841941861679206	-0,000116588593063	0,820	<b>2,841941891429384</b>	<b>-0,000116530561767</b>
0,280	2,841941875451703	-0,000116559232809	0,840	2,841941891429382	-0,000116530561762
0,300	2,841941885285960	-0,000116544592539	0,860	2,841941891429181	-0,000116530561912
0,320	2,841941891892821	-0,000116537592181	0,880	2,841941891428925	-0,000116530564833
0,340	2,841941896131137	-0,000116534454416	0,900	2,841941891453155	-0,000116530594409
0,360	2,841941898745028	-0,000116533197215	0,920	2,841941891949805	-0,000116530678737
0,380	2,841941900298300	-0,000116532804807	0,940	2,841941897920311	-0,000116527502353
0,400	2,841941901186581	-0,000116532773872	0,960	2,841941940846361	-0,000116445703861
0,420	2,841941901673123	-0,000116532867214	0,980	2,841941867501544	-0,000115165306852
0,440	2,841941901925868	-0,000116532981764	1,000	2,841932572701404	-0,000099658345949
0,460	2,841941902048024	-0,000116533079153	1,020	2,841720058669325	0,000047434665872
0,480	2,841941902100740	-0,000116533150145	1,040	2,838102016073488	0,000928977416148
0,500	2,841941902118859	-0,000116533197095	1,060	2,787365901160489	-0,000389130262922
0,520	2,841941902121350	-0,000116533225790	1,080	2,381709593701803	0,019356882632466
0,540	2,841941902117957	-0,000116533242019	1,100	1,374432781184105	0,319912758631467

Tabla 5.7: Segundo autovalor del hamiltoniano de la ecuación (5.40) en función de  $\theta$  para  $J = 0,8$  y  $v_0 = 0,1$ . La línea doble separa a los valores de  $\theta$  mayores que  $\pi/4$ . Los valores en negrita son aquellos en los que se registra una menor variación de la energía en función del ángulo  $\theta$  antes y después del valor crítico  $\theta = \pi/4$ .

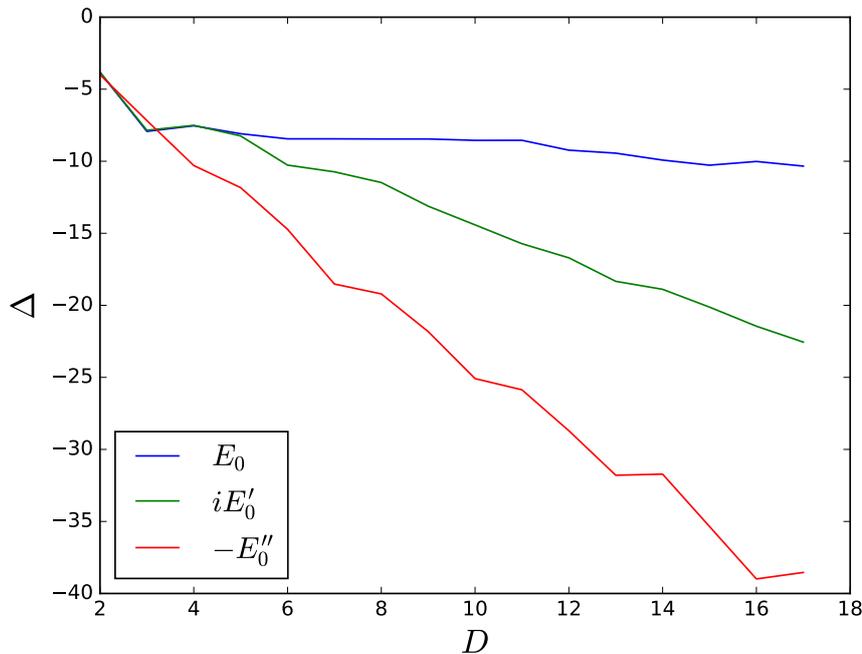


Figura 5.7: Velocidad de convergencia del RPM  $\Delta = |E_D^0 - E_{40}^0|$  para los autovalores de los tres problemas determinados por las ecuaciones (5.33), (5.42) y (5.43).

### 5.3. Discusión

En este capítulo hemos estudiado dos problemas que tienen funciones exponenciales en su potencial. El primero de ellos tiene solución exacta en todo el plano complejo, mientras que para analizar el segundo fue necesario recurrir a herramientas del análisis asintótico. El RPM es capaz de obtener los estados ligados y algunos autovalores complejos del problema con el potencial exponencial, pero falla a la hora de obtener los estados virtuales y algunas de las resonancias. El comportamiento asintótico de la derivada logarítmica de la función de onda para los estados virtuales y los estados ligados es muy parecido, pero sin embargo el RPM solo da estos últimos. El estado virtual no puede ser obtenido por rotación compleja, y es probable que estos dos hechos estén relacionados. También se observó un caso extraño en el cual las raíces de los determinantes de Hankel van convergiendo hacia números complejos que se acercan cada vez más al estado de Siegert (resonancia) del problema con interacción repulsiva finita (tablas 5.1 y 5.2).

En cuanto a la doble barrera gaussiana, el RPM es capaz de dar tanto los estados ligados como las resonancias tipo  $a$  y  $b$ , aunque las primeras resultan mucho más difíciles de calcular que las segundas. En particular, cuando  $\text{Re}(E) \approx 2J$ , los estados ligados y resonancias tipo  $a$  resultan extremadamente difíciles de calcular por este medio; habíamos notado algo parecido en el capítulo 4 cuando intentamos calcular los estados ligados de pozos finitos en los cuales la energía era cercana a 0. El RPM también es capaz de obtener los estados ligados del pozo infinito que se obtiene al realizar el cambio de variable  $x \rightarrow ix$ , y de hecho los obtiene con mayor facilidad, y esto probablemente se deba a que el comportamiento asintótico de la función de onda es fuertemente convergente, lo cual implica que la derivada logarítmica de la función de onda tiene un polo muy pronunciado.

Es importante marcar la diferencia entre los osciladores del capítulo 3 y los problemas con potenciales de interacción corta del capítulo 4 y de este capítulo; en el primer caso, el RPM es capaz de obtener todos los estados que se descubren por medio de la rotación compleja con una velocidad de convergencia similar, mientras que en este tipo de problemas la velocidad varía considerablemente según estado que se calcula. Esto se debe a que el comportamiento asintótico de las soluciones cambia drásticamente en el segundo caso, mientras que en el primero solo se observa que las dos soluciones linealmente independientes se intercambian. En los dos problemas que estudiamos en este capítulo se vio que el RPM encuentra los estados ligados del pozo infinito asociado mediante las transformaciones correspondientes con gran facilidad, y explicamos que es probable que esto se deba al comportamiento fuertemente divergente de la derivada logarítmica de la función de onda. En cambio, calcular los estados ligados de los problemas originales resultó mucho más costoso, y probablemente se deba a que la derivada logarítmica de la función de onda tiende a una constante cuando  $x$  o  $r$  tienden a infinito. Por último, queremos remarcar el hecho de que en los dos problemas que estudiamos en este capítulo, existen al menos dos soluciones que corresponden a regiones diferentes del plano complejo, pero que tienen autovalores muy similares, y en ambos casos el RPM obtiene más fácilmente la solución asociada al problema que no nos interesa. Este hecho es desalentador, y deja en claro que la posibilidad que ofrece el método de obtener las soluciones de varios problemas a la vez puede ser una gran desventaja.

# Capítulo 6

## Problemas separables

### Índice

---

<b>6.1. Efecto Stark</b> . . . . .	<b>112</b>
6.1.1. Método Rayleigh-Ritz con rotación compleja usando como base una malla de polinomios de Laguerre . . . . .	114
6.1.2. Uso de aproximantes variacionales fuertemente asintóticos . . . . .	117
6.1.3. Teoría de perturbaciones . . . . .	120
6.1.4. Cálculo de las resonancias por medio del RPM . . . . .	121
6.1.5. Discusión . . . . .	124
<b>6.2. Ion-Molécula <math>H_2^+</math></b> . . . . .	<b>128</b>
6.2.1. Resolución de las ecuaciones por medio del RPM . . . . .	130
6.2.2. Discusión . . . . .	136

---

La ecuación de Schrödinger suele ser un problema en varias dimensiones, ya sea el caso de una partícula en un espacio bidimensional o tridimensional o el caso de varias partículas. En algunas ocasiones existe algún sistema de coordenadas por medio del cual la ecuación mencionada puede ser separada en varias ecuaciones de menores dimensiones. Un ejemplo típico son los problemas de fuerzas centrales, es decir, aquellos problemas en los cuales el potencial es esféricamente simétrico. En ellos la ecuación de Schrödinger puede ser separada en otras dos: una ecuación para la parte radial y otra para la parte angular; esta última tiene solución exacta en términos de los esféricos armónicos, por lo cual solamente queda resolver una ecuación unidimensional para la parte radial. También existen problemas que pueden ser separados en coordenadas cartesianas, como por ejemplo cualquier problema en el cual el potencial pueda ser escrito en la forma  $V(x, y, z) = V_x(x) + V_y(y) + V_z(z)$ , o también una partícula en una caja en varias dimensiones.

Entre los problemas de Mecánica Cuántica cuya ecuación de Schrödinger es separable existen dos que son de gran importancia en Química y Física. El primero de ellos es el átomo de Hidrógeno sometido a un campo eléctrico uniforme (efecto Stark), y el segundo es el ion-Molécula  $H_2^+$  bajo la aproximación Born-Oppenheimer. Estos dos problemas requieren el uso de coordenadas un poco diferentes, y permiten separar la ecuación de Schrödinger tridimensional en tres ecuaciones unidimensionales. De estas tres ecuaciones, una se puede resolver analíticamente de manera muy sencilla, mientras que las otras dos están conectadas por una constante de separación, y deben ser resueltas simultáneamente por algún método numérico.

En este capítulo usaremos el RPM para resolver ambos problemas, y para el caso del efecto Stark compararemos este método con varias alternativas propuestas por otros autores.

## 6.1. Resonancias del efecto Stark en el átomo de hidrógeno

La exposición de un átomo de hidrógeno a un campo eléctrico uniforme produce el desdoblamiento de sus líneas espectrales, acompañado de pérdida de nitidez de las mismas. Este efecto fue estudiado en simultáneo por J. Stark y por A. Lo Surdo de manera independiente en 1913, y por lo general suele ser llamado Efecto Stark, aunque algunos autores lo llaman Efecto Lo Surdo-Stark.

Si el campo eléctrico es ejercido en la dirección del eje  $z$ , el hamiltoniano del sistema es el siguiente:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} + e\mathcal{E}z, \quad (6.1)$$

en donde  $\mu$  es la masa reducida,  $\epsilon_0$  es la permitividad del vacío,  $e$  la carga del electrón y  $\mathcal{E}$  es la intensidad del campo eléctrico. El hamiltoniano se puede adimensionalizar definiendo  $r = L\rho$ , y  $z = L\zeta$ ; obtenemos:

$$\begin{aligned} H' &= -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{\rho} + F\zeta, \\ L &= \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{\mu e^2}, \quad F = (4\pi\epsilon_0)^3 \frac{\hbar^4}{\mu^2 e^5} \mathcal{E}. \end{aligned} \quad (6.2)$$

Como en todos los ejemplos de adimensionalización, obtenemos una energía adimensional  $\varepsilon = \mu L^2 \hbar^{-2} E$ . Debido a que solamente usaremos el hamiltoniano adimensional, reescribiremos la ecuación (6.2) de la siguiente manera:

$$H = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r} + Fz. \quad (6.3)$$

Y la ecuación de Schrödinger es:

$$H\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}), \quad (6.4)$$

en donde  $\mathbf{r}$ ,  $\psi(\mathbf{r})$  y  $E$  son adimensionales.

El efecto Stark está ampliamente estudiado, y es tratado en los libros de texto de mecánica cuántica básica. En ellos se obtiene el corrimiento de las líneas espectrales usando teoría de perturbaciones de primer y segundo orden. Naturalmente, esta teoría es útil cuando  $F$  toma valores pequeños, pero es insuficiente para describir los desplazamientos cuando  $F$  es grande. Este problema se soluciona incluyendo varios términos adicionales en la serie perturbativa, los cuales pueden ser obtenidos de diversas maneras [75].

El hamiltoniano (6.3) es invariante frente a rotaciones alrededor del eje  $z$ , y por este motivo conmuta con  $L_z$ , el operador momento angular en la dirección de dicho eje; esto implica que las autofunciones de  $H$  son también autofunciones de  $L_z$  (o se pueden combinar linealmente para formarlas). El autovalor de  $L_z$  es llamado  $m$ , y puede tomar los valores  $0, \pm 1, \pm 2, \dots$ . Como se verá más adelante (por ejemplo en las ecuaciones (6.29) y (6.42)),

la energía depende de  $m^2$ , razón por la cual los estados con el mismo valor de  $|m|$  son degenerados. Debido a esto, se suele resolver la ecuación de Schrödinger solo para valores positivos de  $m$ . Si bien  $H$  conmuta con  $L_z$ , no lo hace con el módulo cuadrado del momento angular,  $L^2$ ; esto implica que el número de momento angular  $l$  no es un número cuántico “verdadero”, y por lo tanto los estados degenerados del átomo de hidrógeno con diferente  $l$  son desdoblados por la presencia del campo eléctrico.

El potencial  $V(\mathbf{r})$  diverge cuando  $r \rightarrow \infty$  en algunas direcciones del espacio. El hecho de que el potencial sea divergente cambia considerablemente el comportamiento asintótico de las soluciones. Esto se puede ver considerando la ecuación de Schrödinger para una partícula cargada sometida a un campo eléctrico uniforme, restringiendo el movimiento a una dimensión:

$$\left[ -\frac{d^2}{dx^2} - Fx \right] \psi(x) = E\psi(x). \quad (6.5)$$

Las autofunciones de esta ecuación son las funciones de Airy  $A_i(\zeta)$  y  $B_i(\zeta)$ , con  $\zeta = 2(E + Fx)^{3/2}/3$ . Cuando  $\zeta$  es grande, estas funciones se comportan como  $\text{sen } \zeta$  y  $\text{cos } \zeta$ , de manera que la función de onda se comporta como sigue:

$$\psi(x) \sim A \text{sen} \left[ \frac{2}{3}(E + Fx)^{3/2} \right] + B \text{cos} \left[ \frac{2}{3}(E + Fx)^{3/2} \right]. \quad (6.6)$$

En la ecuación anterior se puede ver claramente que no es posible construir un estado de Siegert a partir de estas soluciones. Además, si la energía es real, entonces es imposible construir una solución convergente; esto implica que el sistema no admite estados ligados. El espectro continuo cambia, ya que pasa de abarcar solamente los valores  $E \geq 0$  a todos los valores reales de  $E$ [44]. Dado que el átomo de hidrógeno sin perturbar puede adoptar estados ligados, es razonable suponer que esos estados pasarán a ser metaestables cuando se activa la perturbación (es decir, cuando  $F \neq 0$ ). Esta suposición puede ser reforzada por el hecho de que el potencial tiende a  $-\infty$  en el origen de coordenadas. La figura 6.1 muestra un corte unidimensional del potencial. Estos estados ligados están asociados a resonancias que, como dijimos, no son estados de Siegert, ya que las condiciones de contorno son diferentes[99].

Existen varias maneras de obtener las resonancias asociadas a estos estados metaestables. Algunas de ellas tratan el hamiltoniano (6.3) en coordenadas radiales[100, 101], mientras que otros recurren a las coordenadas parabólicas[16, 102, 103] y parabólicas cuadradas[104]. En este trabajo de Tesis, utilizamos tres métodos que emplean estas dos últimas transformaciones, las cuales resultan convenientes ya que la ecuación (6.3) puede ser separada en tres ecuaciones unidimensionales.

El primero de estos métodos está basado en expresar al hamiltoniano en coordenadas parabólicas, y aplicar el método variacional con rotación compleja a la ecuación resultante para cada valor de  $m$ [103]. El segundo expresa a la ecuación de Schrödinger en coordenadas parabólicas cuadradas, y la separa en ecuaciones unidimensionales para luego resolverlas usando el método variacional con rotación compleja[104]. En este segundo caso, el autovalor de las ecuaciones es la constante de separación, y se buscan los valores de la energía tales que dicha constante sea la correcta. Por último, el RPM puede aplicarse usando cualquiera de los dos conjuntos de coordenadas. En este Trabajo de Tesis decidimos emplear las coordenadas parabólicas cuadradas, aunque ya se ha mostrado que el método funciona usando las coordenadas parabólicas[16].

En lo que resta de esta sección presentaremos brevemente estas metodologías y analizaremos la calidad de los resultados que brindan, así como también la facilidad en su

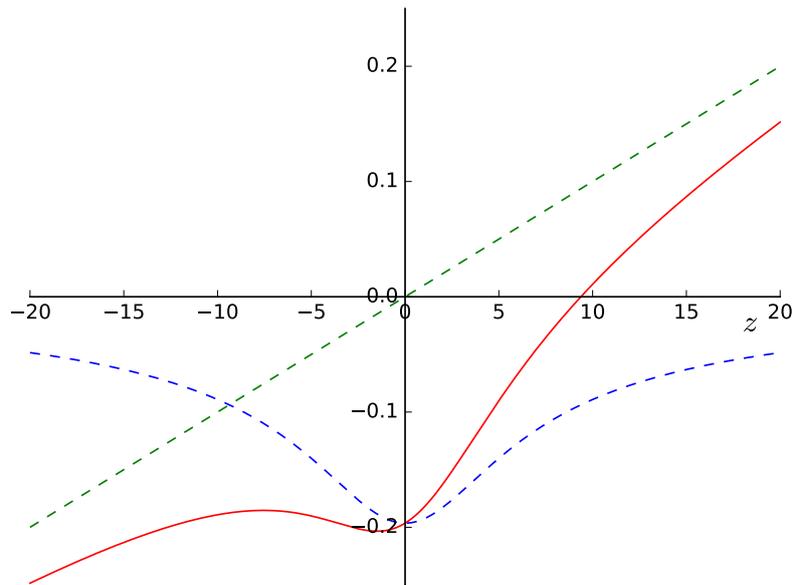


Figura 6.1: Corte del potencial  $V(r) = -r^{-1} + Fz$ , con  $F = 0,01$  y  $x = y = 3,3$  (línea sólida). El pozo se vuelve más pronunciado cuando  $x$ ,  $y$  y  $z$  tienden a cero, pero en  $z \rightarrow -\infty$  el potencial siempre diverge. Las líneas punteadas muestran el potencial del átomo de hidrógeno (azul) y la perturbación debida al campo (verde).

implementación. Además, usaremos resultados de la teoría de perturbaciones y compararemos nuestros resultados con los que obtuvieron otros autores.

### 6.1.1. Método Rayleigh-Ritz con rotación compleja usando como base una malla de polinomios de Laguerre

Esta primera aproximación al problema requiere escribir la ecuación de Schrödinger en coordenadas parabólicas, las cuales están definidas de la siguiente manera:

$$x = \sqrt{\xi\eta} \cos \phi, \quad y = \sqrt{\xi\eta} \sin \phi, \quad z = \frac{\xi - \eta}{2}. \quad (6.7)$$

La transformación inversa es:

$$\xi = r + z, \quad \eta = r - z, \quad \phi = \arctan \frac{y}{x}. \quad (6.8)$$

Cuando trabajamos con las coordenadas parabólicas, el producto escalar entre dos funciones está definido de la siguiente manera:

$$\langle \alpha | \beta \rangle = \frac{1}{4} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\infty d\xi \int_0^\infty d\eta (\xi + \eta) \alpha^* \beta. \quad (6.9)$$

Usando las coordenadas parabólicas, la ecuación de Schrödinger puede ser escrita en la siguiente manera:

$$\left\{ - \left[ \frac{\partial}{\partial \xi} \left( \xi \frac{\partial}{\partial \xi} \right) + \frac{\partial}{\partial \eta} \left( \eta \frac{\partial}{\partial \eta} \right) \right] - \left( \frac{1}{4\eta} + \frac{1}{4\xi} \right) \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{F}{4} (\xi^2 - \eta^2) - \frac{E}{2} (\xi + \eta) \right\} \psi(\xi, \eta, \phi) = 0. \quad (6.10)$$

Luego realizamos una rotación compleja en las variables:

$$\mathbf{r} \rightarrow e^{i\theta} \mathbf{r} \quad (6.11)$$

que en coordenadas parabólicas resulta:  $\xi \rightarrow e^{i\theta} \xi$ ,  $\eta \rightarrow e^{i\theta} \eta$  y  $\varphi \rightarrow \varphi$ . El hamiltoniano resultante de aplicar la rotación compleja es el siguiente:

$$H(\theta, F) = -\frac{2e^{-2i\theta}}{\xi + \eta} \left[ \frac{\partial}{\partial \xi} \left( \xi \frac{\partial}{\partial \xi} \right) + \frac{\partial}{\partial \eta} \left( \eta \frac{\partial}{\partial \eta} \right) \right] - \frac{e^{-2i\theta}}{2\xi\eta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} - \frac{2e^{-i\theta}}{\xi + \eta} + Fe^{i\theta} \frac{\xi - \eta}{2}. \quad (6.12)$$

La idea de este método consiste en aproximar a la función de onda usando una combinación lineal de elementos de una base:

$$\psi(\xi, \eta, \phi) \approx e^{im\phi} \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^N c_{klm} \phi_{klm} \quad (6.13)$$

definida de la siguiente manera:

$$\phi_{klm} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{\xi+\eta}{2}} (\xi\eta)^{\frac{|m|}{2}} \times \Lambda_{Nk}(\xi) \Lambda_{Nl}(\eta). \quad (6.14)$$

Los  $\Lambda_{Nl}(\eta)$  forman una malla del  $N$ -ésimo polinomio de Laguerre:

$$\Lambda_{Nk}(x) = (-1)^k \sqrt{x_k} \frac{L_N(x)}{x - x_k}, \quad (6.15)$$

en donde  $L_N(x)$  es el  $N$ -ésimo polinomio de Laguerre, y  $x_k$  es la  $k$ -ésima raíz de ese polinomio. Una vez que tenemos definida la base, podemos representar al hamiltoniano por medio de un tensor  $\mathbf{H}(\theta, F)$ , cuyos elementos están definidos de la siguiente manera:

$$H_{ijmi'j'm'}(\theta, F) = \langle \phi_{ijm} | H(\theta, F) | \phi_{i'j'm'} \rangle \quad (6.16)$$

Para que la representación de  $H(\theta, F)$  sea matricial, los seis índices de la ecuación (6.16) deben ser mapeados en dos. La forma más sencilla de hacerlo es usando productos de Kronecker[105]. Con ellos, podemos escribir a  $\mathbf{H}(\theta, F)$  de la siguiente manera:

$$\mathbf{H}(\theta, F) = -\frac{e^{-2i\theta}}{2} (\mathbf{T} \otimes \mathbf{I} + \mathbf{I} \otimes \mathbf{T}) - \frac{e^{-i\theta}}{2} \mathbf{I} \otimes \mathbf{I} + \frac{e^{i\theta}}{8} F (\mathbf{F} \otimes \mathbf{I} - \mathbf{I} \otimes \mathbf{F}), \quad (6.17)$$

en donde:

$$T_{kk'} = \int_0^\infty x^{|m|} e^{-x} \Lambda_{Nk}(x) \left[ x \frac{d^2 \Lambda_{Nk'}(x)}{dx^2} + (|m| + 1 - x) \frac{d \Lambda_{Nk'}(x)}{dx} + \left( \frac{1}{4} x - \frac{1}{2} |m| - \frac{1}{2} \right) \Lambda_{Nk'}(x) \right] dx \quad (6.18)$$

$$I_{kk'} = \int_0^\infty x^{|m|} e^{-x} \Lambda_{Nk}(x) \Lambda_{Nk'}(x) dx \quad (6.19)$$

$$F_{kk'} = \int_0^\infty x^{|m|+2} e^{-x} \Lambda_{Nk}(x) \Lambda_{Nk'}(x) dx. \quad (6.20)$$

La base que describimos no es ortonormal, y por lo tanto es necesario tener en cuenta los productos escalares  $\langle \phi_{ijm} | \phi_{i'j'm'} \rangle$ . En consonancia con la definición (6.17), la matriz que los contiene a estos productos escalares es escrita de la siguiente manera:

$$\mathbf{O} = \frac{1}{4} (\mathbf{I} \otimes \mathbf{S} + \mathbf{S} \otimes \mathbf{I}), \quad (6.21)$$

con:

$$S_{kk'} = \int_0^\infty x^{|m|+1} e^{-x} \Lambda_{Nk}(x) \Lambda_{Nk'}(x) dx. \quad (6.22)$$

Los elementos de base con diferente número  $m$  son ortogonales; dicho en otras palabras,  $\langle \phi_{ijm} | \phi_{i'j'm'} \rangle = \langle \phi_{ijm} | \phi_{i'j'm} \rangle \delta_{mm'}$ . Además, el hamiltoniano conmuta con  $L_z$ , y por lo tanto no mezcla los elementos de base que poseen diferentes valores de  $m$ . Por este motivo, se puede realizar los cálculos para cada valor de  $m$  por separado. El último paso es resolver la ecuación secular:

$$\mathbf{HC} = \mathbf{OCE} \quad (6.23)$$

Es decir, diagonalizar  $\mathbf{H}$  (hemos dejado de lado la dependencia de  $\mathbf{H}$ ,  $\mathbf{C}$  y  $\mathbf{E}$  con  $\theta$  y con  $F$  para simplificar la notación). Para obtener las resonancias, es necesario resolver la ecuación secular (6.23) para diferentes valores de  $\theta$  y quedarse con los autovalores que no varían con respecto a este ángulo.

Este método tiene dos grandes desventajas: en primer lugar, es necesario calcular las integrales (6.18) a (6.20) y (6.22) de manera numérica, ya que no existe una expresión analítica para ellas; estas integrales requieren el uso de varios dígitos en su cómputo, si se desea obtenerlas con buena precisión. En segundo lugar, para cada valor de  $m$  y de  $N$  es necesario calcularlas de nuevo, ya que  $m$  aparece en las integrales, y las mallas son construidas con un polinomio distinto en cada ocasión. Existe un reporte detallado de cómo implementar este método [106], aunque nuestra versión es un poco diferente.

Para calcular las integrales (6.18) a (6.20) y (6.22) empleamos software de Álgebra Computacional, incrementando el número de cifras usadas en el cómputo hasta que los valores calculados tienen al menos 15 cifras estables. Usualmente este valor va entre las 100 y las 150 cifras, dependiendo de la integral. Dado que este cálculo lleva mucho tiempo, es deseable repetirlo la menor cantidad de veces posible; por este motivo guardamos las matrices  $\mathbf{T}$ ,  $\mathbf{S}$ ,  $\mathbf{I}$  y  $\mathbf{F}$ , de manera que para obtener la representación matricial  $\mathbf{H}$  solo es necesario calcular los productos de Kronecker de las ecuaciones (6.17) para diferentes valores de  $\theta$ . La matriz  $\mathbf{O}$  solo debe ser calculada una vez, pero debido a que los productos de Kronecker no son costosos, en lugar de guardarla repetimos el cálculo cada vez que la necesitamos.

Una vez que calculamos las matrices  $\mathbf{H}$  y  $\mathbf{O}$ , es necesario resolver la ecuación (6.23), lo cual implica encontrar los autovalores generalizados de  $\mathbf{H}$ . En la práctica se hace imposible realizar estos cálculos sin una librería eficiente, por lo cual recurrimos a un software que hace uso de las librerías ARPACK [107]. Estas emplean el punto flotante de la computadora, y por esta razón no es posible realizar los cálculos con más de 15 cifras significativas (esto nos llevó a elegir 15 cifras estables en el cálculo de las integrales).

Repetimos este procedimiento para cada par de valores de  $N$  y  $m$ , tomando valores de  $\theta$  que van entre 0,3 y 0,7 de a intervalos constantes, y elegimos el valor de este ángulo que menos variaciones produce en el autovalor obtenido; es decir, aquel para el cual se cumple aproximadamente  $dE/d\theta \approx 0$ . Usando  $N = 30$  se pueden reproducir varios resultados de literatura. Si bien este número de elementos de base es el mismo que se usó en [103], nuestros resultados son mucho mejores; esto se debe a que nuestro cálculo de los elementos

Estado	Método	$E_0$	$\Gamma$
1, 0, 0⟩	CRM	-0.1120619240019936	5.7293684393[-6]
	[103]	-0.1120633027	4.930560122[-6]
	[108]	-0.1120619240	5.7293947[-6]
	[109]	-0.112061924	5.729368[-6]
0, 1, 0⟩	CRM	-0.1426186075727079	1.05944463673[-4]
	[103]	-0.1426203564	1.057292433[-4]
	[108]	-0.1426186076	1.0594447[-4]
	[109]	-0.142618607	1.05944463[-4]
0, 0, 1⟩	CRM	-0.127146612703972	2.615285446643[-5]
	[103]	-0.1271464039	2.671348551[-5]
	[109]	-0.127146612	2.61528545[-5]

Tabla 6.1: Resonancias del efecto Stark en el átomo de hidrógeno (6.3) con  $F = 5 \times 10^{-3}$  obtenidas por varios métodos. Los valores etiquetados con CRM fueron obtenidos mediante el método variacional de la sección 6.1.1 usando como base la malla del polinomio de Laguerre  $L_{30}$ . En esta tabla  $E_0$  es la posición de la resonancia y  $\Gamma$  su ancho según:  $E = E_0 - i\Gamma/2$ .

de base es más preciso [32]. En la tabla 6.1 se puede ver una comparación de algunos resultados obtenidos por distintos autores con los nuestros.

### 6.1.2. Uso de aproximantes variacionales fuertemente asintóticos

El siguiente método hace uso de las coordenadas parabólicas cuadradas:

$$x = \mu \nu \cos \varphi, \quad y = \mu \nu \sin \varphi, \quad (6.24)$$

$$z = \frac{\mu^2 - \nu^2}{2}, \quad r = \frac{\mu^2 + \nu^2}{2}. \quad (6.25)$$

Si despejamos las variables  $\mu$ ,  $\nu$  y  $\varphi$ , obtenemos:

$$\mu = \sqrt{r+z}, \quad \nu = \sqrt{r-z}, \quad \varphi = \arctan \frac{y}{x}. \quad (6.26)$$

Escribiendo la ecuación de Schrödinger  $H\psi(\mu, \nu, \varphi) = E\psi(\mu, \nu, \varphi)$ , podemos expresar la función de onda como producto de funciones que dependen de una sola variable:

$$\psi(\mu, \nu, \varphi) = g_1(\mu)g_2(\nu)e^{im\varphi}. \quad (6.27)$$

Las funciones  $g_1(\mu)$  y  $g_2(\nu)$  satisfacen las siguientes ecuaciones:

$$\begin{aligned} \frac{d^2 g_1(\mu)}{d\mu^2} + \frac{1}{\mu} \frac{dg_1(\mu)}{d\mu} + \left[ 2E\mu^2 - F\mu^4 - \frac{m^2}{\mu^2} + Z_1 \right] g_1(\mu) &= 0 \\ \frac{d^2 g_2(\nu)}{d\nu^2} + \frac{1}{\nu} \frac{dg_2(\nu)}{d\nu} + \left[ 2E\nu^2 + F\nu^4 - \frac{m^2}{\nu^2} + Z_2 \right] g_2(\nu) &= 0, \end{aligned} \quad (6.28)$$

en donde  $Z_1$  y  $Z_2$  son constantes de separación que satisfacen  $Z_1 + Z_2 = 4$ . Las ecuaciones anteriores se ven simplificadas si realizamos las sustituciones  $\omega_1(\mu) = \mu^{1/2}g_1(\mu)$  y  $\omega_2(\nu) =$

$\nu^{1/2}g_2(\nu)$ :

$$\begin{aligned} \frac{d^2\omega_1(\mu)}{d\mu^2} + \left[ \frac{1-4m^2}{4\mu^2} + 2E\mu^2 - F\mu^4 + Z_1 \right] \omega_1(\mu) &= 0 \\ \frac{d^2\omega_2(\nu)}{d\nu^2} + \left[ \frac{1-4m^2}{4\nu^2} + 2E\nu^2 + F\nu^4 + Z_2 \right] \omega_2(\nu) &= 0. \end{aligned} \quad (6.29)$$

Uno puede pensar a  $Z_1$  y  $Z_2$  como los autovalores de las ecuaciones (6.29); estos autovalores dependen de  $E$  y de  $F$ . La idea de este método consiste en, dado un valor de  $F$ , resolver las dos ecuaciones para distintos valores de  $E$ , hasta que se cumpla la condición  $Z_1 + Z_2 = 4$ . Para resolverlas se recurre nuevamente al método de rotación compleja.

El cambio de variable  $r \rightarrow \lambda r$  resulta en  $\mu \rightarrow \lambda^{1/2}\mu$  y  $\varphi \rightarrow \varphi$ , de manera que uno puede caracterizar la respuesta de  $Z_1$  y  $Z_2$  de la siguiente manera<sup>1</sup>:

$$Z_{1,2}(E, F, \lambda) = \lambda^{-1}Z_{1,2}(\lambda^2E, \lambda^2F) \quad (6.30)$$

La parte real de  $\lambda$  se suele elegir para mejorar la velocidad de convergencia, mientras que la parte imaginaria se elige usando los criterios del método de rotación compleja. Para simplificar el análisis, podemos hacer la observación de que las ecuaciones (6.29) se pueden escribir en la forma:

$$A_m(\alpha, \beta)\psi_k^m(x) = Z_k^m\psi(x), \quad (6.31)$$

en donde

$$A_m(\alpha, \beta) = -\frac{d^2}{dx^2} + \left(m^2 - \frac{1}{4}\right)\frac{1}{x^2} + \alpha x^2 + \beta x^4, \quad (6.32)$$

con  $\alpha = -2E$ ;  $x = \mu, \nu$ ;  $k = n_1, n_2$  y  $\beta = F, -F$  según corresponda. De esta manera, obtenemos  $Z_1(E, F, \lambda) = Z_{n_1}^m(-2E, F, \lambda)$  y  $Z_2(E, F, \lambda) = Z_{n_2}^m(-2E, -F, \lambda)$ . En este contexto, podemos reescribir la ecuación (6.30) de la siguiente forma:

$$Z_k^m(\alpha, \beta, \lambda) = \frac{1}{\lambda}Z_k^m(\lambda^2\alpha, \lambda^3\beta) \quad (6.33)$$

y usar la condición  $Z_1 + Z_2 = 4$  para obtener:

$$Z_{n_1}^m(-2E\lambda^2, F\lambda^3) + Z_{n_2}^m(-2E\lambda^2, -F\lambda^3) = 4\lambda. \quad (6.34)$$

Está demostrado que todas las soluciones de la ecuación (6.34) son resonancias[104]. Para resolverlas, se recurre al método variacional. La base a emplear son las soluciones del oscilador armónico isotónico:

$$\phi_{m,n}(x) = \frac{2(m+n)!}{m!n!} e^{-\frac{x^2}{2}} x^{m+\frac{1}{2}} F(-n, m+1; x^2), \quad (6.35)$$

donde  $F(a, b; x)$  son las funciones hipergeométricas confluentes. Estas son autofunciones del operador:

$$-\frac{d^2}{dx^2} + \left(m^2 - \frac{1}{4}\right)\frac{1}{x^2} + x^2 \quad (6.36)$$

en  $L^2(\mathbb{R}_+)$ , que es el mismo de la ecuación (6.31) con  $\alpha = 1$  y  $F = 0$ . La matriz que representa a los operadores  $A_m$  en esta base es simétrica y pentadiagonal, y se puede representar

<sup>1</sup>Seguimos la notación de Benassi y Grecchi[104], según la cual  $Z_{1,2}(a, b) = Z_{1,2}(a, b, 1)$ .

de la siguiente forma (abandonamos el subíndice  $m$  para facilitar la notación):

$$A(\alpha, \beta) = \begin{pmatrix} A_0(\alpha, \beta) & B_0(\alpha, \beta) & 0 & 0 & \dots \\ B_0^t(\alpha, \beta) & A_1(\alpha, \beta) & B_1(\alpha, \beta) & 0 & \dots \\ 0 & B_1^t(\alpha, \beta) & A_2(\alpha, \beta) & \dots & \dots \\ \vdots & 0 & \vdots & \ddots & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}. \quad (6.37)$$

En esta ecuación,

$$A_n(\alpha, \beta) = \begin{pmatrix} a_{2n}(\alpha, \beta) & b_{2n}(\alpha, \beta) \\ b_{2n}(\alpha, \beta) & a_{2n+1}(\alpha, \beta) \end{pmatrix}, \quad B_n(\alpha, \beta) = \begin{pmatrix} c_{2n}(\beta) & 0 \\ b_{2n+1}(\alpha, \beta) & c_{2n+1}(\beta) \end{pmatrix}, \quad (6.38)$$

y el superíndice  $t$  indica trasposición. Los  $a_n(\alpha, \beta)$ ,  $b_n(\alpha, \beta)$  y  $c_n(\beta)$  están definidos de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} a_n(\alpha, \beta) &= (4n + 2m + 2) \frac{\alpha + 1}{2} + \beta (6n^2 + 6nm + m^2 + 6n + 3m + 2), \\ b_n(\alpha, \beta) &= -2[(n + 1)(n + m + 1)]^{\frac{1}{2}} \left[ \frac{\alpha - 1}{2} + \beta(2n + m + 2) \right], \\ c_n(\beta) &= \beta [(n + 1)(n + 2)(n + m + 1)(n + m + 2)]^{\frac{1}{2}}. \end{aligned} \quad (6.39)$$

La ecuación (6.34) nos da una manera de decidir si un valor dado de  $E$  se corresponde con una resonancia o no. Para ello, se define una función:

$$f_{n_1, n_2}^m(E, \lambda) = \frac{1}{\lambda} \left[ Z_{n_1}^m(-2E\lambda^2, F\lambda^3) + Z_{n_2}^m(-2E\lambda^2, -F\lambda^3) \right] - 4. \quad (6.40)$$

El valor de  $\lambda$  se elige de manera tal que  $\delta = \beta\lambda^3 = 0,01$ . Elegir  $\delta = 0,01$  para  $Z_{n_1}^m$  implica elegir  $\delta = -0,01$  para  $Z_{n_2}^m$  y viceversa. Sin embargo, se obtiene una mejor velocidad de convergencia eligiendo  $\delta = 0,01$  en ambas ecuaciones, aunque esto implica que para cada ecuación se emplea un valor distinto de  $\lambda$ . Los autores de [104] no mencionaron este detalle; sin embargo encontraron que esta metodología asegura una mejor velocidad de convergencia. Nuestras pruebas dan los mismos resultados, tanto para los valores obtenidos de la energía y de  $Z_{n_1}^m$  y  $Z_{n_2}^m$  como para la velocidad de convergencia.

### Implementación del método

En esta metodología la energía no es un autovalor, sino un parámetro que es necesario optimizar de manera que se cumpla la ecuación (6.40). Esta optimización la realizamos empleando el método Newton-Raphson (apéndice D), usando como valores iniciales los resultados obtenidos por teoría de perturbaciones a sexto orden[75]. Para obtener la evolución de los distintos estados en función de  $F$  se procede de la siguiente manera:

- En primer lugar, se establece la cantidad de cifras significativas que se desea obtener.
- Para  $F = 0$  se usa la solución exacta del problema.
- Luego se hace variar  $F$  y se usan las ecuaciones de la tabla 4.1 de [75] con los números cuánticos  $n_1, n_2$  y  $m$  para obtener una aproximación a la parte real de la energía y a la constante de separación. Se calculan  $Z_1$  y  $Z_2$ , y se chequea la cantidad de cifras

estables del cálculo (Esto se puede hacer comparando los valores obtenidos a distintos órdenes de la teoría de perturbaciones). Se elige  $\delta F$ , el intervalo de valores de  $F$  que se empleará, garantizando que al menos cinco puntos se puedan calcular mediante teoría de perturbaciones con la cantidad de cifras significativas deseada.

- Cuando la cantidad de cifras estables obtenidas mediante teoría de perturbaciones es menor que la deseable, se emplea el método descrito en esta sección. Se construye la representación de los operadores  $A_m(\alpha, \beta)$  con matrices de  $N \times N$ , inicialmente con  $N = 10$ . Se aumenta el valor de  $N$  hasta que uno de los autovalores coincide con el valor obtenido mediante teoría de perturbaciones en al menos tres cifras. En este punto se define  $N_{ini} = N$ . Luego se sigue aumentando el valor de  $N$  hasta que se obtiene la precisión deseada. Para emplear el método de Newton se utiliza como punto de partida el valor de  $Z_1$  obtenido mediante teoría de perturbaciones.
- Se hace  $F = F + \delta F$  y se emplea el valor obtenido de  $Z_1$  en el paso anterior como punto de partida para resolver nuevamente la ecuación (6.40) usando las aproximaciones matriciales con valores crecientes de  $N$ , partiendo de  $N = N_{ini}$ . Cuando se alcanza el número de cifras deseado se define  $N_f = N$ . Si  $N_f - N_{ini} > 10$ , se hace  $N_{ini} = N_{ini} + 2$ . En cambio, si  $N_f - N_{ini} < 8$  se hace  $N_{ini} = N_{ini} - 2$ . De esta manera nos aseguramos de que para cada valor sucesivo de  $F$  la cantidad de pasos empleada para resolver la ecuación (6.40) sea aproximadamente igual a 10.
- Se repite el paso anterior hasta que se obtienen todos los puntos deseados.

Este algoritmo permite obtener el espectro de cualquier estado con la precisión que se desee sin intervención del usuario, salvo contadas excepciones. Nosotros lo implementamos usando las librerías *SciPy* [110], las cuales realizan los cálculos mediante punto flotante de doble precisión; por esta razón podemos usar como mucho 15 cifras significativas en nuestros cálculos. Afortunadamente, los algoritmos de diagonalización de la librería mencionada son muy buenos, y tienen muy poco error numérico; por esta razón podemos obtener resultados con 12-14 cifras significativas en la mayoría de los casos.

### 6.1.3. Teoría de perturbaciones

Debido a que la energía depende de la constante  $F$ , podemos desarrollarla en serie alrededor de  $F = 0$ :

$$E = \sum_{j=0}^{\infty} E_j F^j, \quad (6.41)$$

en donde  $E_0$  es la energía del átomo de hidrógeno sin perturbar. Hemos omitido los índices que corresponden a los diferentes números cuánticos del átomo de hidrógeno para simplificar la notación. La serie perturbativa (6.41) es divergente, pero es asintótica a la parte real de las resonancias, y por lo tanto puede ser empleada como método de comparación[77].

Al separar la ecuación (6.10), quedan dos ecuaciones que pueden ser escritas de la siguiente manera:

$$\left[ -\frac{d^2}{du^2} + \frac{m^2 - 1}{4u^2} - \frac{E}{2} + \frac{\sigma F}{4}u - \frac{C}{u} \right] u^{1/2} \Phi(u) = 0, \quad (6.42)$$

en donde  $u$  es igual a  $\xi$  o  $\eta$ , y la constante  $C$  es igual a  $A$  o  $1 - A$ , según  $\sigma$  sea igual a 1 o  $-1$ , respectivamente.

Empleando el teorema hipervirial, se puede obtener una relación de recurrencia para los valores medios de las potencias de la variable  $u$ :  $U_j = \langle u^j \rangle$ . Esa relación de recurrencia se puede usar en combinación con una serie perturbativa para  $C$  y  $U_j$ :

$$C = \sum_{p=0}^{\infty} C_p F^p, \quad U_j = \sum_{p=0}^{\infty} U_{j,p} F^p. \quad (6.43)$$

para obtener el siguiente conjunto de ecuaciones<sup>2</sup>:

$$U_{j,p} = \frac{2}{(j+1)E_0} \left[ \frac{j}{4}(m^2 - j^2)U_{j-2,p} - \left(j + \frac{1}{2}\right) \sum_{i=0}^p C_i U_{j-1,p-1} - \frac{j+1}{2} \sum_{i=1}^p E_i U_{j,p-i} + \frac{\sigma}{4} \left(j + \frac{3}{2}\right) U_{j+1,p-1} \right], \quad (6.44)$$

$$U_{0,p} = \delta_{0p} \quad (6.45)$$

$$U_{-1,p} = \frac{1}{C_0} \left[ -E_p + \frac{3\sigma}{4} U_{1,p-1} - \sum_{i=1}^p C_i U_{-1,p-i} \right], \quad (6.46)$$

$$E_p = \frac{1}{p} \left[ \frac{\sigma}{2} U_{1,p-1} - 2 \sum_{i=1}^p i C_i U_{-1,p-i} \right]. \quad (6.47)$$

Con estas ecuaciones se pueden obtener los coeficientes  $E_p$  de la serie perturbativa.

Para calcular el valor de la energía usando teoría de perturbaciones de orden  $j$ , se deben obtener los coeficientes  $E_j$  para cada una de las ecuaciones (6.42)  $E_j^I$  y  $E_j^{II}$ , y luego resolver  $E_j^I - E_j^{II} = 0$ . Al hacerlo, se obtiene  $A_j$ ; luego este coeficiente se sustituye en cualquiera de las dos ecuaciones para obtener  $E_j$ .

En este Trabajo de Tesis tomamos el programa del apéndice de [75] y lo modificamos para que fuera más eficiente. La nueva versión permite obtener cientos de coeficientes  $E_j$  para el estado fundamental. Con ellos podemos calcular la parte real de la energía con gran precisión; la figura 6.2 muestra cómo a medida que se van incluyendo más términos de la serie perturbativa, el cálculo se vuelve cada vez más preciso, hasta llegar a cierto punto en el cual la precisión comienza a decrecer. El error en la parte real de la energía correspondiente al punto de mayor precisión es del orden de la parte imaginaria de la resonancia.

#### 6.1.4. Cálculo de las resonancias por medio del RPM

El método Riccati-Padé puede ser implementado con cualquiera de los dos sistemas de coordenadas mostrados en las secciones anteriores. Los resultados que se obtienen con ambos son prácticamente iguales, y arbitrariamente elegimos las coordenadas parabólicas cuadradas explicadas en la sección 6.1.2. En [16] se implementó el método usando las coordenadas parabólicas.

Las ecuaciones (6.29) pueden ser escritas en la siguiente forma:

$$\left[ \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1-4m^2}{4x^2} + 2Ex^2 - \sigma Fx^4 + Z \right] \Phi(x) = 0, \quad (6.48)$$

en donde  $\Phi = \omega_1$  o  $\omega_2$ ,  $x = \mu$  o  $\nu$ ,  $\sigma = +1$  o  $-1$  y  $Z = Z_1$  o  $Z_2$ , respectivamente. La ecuación (6.48) (y aquellas de las cuales esta fue derivada) puede ser pensada como una

<sup>2</sup>Consultar la sección 4.1 de [75] para más detalle.

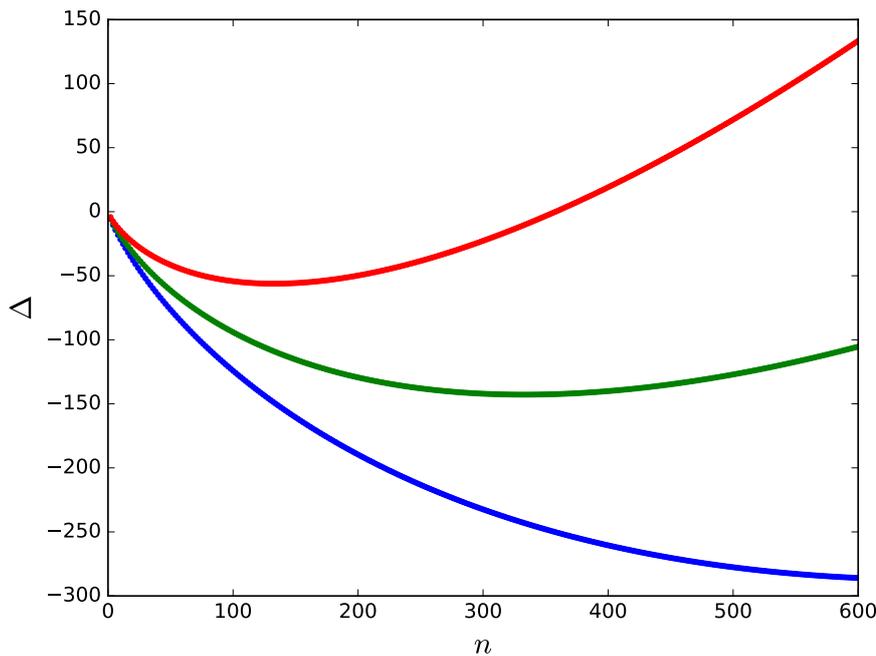


Figura 6.2: Velocidad de convergencia de la serie perturbativa hacia la resonancia fundamental del hamiltoniano (6.3) con  $F = 0,001, 0,002$  y  $0,005$  en azul, verde y rojo, respectivamente, con  $\Delta = \log_{10} |E(n) - E(n-1)|$ , siendo  $E(n)$  el valor de la energía calculado usando  $n$  términos de la serie perturbativa (6.41)

ecuación de Schrödinger en la cual el autovalor es la constante  $Z$ . Las autofunciones que se corresponden con este autovalor tienen paridad definida, ya que la ecuación no se ve modificada si se realiza el cambio de variable  $x \rightarrow -x$ . Antes de aplicar el RPM es necesario conocer el comportamiento de las soluciones en el origen; la sustitución  $\Phi \sim x^\alpha$  y la eliminación del término dominante nos lleva a concluir que  $\Phi(x) \sim x^{|m|+1/2}$ . Por este motivo, definimos:

$$f(x) = \frac{s}{x} - \frac{\Phi'(x)}{\Phi(x)}, \quad (6.49)$$

en donde  $s = |m| + 1/2$ . Si definimos:

$$Q(x; E, F, Z) = \frac{1 - 4m^2}{4x^2} + 2Ex^2 - \sigma Fx^4 + Z, \quad (6.50)$$

la función  $f(x)$  satisface la ecuación de Riccati (2.6), y admite un desarrollo en serie como aquel de la ecuación (2.7). Por esta razón, podemos usar la relación de recurrencia (2.15) para obtener los coeficientes  $f_j$ . En este caso, es necesario resolver el sistema de ecuaciones:

$$H_D^d(E, Z, F) = H_D^d(E, 4 - Z, -F) = 0, \quad (6.51)$$

en donde, como siempre, los  $H_D^d(E, Z, F)$  están definidos en la ecuación (2.10), construidos a partir de los  $f_j$  obtenidos mediante la ecuación (6.48), con  $\sigma = 1$ .

La tabla 6.2 muestra la secuencia fundamental que converge hacia el estado  $|0, 0, 0\rangle$  con  $F = 0,01$ . Como se puede ver, las raíces de los determinantes de Hankel son reales hasta que la precisión del cálculo es lo suficientemente buena como para dar al menos una cifra de la parte imaginaria. Cuando esto ocurre, la velocidad de convergencia parece disminuir. Esta particularidad se observa en todas las secuencias de raíces que convergen hacia los distintos estados, como se puede ver por ejemplo en la figura 6.3.

$D$	$\text{Re}E$	$\text{Im}E$	$\Delta$
2	-0,5002253995310663742529908438581540358100	0	-
3	-0,5002255603729013129807036168674218560810	0	- 6,79
4	-0,5002255604578915485348371862297337360790	0	-10,07
5	-0,5002255604579598473528524363342371179670	0	-13,17
6	-0,5002255604579599392582454378067631675790	0	-16,04
7	-0,5002255604579599394749015809332360043790	0	-18,66
8	-0,5002255604579599394758300432321587987860	0	-21,03
9	-0,5002255604579599394758376672282078401300	0	-23,12
10	-0,5002255604579599394758378023521505264740	0	-24,87
11	-0,5002255604579599394758378100581861833650	0	-26,11
12	-0,5002255604579599394758378101499225230510	2,2051753237[-27]	-28,04
13	-0,5002255604579599394758378102856042224040	2,0271681023[-27]	-27,87
14	-0,5002255604579599394758378102749462960850	2,0354963056[-27]	-28,97
15	-0,5002255604579599394758378102756034454790	2,0354007352[-27]	-30,18
16	-0,5002255604579599394758378102755790004870	2,0353859896[-27]	-31,61
17	-0,5002255604579599394758378102755792162220	2,0353870729[-27]	-33,67
18	-0,5002255604579599394758378102755792432060	2,0353870444[-27]	-34,57
19	-0,5002255604579599394758378102755792419480	2,0353870441[-27]	-35,90
20	-0,5002255604579599394758378102755792419540	2,0353870441[-27]	-38,18

Tabla 6.2: Raíces de la secuencia fundamental para distintos valores de  $D$  con  $F = 0,01$ .  $\Delta = \log_{10} |E_D - E_{D-1}|$ .

$F$	Estado	$\text{Re}(E)$	$\text{Im}(E)$
0.001	$ 0, 0, 0\rangle$	-0.5000022500555518	-5.854592875137598[-287]
	$ 0, 0, 1\rangle$	-0.1250782240371032	-8.433615180808857[-33]
	$ 0, 1, 0\rangle$	-0.1280858350607099	-2.060525710039887[-31]
	$ 1, 0, 0\rangle$	-0.1220826861326878	-3.395926205766083[-34]
	$ 0, 5, 0\rangle$	-0.05215538955477732	-2.594493723108199[-2]
0.005	$ 0, 0, 0\rangle$	-0.5000562847937930	-4.749013708371020[-56]
	$ 0, 0, 1\rangle$	-0.1271466127039709	-1.307642723230557[-5]
	$ 0, 1, 0\rangle$	-0.1426186075727077	-5.297223183652474[-5]
	$ 1, 0, 0\rangle$	-0.1120619240019938	-2.864684219868783[-6]
	$ 0, 5, 0\rangle$	-0.1213596730003857	-1.176260968442979[-1]

Tabla 6.3: Valores de la energía calculados con  $F = 0,001$  para los estados señalados en la figura 6.3.

En la tabla 6.3 se pueden ver algunos de los valores calculados, y las figuras 6.3 muestran la velocidad de convergencia del RPM para todos los estados para  $F = 0,001$  con  $n = 1, \dots, 6$ .

Gracias a que los programas que escribimos son muy eficientes, podemos obtener la energía con un gran número de cifras significativas. Esto nos permite hacer los cálculos para valores de  $F$  cerca del límite  $F \rightarrow 0$ . La figura 6.4 muestra el logaritmo decimal de la parte imaginaria de la energía en función de  $F$ . Para comparar, también se encuentra graficado el valor obtenido mediante la expresión asintótica de Benassi y Grecchi[104]:

$$\text{Im} \left[ E_{0,0}^0(F) \right] = -\frac{2}{F} e^{-\frac{2}{3F}} \left( 1 + A_{00}F + B_{00}F^2 \right), \quad (6.52)$$

usando  $A_{00} = -8,91\bar{6}$  y  $B_{00} = 25,57$ . En la figura mencionada se puede observar que los resultados coinciden.

Para comparar la parte real de los resultados podemos recurrir a la serie perturbativa de la sección anterior. Por ejemplo, con  $F = 0,005$ , sumando los primeros 130 términos de

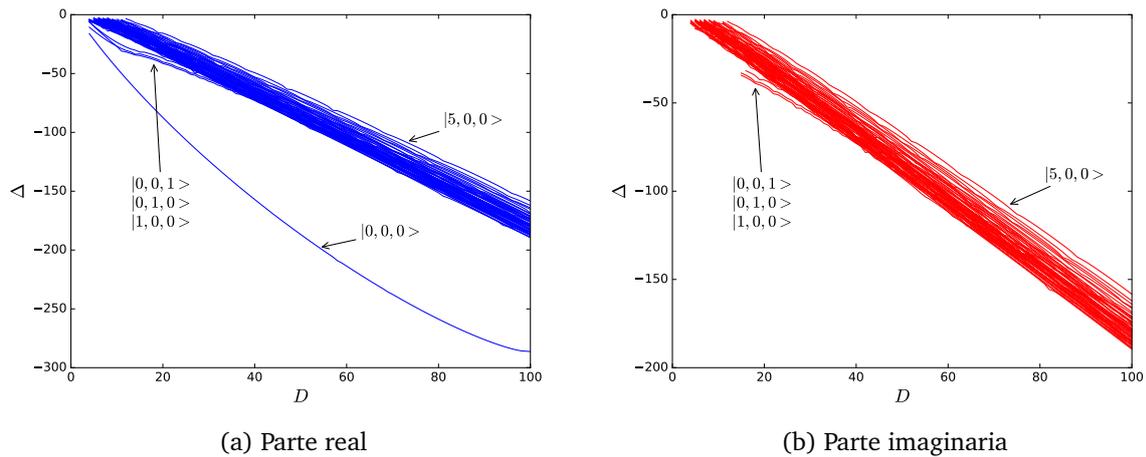


Figura 6.3: Velocidad de convergencia  $\Delta = \log_{10} |E^{[D,0]} - E^{[D-1,0]}|$  para las partes real (azul) e imaginaria (rojo) de la energía con  $F = 0,001$ . En todos los casos la convergencia es lineal, a excepción de aquellos valores de  $D$  para los cuales la energía es real. Los valores de la energía de los estados indicados con flecha se pueden ver en la tabla 6.3.

esta serie obtenemos:

$$\begin{aligned}
 E^{\text{PT}} &= -0.5000562847937929693317739476914328819632509273188 \\
 &\quad 913726 \\
 \text{Re}(E^{\text{RPM}}) &= -0.5000562847937929693317739476914328819632509273188 \\
 &\quad 9137262135731287257.
 \end{aligned} \tag{6.53}$$

Ambos resultados están claramente de acuerdo. Realizamos esta prueba en varios casos y en todos ellos obtuvimos resultados similares por los dos medios.

Para continuar probando la precisión de nuestros cálculos, calculamos las resonancias de varios estados para distintos valores de  $F$  a fin de comparar con los resultados obtenidos por otros autores. Los distintos cálculos que realizamos se pueden encontrar junto con los de otros autores en las tablas 6.4 a 6.6. La discrepancia para el estado  $|0, 9, 0\rangle$  con  $F = 2,2 \times 10^{-5}$  entre nuestro resultado y el citado probablemente se deba a un error de impresión de este último. Las resonancias de la tabla 6.6 se encuentran graficadas en la figura 6.5 junto con los resultados obtenidos por Kolosov en [109]. Los valores de  $F$  fueron convertidos a unidades atómicas empleando el factor de escala  $1 \text{ a.u.} = 5,136611834 \times 10^{11} \text{ V m}^{-1}$

### 6.1.5. Discusión

Cuando el átomo de Hidrógeno es sometido a un campo eléctrico uniforme, sus estados ligados se transforman en resonancias. Estas resonancias no pueden ser descritas como estados de Siegert, ya que su comportamiento asintótico para  $r$  grande es diferente; sin embargo el significado de las partes real e imaginaria de la energía sigue siendo válido [99, 111].

Las raíces de los determinantes de Hankel (6.51) convergen rápidamente hacia las resonancias del problema, y la velocidad de convergencia sigue un patrón muy peculiar. Cuando el error asociado al cálculo es mayor que la parte imaginaria de la energía (a valores pequeños de  $D$ ) las raíces son siempre reales; luego se vuelven imaginarias cuando  $D$  es lo

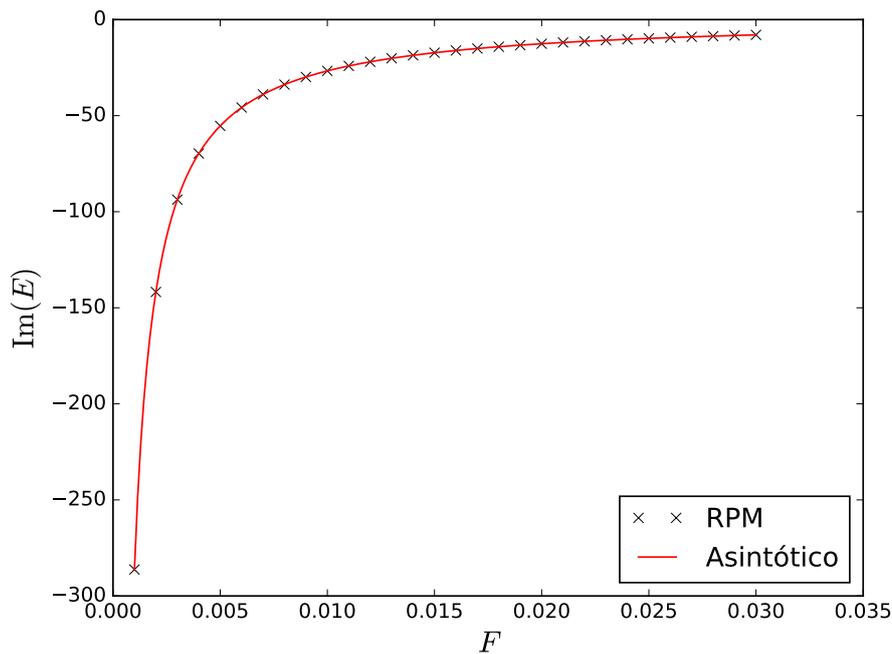


Figura 6.4: Parte imaginaria de la resonancia fundamental para distintos valores de  $F$ . La expresión asintótica fue tomada de [104].

suficientemente grande. En ese caso, la velocidad de convergencia disminuye notablemente, y adopta el típico perfil exponencial (figura 6.3). Los resultados obtenidos por medio del RPM coinciden con aquellos provenientes de otros autores (tablas 6.4 a 6.6 y figura 6.5), así como también con los que obtuvimos usando la Teoría de Perturbaciones (ecuación (6.53) y con la expresión asintótica de Benassi y Grecchi (figura 6.4). La velocidad de convergencia es muy buena, y esto probablemente se deba a que la derivada logarítmica de la solución de la ecuación (6.48) tiene una singularidad pronunciada cuando  $x \rightarrow \infty$ :

$$\frac{d \ln \Phi(x)}{dx} \sim \pm \sqrt{\sigma F} x^2; \quad (6.54)$$

Esta expresión asintótica es similar a la que se obtiene para el oscilador cuártico. Quizá valga la pena destacar que la aplicación del RPM usando la ecuación (6.42) da resultados equivalentes, y que en ese caso el comportamiento asintótico de la derivada logarítmica de la función de onda es  $\pm \sqrt{\sigma F / 2} u$ .

$F$	Método	Re( $E$ )	Im( $E$ )
0.00010	a	-0.0231791962	-2.1[-12]
	b	-0.02317919625030	-2.1135[-12]
	c	-0.02317919625030518	-2.113884073268850[-12]
0.00015	a	-0.024956749	-9.595[-7]
	b	-0.024956750918078	-9.6007202913[-7]
	c	-0.02495675091807878	-9.600720291331372[-7]
0.00020	a	-0.02697136	-8.9150[-5]
	b	-0.0269800814710915	-9.36280360832384[-5]
	c	-0.02698008147109154	-9.362803608323849[-5]
0.00025	a	-0.02896828	-4.2655[-4]
	b	-0.02912946983310681	-4.868994650393436[-4]
	c	-0.02912946983310681	-4.868994650393436[-4]
0.00030	a	-0.0305381	-9.849[-4]
	b	-0.03122955458572655	-1.127494087615666[-3]
	c	-0.03122955458572655	-1.127494087615666[-3]
0.00035	a	-0.0314338	-1.8217[-3]
	b	-0.03323652729915596	-1.945324601526496[-3]
	c	-0.03323652729915596	-1.945324601526496[-3]
0.00040	a	-0.031408	-3.17565[-3]
	b	-0.03512209724011620	-2.892832253491630[-3]
	c	-0.03512209724011620	-2.892832253491630[-3]
0.00045	a	-0.02998	-6.365[-3]
	b	-0.03687445248862566	-3.911655467856354[-3]
	c	-0.03687445248862566	-3.911655467856354[-3]

(a) |0, 4, 0)

$F$	Método	Re( $E$ )	Im( $E$ )
0.00015	a	-0.0158077645	-1[-11]
	b	-0.01580776440749585	-7.156147028941416[-12]
	c	-0.01580776440749585	-7.156147028941416[-12]
0.00020	a	-0.0145352049	-2.013[-8]
	b	-0.01453520517676726	-2.012419057345574[-8]
	c	-0.01453520517676726	-2.012419057345574[-8]
0.00025	a	-0.013328925	-1.63595[-6]
	b	-0.01332892813256598	-1.637235677233378[-6]
	c	-0.01332892813256598	-1.637235677233378[-6]
0.00030	a	-0.01220093	-2.0833[-5]
	b	-0.01220135935615766	-2.104916128829678[-5]
	c	-0.01220135935615766	-2.104916128829678[-5]
0.00035	a	-0.01113604	-8.9570[-5]
	b	-0.01114288854595917	-9.327043407081445[-5]
	c	-0.01114288854595917	-9.327043407081445[-5]
0.00040	a	-0.01008206	-2.1402[-4]
	b	-0.01011729953739499	-2.321591626792999[-4]
	c	-0.01011729953739499	-2.321591626792999[-4]
0.00045	a	-0.00899479	-3.7941[-4]
	b	-0.00909725070184054	-4.263615594700631[-4]
	c	-0.00909725070184054	-4.263615594700631[-4]
0.00050	a	-0.0078517	-5.7415[-4]
	b	-0.00807076238659657	-6.601708601710509[-4]
	c	-0.00807076238659657	-6.601708601710509[-4]

(b) |4, 0, 0)

Tabla 6.4: Comparación de los resultados de [112] con nuestros cálculos. a: método citado. b: método variacional de [104] usando 40 elementos de base. c: RPM usando  $D = 25$ .

$10^5 F$	Método	Re( $E$ )	Im( $E$ )
2.0	a	-2.58557398[-3]	-9.509227[-8]
	b	-2.585573979364734[-3]	-9.509226978683682[-8]
3.0	a	-1.57105982[-3]	-3.959433[-5]
	b	-1.571059822031523[-3]	-3.959432995212450[-5]
4.0	a	-5.8496223[-4]	-1.6703408[-4]
	b	-5.849621042229387[-4]	-1.670340346132577[-4]

(a)  $|9, 0, 0\rangle$ 

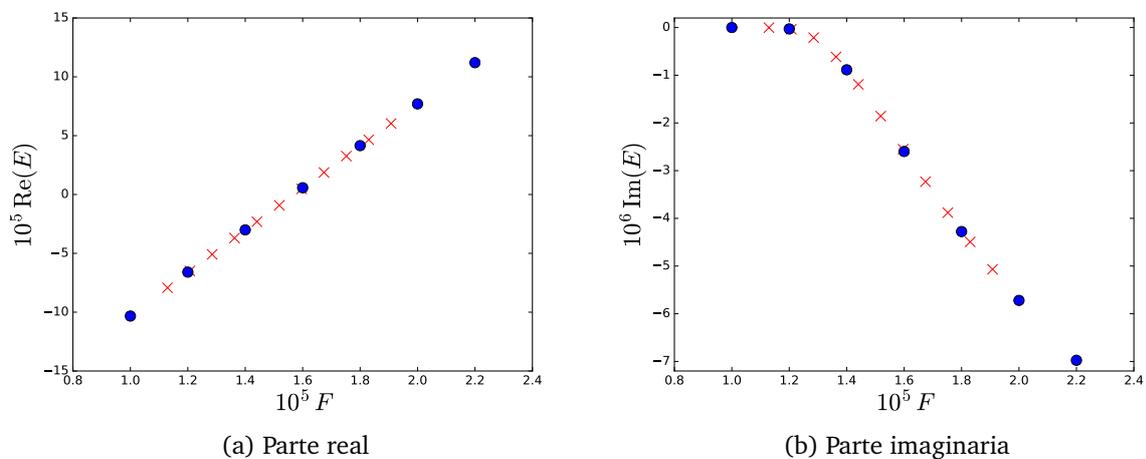
$10^5 F$	Método	Re( $E$ )	Im( $E$ )
2.0	a	-5.32440479[-3]	-3.9351431[-5]
	b	-5.324404794258087[-3]	-3.935143048784509[-5]
3.0	a	-5.6483507[-3]	-3.263613[-4]
	b	-5.648350339949772[-3]	-3.263623549768137[-4]

(b)  $|0, 0, 9\rangle$ 

$10^5 F$	Método	Re( $E$ )	Im( $E$ )
1.4	a	-7.2120845[-3]	-4.0070215[-5]
	b	-7.212084472616482[-3]	-4.007021552503371[-5]
1.8	a	-7.977367[-3]	-2.4391785[-4]
	b	-7.977367228278029[-3]	-2.439179991742931[-4]
2.2	a	-8.660578[-3]	-5.32992[-6]
	b	-8.660579416493959[-3]	-5.329919686471733[-4]

(c)  $|0, 9, 0\rangle$ Tabla 6.5: Comparación de los resultados de [109] con nuestros cálculos. a: método citado. b: RPM usando  $D = 30$ .

$10^7 F$	Re( $E$ )	Im( $E$ )
1.0	-1.033131815036742[-4]	-1.410563208376528[-12]
1.2	-6.597779434524293[-4]	-2.882918724695370[-8]
1.4	-3.007626411426787[-5]	-8.858397640808244[-7]
1.6	5.730328096956075[-6]	-2.598217010741238[-6]
1.8	4.153413722356150[-5]	-4.277370190378267[-6]
2.2	1.120415206875958[-4]	-6.975702947269457[-6]

Tabla 6.6: Valores de la parte real e imaginaria de la energía calculados para el estado  $|39, 0, 0\rangle$  usando el método RPM con  $D = 65$ .Figura 6.5: Partes real e imaginaria de la energía en función de la constante  $F$  para el estado  $|39, 0, 0\rangle$ . Las cruces rojas fueron extraídas de [109], y los círculos azules son nuestro cálculo realizado con el RPM.

## 6.2. Ion-Molécula $H_2^+$

El ion-molécula de hidrógeno o catión dihidrógeno es la molécula más simple que existe: consiste en dos protones y un electrón. A pesar de ser extremadamente simple, tiene muchas características en común con otras moléculas diatómicas más complicadas, y por lo tanto es de interés calcular sus estados ligados. Debido a su sencillez y gran relevancia, este problema fue tratado en múltiples ocasiones[113-120].

El hamiltoniano de esta molécula es:

$$H_{\text{mol}} = -\frac{\hbar^2}{2m_p} [\nabla_1^2 + \nabla_2^2] - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 + (e')^2 \left[ \frac{1}{R} - \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right], \quad (6.55)$$

en donde  $m_p$  es la masa del protón,  $m_e$  es la masa del electrón,  $\nabla_1^2$ ,  $\nabla_2^2$  y  $\nabla_e^2$  son los operadores laplacianos en las coordenadas cartesianas de los dos núcleos y del electrón, respectivamente,  $r_1$  y  $r_2$  son las distancias del electrón hacia cada uno de los núcleos,  $R$  es la distancia internuclear y  $e' = e(4\pi\epsilon_0)^{-1/2}$ , con  $e$  la carga del electrón.

La aproximación Born-Oppenheimer implica asumir que la función de onda es separable en una parte nuclear y otra electrónica; cada una de estas tiene su propia ecuación de Schrödinger. La parte nuclear solo involucra las coordenadas de los núcleos, mientras que para la parte electrónica se asume que los núcleos están fijos en el espacio, de manera que esta solo depende de las coordenadas electrónicas, y las coordenadas nucleares aparecen como parámetros[36], de manera que podemos definir un hamiltoniano para la parte puramente electrónica:

$$H_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 - (e')^2 \left[ \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right]. \quad (6.56)$$

Este hamiltoniano puede ser adimensionalizado, definiendo  $L = \hbar^2 m_e^{-1} e^{-2}$ , y realizando los cambios de variable  $r_i \rightarrow L r_i$ . Obtenemos:

$$H = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \quad (6.57)$$

(dejamos de lado el subíndice  $e$  ya que solo nos concentraremos en este hamiltoniano, y no resolveremos la parte nuclear). Las autofunciones de  $H$  son las funciones de onda electrónicas, y sus autovalores  $E_e$  son las energías electrónicas correspondientes. Finalmente, la curva de disociación de la molécula puede ser obtenida por medio de la siguiente ecuación:

$$U(R) = E_e(R) + \frac{1}{R}, \quad (6.58)$$

en donde  $R$  es ahora una variable adimensional, luego del cambio de variable  $R \rightarrow LR$ .

Podemos tomar al eje  $z$  como el eje internuclear, y además, debido a que la molécula es homonuclear, es conveniente situar el origen de coordenadas en la posición intermedia entre los dos núcleos. De esta manera, los núcleos se encuentran en las posiciones  $\mathbf{R}_1 = (0, 0, R/2)$  y  $\mathbf{R}_2 = (0, 0, -R/2)$ . Si además llamamos  $\mathbf{r} = (x, y, z)$  a las coordenadas del electrón, tenemos:

$$r_1 = |\mathbf{r} - \mathbf{R}_1| = \sqrt{x^2 + y^2 + (z - \frac{1}{2}R)^2}, \quad r_2 = |\mathbf{r} - \mathbf{R}_2| = \sqrt{x^2 + y^2 + (z + \frac{1}{2}R)^2}. \quad (6.59)$$

Las variables  $r_1$  y  $r_2$  no son afectadas cuando se realiza una rotación alrededor del eje  $z$  (ya que esta operación no altera ni a  $z$  ni a  $x^2 + y^2$ ). Por otro lado, la reflexión respecto

del plano que corta perpendicularmente al eje  $z$  en el origen (o, de manera equivalente, al cambiar  $z$  por  $-z$ ), resulta en el intercambio de ambas variables; es decir,  $(r_1, r_2) \rightarrow (r_2, r_1)$ . Esto mismo ocurre cuando se invierte la posición del electrón  $(x, y, z) \rightarrow (-x, -y, -z)$ . A raíz de estas observaciones y analizando la ecuación (6.57), podemos concluir que el hamiltoniano es invariante ante todas estas operaciones. Esto implica que sus autofunciones tienen paridad definida respecto de la inversión de las coordenadas del electrón, y que además son autofunciones del operador  $L_z$ . Al igual que en todos los casos que presentan este tipo de simetría, al autovalor de  $L_z$  se lo suele llamar  $m$ , y este puede tomar los valores  $0, \pm 1, \pm 2, \dots$ .

Las coordenadas esféricas resultan particularmente útiles ya que la ecuación de Schrödinger queda separada en tres ecuaciones unidimensionales. Estas coordenadas están definidas de la siguiente manera:

$$\lambda = \frac{r_1 + r_2}{R}, \quad 1 \leq \lambda < \infty, \quad \mu = \frac{r_1 - r_2}{R}, \quad -1 \leq \mu \leq 1, \quad (6.60)$$

y con  $0 \leq \phi \leq 2\pi$ , el ángulo de rotación del electrón alrededor del eje internuclear para valores fijos de  $r_1$  y  $r_2$ . Como la ecuación es separable, podemos escribir la función de onda como un producto de funciones de cada variable:

$$\psi(r_1, r_2) = \varphi(\lambda, \mu, \phi) = L(\lambda)M(\mu)\Phi(\phi). \quad (6.61)$$

Cada una de estas funciones satisface una ecuación:

$$\Phi(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi}, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (6.62)$$

$$\frac{d}{d\lambda} \left[ (\lambda^2 - 1) \frac{dL(\lambda)}{d\lambda} \right] + \left[ -\frac{m^2}{\lambda^2 - 1} - \varepsilon\lambda^2 + 2R\lambda + A \right] L(\lambda) = 0 \quad (6.63)$$

$$\frac{d}{d\mu} \left[ (1 - \mu^2) \frac{dM(\mu)}{d\mu} \right] + \left[ -\frac{m^2}{1 - \mu^2} + \varepsilon\mu^2 - A \right] M(\mu) = 0. \quad (6.64)$$

En las ecuaciones anteriores,  $A$  es la constante de separación,  $\varepsilon = -1/2R^2E_e$  y  $m$  es el número cuántico de la componente del momento angular en la dirección del eje internuclear, como ya hemos mencionado (en moléculas se suele usar el número cuántico  $\lambda$ , pero decidimos usar  $m$  para evitar confusiones con la variable).

Este número es un autovalor de la ecuación para  $\Phi(\phi)$  que no depende de  $R$  (hemos omitido la ecuación mencionada debido a que es muy sencilla), y los valores con  $\pm|m|$  tienen el mismo valor de  $E_e$ , ya que las otras dos ecuaciones dependen del valor de  $m^2$ . Por este motivo, a la hora de buscar los autovalores  $E_e$ , se suele resolver las ecuaciones (6.63) y (6.64) solo para valores positivos de  $m$ .

Para clasificar los estados estacionarios del hamiltoniano (6.57) es conveniente definir dos números cuánticos adicionales. Por ejemplo, podemos tomar a  $N_\lambda$  y  $N_\mu$ , el número de nodos de las soluciones de las ecuaciones (6.63) y (6.64), respectivamente. Esta clasificación fue usada por Wallis[121], y es la más natural si se emplean las coordenadas (6.60) para resolver el problema. Otra manera de clasificar los estados es tomar los números cuánticos del límite cuando  $R \rightarrow 0$ ; es decir, del átomo hidrogenoide  $He^+$ . Según Bates[116], la relación entre los números  $(N_\lambda, N_\mu)$  y los números cuánticos de un átomo hidrogenoide  $(n_u, l)$  es<sup>3</sup>:

$$N_\lambda = n_u - l - 1, \quad N_\mu = l - |m|. \quad (6.65)$$

<sup>3</sup>Llamamos  $n_u$  al número cuántico principal ya que nos referimos al caso de los dos átomos "unidos". Para el número cuántico de los átomos separados usaremos la notación  $n_s$ .

$N_\lambda$	$N_\mu$	$m$	$n_u$	$l$	A. U.
0	0	0	1	0	$1s\sigma_g$
0	0	1	2	1	$2p\pi_u$
0	1	0	2	1	$2p\sigma_u$
0	1	1	3	2	$3d\pi_g$
0	2	0	3	2	$3d\sigma_g$
0	0	2	3	2	$3d\delta_g$
0	1	2	4	3	$4f\delta_u$
1	0	0	2	0	$2s\sigma_g$
1	0	1	3	1	$3p\pi_u$
1	1	0	3	1	$3p\sigma_u$
1	1	1	4	2	$4d\pi_g$
2	0	0	3	0	$3s\sigma_g$
2	0	1	4	1	$4p\pi_u$
2	1	0	4	1	$4p\sigma_u$
2	1	1	5	2	$5d\pi_g$
0	0	0	1	0	$1s\sigma_g$
0	1	0	2	1	$2p\sigma_u$
0	3	0	4	3	$4f\sigma_u$
2	5	0	8	5	$8h\sigma_u$
0	9	0	10	9	$10l\sigma_u$
0	1	4	6	5	$6h\gamma_u$

Tabla 6.7: Comparación de los números cuánticos para los estados calculados; A. U. se refiere a la notación de átomos unidos. Los estados de la parte superior fueron incluidos en la figura 6.7, mientras que las de la parte inferior fueron incluidas en la tabla 6.8.

Para diferenciar a los estados del ion  $H_2^+$  se suele combinar la representación de átomos unidos con una letra griega que indica el valor de  $m$ , y las letras  $g$  o  $u$  dependiendo de si la función de onda es simétrica o antisimétrica con respecto a la inversión de las coordenadas del electrón. Por ejemplo, la notación  $3d\delta_g$  implica que  $m = 3$ , el estado es par respecto de la inversión de las coordenadas del electrón, y cuando  $R \rightarrow 0$  se transforma en el estado  $3d$  del átomo  $He^+$ .

En la tabla 6.7 se puede ver la interconversión entre los distintos números cuánticos y los nombres correspondientes en la notación de los átomos unidos. También existe una notación que consiste en tomar el límite cuando los átomos están separados[36], pero decidimos no incluirla ya que en nuestra opinión genera confusión.

### 6.2.1. Resolución de las ecuaciones por medio del RPM

El RPM ya fue usado para obtener las soluciones de la ecuación de Schrödinger para el ion  $H_2^+$ [15]. En esta sección seguiremos los pasos de ese trabajo para obtener la curva de disociación para varios estados del ion mencionado.

Para resolver la ecuación (6.63) es conveniente definir  $x = \lambda - 1$ , ya que de esta manera podemos desarrollar la solución en serie de potencias alrededor de  $x = 0$ . Obtenemos:

$$L''(x) + \frac{2(x+1)}{x(x+2)}L'(x) + \left[ \frac{2R(x+1) + A - \varepsilon(x+1)^2}{x(x+2)} - \frac{m^2}{x^2(x+2)^2} \right] L(x) = 0. \quad (6.66)$$

Si definimos:

$$P(x) = \frac{2(x+1)}{x(x+2)}, \quad Q(x) = \frac{2R(x+1) + A - \epsilon(x+1)^2}{x(x+2)} - \frac{m^2}{x^2(x+2)^2}, \quad (6.67)$$

y además:

$$f(x) = \frac{s}{x} - \frac{L'(x)}{L(x)}, \quad (6.68)$$

obtenemos la ecuación de Riccati:

$$f'(x) + \left[ \frac{2s}{x} + P(x) \right] f(x) - f^2(x) - \frac{s}{x} P(x) - Q(x) - \frac{s(s-1)}{x^2} = 0. \quad (6.69)$$

El parámetro  $s$  debe ser elegido de manera de eliminar las singularidades de  $f(x)$  en el origen. Para obtenerlo, reemplazamos  $L(x) = x^\alpha$  en la ecuación (6.66) y resolvemos para los términos asintóticamente dominantes en el origen. La solución es  $s = \pm m/2$ ; como solamente nos interesan las que tienden a 0 cuando  $x \rightarrow 0$ , elegimos  $s = |m|/2$ . Debido a esta elección de  $s$ , la función  $f(x)$  es analítica en el origen y por lo tanto admite un desarrollo en serie de potencias, que escribiremos de la siguiente manera:

$$f(x) = \sum_{j=-1}^{\infty} f_j x^{j+1}. \quad (6.70)$$

Las funciones  $P(x)$  y  $Q(x)$  admiten un desarrollo en serie similar:

$$P(x) = \sum_{j=-1}^{\infty} p_j x^j, \quad Q(x) = \sum_{j=-2}^{\infty} q_j x^j. \quad (6.71)$$

Reemplazando las ecuaciones (6.70), (6.71) en la ecuación (6.69), e igualando los términos que multiplican a las distintas potencias de  $x$ , podemos obtener la siguiente relación de recurrencia:

$$f_n = \frac{1}{n + 2s + p_{-1} + 1} \left[ \sum_{j=0}^n f_{j-1} f_{n-j-1} - \sum_{j=0}^n p_j f_{n-j-1} + s p_{j+1} + q_n \right], \quad \text{con } n = 0, 1, 2, \dots, \quad (6.72)$$

además:

$$f_{-1} = \frac{2s^2 + s - \epsilon + 2R + A}{2(2s + 1)}. \quad (6.73)$$

Con los coeficientes  $f_j$  podemos construir los determinantes de Hankel  $H_{\lambda, D}^d(\epsilon, A, R)$ , según la ecuación (2.10).

Para resolver la ecuación (6.64), podemos usar una estrategia similar. Haciendo  $\mu = x$ , y definiendo:

$$P(x) = -\frac{2x}{1-x^2}, \quad Q(x) = \frac{\epsilon x^2 - A}{1-x^2} - \frac{m^2}{(1-x^2)^2}, \quad (6.74)$$

y

$$g(x) = \frac{t}{x} - \frac{M'(x)}{M(x)}, \quad (6.75)$$

Estado	R	Tipo	$E_e$
$1s\sigma_g$	2	a	-1,102634214494946461508968945318341
		b	-1,102635
		c	-1,1026342
		d	-1,1026342144949
$2p\sigma_u$	2	a	-0,6675343922023829303619702116
		b	-0,667535
		d	-0,6675343922024
$4f\sigma_u$	4	a	-0,132452279247171662974125529721
		b	-0,1324525
$8h\sigma_u$	10	a	-0,0326577400209916331184288265
		b	-0,0326576
$10l\sigma_u$	10	a	-0,020119384615596107872228657041732
		b	-0,0201194
$6h\gamma$	10	a	-0,053894253760731942412920973102042
		b	-0,0538942

Tabla 6.8: Cálculo de la energía electrónica  $E_e$  de varios estados. a: RPM. b: referencia [116]. c: referencia [114]. d: referencia [115].

obtenemos una ecuación parecida a (6.69) para  $g(x)$ , reemplazando  $f$  por  $g$  y  $s$  por  $t$ . La ecuación (6.74) muestra que  $P(x)$  es impar, mientras que  $Q(x)$  es par. Esto implica que  $g(x)$  es impar, y por lo tanto estas funciones admiten los siguientes desarrollos en serie:

$$g(x) = \sum_{j=0}^{\infty} g_j x^{2j+1}, \quad P(x) = \sum_{j=0}^{\infty} p_j x^{2j+1}, \quad Q(x) = \sum_{j=0}^{\infty} q_j x^{2j}. \quad (6.76)$$

Se obtiene la siguiente relación de recurrencia para los  $g_j$ :

$$g_n = \frac{1}{2n+2t+1} \left[ \sum_{j=0}^{n-1} f_j f_{n-j-1} - \sum_{j=0}^{n-1} p_j f_{n-j-1} + t p_n + q_n \right], \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (6.77)$$

Con estos coeficientes podemos construir los determinantes de Hankel  $H_{\mu,D}^d(\epsilon, A)$ .

Para obtener los valores de  $\epsilon$  en función de  $R$  (o, de manera equivalente, los de  $R$  en función de  $\epsilon$ ), es necesario encontrar las raíces de los determinantes de Hankel:

$$H_{\lambda,D}^d(\epsilon, A, R, s) = H_{\mu,D}^d(\epsilon, A, t) = 0. \quad (6.78)$$

Debido a que los determinantes  $H_{\mu,D}^d$  solo dependen de  $\epsilon$  y de  $A$ , se puede elegir un valor de  $\epsilon$  y resolver  $H_{\mu,D}^d(\epsilon, A) = 0$  para obtener el valor de  $A$ , y luego usar los valores de  $A$  y  $\epsilon$  para encontrar el valor de  $R$ . De esta manera nos evitamos resolver un sistema de dos ecuaciones simultáneamente; sin embargo, tenemos la desventaja de que no podemos elegir para qué valor de  $R$  queremos calcular  $\epsilon$ , sino que dado un valor de  $\epsilon$  calcularemos  $R$ . Las raíces de los determinantes de Hankel convergen rápidamente hacia los valores de  $A$  y  $R$ , como se puede ver en la figura 6.6. La tabla 6.8 muestra el cálculo de algunos estados con  $D \leq 20$ .

Obtuvimos varias curvas de disociación del  $H_2^+$  empleando el RPM. Para obtener estas curvas, comenzamos eligiendo un valor  $R = R_0$ , y tomamos el valor de la energía electrónica del apéndice de [116]. Usualmente  $R_0 = 10$ , o el valor más cercano disponible en la

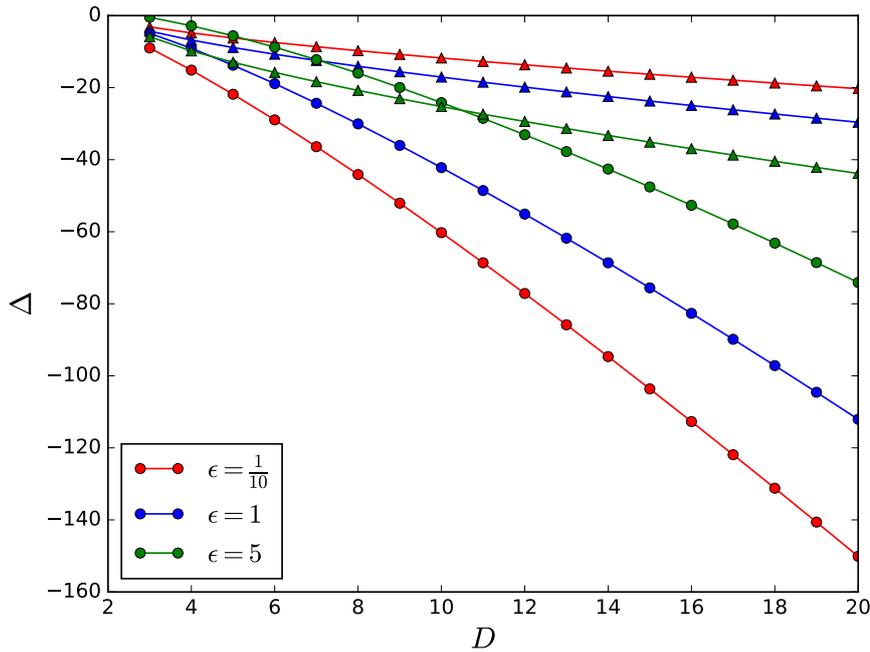


Figura 6.6: Velocidad de convergencia  $\Delta = \log_{10} |X_D - X_{D-1}|$ , en donde  $X_D$  es el valor de  $A$  (círculos) o  $R$  (triángulos) obtenido a partir de las raíces de Hankel de los determinantes  $H_{\mu,D}^0$  y  $H_{\lambda,D}^0$ , respectivamente.

tabla mencionada. Usando este valor de la energía electrónica calculamos  $\varepsilon_0$ , el valor de  $\varepsilon$  correspondiente a  $R = R_0$ . A continuación buscamos las raíces de  $H_{\lambda,D}^0(\varepsilon_0, A, R_0, s) = 0$  y  $H_{\mu,D}^d(\varepsilon_0, A, t) = 0$ ; de las múltiples raíces que tienen ambos determinantes, solo una es común a los dos. Esta raíz es el valor de  $A = A_0$  que corresponde con  $\varepsilon_0$  y  $R_0$ .

Luego resolvimos  $H_{\lambda,D}^0(\varepsilon, A, R_0, s) = H_{\mu,D}^d(\varepsilon, A, t) = 0$  usando el método Newton-Raphson con los valores iniciales  $A_0$  y  $\varepsilon_0$  para valores de  $D$  crecientes, hasta alcanzar la precisión deseada en los valores de  $\varepsilon$  y  $A$ . A continuación, realizamos el cambio  $R_0 \rightarrow R_0 - \delta$ , con  $\delta = 0,05$  y realizamos el mismo procedimiento para obtener los valores de  $\varepsilon$  y  $A$  correspondientes al nuevo valor de  $R_0$ . Repetimos estos pasos hasta llegar a  $R_0 = 0,5$ .

Una vez obtenido el conjunto de valores  $(\varepsilon, R)$ , empleamos la siguiente fórmula

$$E(R) = -2\frac{\varepsilon}{R^2} + \frac{1}{R} \quad (6.79)$$

para construir las curvas de disociación; el resultado puede verse en la figura 6.7. La figura 6.8 muestra una comparación de la energía electrónica obtenida con los resultados de Bates y Reid[116].

El RPM también resulta útil para calcular la posición internuclear de equilibrio. Esta posición está definida por:

$$\frac{dE(R)}{dR} = 0. \quad (6.80)$$

Si expresamos  $\varepsilon$  en función de  $E$  y  $R$  obtenemos dos ecuaciones de la forma  $F(E, A, R) = 0$  y  $G(E, A, R) = 0$  que son válidas para todo  $R$ . Por lo tanto sus derivadas totales respecto de

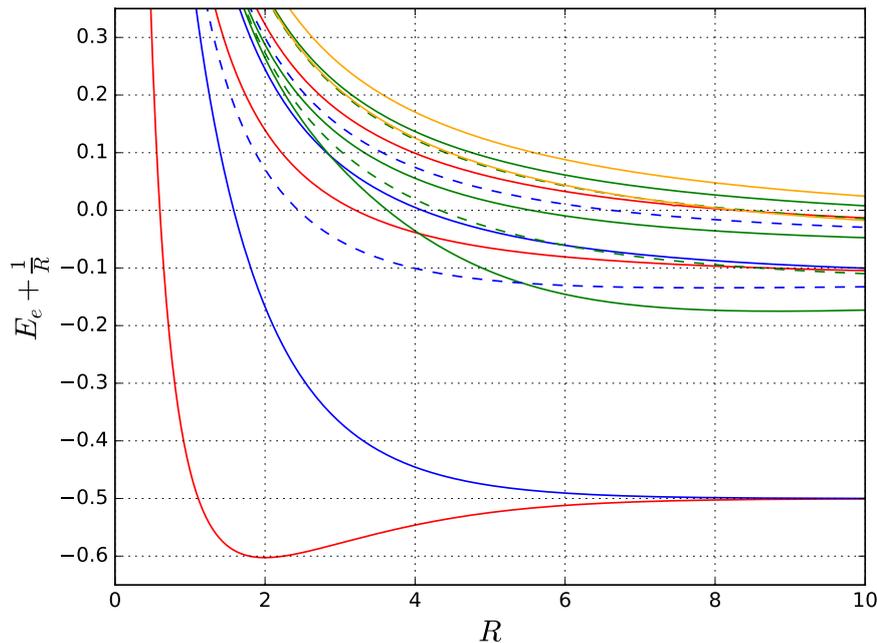


Figura 6.7: Energía electrónica más la repulsión internuclear (6.79) para los primeros estados del ion  $H_2^+$  separados por los números cuánticos  $n$ ,  $l$  y  $m$ . Las líneas sólidas denotan los estados  $\sigma$ , mientras que las punteadas los estados  $\pi$ . Los estados  $s$ ,  $p$ ,  $d$  y  $f$  están representados por los colores rojo, azul, verde y naranja, respectivamente.

$R$  también son nulas para todo  $R$ , lo que conduce a:

$$\begin{aligned} \frac{dF}{dR} &= \frac{\partial F}{\partial E} \frac{dE}{dR} + \frac{\partial F}{\partial A} \frac{dA}{dR} + \frac{\partial F}{\partial R} = 0, \\ \frac{dG}{dR} &= \frac{\partial G}{\partial E} \frac{dE}{dR} + \frac{\partial G}{\partial A} \frac{dA}{dR} + \frac{\partial G}{\partial R} = 0 \end{aligned} \quad (6.81)$$

Este sistema no homogéneo de dos ecuaciones con dos incógnitas se puede resolver fácilmente para obtener  $dE/dR$  y  $dA/dR$ . Obtenemos:

$$\frac{dE}{dR} = \frac{\frac{\partial F}{\partial A} \frac{\partial G}{\partial R} - \frac{\partial F}{\partial R} \frac{\partial G}{\partial A}}{\frac{\partial F}{\partial E} \frac{\partial G}{\partial A} - \frac{\partial F}{\partial A} \frac{\partial G}{\partial E}}. \quad (6.82)$$

Es decir, el valor de  $R$  de equilibrio cumple:

$$\frac{\partial F}{\partial A} \frac{\partial G}{\partial R} - \frac{\partial F}{\partial R} \frac{\partial G}{\partial A} = 0, \quad (6.83)$$

además de la ecuación (6.78). Resolvimos estas tres ecuaciones simultáneamente para valores de  $D \leq 17$  y obtuvimos los siguientes valores:

$$\begin{aligned} R_{eq} &= 1,997193319969992120068298365, \\ A_{eq}(R) &= 0,80979451232209592773839419, \\ E_{eq}(R) &= -0,602634619106539878727562156290. \end{aligned} \quad (6.84)$$

El valor de la distancia internuclear de equilibrio puede ser comparado con el obtenido por Peek[115]  $1,99719 > R_e > 1,99718$ , el de Fernández[15]  $R_{eq} = 1,9971933199$ , y el que obtuvo Bishop[122]  $R_{eq} = 1,9971933198$ .

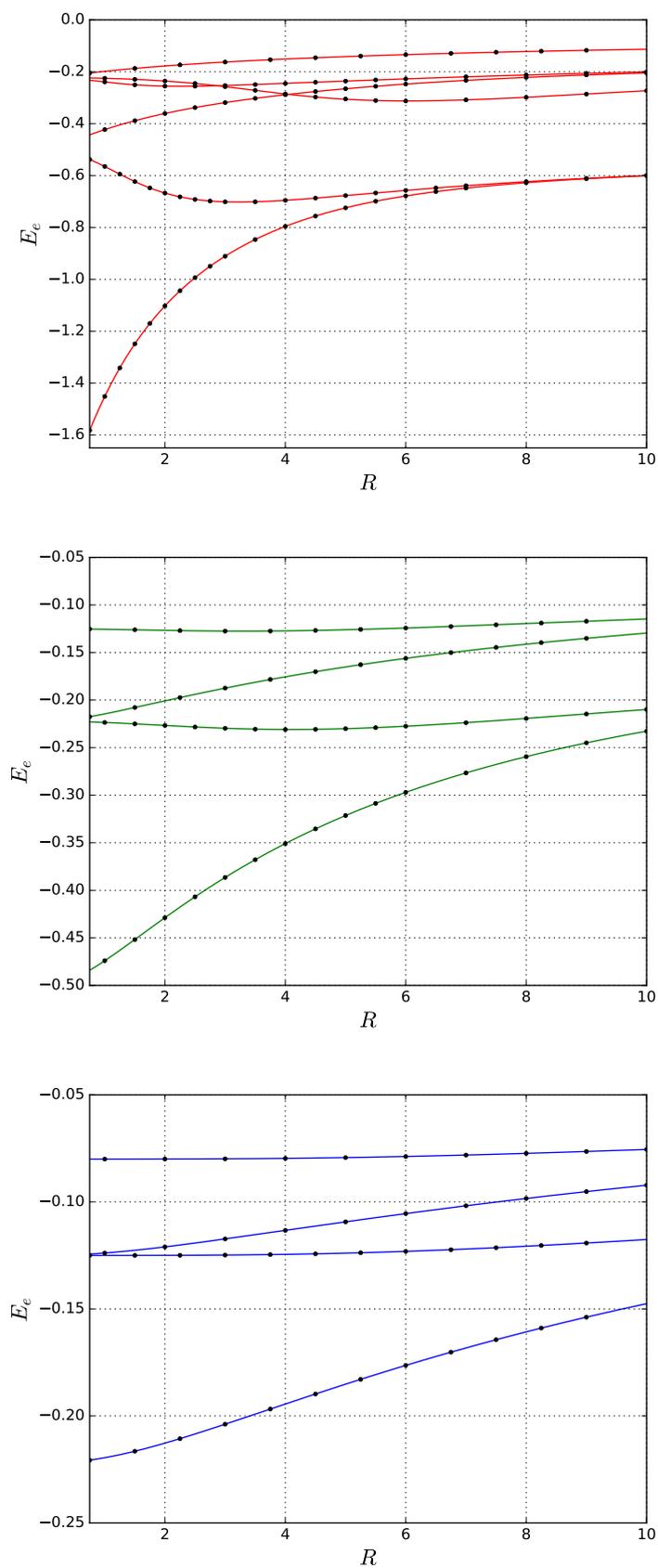


Figura 6.8: Energía electrónica de varios estados con  $m = 0, 1, 2$ , respectivamente. Las líneas sólidas corresponden al cálculo realizado con RPM y los puntos fueron extraídos de [116].

### 6.2.2. Discusión

El RPM permite calcular las distancias internucleares en función de la energía de manera eficaz y satisfactoria. También es posible obtener la energía y la constante de separación en función de la distancia internuclear, aunque esto requiere resolver dos ecuaciones en simultáneo. En ambos casos, la velocidad de convergencia es muy buena y permite calcular varios puntos de la curva de disociación en poco tiempo. La figura 6.6 muestra que la constante de separación  $A$  se obtiene de manera mucho más rápida que la distancia internuclear  $R$ . La velocidad de convergencia no depende del valor de  $m$ , pero sí de los números cuánticos  $N_\lambda$  y  $N_\mu$ , ya que a medida que estos números crecen las soluciones de las ecuaciones (6.63) y (6.64) adoptan varios nodos y por consiguiente son necesarios polinomios de mayor orden para representarlas.

Para obtener  $A$  es necesario resolver la ecuación (6.64), en la cual la variable  $\mu$  puede tomar valores entre  $-1$  y  $1$ . Cuando  $\mu$  adopta estos valores límite, la ecuación mencionada tiene una singularidad. Esta singularidad es muy parecida a las que aparecen en los problemas cuyos potenciales divergen, y por lo tanto es probable que las soluciones se parezcan a los estados ligados de problemas de este tipo, como los osciladores del capítulo 3, o el potencial exponencial del capítulo 5.

En cambio, la variable  $x$  de la ecuación (6.66) adopta valores entre  $0$  e infinito. En el límite  $x \rightarrow \infty$ , dicha ecuación no presenta singularidades, y empleando las herramientas del apéndice A, podemos concluir que las soluciones se comportan de la siguiente manera:

$$L(x) \sim \exp(\pm\sqrt{\epsilon}x). \quad (6.85)$$

Como ya hemos visto en otros problemas cuyo comportamiento es similar, el RPM puede dar este tipo de soluciones pero no lo hace tan rápidamente.

Para obtener la distancia internuclear de equilibrio  $R_{eq}$  es necesario resolver la ecuación (6.83) en conjunto con (6.78); esto implica resolver tres ecuaciones con tres incógnitas en simultáneo. La expresión analítica para los determinantes de Hankel crece rápidamente con los valores de  $D$ , por lo cual salvo para valores de  $D$  menores que 8 o 9 es necesario recurrir a su evaluación numérica. Esta última estrategia permite obtener valores muy precisos de la constante de separación, la distancia internuclear de equilibrio, y el mínimo de la curva de disociación. Hasta la fecha, no conocemos resultados más precisos que los nuestros para estos valores.

# Capítulo 7

## Hamiltonianos no hermíticos unidimensionales

### Índice

---

7.1. Puntos excepcionales . . . . .	138
7.1.1. Un ejemplo en un espacio de dimensión 2 . . . . .	139
7.2. Puntos excepcionales en sistemas unidimensionales . . . . .	140
7.3. Teoría de perturbaciones . . . . .	144
7.4. Rotor rígido en el plano . . . . .	147
7.5. Rotor rígido tridimensional . . . . .	150
7.6. Discusión . . . . .	152

---

En el capítulo 3 introdujimos algunos hamiltonianos que, si bien no son hermíticos, tienen su espectro real. Sin entrar en mucho detalle, atribuimos esta propiedad al hecho de que estos hamiltonianos conmutan con el operador  $\mathcal{PT}$ , el cual consiste de la inversión espacial  $\mathcal{P}$  seguida de la inversión temporal  $\mathcal{T}$ . La inversión temporal está dada por la operación de conjugación (ver sección 3.3); es decir, si  $\alpha$  es un escalar y  $|\psi\rangle$  es un vector,  $\langle \mathbf{r} | \mathcal{T} \alpha | \psi \rangle = \alpha^* \psi^*(\mathbf{r})$ . Como mostraremos más adelante, el operador  $\mathcal{PT}$  es un caso particular de los que se conocen como operadores antiunitarios; estos operadores son relevantes para lo que queda de este Trabajo, y por lo tanto los introduciremos con algo de detalle a continuación.

Se dice que un operador  $A$  es antiunitario si para dos vectores  $|\varphi\rangle$  y  $|\psi\rangle$  cualesquiera cumple la siguiente propiedad[123]:

$$\langle A\varphi | A\psi \rangle = \langle \varphi | \psi \rangle^* = \langle \psi | \varphi \rangle. \quad (7.1)$$

Los operadores antiunitarios son antilineales, propiedad que detallamos en la sección 3.3, y que puede ser obtenida a partir de la definición (7.1). En la representación de coordenadas, todo operador antiunitario puede ser escrito como un operador unitario seguido de la operación de conjugación, es decir, podemos escribir  $A = U\mathcal{T}$ , en donde  $U$  es unitario.

Los autovalores de un operador antiunitario tienen módulo 1. Esto se hace evidente si tenemos en cuenta que  $A^2$  es un operador unitario:

$$\langle A^2\varphi | A^2\psi \rangle = \langle A\varphi | A\psi \rangle^* = \langle \varphi | \psi \rangle \quad (7.2)$$

y por lo tanto, si  $A|\psi\rangle = a|\psi\rangle$ , entonces  $A^2|\psi\rangle = AA|\psi\rangle = A(a|\psi\rangle) = |a|^2|\psi\rangle$ . Luego como  $A^2$  es unitario,  $|a|^2 = 1$ , y por lo tanto  $|a| = 1$ . Uno se ve tentado a pensar que si todos los autovalores de  $A^2$  son iguales a 1, entonces  $A^2$  es el operador identidad. Sin embargo, esto no es cierto, ya que  $A$  y  $A^2$  no tienen todos sus autovectores en común, debido a que  $A$  no es un operador lineal[123].

Supongamos que  $|\psi\rangle$  es un autovector de  $H$  con autovalor  $E$ , entonces tenemos:

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle. \quad (7.3)$$

Si  $A$  es invertible y conmuta con  $H$ , entonces:

$$AHA|\psi\rangle = AHA^{-1}A|\psi\rangle = HA|\psi\rangle = AH|\psi\rangle = E^*A|\psi\rangle. \quad (7.4)$$

Es decir, si  $|\psi\rangle$  es autovector de  $H$  con autovalor  $E$ , entonces  $A|\psi\rangle$  es autovector de  $H$  con autovalor  $E^*$ . Si además  $A|\psi\rangle = a|\psi\rangle$ , entonces  $E = E^*$ , es decir,  $E$  es real. Es conveniente recordar que debido a que  $A$  no es un operador lineal,  $[H, A] = 0$  no implica necesariamente que  $H$  y  $A$  tengan todos sus autovectores en común.

Dado que el operador  $\mathcal{P}$  es un operador unitario,  $\mathcal{P}\mathcal{T}$  es un operador antiunitario, es decir que la simetría  $\mathcal{P}\mathcal{T}$  es una de las tantas simetrías antiunitarias que pueden dejar invariante a un hamiltoniano. Por lo tanto, referirse al conjunto de los operadores antiunitarios que dejan invariante al hamiltoniano es más general que referirse al caso particular del operador  $\mathcal{P}\mathcal{T}$ . Existen varias interpretaciones de las teorías de operadores no hermíticos cuyo espectro es real, siendo la  $\mathcal{P}\mathcal{T}$ -simétrica la más popular de ellas, aunque también se puede mencionar la teoría pseudo-hermítica[124-126] y a la teoría de los tres espacios de Hilbert[28, 127, 128], entre otras.

En este capítulo trataremos hamiltonianos que cumplen con las condiciones mencionadas, y además pueden ser escritos de la siguiente manera:

$$H = H_0 + igH'. \quad (7.5)$$

en donde  $H_0$  tiene su espectro completamente real (a menos de una excepción, tomaremos  $H_0$  hermítico),  $H'$  es hermítico y  $g$  es real. Para este tipo de operadores existirá al menos un operador unitario  $U$  tal que  $UH_0U^{-1} = H_0$ , y  $UH'U^{-1} = -H'$ , de manera que  $[U\mathcal{T}, H] = 0$ . Centraremos nuestra atención en hamiltonianos unidimensionales, o en hamiltonianos de varias dimensiones que son separables y requieren la solución numérica de una sola ecuación. En todos los problemas que trataremos, la variable solo adoptará valores reales. Esta condición deja de lado algunos problemas, como por ejemplo el oscilador  $p^2 - x^4$  de la sección 3.3.

## 7.1. Puntos excepcionales

Como mencionamos anteriormente, los operadores antiunitarios no son lineales, y el hecho de que  $H$  conmute con  $A$  no implica que ambos operadores tengan todos sus autovectores en común. Por lo tanto, dado un hamiltoniano  $H(g)$  de la forma (7.5), se puede dar una situación en la cual alguno de sus autovalores  $E_n(g)$  es real para ciertos valores de  $g$  y complejo para otros. El punto  $g = g_c$  en el cual  $E_n(g)$  pasa de ser real a ser complejo suele ser llamado punto excepcional, y presenta algunas características bien definidas. Por empezar, estos puntos están formados por dos autovalores reales que coalescen para separarse como pares conjugados; esto se debe a que los autovalores complejos sí o sí deben venir

de a pares conjugados. Por otro lado, se puede demostrar que en el punto excepcional los autovectores correspondientes a los dos autovalores que coalescen se vuelven linealmente dependientes[129, 130].

Los puntos excepcionales son de gran relevancia, no solo desde el punto de vista teórico sino también en el ámbito experimental. A lo largo de los últimos años ha habido varios experimentos que confirmaron la aparición de los puntos excepcionales en distintos sistemas que pueden ser modelados por hamiltonianos como los que estamos estudiando en este capítulo. Si bien los experimentos ópticos han sido los más prolíficos[131-135], también se han realizado experimentos de resonancia magnética[136], y en circuitos LRC[137], entre otros.

En lo que sigue ilustraremos el concepto de punto excepcional usando un ejemplo sencillo.

### 7.1.1. Un ejemplo en un espacio de dimensión 2

Si bien a lo largo de este Trabajo de Tesis trabajamos siempre sobre espacios de Hilbert de dimensión infinita, y recurrimos a la representación de coordenadas de la función de onda, para introducir los puntos excepcionales creemos conveniente estudiar un sistema de dimensión finita. En un espacio de  $2 \times 2$ , podríamos tener el siguiente hamiltoniano:

$$H = \begin{pmatrix} e^{i\theta} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & e^{-i\theta} \end{pmatrix}, \quad (7.6)$$

con  $0 < \theta < \pi/6$ . Obviamente esta matriz no es hermítica, ya que  $H^\dagger(\theta) = H(-\theta)$ ; sin embargo, sus autovalores  $\epsilon_\pm = \cos \theta \pm \sqrt{1/4 - \sin^2 \theta}$  son reales, siempre y cuando  $\theta < \pi/6$ . Cuando  $\theta = \pi/6$ ,  $\sin^2 \theta = 1/4$ , y por lo tanto  $\epsilon_+ = \epsilon_-$ ; este punto particular en el cual ambos autovalores son iguales es llamado punto excepcional. Para valores de  $\theta$  mayores que  $\pi/6$ ,  $\sin^2 \theta > 1/4$ , y por lo tanto  $\epsilon_+ = \epsilon_-^*$ . En la figura 7.1 se pueden ver la parte real e imaginaria de estos dos autovalores. Los autovectores de  $H$  son los siguientes:

$$|\epsilon_\pm\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ -2i \sin \theta \pm \sqrt{1 - 4 \sin^2 \theta} \end{pmatrix}. \quad (7.7)$$

Estos dos autovectores son linealmente independientes cuando  $\theta < \pi/6$ , pero cuando  $\theta = \pi/6$  pasan a ser linealmente dependientes (de hecho,  $|\epsilon_+\rangle = |\epsilon_-\rangle$  en ese caso).

El hamiltoniano (7.6) presenta simetría  $\mathcal{P}\mathcal{T}$ , siendo  $\mathcal{P}$  el operador que intercambia los dos elementos de un vector:

$$\mathcal{P} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (7.8)$$

y  $\mathcal{T}$  el operador conjugación. Podemos simetrizar a los vectores  $|\epsilon_\pm\rangle$  para que sean autovectores del operador  $\mathcal{P}\mathcal{T}$ . Para ello, tengamos en cuenta que si  $\theta < \pi/6$ , los autovalores de  $H$  son reales, ya que  $\sin^2 \theta < 1/4$ . Esto implica que podemos definir otro ángulo  $\alpha$  tal que  $2 \sin \theta = \sin \alpha$ ; realizando esta substitución, obtenemos:

$$|\epsilon_+\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ e^{-i\alpha} \end{pmatrix}, \quad |\epsilon_-\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ -e^{i\alpha} \end{pmatrix}. \quad (7.9)$$

Luego, definiendo  $|\epsilon'_\pm\rangle = \exp(\pm i\alpha/2) |\epsilon_\pm\rangle$ , la ecuación anterior resulta:

$$|\epsilon'_+\rangle = \begin{pmatrix} e^{i\frac{\alpha}{2}} \\ e^{-i\frac{\alpha}{2}} \end{pmatrix}, \quad |\epsilon'_-\rangle = \begin{pmatrix} e^{-i\frac{\alpha}{2}} \\ -e^{i\frac{\alpha}{2}} \end{pmatrix}. \quad (7.10)$$

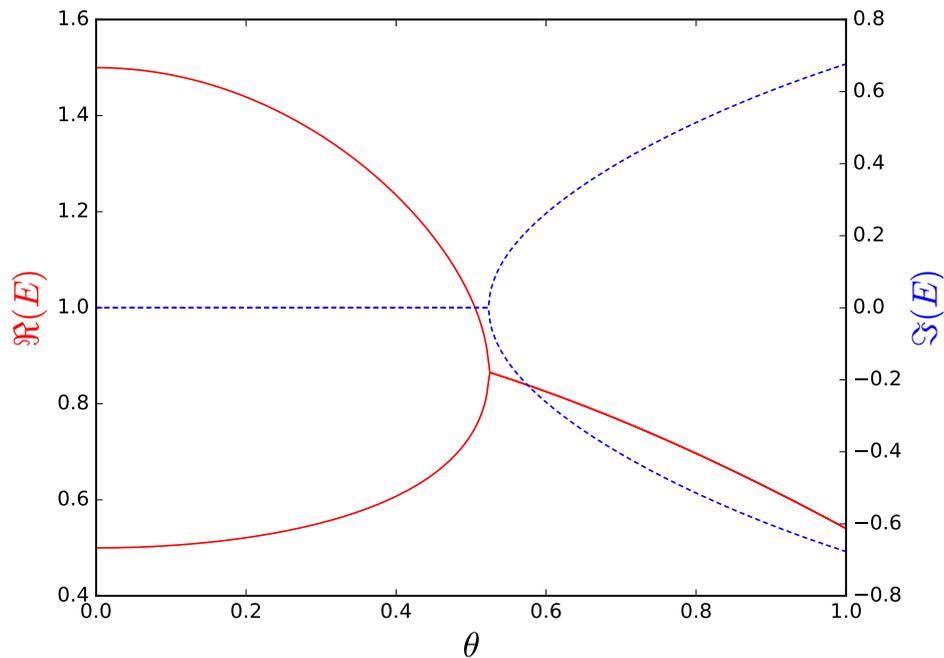


Figura 7.1: Partes real e imaginaria de los dos autovalores de (7.6) en función de  $\theta$ .

Estos vectores son autovectores del operador  $\mathcal{PT}$ , ya que cumplen  $\mathcal{PT}|\epsilon_{\pm}\rangle = \pm|\epsilon_{\pm}\rangle$ . Cabe destacar que las expresiones (7.10) solo son válidas cuando  $\theta < \pi/6$ , ya que en caso contrario la sustitución  $\sin\alpha = 2\sin\theta$  no es posible. Cuando  $\theta = \pi/6$ ,  $\alpha = \pi/2$ . En ese caso, se puede ver que  $|\epsilon_{-}\rangle = e^{i\pi/2}|\epsilon_{+}\rangle$ ; es decir, ambos pasan a ser linealmente dependientes, y por lo tanto el hamiltoniano no es diagonalizable. Esto implica que el punto excepcional es una singularidad.

## 7.2. Puntos excepcionales en sistemas unidimensionales

En esta sección retomaremos los espacios de dimensión infinita y la representación de coordenadas. En particular, estudiaremos dos osciladores unidimensionales; por un lado, el oscilador cuártico:

$$H = p^2 + x^4 + igx, \quad (7.11)$$

y por otro, el oscilador cúbico:

$$H = p^2 + ix^3 - igx. \quad (7.12)$$

Además, estudiaremos el siguiente hamiltoniano:

$$H = p^2 + igx \quad (7.13)$$

con las condiciones de contorno  $\psi(\pm 1) = 0$ .

Estos tres problemas pueden ser escritos como  $H = H_0 + igx$ . En el caso del oscilador cuártico de la ecuación (7.11) y de la partícula en una caja de la ecuación (7.13),  $H_0$  es hermítico y conmuta con  $\mathcal{P}$ , mientras que en el caso del oscilador cúbico (7.12),  $H_0$  es  $\mathcal{PT}$ -simétrico y, como mencionamos en la sección 3.3, su espectro es real. La perturbación  $igx$  es  $\mathcal{PT}$ -simétrica, de manera que en los tres casos  $H$  es  $\mathcal{PT}$ -simétrico; por lo tanto,

esperamos que los autovalores sean reales o complejos conjugados. Los osciladores (7.11) y (7.13) tienen la propiedad  $PH(g)P = H(-g)$ , de manera que  $E(g) = E(-g)$ , y por lo tanto solo es necesario analizar su espectro para  $g > 0$  (en la sección 7.3 discutiremos este hecho con más detalle).

Para calcular los autovalores de los tres hamiltonianos recurrimos al método variacional de Rayleigh-Ritz. La base elegida para los problemas dados por los hamiltonianos (7.11) y (7.12) es la del oscilador armónico, mientras que para la ecuación (7.13) usamos la base de la partícula en una caja (ver apéndice C). Como se puede observar en las figuras 7.2, 7.3 y 7.4, todos los autovalores son reales cuando  $g = 0$ , y a medida que  $g$  aumenta, se puede ver cómo algunos pares de estados coalescen en puntos excepcionales, para dar lugar a pares de estados que son complejos conjugados entre sí.

El método variacional de Rayleigh-Ritz nos da una condición de cuantización de la forma:

$$Q(E, g) = 0, \quad (7.14)$$

en donde  $Q(E, g)$  es el determinante secular  $|\mathbf{H} - E\mathbf{I}|$ , siendo  $\mathbf{H}$  la representación matricial del hamiltoniano de dimensión  $N$ , e  $\mathbf{I}$  la matriz identidad de igual dimensión. De la condición (7.14) podemos obtener  $E$  como función de  $g$  o  $g$  como función de  $E$ . Elegimos  $g = g(E)$ , y derivamos la condición (7.14) respecto de la energía, teniendo en cuenta que  $g$  depende de esta variable, para obtener:

$$\frac{\partial Q}{\partial E} + \frac{\partial Q}{\partial g} \frac{dg}{dE} = 0. \quad (7.15)$$

La simple inspección de cualquiera de los espectros que calculamos en este capítulo nos lleva a concluir que:

$$\left. \frac{dg}{dE} \right|_{E=e_n} = 0, \quad (7.16)$$

en donde  $e_n$  es el valor de la energía del  $n$ -ésimo punto excepcional. Entonces, evaluando los términos de la ecuación (7.15) en  $E = e_n$ , obtenemos:

$$\left. \frac{\partial Q}{\partial E} \right|_{E=e_n} = 0. \quad (7.17)$$

En síntesis, podemos obtener cualquier punto excepcional resolviendo las siguientes ecuaciones en simultáneo:

$$|\mathbf{H} - E\mathbf{I}| = 0, \quad \frac{d|\mathbf{H} - E\mathbf{I}|}{dE} = 0. \quad (7.18)$$

Dado que la representación matricial  $\mathbf{H}$  es de dimensión finita, los valores que se obtienen son aproximados. Para resolver las ecuaciones (7.18) simultáneamente, recurrimos al método Newton-Raphson (apéndice D), aproximando la derivada mediante un cociente de incrementos. Los puntos excepcionales calculados para los tres problemas tratados pueden verse en las tablas 7.1, 7.2 y 7.3, mientras que los espectros se encuentran en las figuras 7.2, 7.3 y 7.4.

$n$	$e_n$	$g_n$
0	3,17338956654721488704	3,16903614167472725234
1	11,32761640743725703756	7,62596008108023132512
2	21,47216949764589814716	12,11537100311929607154
3	33,02428793244591467473	16,61105709045349074831
4	45,70317143857586670043	21,10901685823201530899
5	59,33696104179223837682	25,60805225319570978500
6	73,80750220757362981500	30,10768065951909870293
7	89,0276216454863021248	34,6076704707909122127
8	104,9298551095159538	39,10789674411541992
9	121,460151413651	43,6082861575648
10	138,5740516383	48,10879285437

Tabla 7.1: Puntos excepcionales del oscilador (7.11).

$n$	$e_n$	$g_n$
0	1,28277353565056613093	2,61180935658887732269
1	4,18138810077014360384	5,37587963413369849339
2	7,47676353160394726567	7,81513358112177472963
3	11,03766256181169489101	10,07564704682307238859
4	14,80256612165608800708	12,21531517192134682450
5	18,73495127980953607811	14,26484986999511696653
6	22,81035758069971715940	16,24312145518034341186
7	27,01113795189653614640	18,16282077195707147474
8	31,32389750099022726315	20,03302515800852425790
9	35,73808590511219720429	21,86052509995057604960
10	40,24515595690885890435	23,65057685885184848462
11	44,83802791988671972061	25,40736007787328669330
12	49,51073146222982552736	27,13427141318176849625
13	54,25815672832834563937	28,83412125570701326472
14	59,07587562778958582850	30,50927027533271429436
15	63,96001004047454636742	32,16172704057811933141
16	68,9071323790276889544	33,7932195834531855763
17	73,91418907962735035	35,405249007491647104
18	78,9784407229043496	36,9991304044614914

Tabla 7.2: Puntos excepcionales del oscilador (7.12)

$n$	$e_n$	$g_n$
1	7,1085995967646	12,3124556722597
2	30,70746876678	53,18689607587
3	70,9578499846	122,902601369
4	127,862609648	221,464536296
5	201,42215453	348,87340541
6	291,6365885	505,1293887
7	398,5059476	690,2325483
8	522,030247	904,182911
9	662,209493	1146,98049
10	819,043691	1418,625286
11	992,532842	1719,11731
12	1182,67695	2048,4566
13	1389,476009	2406,643039
14	1612,93003	2793,67675
15	1853,0390	3209,5577
16	2109,80293	3654,28585
17	2383,22182	4127,8613

Tabla 7.3: Puntos excepcionales del oscilador (7.13)

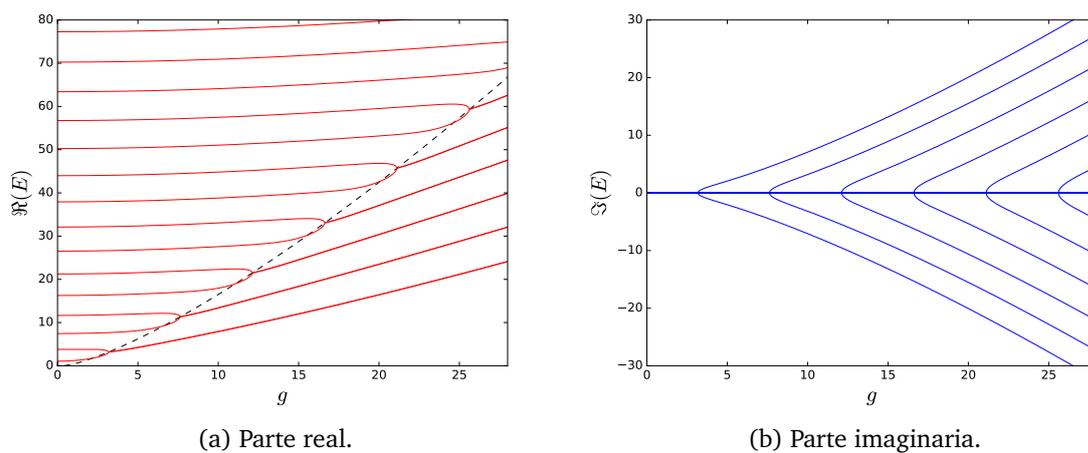


Figura 7.2: Primeros estados del hamiltoniano (7.11). La línea punteada en la parte real representa el ajuste (7.20).

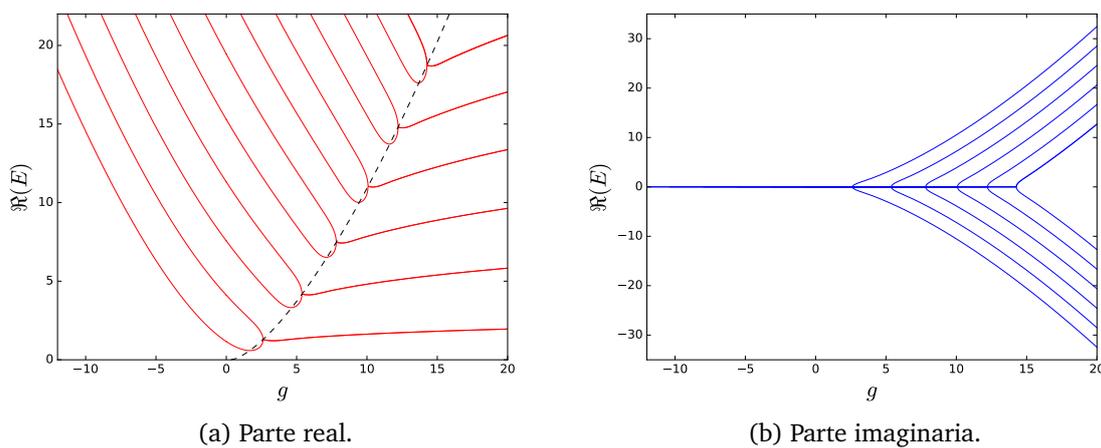


Figura 7.3: Primeros estados del hamiltoniano (7.12). La línea punteada representa el ajuste (7.21).

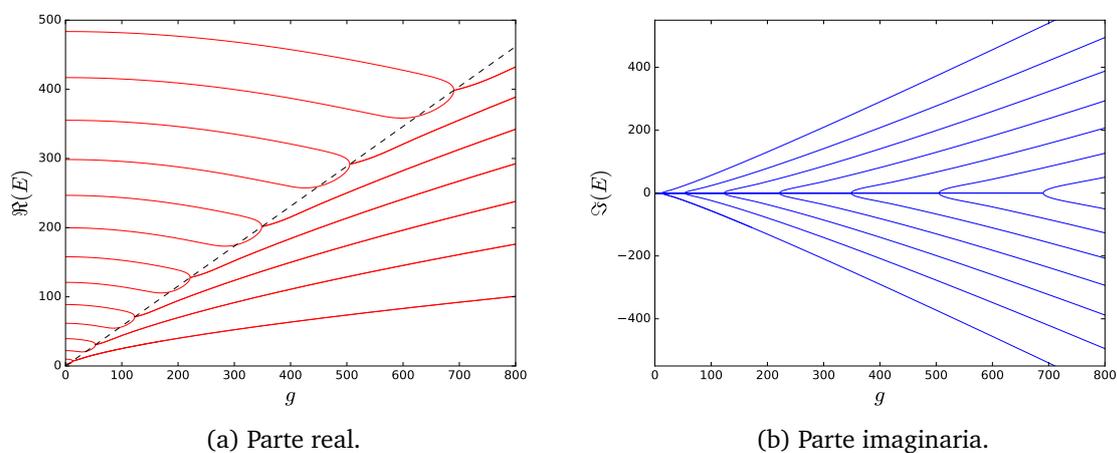


Figura 7.4: Primeros estados del hamiltoniano (7.13). La línea punteada representa el ajuste (7.22).

Como se puede ver en las figuras 7.2 a 7.4, los puntos excepcionales siguen una tendencia bastante marcada, y esto nos motivó a realizar un ajuste de la siguiente forma:

$$g_n = b + ce_n^s. \quad (7.19)$$

Obtuvimos:

$$\begin{aligned} b &= 0,41 \pm 0,01 \\ c &= 1,154 \pm 0,005 \\ s &= 0,756 \pm 0,001 \end{aligned} \quad (7.20)$$

para el oscilador (7.11),

$$\begin{aligned} b &= 0,32 \pm 0,02 \\ c &= 1,928 \pm 0,08 \\ s &= 0,675 \pm 0,001 \end{aligned} \quad (7.21)$$

para el oscilador (7.12), y

$$\begin{aligned} b &= -0,0003 \pm 0,0002 \\ c &= 1,732092 \pm 9,5 \times 10^{-6} \\ s &= 0,9999951 \pm 9,4 \times 10^{-7} \end{aligned} \quad (7.22)$$

para el problema (7.13).

Los parámetros en la ecuación (7.20) están de acuerdo con aquellos obtenidos por Bender y colaboradores por medio de la aproximación WKB[138]. La regresión no lineal parece ser más precisa en el caso de la partícula en una caja, para la cual pareciera ser que  $g_n = 1,7321e_n$ . Como los puntos excepcionales yacen aproximadamente entre  $E_{2n-1}(g=0)$  y  $E_{2n}(g=0)$ , se puede decir que crecen asintóticamente con  $n^2$ .

### 7.3. Teoría de perturbaciones

La estructura de los hamiltonianos estudiados en esta sección los hace ideales para ser tratados con teoría de perturbaciones. A tal fin, es conveniente expresarlos en la siguiente manera:

$$H = H_0 + \lambda H', \quad (7.23)$$

en donde  $\lambda = ig$  puede ser cualquier valor complejo. Delabaere y Trinh[139] derivaron la serie perturbativa para el oscilador cúbico (7.12) para  $g$  grande. Para todos los ejemplos de la sección 7.2 se puede derivar una serie perturbativa para  $g$  pequeño (ver, por ejemplo, [140]). En particular, para el oscilador (7.11) y la partícula en la caja (7.13) la serie mencionada puede ser escrita de la siguiente manera:

$$E_n(\lambda) = \sum_{j=0}^{\infty} E_{n,j} \lambda^{2j}, \quad (7.24)$$

en donde los coeficientes  $E_{n,j}$  deben ser reales.

Es sencillo entender por qué la serie perturbativa solo contiene potencias pares de  $\lambda$ . Recordemos que en todos los casos que estudiamos en este capítulo existe un operador  $U$  tal

que  $U^{-1}H'U = -H'$ , de manera que  $U^{-1}H(\lambda)U = H(-\lambda)$ . Además, dado que  $H$  depende de  $\lambda$ , los autovectores y la energía también dependen de  $\lambda$ ; por este motivo escribimos  $H(\lambda)|\psi_n(\lambda)\rangle = E_n(\lambda)|\psi_n(\lambda)\rangle$ ; esta ecuación también vale para  $\lambda$  negativo:

$$H(-\lambda)|\psi_n(-\lambda)\rangle = E_n(-\lambda)|\psi_n(-\lambda)\rangle. \quad (7.25)$$

Escribiendo  $H(-\lambda) = U^{-1}H(\lambda)U$ , y multiplicando por  $U$  a la izquierda, obtenemos:

$$H(\lambda)U|\psi_n(-\lambda)\rangle = E_n(-\lambda)U|\psi_n(-\lambda)\rangle. \quad (7.26)$$

Esto quiere decir que si  $|\psi_n(-\lambda)\rangle$  es autovector de  $H(-\lambda)$  con autovalor  $E_n(-\lambda)$ , entonces  $U|\psi_n(-\lambda)\rangle$  es autovector de  $H(\lambda)$  con el mismo autovalor. En particular, esto último implica que  $U|\psi_n(-\lambda)\rangle = |\psi_k(\lambda)\rangle$ , y que  $E_n(-\lambda) = E_k(\lambda)$ , para algún valor de  $k$ . Cuando  $\lambda = 0$ , tenemos  $E_n(0) = E_k(0)$ , y si  $H_0$  no es degenerado, entonces  $n = k$ ; es decir,  $E_n(\lambda) = E_n(-\lambda)$ .

Dado que la serie perturbativa solo involucra potencias pares de  $\lambda$  y sus coeficientes son reales, tanto cuando  $\lambda$  es real como cuando es un número imaginario ( $\lambda = ig$ , el caso que nos atañe en este capítulo), los autovalores calculados por medio de la serie perturbativa serán todos reales. De esta manera, resulta lógico pensar que la serie perturbativa no converge cuando  $|\lambda| > |\lambda_c|$ , ya que los autovalores son complejos en ese caso. Dicho de otro modo, los puntos excepcionales son singularidades, hecho que ya habíamos discutido en la sección 7.1.1.

Estas singularidades pueden ser calculadas[75]; para ello, dada  $E_n(\lambda)$ , asumimos que esta función tiene una singularidad evitable:

$$E_n(\lambda) = A(\lambda - \lambda_c)^a, \quad (7.27)$$

en donde  $\lambda_c$  es un valor crítico de  $\lambda$  (es decir, el valor que adopta en un punto excepcional), y  $a$  es un número no entero. Dado que la serie (7.30) está dada en potencias de  $\lambda^2$ , definimos  $\gamma = \lambda^2$ . En términos de esta nueva variable, tenemos:

$$E_n(\gamma) = \sum_{j=0}^{\infty} E_{n,j} \gamma^j, \quad (7.28)$$

y  $E_n(\gamma) = A(\gamma - \gamma_c)^b$  asintóticamente en las proximidades de  $\gamma_c$ . Según la ecuación (6.9) de [75], para  $\gamma$  real podemos calcular las singularidades de la serie (7.28) usando la siguiente fórmula:

$$\gamma_c = \frac{E_{n,j}E_{n,j-1}}{(j+1)E_{n,j+1}E_{n,j-1} - (jE_{n,j})^2}, \quad b = \frac{(j^2 - 1)E_{n,j+1}E_{n,j-1} - (jE_{n,j})^2}{(j+1)E_{n,j+1}E_{n,j-1} - jE_{n,j}^2}. \quad (7.29)$$

para valores crecientes de  $j$ ; luego  $\lambda_c = \sqrt{\gamma_c}$ . En los casos que estudiamos,  $\lambda$  es imaginario, por lo cual  $\gamma = \lambda^2$  es real, y por lo tanto podemos emplear la fórmula (7.29). En la tabla 7.4 se puede ver la convergencia hacia el primer punto excepcional del problema dado por el hamiltoniano (7.13), de acuerdo con el resultado de la tabla 7.3.

Para la partícula en la caja (7.13) podemos calcular la serie perturbativa usando el método de Swenson y Danforth (sección 5.2.2 de [75]). Los primeros términos de esta serie son:

$$E_n = \frac{1}{2}b_n + \frac{2b_n - 15}{12b_n^2}\lambda^2 + \frac{b_n^2 - 105b_n + 495}{18b_n^5}\lambda^4 + \frac{2b_n^3 - 825b_n^2 + 23400b_n - 95625}{36b_n^8}\lambda^6 + \dots, \quad (7.30)$$

$j$	$\sqrt{\gamma_c}$	$b$
10	12,31134594	0,50660709
20	12,31221190	0,50303593
30	12,31235168	0,50197091
40	12,31239834	0,50145909
50	12,31241942	0,50115830
60	12,31243069	0,50096034
70	12,31243742	0,50082016
80	12,31244176	0,50071570
90	12,31244472	0,50063484
100	12,31244682	0,50057039
RR	12,31245567	

Tabla 7.4: Convergencia de la fórmula (7.29) hacia el primer punto excepcional del hamiltoniano (7.13). Para comparar mostramos el valor obtenido mediante Rayleigh-Ritz de la tabla 7.3.

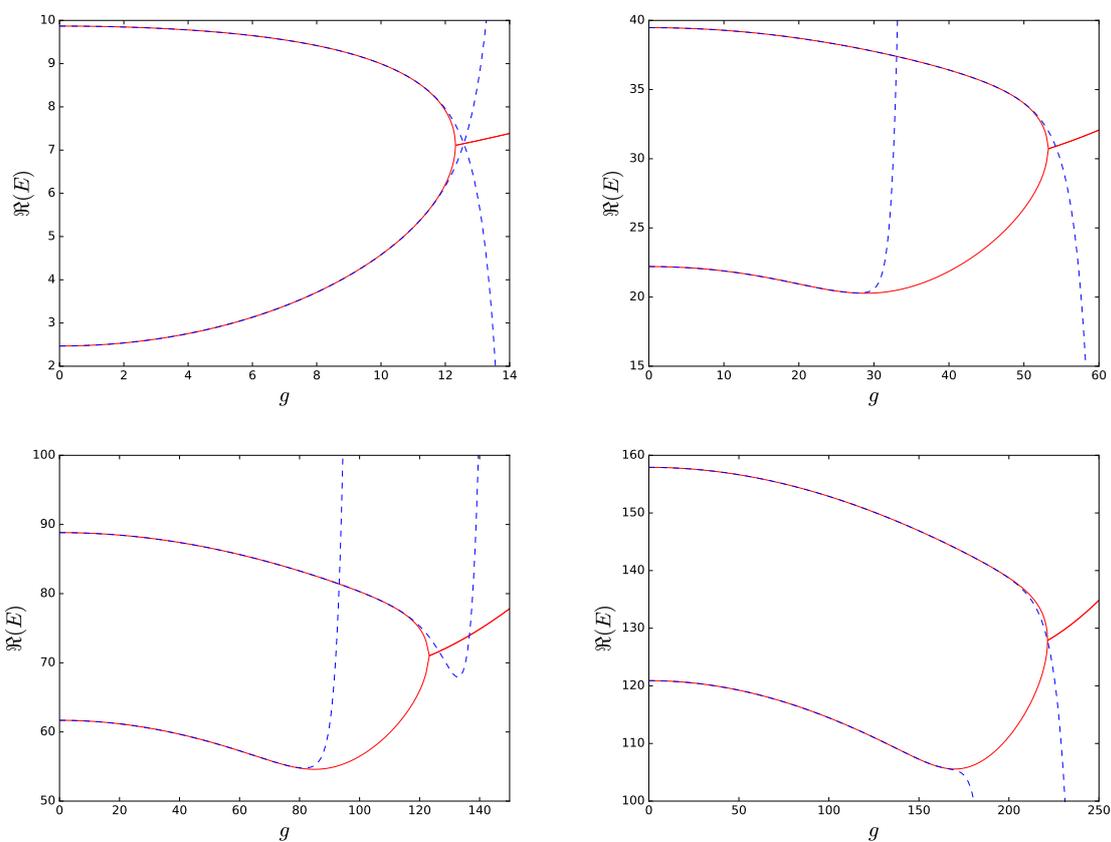


Figura 7.5: Parte real de los primeros ocho autoestados del hamiltoniano (7.13) calculados usando el método variacional (rojo) y teoría de perturbaciones (azul).

en donde  $b_n = n^2\pi^2/2$ . La figura 7.5 muestra los primeros ocho autovalores del hamiltoniano (7.13) calculados usando el método variacional y los primeros 20 términos de la serie perturbativa. Como se puede observar, para los estados con  $n = 1, 2, 4, 6$  y  $8$ , la serie diverge en las cercanías de los puntos excepcionales correspondientes. En cambio, en los estados con  $n = 3$  y  $5$  la serie diverge antes; esto se debe a que hay otras singularidades en la función  $E(g)$  para valores complejos de  $g$  de módulo menor que el del punto excepcional. Por ejemplo, usando la metodología descrita en la sección 7.2 se puede ver que para  $E_3(\lambda)$  hay una singularidad en  $\lambda_c = \pm 11,48088661 + 26,24188126i$ . Este punto está más cerca del origen que  $g_2$ , y por lo tanto delimita el radio de convergencia de la serie para este estado.

## 7.4. Rotor rígido en el plano

En esta sección nos desviaremos un poco de los tipos de problemas que tratamos hasta ahora y estudiaremos el siguiente:

$$H = J^2 + ig \cos(\theta), \quad (7.31)$$

en donde  $J = -id/d\theta$ . Este tipo de problemas surgen al restringir un sistema bidimensional a un anillo de radio  $r$ , y siguen un álgebra llamada E2[141]. En este caso, las condiciones de contorno para la función de onda son periódicas:  $\psi(\theta + 2\pi) = \psi(\theta)$ .

El hamiltoniano (7.31) es invariante frente a la transformación  $\theta \rightarrow \theta + \pi$  seguida de la conjugación; es decir, es invariante frente a una transformación antiunitaria, y por lo tanto, es esperable que sus autovalores sean reales o vengan de a pares conjugados. La ecuación de Schrödinger para este problema es:

$$-\psi''(\theta) + ig \cos(\theta)\psi(\theta) = E\psi(\theta). \quad (7.32)$$

Si hacemos la transformación  $\theta = 2x$ , y además definimos  $\epsilon = E/4$ ,  $\gamma = g/2$ , y  $\varphi(x) = \psi(2x)$ , obtenemos:

$$\varphi''(x) + [\epsilon - 2\gamma \cos(2x)]\varphi(x) = 0, \quad (7.33)$$

la cual es la conocida ecuación de Mathieu[45].

Cuando  $\gamma = 0$ , las soluciones son de la forma:

$$\begin{aligned} \varphi_p(x) &= \cos kx \\ \varphi_i(x) &= \sin kx, \end{aligned} \quad (7.34)$$

en donde  $k = \sqrt{\epsilon}$ . Al imponer la condición de contorno  $\varphi_{p,i}(x) = \varphi_{p,i}(x + \pi)$  llegamos a la conclusión que  $k$  debe ser múltiplo de 2. Por lo tanto, cuando  $\gamma = 0$ ,  $\epsilon = (2n)^2$ , con  $n = 0, 1, 2, \dots$  para la solución par, y  $n = 1, 2, 3, \dots$  para la impar, y por lo tanto las soluciones pares son degeneradas con las impares cuando  $n = 1, 2, \dots$

Cuando  $g \neq 0$ , las soluciones par e impar pueden ser desarrolladas en serie de Fourier:

$$\begin{aligned} \varphi_p(x) &= \sum_{m=0}^{\infty} A_{2m} \cos 2mx \\ \varphi_i(x) &= \sum_{m=1}^{\infty} B_{2m} \sin 2mx, \end{aligned} \quad (7.35)$$

y los coeficientes  $A_{2m}$  y  $B_{2m}$  pueden ser calculados fácilmente por medio de una relación de recurrencias de tres términos[45]:

$$\begin{aligned} aA_0 - qA_2 &= 0 \\ (a-4)A_2 - q(2A_0 + A_4) &= 0 \\ (a-m^2)A_m - q(A_{m-2} + A_{m+2}) &= 0 \end{aligned} \quad (7.36)$$

para los estados pares y:

$$\begin{aligned} (a-4)B_2 - qB_4 &= 0 \\ (a-m^2)B_m - q(B_{m-2} + B_{m+2}) &= 0 \end{aligned} \quad (7.37)$$

para los impares. Podemos obtener los autovalores de manera eficiente truncando la serie de Fourier, es decir, haciendo  $A_{2N} = 0$  o  $B_{2N} = 0$  para valores lo suficientemente grandes de  $N$ . La figura 7.6 muestra los primeros autovalores de  $H$  en función de  $g$ . Por otro lado,

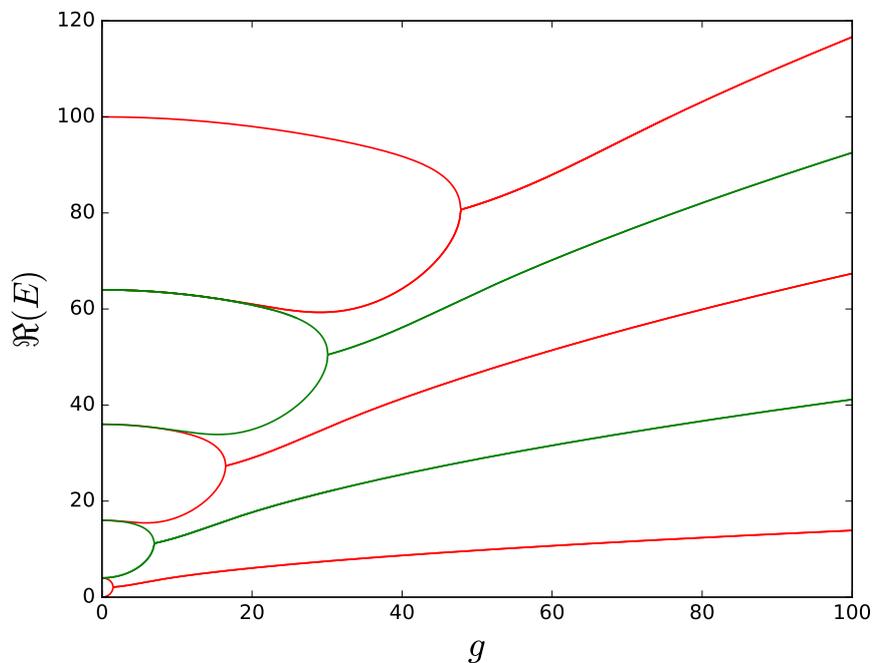


Figura 7.6: Primeros autovalores pares (rojo) e impares (verde) del hamiltoniano (7.31).

resolviendo en simultáneo  $A_{2N} = 0$  y  $dA_{2N}/d\varepsilon = 0$  obtenemos los puntos excepcionales; estos se pueden ver en la tabla 7.5.

El problema expuesto en esta sección fue tratado anteriormente por Bender y Kalveks[141]. Sus resultados sugieren que los pares de autovalores  $(E_{p,2n}, E_{p,2n+1})$ ,  $n = 0, 1, \dots$ , y los pares  $(E_{i,2n}, E_{i,2n+1})$ , con  $n = 1, 2, \dots$  coalescen en los puntos  $\pm g_{p,n}$  y  $\pm g_{i,n}$  respectivamente cuando  $g$  es real. Un ajuste lineal de los puntos excepcionales calculados en nuestro trabajo sugiere que los mismos siguen una línea recta aproximada cuya ecuación es  $g_n = 0,582 \varepsilon_n + 3,66$ . Otra vez, podemos apreciar que tanto  $\varepsilon_n$  como  $g_n$  crecen asintóticamente como  $n^2$ .

$\varepsilon_p$	$\gamma_p$
2,08869890274969540742210705005	1,46876861378514199230729308986
27,3191276740344351613697285995	16,4711658922636564062419622945
80,6582642367217733231182880374	47,8059657025975746007950854808
162,107021116501331382763597087	95,4752727072182593469528060868
271,665574614890515399359662310	159,479212669357057187230627715
409,333979844643194402422763806	239,817810495650789094138995905
575,112259376089614140747231520	336,491073930202402676797136666
769,000424132277697815886582932	449,499006061556590915787589874
990,998480035440536142042914292	578,841608335703329386650346074
1241,10643057248550485513720070	724,518881510280902738995966517
1519,32427792923873387283500008	886,530826016874701071963928710
1825,65202354516187327873747825	1064,87744211774801292171298635
2160,08966840670531841142295477	1259,55872998069003603099135522
2522,63721321244381656497120868	1470,57468971764989052881373681
2913,29465847091131070672526973	1697,92532140597167537370468979
3332,06200456108886585906171039	1941,61062510068817839368674171
3778,93925177117865219161016434	2201,63060084195557145589058358
4253,92640032424228639948323784	2477,98524865972002792020985438
4757,02345039561656754162219537	2770,67456857674245292672357391
5288,23040212502649969662284873	3079,69856061061467026098084225

$\varepsilon_i$	$\gamma_i$
11,1904735991293865896020980123	6,92895475876018147964342787950
50,4750161557597516452005364504	30,0967728375875542000339071418
117,868924160843684783814608183	69,5987932768953947914148570394
213,372568637479279993815862834	125,435411314308272709560436718
336,986043950205287207567051913	197,606678692480922034682411560
488,709384475887730016940247407	286,112608761678078262070275163
668,542605654162967762763559437	390,953206295596779988894940683
876,485715432799125784653813063	512,128473373035028002129394632
1112,53871831587949363459807537	649,638411028231983524090563574
1376,70161704521717624727857705	803,483019827838526685397002241
1668,97441338489968248739617901	973,662300105893000632623663802
1989,35710852120412013890118346	1160,17625207096144146935385017
2337,84970328115567018520806164	1363,02487585944750618204515605
2714,45219825889803861462924172	1582,20817156403242791167234121
3119,16459389224590002123285708	1817,72613924973691186689894477
3551,98689051091222035608251051	2069,57877896343363081378199317
4012,91908836792421411986633224	2337,76609073971215299835857492
4501,96118766068778990529756079	2622,28807460462195641810433326
5019,11318854547174684532365214	2923,14473057813385462524614741
5564,37509114759075160843417379	3240,33605867580166867491717218

Tabla 7.5: Parámetros críticos para la ecuación de Mathieu (7.33).  $\varepsilon_p$  y  $\gamma_p$  corresponden a los estados pares, mientras que  $\varepsilon_i$  y  $\gamma_i$  a los impares.

## 7.5. Rotor rígido tridimensional

En esta sección trataremos el siguiente hamiltoniano:

$$H = L^2 - ig \frac{z}{r}, \quad (7.38)$$

con  $g$  real. Este operador puede ser interpretado como el hamiltoniano de un dipolo eléctrico sometido a un campo eléctrico imaginario. El problema dado por la ecuación (7.38) es  $\mathcal{PT}$ -simétrico, ya que el cambio  $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$  deja invariante a  $L^2$  y a  $r$ , pero le cambia el signo a  $z$ . Luego la conjugación cambia  $i$  por  $-i$  y deja invariante a  $L^2$ ,  $z$  y  $r$ . Debido a esto, los autovalores de  $H$  deben ser reales o venir de a pares conjugados.

Usando coordenadas esféricas, el hamiltoniano puede ser escrito en la siguiente manera:

$$H = L^2 - ig \cos \theta. \quad (7.39)$$

Cuando  $g = 0$ ,  $H = L^2$ ; los autovalores de este operador son  $l(l+1)$ , y denotando  $|l, m\rangle$  a las soluciones, tenemos:

$$\begin{aligned} L^2 |l, m\rangle &= l(l+1) |l, m\rangle \\ L_z |l, m\rangle &= m |l, m\rangle, \end{aligned} \quad (7.40)$$

en donde  $l = 0, 1, \dots$  y  $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$  son los números cuánticos de momento angular y magnético, respectivamente. Los autovectores  $|l, m\rangle$  pueden ser usados como base para aplicar el método variacional Rayleigh-Ritz a la resolución del problema cuando  $g \neq 0$ .

La perturbación  $ig \cos \theta$  mezcla los estados con diferente valor de  $l$ , pero conserva el número cuántico  $m$ , ya que conmuta con la componente sobre el eje  $z$  del momento angular. Dado que  $[L_z, H] = 0$ , tenemos:

$$0 = \langle l, m | [L_z, H] | l', m' \rangle = (m - m') \langle l, m | H | l', m' \rangle; \quad (7.41)$$

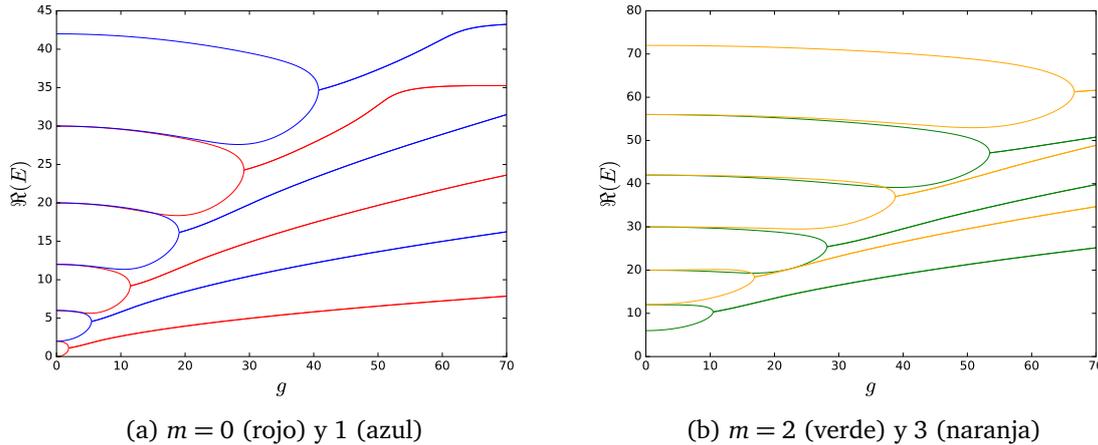
Por este motivo, los elementos de matriz de  $H$  con  $m \neq m'$  se anulan, y es posible escribir la función de onda como una combinación lineal de los vectores  $|l, m\rangle$  para cada valor de  $m$ :

$$|\psi\rangle = \sum_{k=0} c_k |M + k, m\rangle, \quad (7.42)$$

en donde  $M = |m|$  y los coeficientes  $c_k$  satisfacen la siguiente relación de recurrencia (ver [75] y las referencias dentro de ésta):

$$\begin{aligned} 0 &= A_k c_{k-1} + B_k c_k + A_{k+1} c_{k+1}, \quad \text{donde:} \\ A_k &= -ig \left[ \frac{k(k+2M)}{4(k+M)^2 - 1} \right]^{1/2} \quad \text{y} \quad B_k = (k+M)(k+M+1) - E, \end{aligned} \quad (7.43)$$

con  $c_0 = 1$ . También existe una relación de recurrencia muy simple para los determinantes seculares[75] pero no es necesaria ya que el determinante de orden  $N$  se anula cuando  $c_N = 0$ . La figura 7.7 muestra la parte real de los autovalores de  $H$  con  $M = 0, 1, 2$  y  $3$ . Como ocurrió en todos los casos que mostramos hasta ahora, los autovalores son reales para valores pequeños de  $g$ , hasta que dos de ellos coalescen en un punto excepcional; luego ambos autovalores pasan a ser complejos conjugados entre sí.


 Figura 7.7: Parte real de los primeros estados del hamiltoniano (7.39) con  $m = 0, 1, 2$  y 3.

En la representación de coordenadas, los vectores  $|l, m\rangle$  son los esféricos armónicos[37]  $Y_l^m(\theta, \phi)$ , los cuales fueron presentados en el capítulo 1. Por otro lado, en términos de las nuevas variables, el operador  $\mathcal{P}$  tiene el siguiente efecto:

$$\mathcal{P} : (r, \phi, \theta) \rightarrow (r, \phi + \pi, \pi - \theta); \quad (7.44)$$

A continuación estudiaremos el efecto del operador  $A$  sobre los esféricos armónicos. En primer lugar, tenemos que:

$$\begin{aligned} \langle \theta, \phi | \mathcal{P} | l, m \rangle &= N_{m,l} e^{im(\phi+\pi)} P_l^m(\cos(\pi - \theta)) = N_{m,l} (-1)^m e^{im\phi} P_l^m(-\cos \theta) \\ &= N_{m,l} (-1)^m e^{im\phi} (-1)^{l+m} P_l^m(\cos \theta) = (-1)^l Y_l^m(\theta, \phi). \end{aligned} \quad (7.45)$$

Por otro lado, usando la siguiente relación[37]:

$$P_l^{-m}(x) = (-1)^m \frac{(l-m)!}{(l+m)!} P_l^m(x) \quad (7.46)$$

se puede ver que  $N_{m,l} P_l^m = (-1)^m N_{-m,l} P_l^{-m}$ . Con esto podemos mostrar que<sup>1</sup>:

$$[Y_l^m(\theta, \phi)]^* = N_{m,l} P_l^m(\cos \theta) e^{-im\phi} = (-1)^m N_{-m,l} P_l^{-m} e^{-im\phi} = (-1)^m Y_l^{-m}(\theta, \phi). \quad (7.47)$$

Teniendo en cuenta todo lo anterior, podemos escribir:

$$\begin{aligned} \mathcal{P} | l, m \rangle &= (-1)^l | l, m \rangle, \\ \mathcal{T} | l, m \rangle &= (-1)^m | l, -m \rangle, \end{aligned} \quad (7.48)$$

de manera que:

$$A | l, m \rangle = (-1)^{l+m} | l, -m \rangle. \quad (7.49)$$

De la relación de recurrencia (7.43) se desprende que  $A_0 = 0$ ,  $A_k$  es siempre imaginario, y  $B_k$  es siempre real, de manera que  $c_k$  es real o imaginario dependiendo de si  $k$  es par o impar. Esto implica que podemos escribir a la función de onda de la siguiente manera:

$$|\psi_m\rangle = \sum_{k=0} a_k |M + 2k, m\rangle + i \sum_{k=0} b_k |M + 2k + 1, m\rangle, \quad (7.50)$$

<sup>1</sup>Algunos autores[38, 53] definen  $Y_l^{-m} = (-1)^m [Y_l^m]^*$  y obtienen las propiedades de los armónicos esféricos a partir de esta definición.

en donde  $M = |m|$ , y además  $a_k = c_{2k}$  y  $b_k = -ic_{2k+1}$  son reales. Luego tenemos:

$$\begin{aligned}
 A|\psi_m\rangle &= (-1)^{M+2k+m} \sum_{k=0} a_k |M+2k, -m\rangle + (-i)(-1)^{M+2k+1+m} \sum_{k=0} b_k |M+2k+1, -m\rangle \\
 &= \sum_{k=0} a_k |M+2k, -m\rangle + i \sum_{k=0} b_k |M+2k+1, -m\rangle \\
 &= |\psi_{-m}\rangle,
 \end{aligned} \tag{7.51}$$

dado que  $m+M$  es igual a 0 o a un número par.

En la ecuación (7.51) se puede ver claramente que  $A|\psi_m\rangle \neq \lambda|\psi_m\rangle$ , pero sin embargo el autovalor  $E_M$  es real para valores de  $g$  distintos de 0. Para explicar este fenómeno, podemos construir las funciones  $|\chi_M^\pm\rangle = (|\psi_m\rangle \pm |\psi_{-m}\rangle)/\sqrt{2}$ , y verificar que cumplen:

$$\begin{aligned}
 H|\chi_M^\pm\rangle &= E_M|\chi_M^\pm\rangle \\
 A|\chi_M^\pm\rangle &= \pm|\chi_M^\pm\rangle.
 \end{aligned} \tag{7.52}$$

## 7.6. Discusión

En este capítulo discutimos las propiedades de los hamiltonianos que pueden ser escritos en la forma  $H = H_0 + igH'$ , con  $H_0$  y  $H'$  hermíticos, y  $H$  invariante frente a algún operador antiunitario  $A$  que en casi todos los casos puede ser escrito como  $A = \mathcal{P}\mathcal{T}$ . En particular, centramos nuestra atención en los puntos excepcionales, que son aquellos valores del parámetro  $g$  para los cuales dos estados del hamiltoniano coalescen para dar un par de autovalores complejos conjugados. Estudiamos un ejemplo de  $2 \times 2$ , dos osciladores, una partícula en una caja y dos rotores rígidos, y en todos los casos encontramos un comportamiento similar.

Las raíces de las ecuaciones (7.18) convergen hacia los puntos excepcionales a medida que aumenta el número de elementos de base empleados, y el método Newton-Raphson resulta una herramienta adecuada para encontrar dichas raíces. Alternativamente, se podría haber calculado los dos autovalores que coalescen en el punto excepcional de interés para diferentes valores de  $g$  y encontrar dicho punto de manera gráfica o por alguna interpolación, pero esto último no fue necesario.

Los espectros estudiados en este capítulo presentan características similares; en todos los casos se puede ver cómo el punto excepcional más cercano al origen es el que surge de la coalescencia entre el estado fundamental y el primer estado excitado, y debido a esto, cuando  $g < g_1$ , el espectro de  $H$  es completamente real. Bender y Weir denominan a este fenómeno *transición de fase*  $\mathcal{P}\mathcal{T}$  [142]; en la región en la cual  $g < g_1$  se dice que la simetría  $\mathcal{P}\mathcal{T}$  (o, de manera más general, la simetría antiunitaria  $A$ ) es exacta (en inglés se usa el término “unbroken”), mientras que en la región  $g \geq g_1$  la simetría no es exacta (“broken” en inglés). Los resultados expuestos en este capítulo y en [142] y las referencias dentro de ella sugieren que la transición de fase es un fenómeno universal, característico de todos los hamiltonianos que pueden ser escritos en la forma (7.5). En el capítulo siguiente estudiaremos osciladores multidimensionales, para los cuales existe más de un operador antiunitario que conmuta con  $H$ , y profundizaremos sobre estas ideas.

La serie perturbativa de los hamiltonianos (7.11) y (7.13) tiene solo potencias pares de  $\lambda$ ; en el caso particular de la caja, pudimos emplearla para obtener el valor aproximado del primer punto excepcional, valor que está de acuerdo con el cálculo realizado por

medio del método de Rayleigh-Ritz. Si bien no dijimos nada de los rotores, ni tampoco del oscilador cúbico (7.12), la serie perturbativa de estos problemas presenta las mismas características[75].

Algunos de los resultados obtenidos en este capítulo están publicados en [31].



# Capítulo 8

## Hamiltonianos no hermíticos multidimensionales

### Índice

---

8.1. Teoría de Grupos Puntuales . . . . .	156
8.2. Teoría de perturbaciones . . . . .	157
8.3. Hamiltonianos pertenecientes a grupos de simetría abelianos . . . . .	158
8.3.1. Dos ejemplos con solución exacta . . . . .	158
8.3.2. Un ejemplo no trivial con simetría $C_{2v}$ . . . . .	161
8.3.3. Un oscilador cuártico con simetría $C_2$ . . . . .	163
8.3.4. Un oscilador cuártico con simetría $C_s$ . . . . .	164
8.4. Dos hamiltonianos con simetría $T_d$ . . . . .	165
8.5. Efecto Stark con campo eléctrico imaginario . . . . .	167
8.5.1. Para el oscilador armónico . . . . .	168
8.5.2. Para el potencial lineal . . . . .	169
8.5.3. Para el átomo de hidrogeno . . . . .	169
8.6. Discusión . . . . .	170

---

En el capítulo 7 estudiamos hamiltonianos no hermíticos que pueden ser escritos en la forma:

$$H = H_0 + igH', \quad (8.1)$$

en donde  $H_0$  y  $H'$  son hermíticos y  $H$  conmuta con algún operador antiunitario. En cada problema, describimos un operador antiunitario  $A$  tal que  $[A, H] = 0$ , y mostramos que si  $H|\psi\rangle = E|\psi\rangle$  para algún vector  $|\psi\rangle$  y además  $A|\psi\rangle = a|\psi\rangle$ , siendo  $E$  y  $a$  los autovalores respectivos, entonces  $E$  es real. Por ejemplo, para el operador  $H = L^2 - ig \cos \theta$ , mencionamos al operador  $A_1 = \mathcal{P}\mathcal{T}$  (en ese capítulo lo llamamos simplemente  $A$ ), pero no tuvimos en cuenta, por ejemplo, al operador  $A_2 : (r, \theta, \phi) \rightarrow (r, \pi - \theta, \phi)$ , que también deja a  $H$  invariante. Según lo que vimos en el capítulo 7, un operador antiunitario  $A$  puede ser escrito como el producto entre un operador unitario y el operador que representa la conjugación compleja;  $A = U\mathcal{T}$ . También mostramos que suele haber algún valor de  $g > 0$  que delimita una región en la cual todos los autovalores del hamiltoniano son reales; al pasaje de un espectro completamente real a otro que tiene dos o más autovalores complejos lo

denominamos transición de fase  $\mathcal{PT}$ . Lo llamamos de esa manera debido a que la simetría antiunitaria causante de los autovalores reales siempre estaba dada por el operador  $A = \mathcal{PT}$ .

Recientemente, Bender y Weir[142] estudiaron un conjunto de osciladores multidimensionales con el propósito de investigar si la transición de fase  $\mathcal{PT}$  es una propiedad general de los hamiltonianos que pueden ser escritos en la forma (8.1) o si solo es un fenómeno que se da en los problemas unidimensionales. Para obtener los espectros emplearon el método variacional de Rayleigh-Ritz, y en todos los casos que estudiaron los resultados parecen indicar que la transición de fase se da para valores de  $g$  distintos de 0. El propósito de este capítulo es tratar varios hamiltonianos multidimensionales que conmuten con uno o varios operadores antiunitarios, y tratar de profundizar más respecto de las condiciones que deben cumplir para que su espectro sea real. A lo largo de este capítulo, nos referiremos al conjunto  $\mathbb{U} = \{U_1, U_2, \dots, U_n\}$  que contiene todos los operadores unitarios  $U_i$  tales que  $U_i \mathcal{T}$  conmuta con el hamiltoniano, y al conjunto  $\mathbb{A} = \{A_1, A_2, \dots, A_n\}$ , que contiene a los operadores antiunitarios  $A_i = U_i \mathcal{T}$ .

Entre los problemas que analizaremos algunos tendrán solución exacta, y a los demás los resolveremos usando el método variacional Rayleigh-Ritz (apéndice C). Recurriremos a la Teoría de Grupos Puntuales[143, 144], la cual resultará una herramienta útil tanto para reducir el costo computacional de los cálculos como también para analizar los resultados con mayor profundidad. También usaremos algunos conceptos de la Teoría de Perturbaciones para interpretar los resultados.

Para que este capítulo esté más ordenado, decidimos dejar las tablas y figuras para el final.

## 8.1. Teoría de Grupos Puntuales

El grupo de simetría del hamiltoniano está formado por todas las operaciones de simetría que conmutan con este[143, 144]. Por operación de simetría se entiende cualquier operador que induce cierta transformación en el sistema de coordenadas; por ejemplo, la inversión espacial invierte los signos de todas las coordenadas,  $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$ . Los problemas unidimensionales representan el caso más sencillo, ya que en general el hamiltoniano no conmuta con ningún operador unitario que no sea la identidad. En los problemas unidimensionales simétricos, como por ejemplo en el oscilador armónico, el hamiltoniano conmuta con la inversión espacial  $\mathcal{P} : x \rightarrow -x$ . En esos casos, el grupo de simetría de  $H$  es el  $C_i$ , conformado por los operadores  $\{E, \hat{i}\}$  (a partir de ahora para cada operador unitario usaremos la notación correspondiente al grupo de simetría que estamos estudiando; dentro del grupo  $C_i$ , el operador inversión espacial suele ser llamado  $\hat{i}$  en lugar de  $\mathcal{P}$ ). Las soluciones de la ecuación de Schrödinger para el oscilador armónico forman una base para las representaciones irreducibles  $A_g$ , en el caso de las pares, y  $A_u$  en el caso de las impares. Como se puede ver en la tabla de caracteres del grupo  $C_i$  (tabla 8.2), los estados con simetría  $A_g$  son invariantes frente a la inversión espacial, mientras que los que tienen simetría  $A_u$  cambian de signo.

El análisis se vuelve más complicado cuando se trabaja con operadores de varias dimensiones. Por ejemplo, el hamiltoniano del oscilador armónico isotrópico en dos dimensiones:

$$H = p_x^2 + p_y^2 + x^2 + y^2 \quad (8.2)$$

conmuta con todos los operadores unitarios que conforman el grupo  $SU(2)$ ; estos consisten en todas las rotaciones alrededor del eje  $z$ , así como también todas las reflexiones a través

de planos que contienen al mismo. En cambio, el grupo de simetría del oscilador

$$H = p_x^2 + p_y^2 + x^2 + 2y^2 \quad (8.3)$$

es el  $C_{2v}$ , conformado por los operadores  $\{E, C_2, \sigma_v(xz), \sigma_v(yz)\}$ . La tabla de caracteres correspondiente es la 8.6.

A la hora de discutir los grupos de simetría, es necesario tener en cuenta que los mismos están designados para estudiar problemas de tres dimensiones. Como los operadores unitarios pertenecientes a estos grupos están definidos por su efecto sobre las variables  $x$ ,  $y$  y  $z$ , puede haber cierta redundancia respecto de su acción sobre un conjunto de variables reducido. Por ejemplo, en un sistema de dos dimensiones, con las variables  $x$  e  $y$ , uno no podría distinguir al operador inversión espacial  $\hat{i} : (x, y, z) \rightarrow (-x, -y, -z)$  de una rotación en  $\pi$  radianes alrededor del eje  $z$   $C_2 : (x, y, z) \rightarrow (-x, -y, z)$ . Por este motivo, a la hora de describir la simetría de un operador para un problema de una o dos dimensiones es posible usar varios grupos diferentes. Siguiendo esta línea de razonamiento, para describir al oscilador armónico usamos el grupo  $C_i$ , pero también podríamos haber usado el grupo  $C_s$  (tabla 8.4) o al grupo  $C_2$ . También existen varios hamiltonianos que conmutan con grupos de operadores unitarios que no están incluidos en ningún grupo de simetría. Estos grupos de operadores suelen ser isomórficos con otros grupos de simetría, y por lo tanto uno puede utilizar las tablas de caracteres de estos últimos, por más que los operadores que los componen no son los mismos. En general, cuando dos grupos son isomórficos, uno puede interconvertirlos por medio de operaciones sencillas sobre las variables, como una rotación o reflexión.

La teoría de grupos puntuales facilita la implementación del método variacional de Rayleigh-Ritz. Dados  $|\phi_j^{\Gamma_1}\rangle$  y  $|\phi_k^{\Gamma_2}\rangle$ , dos elementos de base que corresponden a las representaciones irreducibles  $\Gamma_1$  y  $\Gamma_2$ , respectivamente, se puede demostrar que[143]:

$$\langle \phi_j^{\Gamma_1} | H | \phi_k^{\Gamma_2} \rangle = 0 \quad \text{si } \Gamma_1 \neq \Gamma_2. \quad (8.4)$$

Este resultado es muy importante ya que por medio de un simple reordenamiento de los elementos de la base mencionada, la representación matricial del hamiltoniano queda en forma de bloques, y cada uno de estos bloques corresponde a una representación irreducible. Estos bloques pueden ser diagonalizados por separado, lo cual disminuye considerablemente los recursos computacionales necesarios. Como veremos más adelante, las bases usuales por lo general no están adaptadas simétricamente, y por lo tanto es necesario transformarlas en bases nuevas; sin embargo el esfuerzo vale la pena, ya que permite obtener resultados mucho más precisos usando la misma capacidad de cómputo.

En los ejemplos que discutiremos en este capítulo, la simetría del hamiltoniano estará dada por el grupo  $G = \{U_1, U_2, \dots, U_m\}$ , siendo  $m$  el orden de  $G$ . Por otro lado, el operador  $H_0$  pertenece al grupo de simetría  $G_0 = \{W_1, W_2, \dots, W_n\}$  de orden  $n$ . En general,  $n > m$ .

## 8.2. Teoría de perturbaciones

En el capítulo 7 la teoría de perturbaciones resultó muy útil para sacar conclusiones respecto del espectro de algunos problemas unidimensionales. En particular, para la partícula en una caja con potencial lineal pudimos obtener varios coeficientes de la serie perturbativa por medio del método de Swenson y Danforth. Además, vimos que si  $H_0$  no es degenerado, y además existe un operador unitario  $U$  tal que  $UH(\lambda)U^{-1} = H(-\lambda)$ , entonces la serie perturbativa está compuesta únicamente por potencias pares de  $\lambda$ , en donde  $\lambda = ig$ .

En cambio, si  $H_0$  es degenerado, esta afirmación no es válida. Los autovalores de  $H_0$  serán llamados  $E_m^{(0)}$ , y los autovectores correspondientes son  $|\psi_{m,k}^{(0)}\rangle$ , con  $k = 1, \dots, d_m$ , en donde  $d_m$  es el grado de degeneración del autovalor  $E_m^{(0)}$ . A primer orden, las energías pueden ser escritas de la siguiente manera:

$$E_{m,k} \approx E_m^{(0)} + E_{m,k}^{(1)} \lambda, \quad (8.5)$$

en donde  $k$  solo es un número cuántico verdadero cuando  $\lambda = 0$ , a menos que  $H$  conmute con el operador asociado al número  $k$ . Los coeficientes  $E_{m,k}^{(1)}$  están dados por las  $d_m$  soluciones de la siguiente ecuación[75]:

$$|\mathbf{H}_m - E_m^{(1)} \mathbf{I}| = 0, \quad (8.6)$$

en donde  $(\mathbf{H}_m)_{ij} = \langle \psi_{m,i}^{(0)} | H' | \psi_{m,j}^{(0)} \rangle$ , e  $\mathbf{I}$  es la matriz identidad de  $d_m \times d_m$ . La corrección perturbativa de primer orden es muy útil, ya que si  $E_{m,k}^{(1)} \neq 0$ , entonces  $\text{Im}(E_{m,k}) \neq 0$  para  $g \neq 0$ .

La teoría de grupos puntuales nos da una herramienta para identificar los casos en los cuales las integrales  $\langle \psi_{m,k}^{(0)} | H' | \psi_{m,k'}^{(0)} \rangle$  se anulan. Supongamos que el grupo  $G$  está incluido en  $G_0$ , y que existe un operador  $W_a$  que forma parte de  $G_0$  pero no de  $G$ ; además, este operador cumple con las siguientes propiedades: (i) conmuta con todos los operadores de  $G_0$ ; en otras palabras, forma una clase por sí mismo dentro de  $G_0$ , y por lo tanto  $W_a = W_a^{-1}$ , y (ii)  $W_a H' W_a^{-1} = -H'$ . Bajo estas condiciones,  $H$  es invariante frente al operador unitario  $A = W_a \mathcal{T}$ .

Si  $|\psi_{m,k}^{(0)}\rangle$  es autovector de  $H_0$  con autovalor  $E_m^{(0)}$ , entonces  $W_a |\psi_{m,k}^{(0)}\rangle = \sigma_{m,k} |\psi_{m,k}^{(0)}\rangle$ , con  $\sigma_{m,k} = \pm 1$ , ya que  $W_a$  forma una clase por sí mismo. Luego tenemos:

$$\langle \psi_{m,k}^{(0)} | W_a H' W_a | \psi_{m,k'}^{(0)} \rangle = \sigma_{m,k} \sigma_{m,k'} \langle \psi_{m,k}^{(0)} | H' | \psi_{m,k'}^{(0)} \rangle = -\langle \psi_{m,k}^{(0)} | H' | \psi_{m,k'}^{(0)} \rangle, \quad (8.7)$$

con lo cual el elemento de matriz se anula si  $\sigma_{m,k} \sigma_{m,k'} = 1$ . Debido a que  $W_a$  forma una clase por sí mismo dentro de  $G_0$ , los autovectores correspondientes a autovalores degenerados de  $H_0$  también son autovectores de  $W_a$ , y su autovalor es el mismo; es decir,  $\sigma_{m,k} = \sigma_m$ . Esto implica que el elemento de matriz de la ecuación (8.7) se anula para cualquier valor de  $m, k$  y  $k'$ .

### 8.3. Hamiltonianos pertenecientes a grupos de simetría abelianos

Un grupo de simetría abeliano es un grupo cuyos elementos conmutan entre sí[144]. Los grupos abelianos son en general más fáciles de analizar ya que se puede demostrar que si el grupo de simetría del hamiltoniano es abeliano, entonces los autovalores no son degenerados. En lo que sigue veremos algunos ejemplos de este tipo de problemas.

#### 8.3.1. Dos ejemplos con solución exacta

##### Un oscilador con simetría $C_{2v}$

Comenzaremos por estudiar el siguiente oscilador:

$$H = p_x^2 + p_y^2 + x^2 + y^2 + igxy. \quad (8.8)$$

Los operadores que conforman el grupo de simetría de  $H$  actúan sobre las variables  $x$  e  $y$  de la siguiente manera:

$$\begin{aligned}
 E &: (x, y) \rightarrow (x, y) \\
 C_2 &: (x, y) \rightarrow (-x, -y) \\
 \sigma_{v_1} &: (x, y) \rightarrow (y, x) \\
 \sigma_{v_2} &: (x, y) \rightarrow (-y, -x).
 \end{aligned} \tag{8.9}$$

El operador  $C_2$  representa una rotación en  $\pi$  radianes alrededor del eje  $z$ , y los  $\sigma_v$  son planos de reflexión verticales [143, 144]. Estas transformaciones actúan de la misma manera sobre los momentos  $p_x$  y  $p_y$ , como puede deducirse de la forma de este operador en la representación de coordenadas:  $p_W = -i\hbar(\partial/\partial W)$ . Los grupos de simetría isomorfos al grupo al que pertenece  $H$  son el  $C_{2v}$ , el  $C_{2h}$  y el  $D_2$ . Sin embargo, los operadores que estos contienen no son idénticos a los de la ecuación (8.9), por lo cual presentamos una tabla de caracteres modificada del grupo  $C_{2v}$  (ver tabla 8.6).

El conjunto  $\mathbb{U}$  está conformado por los siguientes operadores unitarios:

$$\begin{aligned}
 \sigma_{d_1} &: (x, y) \rightarrow (x, -y) \\
 \sigma_{d_2} &: (x, y) \rightarrow (-x, y) \\
 C_4 &: (x, y) \rightarrow (-y, x) \\
 C_4^3 &: (x, y) \rightarrow (y, -x),
 \end{aligned} \tag{8.10}$$

ya que cualquiera de ellos seguido de la conjugación compleja deja a  $H$  invariante.

La ecuación de Schrödinger para el hamiltoniano (8.8) tiene solución exacta. Para obtenerla, es necesario realizar el cambio de variable:

$$x = \frac{1}{\sqrt{2}}(s+t) \quad y = \frac{1}{\sqrt{2}}(s-t), \tag{8.11}$$

que nos lleva al siguiente hamiltoniano:

$$\begin{aligned}
 H &= p_s^2 + p_t^2 + ks^2 + k^*t^2, \quad \text{con} \\
 k &= 1 + i\frac{g}{2}.
 \end{aligned} \tag{8.12}$$

Si definimos  $\omega = \sqrt{k} = \omega_r + i\omega_i$ , los autovalores de  $H$  están dados por:

$$E_{m,n} = 2(m+n+1)\omega_R + 2(m-n)i\omega_i, \tag{8.13}$$

donde  $m$  y  $n$  son dos números enteros (incluido el 0) y:

$$\omega_r = \sqrt{\frac{1}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{1 + \frac{g^2}{4}}}, \quad \omega_i = \frac{g}{4\omega_r}. \tag{8.14}$$

Todos los autovalores con  $m = n$  son reales, y aquellos con  $m \neq n$  son complejos cuando  $g \neq 0$ ; en este segundo caso,  $E_{m,n} = E_{nm}^*$ . Por lo tanto, la transición de fase  $\mathcal{P}\mathcal{T}$  ocurre en el límite trivial  $g = 0$ .

Las autofunciones pueden ser escritas de la siguiente manera:

$$\psi_{m,n}(s, t; k) = \phi_m(s; k)\phi_n(t; k^*), \tag{8.15}$$

donde  $\phi_m(k, s)$  es una autofunción de  $p_s^2 + ks^2$ . Estas autofunciones tienen paridad definida:  $\phi_m(k, s) = (-1)^m \phi_m(k, -s)$ . Además, si elegimos las autofunciones de la siguiente manera:

$$\phi_m(s; k) = H_m(\sqrt{\omega} s) \exp\left(-\frac{1}{2}\omega s^2\right), \quad (8.16)$$

entonces tenemos  $\phi_m^*(s; k) = \phi_m(s; k^*)$ .

Se puede verificar que  $\psi_{m,n}(s, t; k) = \psi_{nm}(t, s; k^*)$ . Conociendo esto, y usando las consideraciones que hicimos para las funciones  $\phi_m$ , podemos caracterizar el efecto de los operadores unitarios (8.19) sobre las autofunciones de  $H$ . Para ello, es conveniente analizar el efecto de los operadores (8.9) sobre las nuevas variables:

$$\begin{aligned} E &: (s, t) \rightarrow (s, t) \\ C_2 &: (s, t) \rightarrow (-s, -t) \\ \sigma_{v1} &: (s, t) \rightarrow (s, -t) \\ \sigma_{v2} &: (s, t) \rightarrow (-s, t). \end{aligned} \quad (8.17)$$

Comparando con la tabla de caracteres del grupo  $C_{2v}$  (tabla 8.3) podemos llegar a la conclusión de que las siguientes autofunciones de  $H$  forman una base para cada una de las representaciones irreducibles del grupo:

$$\begin{aligned} A_1 &: \psi_{2m, 2n} \\ A_2 &: \psi_{2m+1, 2n+1} \\ B_1 &: \psi_{2m+1, 2n} \\ B_2 &: \psi_{2m, 2n+1}. \end{aligned} \quad (8.18)$$

Por otro lado, el efecto de los operadores unitarios (8.10) sobre las variables  $s$  y  $t$  es el siguiente:

$$\begin{aligned} \sigma_{d1} &: (s, t) \rightarrow (t, s) \\ \sigma_{d2} &: (s, t) \rightarrow (-t, -s) \\ C_4 &: (s, t) \rightarrow (t, -s) \\ C_4^3 &: (s, t) \rightarrow (-t, s), \end{aligned} \quad (8.19)$$

y por lo tanto el efecto de los operadores antiunitarios del conjunto  $\mathbb{A}$  aplicados a las autofunciones de  $H$  es:

$$\begin{aligned} \sigma_{d1} \mathcal{T} \psi_{m,n}(s, t; k) &= \psi_{n,m}(s, t; k) \\ \sigma_{d2} \mathcal{T} \psi_{m,n}(s, t; k) &= (-1)^{m+n} \psi_{n,m}(s, t; k) \\ C_4 \mathcal{T} \psi_{m,n}(s, t; k) &= (-1)^n \psi_{n,m}(s, t; k) \\ C_4^3 \mathcal{T} \psi_{m,n}(s, t; k) &= (-1)^m \psi_{n,m}(s, t; k). \end{aligned} \quad (8.20)$$

Como se puede ver, los operadores antiunitarios del conjunto  $\mathbb{A}$  tienen como efecto el intercambio de los índices  $m$  y  $n$ . Esto muestra que las soluciones de la ecuación de Schrödinger para el hamiltoniano (8.8) no son autofunciones de estos operadores a menos que  $m = n$ ; según la ecuación (8.13) estas soluciones son las que tienen autovalores reales.

### Un ejemplo con menor simetría

A continuación estudiaremos el siguiente hamiltoniano:

$$H = p_x^2 + p_y^2 + 2x^2 + y^2 + igxy, \quad (8.21)$$

el cual es invariante frente a los operadores de simetría del grupo  $C_2 : \{E, C_2\}$ . La tabla 8.4 muestra la tabla de caracteres del grupo mencionado. Los operadores del grupo  $G$  actúan sobre las variables  $x$  e  $y$  de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} E : (x, y) &\rightarrow (x, y) \\ C_2 : (x, y) &\rightarrow (-x, -y). \end{aligned} \quad (8.22)$$

Además, el conjunto  $\mathbb{U}$  está conformado por los siguientes operadores unitarios:

$$\begin{aligned} \sigma_v(yz) : (x, y) &\rightarrow (-x, y) \\ \sigma_v(xz) : (x, y) &\rightarrow (x, -y). \end{aligned} \quad (8.23)$$

El problema es separable, ya que el potencial es una forma cuadrática. Para verlo, podemos escribirlo de la siguiente manera:

$$V(x, y) = \begin{pmatrix} x & y \end{pmatrix} A \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}, \quad \text{con } A = \begin{pmatrix} 2 & \frac{1}{2}ig \\ \frac{1}{2}ig & 1 \end{pmatrix}. \quad (8.24)$$

Los autovalores de la matriz  $A$  son:

$$k_1 = \frac{3}{2} + \frac{\sqrt{1-g^2}}{2}, \quad k_2 = \frac{3}{2} - \frac{\sqrt{1-g^2}}{2}, \quad (8.25)$$

y por lo tanto podemos hacer un cambio de variable en la forma  $(x, y) \rightarrow (s, t)$  tal que el hamiltoniano (8.21) quede de la siguiente manera:

$$H = p_s^2 + p_t^2 + k_1 s^2 + k_2 t^2. \quad (8.26)$$

Si  $g > 1$ , entonces  $k_1 = k_2^*$ ; caso contrario, tanto  $k_1$  como  $k_2$  son reales, y diferentes entre sí. Dentro de la región definida por  $|g| < 1$ , tanto  $k_1$  como  $k_2$  son mayores que 0, y por lo tanto el oscilador es clásicamente estable. Definiendo  $\omega_i = \sqrt{k_i}$ , obtenemos una expresión para los autovalores de  $H$ :

$$E_{m,n} = (2m+1)\omega_1 + (2n+1)\omega_2, \quad (8.27)$$

Cuando  $g = 1$ ,  $E_{m,n} = \sqrt{6}(m+n+1)$ , por lo cual dos estados con números cuánticos  $(m, n)$  y  $(m', n')$  coalescen si  $m+n = m'+n'$ . Por otro lado,  $E_{m,m} = (\omega_1 + \omega_2)(2m+1)$ ; cuando  $g > 1$ ,  $\omega_1 = \omega_2^*$ , y por lo tanto  $E_{m,m} = 2\text{Re}(\omega_1)(2m+1)$ , es decir,  $E_{m,m}$  es real.

El espectro del hamiltoniano (8.21) puede verse en la figura 8.1.

### 8.3.2. Un ejemplo no trivial con simetría $C_{2v}$

A continuación estudiaremos un ejemplo no trivial con simetría  $C_{2v}$ . Se trata del siguiente oscilador:

$$H_0 = p_x^2 + p_y^2 + \alpha(x^2 + y^2) + \beta x^2 y^2 + igxy; \quad (8.28)$$

cuando  $g = 0$  obtenemos el conocido hamiltoniano de Pullen-Edmonds [145]. Además, si hacemos  $\alpha = 1$  y  $\beta = 0$ , obtenemos el hamiltoniano (8.8). Cuando  $\beta$  es distinto de 0, para  $g = 0$  obtenemos un hamiltoniano hermítico de simetría  $C_{4v}$  (ver tabla 8.5), y cuando  $g \neq 0$  la simetría se ve reducida al grupo  $C_{2v}$ . Los operadores pertenecientes a este grupo que dejan invariante al hamiltoniano 8.8 son aquellos de la ecuación (8.9), mientras que el conjunto  $\mathbb{U}$  está formado por los operadores de simetría de la ecuación (8.10).

Sin embargo, en este caso no se dispone de una solución exacta al problema, y por lo tanto es necesario recurrir a algún método numérico para analizar su espectro. Usaremos el método Rayleigh-Ritz con la base del oscilador armónico adaptada simétricamente. La base del oscilador armónico en dos dimensiones está dada por la siguiente expresión:

$$\varphi_{m,n}(x, y) = \phi_m(x)\phi_n(y), \quad (8.29)$$

en donde  $\phi_m(x)$  son las autofunciones del oscilador armónico (apéndice C). Estas funciones tienen paridad definida, es decir, satisfacen  $\phi_m(-x) = (-1)^m \phi_m(x)$ .

Para adaptarlas simétricamente, es necesario construir funciones que pueden usarse como base para las representaciones irreducibles del grupo  $C_{2v}$ . En este caso es sencillo, y las funciones que se detallan a continuación son una base para cada representación irreducible:

$$\begin{aligned} A_1 &: \varphi_{2m,2n}^+, \varphi_{2m+1,2n+1}^+ \\ A_2 &: \varphi_{2m,2n}^-, \varphi_{2m+1,2n+1}^- \\ B_1 &: \varphi_{2m,2n+1}^+ \\ B_2 &: \varphi_{2m,2n+1}^- \end{aligned} \quad (8.30)$$

en donde se definió:

$$\begin{aligned} \varphi_{i,j}^+ &= \begin{cases} \varphi_{i,i} & i = j \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_{i,j} + \varphi_{j,i}) & i \neq j \end{cases} \\ \varphi_{i,j}^- &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_{i,j} - \varphi_{j,i}) \quad i \neq j \end{aligned} \quad (8.31)$$

Si bien no disponemos de las soluciones exactas para hacer un análisis similar al que hicimos para el oscilador (8.8), las autofunciones de  $H$  sirven como base para las representaciones irreducibles del grupo, y por lo tanto se comportan de la misma manera que los elementos de base (8.30) frente a los distintos operadores de simetría. La tabla 8.1 muestra el efecto de los operadores del conjunto  $\mathbb{U}$  aplicados a las funciones de base (8.30). Como se puede ver, las funciones que forman una base para las representaciones irreducibles  $A_1$  y  $A_2$  son autofunciones de los operadores del conjunto  $\mathbb{A}$ , mientras que las funciones  $B_1$  y  $B_2$  no. Esto implica que los autovalores de los estados con simetría  $B_1$  y  $B_2$  son complejos, mientras que los que tienen simetría  $A_1$  y  $A_2$  pueden ser reales.

Si escribimos a los autoestados  $A_1$  y  $A_2$  de  $H$  de la siguiente manera:

$$\psi^\Gamma = \sum_{m,n} a_{m,n} \varphi_{2m,2n}^\sigma + \sum_{m,n} b_{m,n} \varphi_{2m+1,2n+1}^\sigma \quad (8.32)$$

en donde  $\Gamma = A_1, A_2$  y  $\sigma = +, -$ , respectivamente, podemos ver que para que  $\psi^\Gamma$  sea autofunción de los operadores del grupo  $\mathbb{A}$ , los coeficientes  $a_{m,n}$  deben ser reales y los  $b_{m,n}$  deben ser imaginarios (o viceversa).

En la figura 8.2 se pueden ver los espectros de los estados  $A_1, A_2$  y  $B_1$  calculados por medio del método Rayleigh-Ritz usando  $30^2$  elementos de la base (8.29). Los autovalores de

los estados  $B_2$  no se muestran, pero los cálculos indican que estos son complejos conjugados de los  $B_1$ . En la figura mencionada pareciera ser que hay autovalores correspondientes a los estados  $A_1$  y  $A_2$  que son complejos para todo  $g \neq 0$ ; lo que ocurre en realidad es que la transición de fase se da a un valor muy pequeño de  $g$ . Analizamos algunos de los autovectores de los estados  $A_1$  y  $A_2$  obtenidos por el método variacional, y lo que encontramos es que cuando los autovalores son reales, los coeficientes  $a_{m,n}$  de la ecuación (8.32) son reales, mientras que los  $b_{m,n}$  son imaginarios. En cambio, cuando los autovalores son complejos tanto la parte real como la parte imaginaria de los coeficientes  $a_{m,n}$  y  $b_{m,n}$  es distinta de 0.

Ya que ninguno de los operadores del conjunto  $\mathbb{U}$  (ecuación (8.10)) forma una clase por sí mismo dentro del grupo de simetría de  $H_0$ , las integrales de la ecuación (8.7) no se anulan por simetría, y lo mismo puede decirse de la corrección perturbativa de primer orden.

### 8.3.3. Un oscilador cuártico con simetría $C_2$

Otro ejemplo interesante es el siguiente oscilador:

$$H = p_x^2 + p_y^2 + x^4 + y^4 + igxy^3, \quad (8.33)$$

El grupo  $G$  en este caso es el grupo  $C_2$ , al igual que para el oscilador (8.21).

Los operadores unitarios y antiunitarios que dejan invariante al hamiltoniano en ambos casos son los mismos, sin embargo este problema no tiene solución exacta. Por lo tanto es necesario recurrir a una base adaptada simétricamente. Nuevamente, la base a emplear es la del oscilador armónico (ecuación (8.29), y sección C.1.1); en este caso, los elementos de base con diferentes combinaciones de índices pares e impares forman una base para las representaciones irreducibles  $A$  y  $B$ , según:

$$\begin{aligned} A &: \varphi_{2m,2n}, \varphi_{2m+1,2n+1} \\ B &: \varphi_{2m,2n+1}, \varphi_{2m+1,2n}. \end{aligned} \quad (8.34)$$

De la misma manera que hicimos en el ejemplo anterior, podemos analizar el efecto de los operadores del conjunto  $\mathbb{A}$  sobre las autofunciones expresándolas como combinación lineal de los elementos de base (8.34):

$$\begin{aligned} \psi_A &= \sum_{i,j} a_{i,j} \varphi_{2i,2j} + \sum_{i,j} b_{i,j} \varphi_{2i+1,2j+1} \\ \psi_B &= \sum_{i,j} c_{i,j} \varphi_{2i,2j+1} + \sum_{i,j} d_{i,j} \varphi_{2i+1,2j} \end{aligned} \quad (8.35)$$

y luego analizamos el efecto de los operadores mencionados:

$$\begin{aligned} \sigma_v(yz)\psi_A &= \sum_{ij} a_{ij} \varphi_{2i,2j} - \sum_{ij} b_{ij} \varphi_{2i+1,2j+1} \\ \sigma_v(xz)\psi_A &= \sum_{ij} a_{ij} \varphi_{2i,2j} - \sum_{ij} b_{ij} \varphi_{2i+1,2j+1} \\ \sigma_v(xz)\psi_B &= \sum_{ij} c_{ij} \varphi_{2i,2j+1} - \sum_{ij} d_{ij} \varphi_{2i+1,2j} \\ \sigma_v(yz)\psi_B &= -\sum_{ij} c_{ij} \varphi_{2i,2j+1} + \sum_{ij} d_{ij} \varphi_{2i+1,2j} \end{aligned} \quad (8.36)$$

Como se puede ver, si  $a_{m,n}$  y  $c_{m,n}$  son reales, y  $b_{m,n}$  y  $d_{m,n}$  son imaginarios, entonces la simetría dada por los dos operadores  $\sigma_v, \mathcal{T}$  es exacta. Sin embargo, si se analiza el espectro de  $H$  (figuras 8.3 y 8.4), se puede ver que los autovalores correspondientes a los estados con simetría  $B$  son complejos. Cuando analizamos el efecto de los operadores del conjunto  $\mathbb{A}$  sobre los elementos de la base adaptados simétricamente para el oscilador (8.28), encontramos que los estados con simetría  $B_1$  y  $B_2$  no pueden ser autovectores de ninguno de estos operadores, y por lo tanto sus autovalores son siempre complejos. En este caso, en cambio, sí existe la posibilidad de que esto ocurra, y por ese motivo se puede ver que algunos de los estados con simetría  $B$  pasan de ser complejos a ser reales de manera espontánea. Sin embargo, parece que no hay ningún valor de  $g \neq 0$  para el cual todos los autovalores sean reales simultáneamente, y por lo tanto debemos decir que la transición de fase  $\mathcal{PT}$  se da en el límite  $g = 0$ .

El grupo de simetría de  $H_0$  es el  $C_{4v}$  (tabla 8.5). Como se puede ver en esa tabla, los operadores  $\sigma_v$  que forman parte del conjunto  $\mathbb{U}$  están incluidos dentro de la misma clase; esto implica que la corrección perturbativa de primer orden no se anula por simetría, y por lo tanto es factible que haya autovalores complejos cerca del límite  $g \rightarrow 0$ .

### 8.3.4. Un oscilador cuártico con simetría $C_s$

A continuación trataremos el siguiente oscilador:

$$H = p_x^2 + p_y^2 + x^4 + y^4 + igxy^2. \quad (8.37)$$

Este oscilador pertenece al grupo de simetría  $C_s$ , conformado por los siguientes operadores unitarios:

$$\begin{aligned} E &: (x, y) \rightarrow (x, y) \\ \sigma_h &: (x, y) \rightarrow (x, -y). \end{aligned} \quad (8.38)$$

Además, el conjunto  $\mathbb{U}$  está formado por los siguientes operadores antiunitarios:

$$\begin{aligned} \sigma'_h &: (x, y) \rightarrow (-x, y) \\ C_2 &: (x, y) \rightarrow (-x, -y). \end{aligned} \quad (8.39)$$

Al igual que en los casos anteriores, usamos la base del oscilador armónico adaptada simétricamente. Los siguientes elementos forman una base para las representaciones irreducibles del grupo:

$$\begin{aligned} A' &: \varphi_{2m,2n}, \varphi_{2m+1,2n} \\ A'' &: \varphi_{2m,2n+1}, \varphi_{2m+1,2n+1}. \end{aligned} \quad (8.40)$$

Podemos expresar a las soluciones de la ecuación de Schrödinger para el hamiltoniano (8.37) como combinación lineal de los elementos de base según la representación del grupo a la que pertenecen:

$$\begin{aligned} \psi_{A'} &= \sum_{i,j} a_{i,j} \varphi_{2i,2j} + \sum_{i,j} b_{i,j} \varphi_{2i+1,2j} \\ \psi_{A''} &= \sum_{i,j} c_{i,j} \varphi_{2i,2j+1} + \sum_{i,j} d_{i,j} \varphi_{2i+1,2j+1} \end{aligned} \quad (8.41)$$

y con esto, analizar el efecto de los operadores del conjunto  $\mathbb{A}$  sobre las autofunciones:

$$\begin{aligned}
 \sigma'_h \psi_{A'} &= \sum_{i,j} a_{i,j} \varphi_{2i,2j} - \sum_{i,j} b_{i,j} \varphi_{2i+1,2j} \\
 C_2 \psi_{A'} &= \sum_{i,j} a_{i,j} \varphi_{2i,2j} - \sum_{i,j} b_{i,j} \varphi_{2i+1,2j} \\
 \sigma'_h \psi_{A''} &= \sum_{i,j} c_{i,j} \varphi_{2i,2j+1} - \sum_{i,j} d_{i,j} \varphi_{2i+1,2j+1} \\
 C_2 \psi_{A''} &= - \sum_{i,j} c_{i,j} \varphi_{2i,2j+1} + \sum_{i,j} d_{i,j} \varphi_{2i+1,2j+1}.
 \end{aligned} \tag{8.42}$$

De las ecuaciones anteriores podemos concluir que los autovalores serán reales si  $a_{i,j}$  y  $c_{i,j}$  son reales, y  $b_{i,j}$  y  $d_{i,j}$  son imaginarios. Esto es exactamente lo mismo que ocurrió con el hamiltoniano (8.33), sin embargo como se puede ver en las figuras 8.5 y 8.6, en este caso la transición de fase  $\mathcal{PT}$  se da para  $g \neq 0$ .

Si bien este problema pareciera tener las mismas características que el anterior, en este caso el operador  $C_2$  forma parte del conjunto  $\mathbb{U}$ . Como se puede ver en la tabla 8.5, el operador  $C_2$  forma una clase por sí mismo en el grupo  $C_{4v}$ , y por lo tanto la corrección perturbativa de primer orden se anula por simetría.

## 8.4. Dos hamiltonianos con simetría $T_d$

En esta sección centraremos nuestra atención en dos hamiltonianos que poseen simetría  $T_d$ . Este grupo de simetría no es abeliano, y cuenta con 24 operadores unitarios. La lista de ellos es demasiado larga para incluirla aquí, pero podemos enumerar las clases de operadores. Para entender en qué consisten, es necesario imaginarse un tetraedro cuyos vértices ocupan la mitad de los vértices de un cubo. Este cubo está ubicado en el espacio de tal manera que sus aristas se encuentran perpendiculares al eje  $x$ ,  $y$  o  $z$ , y cada uno de estos tres ejes lo atraviesan por el centro de una de sus caras. Teniendo estos dos cuerpos en mente, podemos enumerar las clases de simetría del grupo:

- $E$ : El operador identidad.
- $8C_3$ : Cuatro ejes de rotación de  $120^\circ$  colocados en los vértices del tetraedro. Estas rotaciones pueden realizarse dos veces para dar un total de ocho elementos en la clase.
- $3C_2$ : Tres ejes de rotación de  $180^\circ$  ubicados sobre los ejes  $x$ ,  $y$  y  $z$ .
- $6S_4$ : Tres ejes de rotación impropia de  $90^\circ$  ubicados sobre los ejes  $x$ ,  $y$  y  $z$ . Estas rotaciones pueden realizarse una o tres veces para dar un total de seis elementos en la clase.
- $6\sigma_d$ : Seis planos de reflexión que pasan a través de una de las aristas del tetraedro y lo dividen en dos partes iguales.

El grupo  $T_d$  no es abeliano, y por lo tanto algunos de los operadores unitarios que lo componen no conmutan con otros. De hecho, el único operador  $\in G$  que conmuta con todos los demás es la identidad. Este grupo tiene cinco representaciones irreducibles: dos unidimensionales  $A_1$  y  $A_2$ , una bidimensional  $E$  y dos tridimensionales  $T_1$  y  $T_2$ .

Los osciladores que trataremos en esta sección son los siguientes:

$$H = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 + x^2 + y^2 + z^2 + igxyz, \quad (8.43)$$

y:

$$H = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 + x^4 + y^4 + z^4 + igxyz, \quad (8.44)$$

Estos dos osciladores son muy similares entre sí y, al igual que todos los casos que venimos trabajando hasta ahora, pueden ser escritos en la forma  $H = H_0 + igH'$ . La simetría del operador  $H_0$  es diferente en ambos osciladores: en el primer caso,  $H_0$  es simétrico frente al grupo de rotación de tres dimensiones  $SU(3)$ , mientras que en el segundo tenemos un operador con simetría cúbica ( $O_h$ ). En ambos casos el grupo  $G$  es un subgrupo de  $G_0$ .

Para obtener los espectros de ambos problemas usamos la base del oscilador armónico en tres dimensiones. La adaptación de esta base por simetría es la siguiente:

$$A_1 : \begin{cases} \varphi_{2m,2m,2m} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} (\varphi_{2m,2m,2n} + \varphi_{2m,2n,2m} + \varphi_{2n,2m,2m}) \\ \frac{1}{\sqrt{6}} (\varphi_{2m,2n,2k} + \varphi_{2k,2m,2n} + \varphi_{2n,2k,2m} + \varphi_{2k,2n,2m} + \varphi_{2m,2k,2n} + \varphi_{2n,2m,2k}) \\ \varphi_{2m+1,2m+1,2m+1} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} (\varphi_{2m+1,2m+1,2n+1} + \varphi_{2m+1,2n+1,2m+1} + \varphi_{2n+1,2m+1,2m+1}) \\ \frac{1}{\sqrt{6}} (\varphi_{2m+1,2n+1,2k+1} + \varphi_{2k+1,2m+1,2n+1} + \varphi_{2n+1,2k+1,2m+1} + \varphi_{2k+1,2n+1,2m+1} \\ + \varphi_{2m+1,2k+1,2n+1} + \varphi_{2n+1,2m+1,2k+1}) \end{cases} \quad (8.45)$$

$$A_2 : \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{6}} (\varphi_{2m,2n,2k} + \varphi_{2k,2m,2n} + \varphi_{2n,2k,2m} - \varphi_{2k,2n,2m} - \varphi_{2m,2k,2n} - \varphi_{2n,2m,2k}) \\ \frac{1}{\sqrt{6}} (\varphi_{2m+1,2n+1,2k+1} + \varphi_{2k+1,2m+1,2n+1} + \varphi_{2n+1,2k+1,2m+1} - \varphi_{2k+1,2n+1,2m+1} - \\ \varphi_{2m+1,2k+1,2n+1} - \varphi_{2n+1,2m+1,2k+1}) \end{cases} \quad (8.46)$$

$$E : \begin{cases} \left\{ \frac{1}{\sqrt{6}} (2\varphi_{2n,2m,2m} - \varphi_{2m,2n,2m} - \varphi_{2m,2m,2n}), \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_{2m,2n,2m} - \varphi_{2m,2m,2n}) \right\} \\ \left\{ \frac{1}{\sqrt{6}} (2\varphi_{2m,2n,2k} - \varphi_{2k,2m,2n} - \varphi_{2n,2k,2m}), \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_{2k,2m,2n} - \varphi_{2n,2k,2m}) \right\} \\ \left\{ \frac{1}{\sqrt{6}} (2\varphi_{2n,2m,2k} - \varphi_{2k,2n,2m} - \varphi_{2m,2k,2n}), \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_{2k,2n,2m} - \varphi_{2m,2k,2n}) \right\} \\ \left\{ \frac{1}{\sqrt{6}} (2\varphi_{2n+1,2m+1,2m+1} - \varphi_{2m+1,2n+1,2m+1} - \varphi_{2m+1,2m+1,2n+1}), \right. \\ \left. \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_{2m+1,2n+1,2m+1} - \varphi_{2m+1,2m+1,2n+1}) \right\} \\ \left\{ \frac{1}{\sqrt{6}} (2\varphi_{2m+1,2n+1,2k+1} - \varphi_{2k+1,2m+1,2n+1} - \varphi_{2n+1,2k+1,2m+1}), \right. \\ \left. \frac{1}{2} (\varphi_{2k+1,2m+1,2n+1} - \varphi_{2n+1,2k+1,2m+1}) \right\} \\ \left\{ \frac{1}{\sqrt{6}} (2\varphi_{2n+1,2m+1,2k+1} - \varphi_{2k+1,2n+1,2m+1} - \varphi_{2m+1,2k+1,2n+1}), \right. \\ \left. \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_{2k+1,2n+1,2m+1} - \varphi_{2m+1,2k+1,2n+1}) \right\} \end{cases} \quad (8.47)$$

$$T_1 : \begin{cases} \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_{2m+1,2n,2k+1} - \varphi_{2k+1,2n,2m+1}), \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_{2k+1,2m+1,2n} - \varphi_{2m+1,2k+1,2n}) \right\}, \\ \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_{2n,2k+1,2m+1} - \varphi_{2n,2m+1,2k+1}) \right\} \\ \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_{2m,2n+1,2k} - \varphi_{2k,2n+1,2m}), \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_{2k,2m,2n+1} - \varphi_{2m,2k,2n+1}), \right. \\ \left. \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_{2n+1,2k,2m} - \varphi_{2n+1,2m,2k}) \right\}. \end{cases} \quad (8.48)$$

$$T_2 : \left\{ \begin{array}{l} \{ \varphi_{2m+1,2n,2n}, \varphi_{2n,2m+1,2n}, \varphi_{2n,2n,2m+1} \} \\ \{ \varphi_{2m,2n+1,2n+1}, \varphi_{2n+1,2m,2n+1}, \varphi_{2n+1,2n+1,2m} \} \\ \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_{2m+1,2n,2k+1} + \varphi_{2k+1,2n,2m+1}), \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_{2k+1,2m+1,2n} + \varphi_{2m+1,2k+1,2n}) \right\} \\ \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_{2n,2k+1,2m+1} + \varphi_{2n,2m+1,2k+1}) \right\} \\ \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_{2m,2n+1,2k} + \varphi_{2k,2n+1,2m}), \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_{2k,2m,2n+1} + \varphi_{2m,2k,2n+1}) \right\} \\ \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_{2n+1,2k,2m} + \varphi_{2n+1,2m,2k}) \right\}. \end{array} \right. \quad (8.49)$$

En las figuras 8.7 a 8.12 se pueden ver las partes real e imaginaria de la energía de los autoestados del oscilador (8.43). Por otro lado, las partes real e imaginaria de los autoestados del oscilador (8.44) se pueden ver en las figuras 8.13 a 8.18. Los cálculos se hicieron usando 5000 elementos de base.

En ambos casos, pareciera haber un intervalo de valores de  $g$  en el cual el espectro es enteramente real. Bender y Weir[142] trataron un oscilador muy parecido a (8.43):  $H^{BW} = H_0/2 + igxyz$  y estimaron que la transición de fase  $\mathcal{PT}$  ocurre en  $g \approx 0,25$ . La relación entre ese punto excepcional y el de nuestro oscilador es  $g_c = 2g_c^{BW}$ . Como se puede ver en las figuras mencionadas, aparecen valores complejos para valores de  $g$  menores que 0,5. En general, los estados con número cuántico mayor suelen volverse complejos a valores más pequeños de  $g$ , y resulta difícil estimar si estos valores críticos tienden a un valor distinto de 0 conforme aumenta el número cuántico. Por lo tanto, es difícil estimar si realmente ocurre una transición de fase  $\mathcal{PT}$  a un valor de  $g$  distinto de 0.

El conjunto  $\mathbb{U}$  contiene al operador inversión espacial  $\hat{i}$ . Este operador forma una clase por sí mismo dentro de los grupos  $SU(3)$  y  $O_h$ , y por lo tanto la corrección perturbativa de primer orden se anula por simetría.

## 8.5. Efecto Stark con campo eléctrico imaginario

En lo que sigue trataremos tres ejemplos del que llamaremos “efecto Stark imaginario”. Para este tipo de problemas, podemos escribir al hamiltoniano de la siguiente manera:

$$H = H_0 + igz. \quad (8.50)$$

La razón de encuadrar a estos hamiltonianos bajo el nombre efecto Stark imaginario es el hecho de que la perturbación  $gz$  puede ser vista como el efecto de un campo eléctrico sobre una partícula cargada, y si multiplicamos a la constante de fuerza  $g$  por el número imaginario, podríamos decir que el campo eléctrico es imaginario. Lógicamente, esto es simplemente una manera de nombrar los problemas, y no una aplicación física real.

La perturbación  $igz$  tiene simetría  $C_{\infty h}$ ; como veremos en cada caso particular, este grupo es un subgrupo de aquel al que corresponde  $H_0$ , y por lo tanto determina la simetría del hamiltoniano. Además de conmutar con los operadores del grupo  $C_{\infty h}$ , los tres hamiltonianos conmutan con la inversión de todas las variables seguida de la conjugación compleja.

Para este tipo de problemas, la perturbación  $H' = z$  puede romper la degeneración del espectro de  $H_0$ , pero los estados con  $m > 0$  permanecen doblemente degenerados, ya que los autovalores de  $H$  no dependen del signo del número cuántico magnético. Debido a que  $\hat{i}\psi_{\nu,l,m}^{(0)} = (-1)^l \psi_{\nu,l,m}^{(0)}$ , y además  $\hat{i}z\hat{i} = -z$ , los elementos de matriz

$$z_{\nu,l,m}^{\nu',l',m'} = \left\langle \psi_{\nu,l,m}^{(0)} \left| z \right| \psi_{\nu',l',m'}^{(0)} \right\rangle \quad (8.51)$$

se anulan cuando  $l - l'$  es un número par. Las correcciones perturbativas de primer orden  $E_{\nu, l, m}^{(1)}$  están dadas por elementos de matriz de la forma (8.51).

En lo que sigue, discutiremos tres ejemplos diferentes.

### 8.5.1. Para el oscilador armónico

El primero de ellos es:

$$H = -\frac{1}{2}\nabla^2 + \frac{1}{2}r^2 + igz. \quad (8.52)$$

En este hamiltoniano,  $H_0$  es un oscilador armónico isotrópico, cuyo grupo de simetría es el que contiene a todos los operadores unitarios que actúan sobre el espacio de tres dimensiones,  $SU(3)$ .

Este problema tiene solución exacta. Para obtenerla, es necesario realizar el cambio de variable  $(x', y', z') = (x, y, z + ig)$ . Con este, obtenemos:

$$H = -\frac{1}{2}(\nabla')^2 + \frac{1}{2}(r')^2 + \frac{1}{2}g^2. \quad (8.53)$$

Los autovalores de  $H$  son:

$$E_k = \left(k + \frac{3}{2}\right) + \frac{1}{2}g^2, \quad k = n_1 + n_2 + n_3, \quad n_1, n_2, n_3 = 0, 1, 2, \dots \quad (8.54)$$

y las autofunciones:

$$\psi_{n_1 n_2 n_3}(\mathbf{r}) = \phi_{n_1}(x)\phi_{n_2}(y)\phi_{n_3}(z + ig), \quad (8.55)$$

en donde  $\phi_i(x)$  es una autofunción del oscilador armónico unidimensional  $(p^2 + x^2)/2$ . Se puede ver en la ecuación (8.55) que la perturbación no rompe la degeneración, sino que simplemente le suma  $g^2/2$  a todos los estados.

El efecto de aplicar el operador inversión espacial a una autofunción de  $H$  es el siguiente:

$$\hat{i}\psi_{n_1, n_2, n_3}(x, y, z) = \phi_{n_1}(-x)\phi_{n_2}(-y)\phi_{n_3}(-z + ig). \quad (8.56)$$

Luego, esta operación seguida de la inversión temporal da:

$$\mathcal{T}\hat{i}\psi_{n_1, n_2, n_3}(x, y, z) = [\phi_{n_1}(-x)\phi_{n_2}(-y)\phi_{n_3}(-z + ig)]^* = (-1)^k \psi_{n_1, n_2, n_3}(x, y, z), \quad (8.57)$$

en donde  $k = n_1 + n_2 + n_3$ . Esto quiere decir que todas las autofunciones de  $H$  son autofunciones de  $\hat{i}\mathcal{T}$ .

La corrección perturbativa de primer orden a cualquier nivel de energía  $E_n^{(0)}$  está dada por elementos de matriz de la forma:

$$\left\langle \psi_{n_1, n_2, n_3}^{(0)} \left| z \right| \psi_{m_1, m_2, m_3}^{(0)} \right\rangle = \delta_{n_1, m_1} \delta_{n_2, m_2} \langle \phi_{n_3} | z | \phi_{m_3} \rangle, \quad (8.58)$$

en donde  $n_1 + n_2 + n_3 = m_1 + m_2 + m_3$ , y  $\delta_{m, n}$  es la delta de Kronecker. Estos elementos se anulan siempre, ya que si  $n_3 = m_3$ ,  $\langle \phi_{n_3} | z | \phi_{m_3} \rangle$  se anula por paridad, y si  $n_3 \neq m_3$ , entonces alguna de las deltas de Kronecker debe anularse.

### 8.5.2. Para el potencial lineal

El segundo problema a tratar es el siguiente:

$$H = -\frac{1}{2}\nabla^2 + r + igz. \quad (8.59)$$

En este caso, al igual que en el anterior,  $H_0$  tiene simetría  $SU(3)$ ; por lo tanto, la simetría de  $H$  es  $C_{\infty v}$ . Este problema no tiene solución exacta, pero sin embargo podemos obtener su espectro de manera aproximada usando el método variacional de Rayleigh-Ritz. La base a emplear en este caso es la de Slater:

$$\begin{aligned} \varphi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) &= R_n(r)Y_l^m(\theta, \phi), \\ R_n(r) &= N_n r^{n-1} e^{-r}, \quad Y_l^m(\theta, \phi) = N'_{l,m} e^{im\phi} P_l^m(\cos \theta), \\ N_n &= \sqrt{\frac{2^{2m+1}}{(2m)!}}, \quad N'_{l,m} = (-1)^m \sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{4\pi(l+m)!}}, \end{aligned} \quad (8.60)$$

en donde  $P_l^m$  son los polinomios de Legendre. La base de Slater tiene la ventaja de ser fácil de programar, pero sus elementos presentan casi dependencia lineal, es decir, algunos de los autovalores de la matriz de solapamiento  $S_{lm}$  definida según  $(S_{lm})_{i,j} = \langle \varphi_{i,l,m} | \varphi_{j,l,m} \rangle$  son muy pequeños. Este problema se hace más notorio con el tamaño de la base, y si se usa la precisión dada por el punto flotante de la computadora (aproximadamente 15 dígitos), solo es posible usar 15 o 16 elementos de la parte radial sin tener problemas numéricos. Las figuras 8.20 a 8.22 muestran algunos resultados para diferentes valores de  $m$ ; como se puede apreciar, existe un intervalo de valores de  $g$  dentro del cual los autovalores son todos reales. Como se puede apreciar en los estados con  $m = 1$  y  $2$ , la inestabilidad numérica se vuelve evidente. Sin embargo, los resultados son útiles desde el punto de vista cualitativo.

La corrección perturbativa de primer orden para cualquier nivel de energía  $E_{\nu,l}^{(0)}$  está dada por elementos de matriz de la siguiente forma:

$$z_{\nu,l,m}^{\nu,l,m'} = \left\langle \psi_{\nu,l,m}^{(0)} \left| z \right| \psi_{\nu,l,m'}^{(0)} \right\rangle. \quad (8.61)$$

Debido a que  $l = l'$  (ecuación (8.51)), estos elementos se anulan para cualquier valor de  $\nu$  y  $l$ . Esto está de acuerdo con el hecho de que la transición de fase  $\mathcal{PT}$  ocurre en  $g \neq 0$ . Podríamos haber llegado a esta misma conclusión teniendo en cuenta que la inversión espacial  $\hat{i}$  forma una clase por sí misma dentro del grupo de simetría  $SU(3)$ .

### 8.5.3. Para el átomo de hidrogeno

Por último, trataremos el siguiente problema:

$$H = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r} + igz. \quad (8.62)$$

Este hamiltoniano puede ser visto como el del átomo de hidrógeno sometido a un campo eléctrico imaginario. La simetría de  $H_0$  para este hamiltoniano va más allá del grupo de operadores unitarios de tres dimensiones, ya que existen simetrías adicionales como consecuencia de que  $H_0$  conmuta con el vector Runge-Lenz [146]. De hecho,  $H_0$  conmuta con

todos los operadores de simetría del grupo  $SO(4)$ ; aunque para verlo es necesario definir las variables que componen la esfera de Fock:

$$\begin{aligned}\xi_0 &= \frac{p_0^2 - p^2}{p_0^2 + p^2}, & p_0 &= \sqrt{-2mE}, & p^2 &= p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 \\ \xi_i &= \frac{2p_0 p_i}{p_0^2 + p^2}, & i &= x, y, z.\end{aligned}\tag{8.63}$$

El operador inversión en el espacio de cuatro dimensiones debe invertir las cuatro coordenadas  $\xi_0, \xi_x, \xi_y$  y  $\xi_z$ . Sin embargo, el operador inversión en el espacio de tres dimensiones solo invierte  $p_x, p_y$  y  $p_z$ , es decir, las tres coordenadas  $\xi_x, \xi_y$  y  $\xi_z$ , y por lo tanto cualquier rotación respecto de un eje que no sea el de  $\xi_0$  no conmuta con este operador. Esto implica que dentro del grupo de simetría de  $H_0$ , el operador  $\hat{i}$  no forma una clase por sí mismo.

Para obtener los autovalores del hamiltoniano (8.62) recurrimos al método variacional de la sección 6.1.2, reemplazando  $F$  por  $ig$  en donde corresponda. El valor de  $\delta = \lambda^3 \beta$  se hace igual a 0,01, pero en este caso el  $\beta$  de la ecuación (6.31) es igual a  $\mp ig$ , en lugar de ser igual a  $\mp F$ . En la figura 8.19 se puede ver la parte real e imaginaria de los primeros estados etiquetados según el número  $q = n_1 - n_2$ , siendo  $n_1$  y  $n_2$  los números cuánticos correspondientes a las dos ecuaciones en coordenadas parabólicas cuadradas (ver sección 6.1.2). Como se puede apreciar, los autovalores de  $H$  son complejos para todo  $g \neq 0$  a menos que  $q = 0$ . Esto implica que la simetría antiunitaria dada por la inversión espacial seguida de la inversión temporal está rota para todo  $g$ .

La serie perturbativa para el efecto Stark en el átomo de hidrógeno puede ser escrita de la siguiente manera[75]:

$$E_{n,q,|m|} = \sum_{j=0}^{\infty} E_{n,q,|m|}^{(j)} \lambda^j,\tag{8.64}$$

en donde  $\lambda = ig$ ,  $q = n_1 - n_2$ , como ya habíamos definido, y  $n = n_1 + n_2 + |m| + 1$ . Todos los coeficientes de orden impar se anulan cuando  $q = 0$ , pero cuando  $q \neq 0$  no; por lo tanto, es de esperar que los estados con  $q \neq 0$  sean complejos para todo  $g \neq 0$ . Esto está de acuerdo con los resultados, y con todos los argumentos que expusimos hasta ahora.

## 8.6. Discusión

En este capítulo hemos tratado varios hamiltonianos no hermíticos multidimensionales, estudiando los distintos operadores antiunitarios que los dejan invariantes. Los primeros dos ejemplos que tratamos tienen solución exacta. De ellos, uno presenta transición de fase  $\mathcal{PT}$  y el otro no (o, dicho de otro modo, la transición de fase se da en el límite trivial  $g = 0$ ). En el primer caso, mostramos que los estados cuyos autovalores son complejos no son autoestados de ninguno de los operadores antiunitarios que conmutan con el hamiltoniano, mientras que los estados cuyos autovalores son reales sí son autoestados de estos operadores.

Luego estudiamos el oscilador de Pullens y Edmonds (8.28), el cual contiene al oscilador (8.8), que ya habíamos estudiado. Calculamos numéricamente el espectro de este oscilador para  $\beta \neq 0$  (lo cual implica que el problema deja de tener solución exacta), y encontramos que para este problema la transición de fase ocurre en el límite trivial  $g = 0$ . Para estudiar cómo actúan los operadores antiunitarios que conmutan con  $H$  sobre las autofunciones, expresamos a estas últimas como combinación lineal de elementos de una base adaptada

simétricamente y vimos que es imposible que algunos estados sean autofunción de dichos operadores. Estos estados son los que se corresponden con autovalores complejos para todo  $g$ . En cambio, los estados cuyos autovalores son reales para ciertos valores de  $g$  sí pueden ser autoestados de los operadores antiunitarios mencionados. Al analizar los autovectores obtenidos numéricamente, vemos que los que corresponden a autovalores reales son autovectores de los operadores antiunitarios que conmutan con el hamiltoniano. Por otro lado, la corrección perturbativa de primer orden no se anula por simetría.

Los casos siguientes son los osciladores (8.33) y (8.37). Estos osciladores son muy parecidos entre sí, y un análisis similar al que realizamos para el oscilador de Pullen y Edmonds sobre las funciones de base adaptada simétricamente muestra que ambos osciladores pueden tener transición de fase  $\mathcal{PT}$  en  $g \neq 0$ . Sin embargo, al calcular el espectro, vemos que el primero de ellos tiene autovalores complejos para todo  $g \neq 0$ , mientras que el segundo muestra una transición de fase bien definida. Esto está de acuerdo con el hecho de que la corrección perturbativa de primer orden se anula por simetría para el segundo problema, pero no para el primero.

A continuación tratamos dos problemas con simetría  $T_d$ : un oscilador armónico perturbado, y otro cuártico perturbado. Los hamiltonianos de estos problemas conmutan con el operador antiunitario  $A = \hat{i}\mathcal{T}$ . El operador  $\hat{i}$  forma una clase por sí mismo dentro del grupo de simetría de  $H_0$ , y por lo tanto la corrección perturbativa de primer orden se anula por simetría. Como consecuencia, es posible que los problemas mencionados presenten una transición de fase  $\mathcal{PT}$  para  $g \neq 0$ . Para el oscilador armónico, nuestra estimación del punto en el cual ocurre la transición de fase  $\mathcal{PT}$  es menor que la que obtuvieron Bender y Weir. Si bien ellos usaron más elementos de base en sus cálculos, debido a que nosotros usamos una base adaptada simétricamente el número efectivo de elementos de base es mayor, de manera que nuestros cálculos son más precisos. A medida que el número cuántico  $n$  crece, los puntos excepcionales se van acercando al origen; la cantidad de puntos excepcionales que calculamos no es suficiente como para saber con certeza si en el límite  $n \rightarrow \infty$ , los puntos excepcionales llegan al origen o si tienden a un valor de  $g \neq 0$ , por lo cual no podemos afirmar que la transición de fase  $\mathcal{PT}$  ocurre en un límite no trivial.

Por último, tratamos el efecto Stark con campo eléctrico imaginario en tres problemas diferentes. Encontramos que para el oscilador armónico isotrópico y para el potencial lineal, la transición de fase  $\mathcal{PT}$  se da para  $g > 0$ , pero en el átomo de hidrógeno, existen autovalores complejos para cualquier valor de  $g \neq 0$ . Esto se debe a que en el último caso el grupo de simetría de  $H_0$  es más amplio, de manera que la inversión espacial no forma una clase por sí misma.

Los diversos ejemplos que tratamos en este capítulo muestran que la Teoría de Grupos Puntuales y la Teoría de Perturbaciones son herramientas muy útiles para analizar los espectros de hamiltonianos no hermíticos. En el caso del hamiltoniano (8.28) con simetría  $C_{2v}$ , la Teoría de Grupos Puntuales fue capaz de predecir que los estados con simetría  $B_1$  y  $B_2$  tienen autovalores complejos, y en el caso de los hamiltonianos de menor simetría de las secciones 8.3.3 y 8.3.4, la Teoría de Perturbaciones a primer orden permite distinguir un problema del otro. Si bien hemos aplicado las dos teorías mencionadas de manera exitosa, salvo en el caso puntual del oscilador de Pullens y Edmonds estas no fueron suficientes para predecir si la transición de fase  $\mathcal{PT}$  se da en el caso trivial  $g = 0$  o no. Sin embargo, todos los problemas estudiados en este capítulo presentan una característica en común; si  $A = U\mathcal{T}$  conmuta con  $H$ , y si  $U$  forma una clase por sí mismo dentro del grupo de simetría de  $H_0$ , la transición de fase  $\mathcal{PT}$  se da para  $g \neq 0$ . Pareciera ser que lo que demostramos para la corrección perturbativa de primer orden también es válido para el resto de las correcciones

de orden impar.

	$\varphi_{2m,2n}^+$	$\varphi_{2m+1,2n+1}^+$	$\varphi_{2m,2n}^-$	$\varphi_{2m+1,2n+1}^-$	$\varphi_{2m,2n+1}^+$	$\varphi_{2m,2n+1}^-$
$\sigma_{d1}$	+	-	+	-	$-\varphi_{2m,2n+1}^-$	$-\varphi_{2m,2n+1}^+$
$\sigma_{d2}$	+	-	+	-	$\varphi_{2m,2n+1}^-$	$\varphi_{2m,2n+1}^+$
$C_4$	+	-	-	+	$-\varphi_{2m,2n+1}^-$	$\varphi_{2m,2n+1}^+$
$C_4^3$	+	-	-	+	$\varphi_{2m,2n+1}^-$	$-\varphi_{2m,2n+1}^+$

Tabla 8.1: Efecto de los operadores (8.10) sobre las funciones de base (8.30). Los signos + y - indican que la función es autofunción del operador correspondiente con autovalor +1 o -1, respectivamente.

	$E$	$\hat{i}$
$A_g$	1	1
$A_u$	1	-1

Tabla 8.2: Tabla de caracteres del grupo  $C_i$

	$E$	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$	Lineales	Cuadráticas
$A_1$	1	1	1	1	$z$	$x^2, y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1	-1		$xy$
$B_1$	1	-1	1	-1	$x$	$xz$
$B_2$	1	-1	-1	1	$y$	$yz$

Tabla 8.3: Tabla de caracteres del grupo  $C_{2v}$ .

	$E$	$C_2$	Lineales	Cuadráticas
$A$	1	1	$z$	$x^2, y^2, z^2, xy$
$B$	1	-1	$x, y$	$yz, xz$

Tabla 8.4: Tabla de caracteres del grupo  $C_2$ .

	$A_1$	$2C_4(z)$	$C_2$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	Lineales	Cuadráticas	Cuárticas
$A_1$	1	1	1	1	1	$z$	$x^2 + y^2, z^2$	$xy^3 - yx^3$
$A_2$	1	1	1	-1	-1			
$B_1$	1	-1	1	1	-1		$x^2 - y^2$	
$B_2$	1	-1	1	-1	1		$xy$	
$E$	2	0	-2	0	0	$(x, y)$	$(xz, yz)$	

Tabla 8.5: Tabla de caracteres del grupo  $C_{4v}$ .

	$E$	$C_2$	$\sigma_{v1}$	$\sigma_{v2}$	Lineales	Cuadráticas
$A_1$	1	1	1	1		$x^2 + y^2$
$A_2$	1	1	-1	-1		$x^2 - y^2$
$B_1$	1	-1	1	-1	$x + y$	
$B_2$	1	-1	-1	1	$x - y$	

Tabla 8.6: Tabla de caracteres del grupo  $C_{2v}$  modificada.

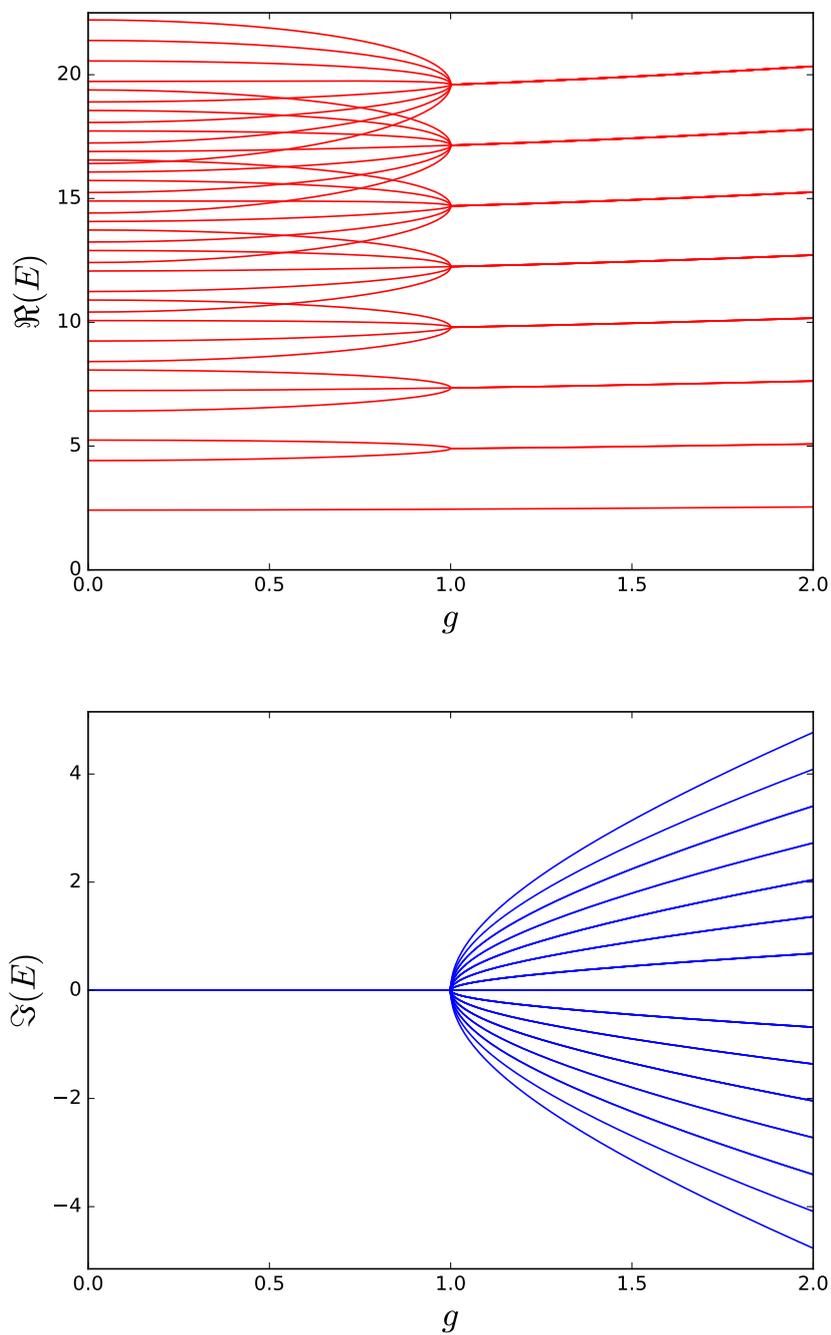
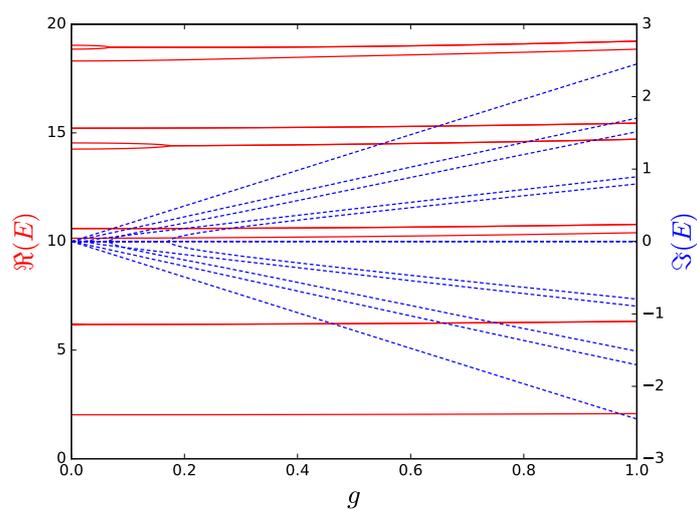
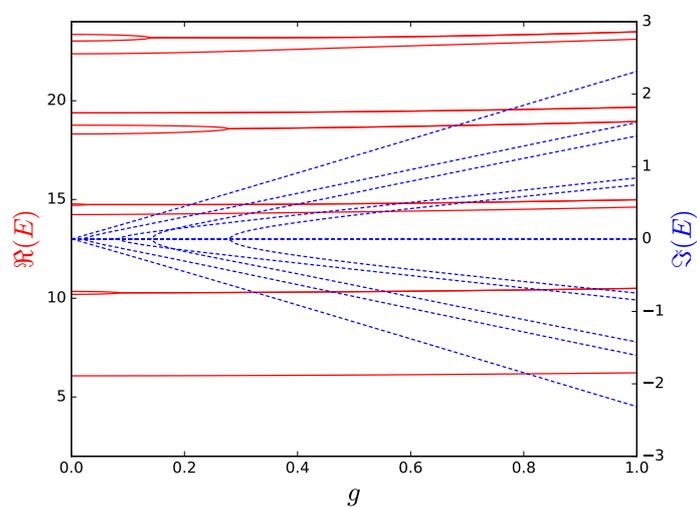
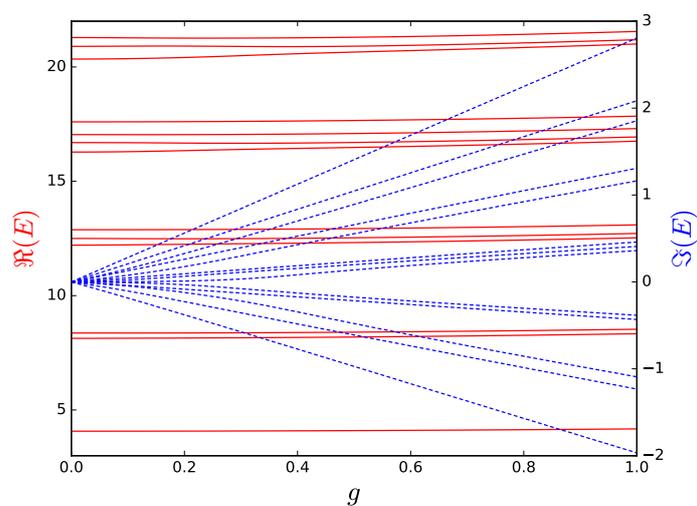


Figura 8.1: Primeros estados del hamiltoniano (8.21) con  $\alpha = 1$ ,  $\beta = 0,1$  separados por simetría.

(a) Estados  $A_1$ .(b) Estados  $A_2$ .(c) Estados  $B_1$ .Figura 8.2: Primeros estados del hamiltoniano (8.28) con  $\alpha = 1$ ,  $\beta = 0,1$  separados por simetría.

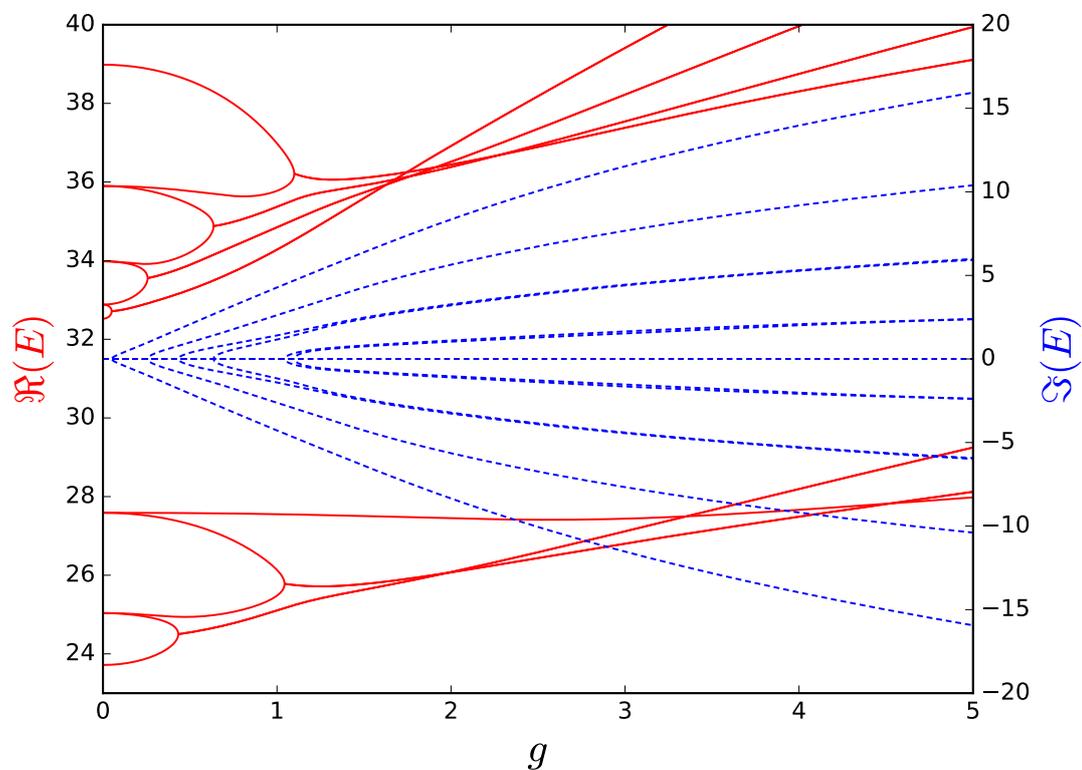
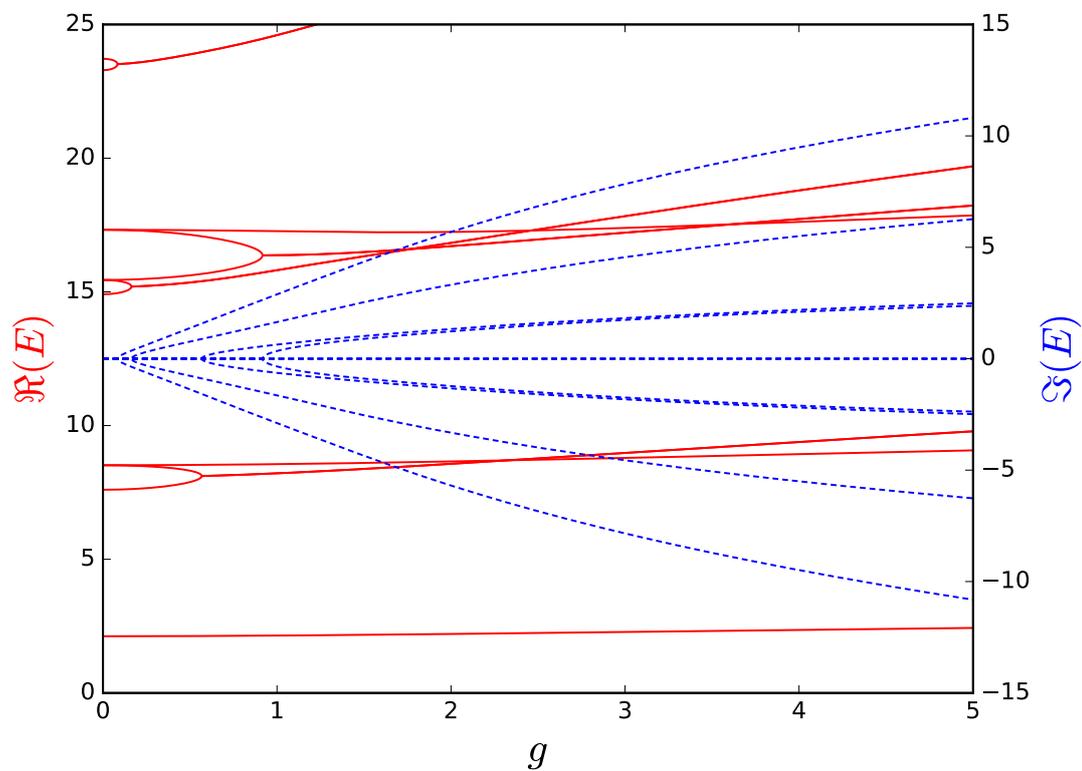
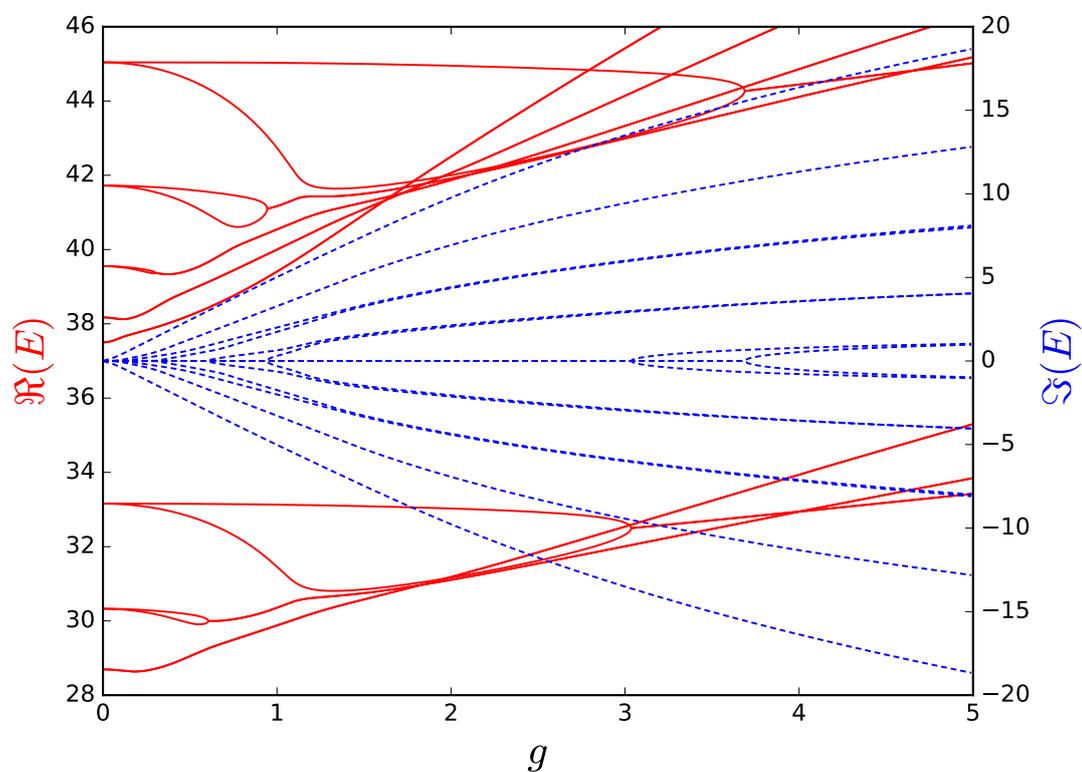
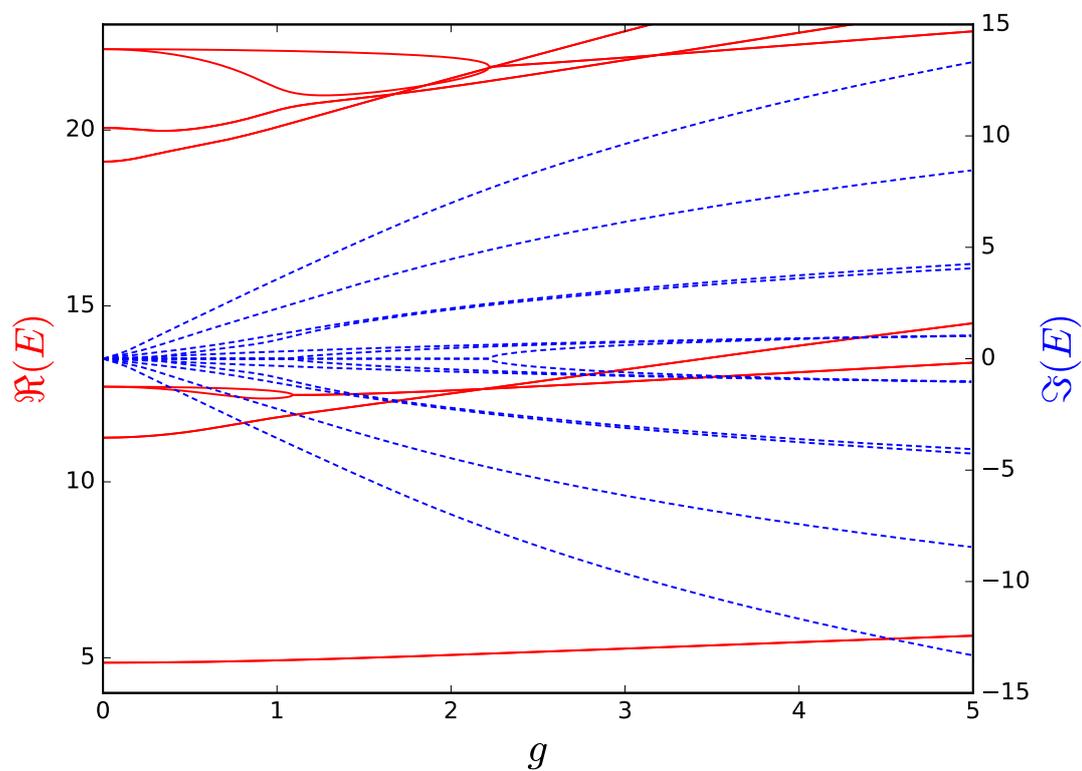


Figura 8.3: Estados A del oscilador (8.33).

Figura 8.4: Estados  $B$  del oscilador (8.33).

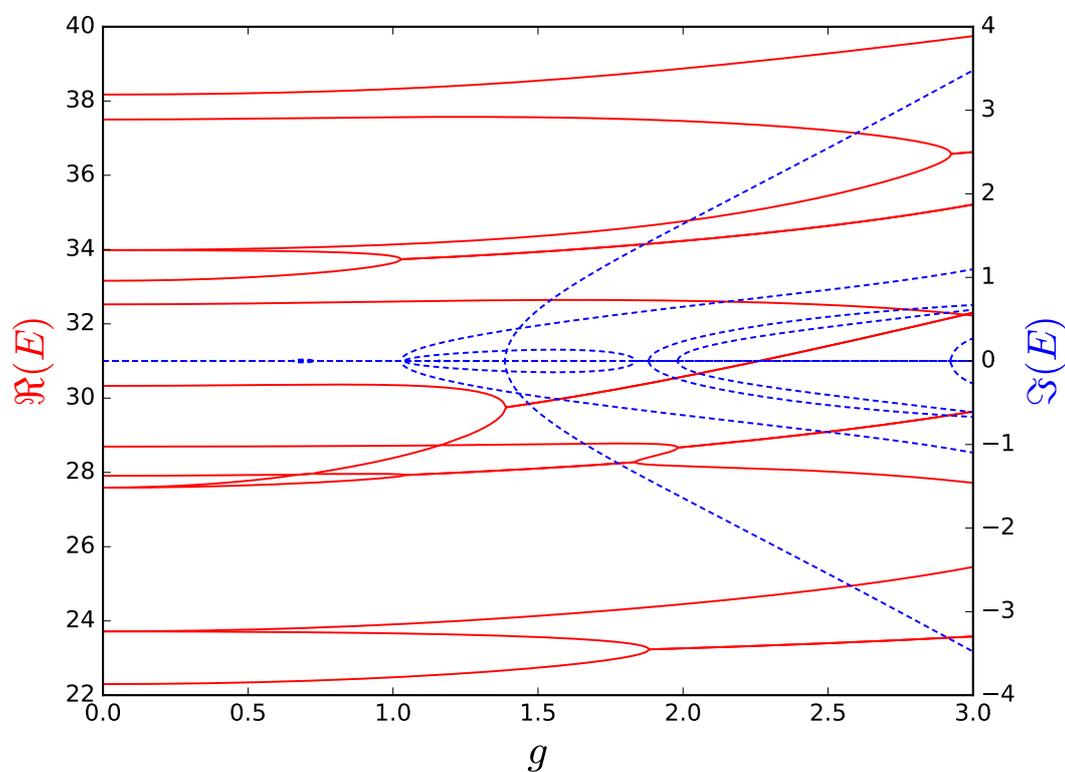
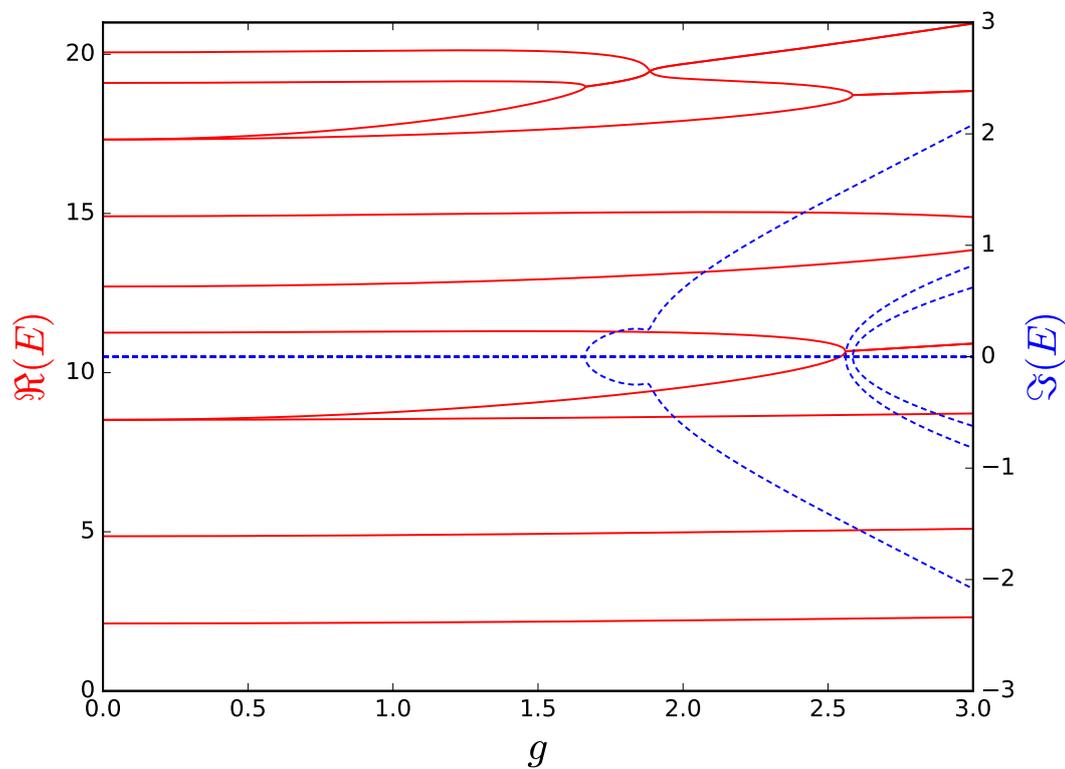
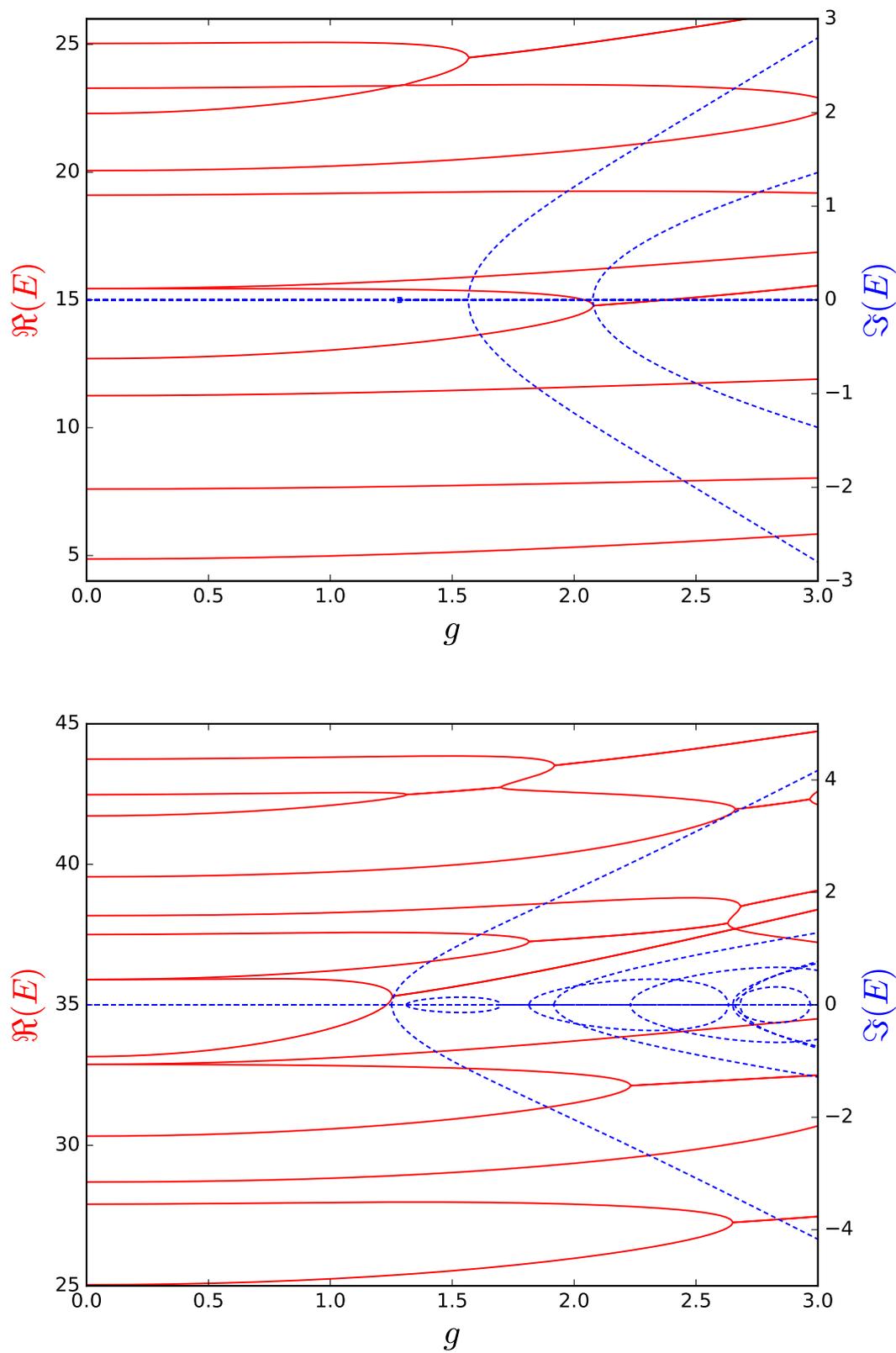
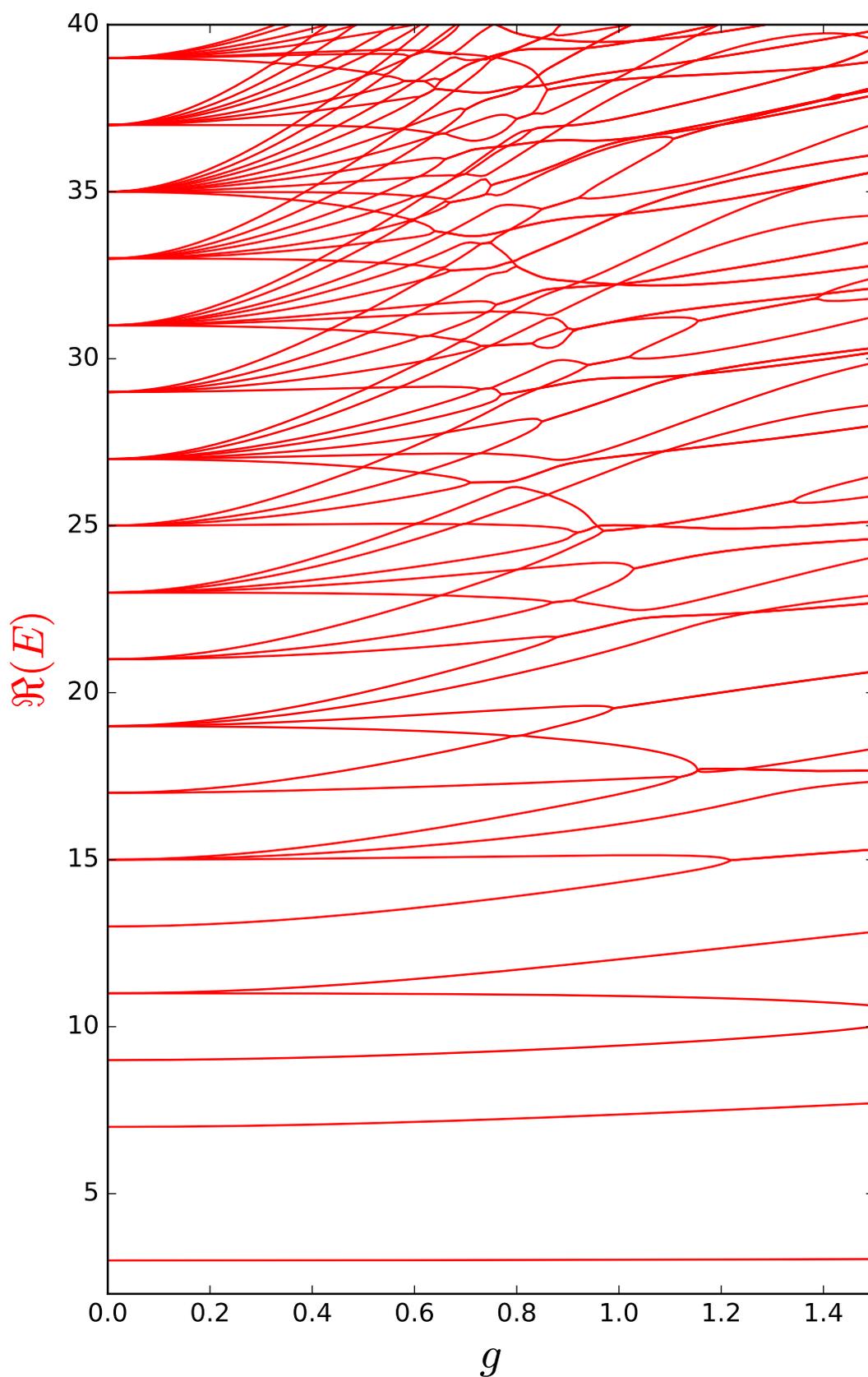


Figura 8.5: Estados A del oscilador (8.37).

Figura 8.6: Estados  $B$  del oscilador (8.37).

Figura 8.7: Parte real de los estados  $A_1$  del oscilador (8.43).

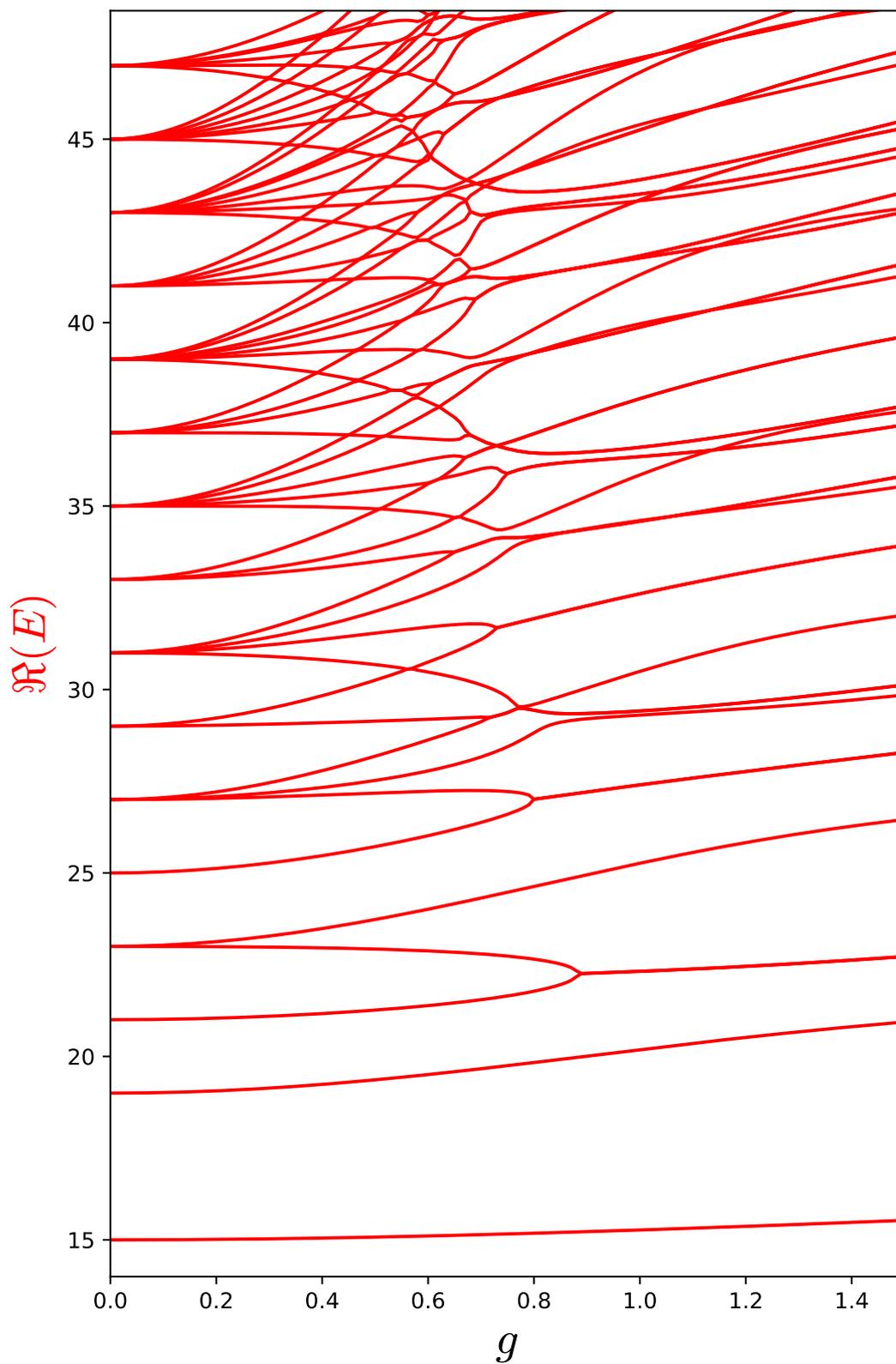
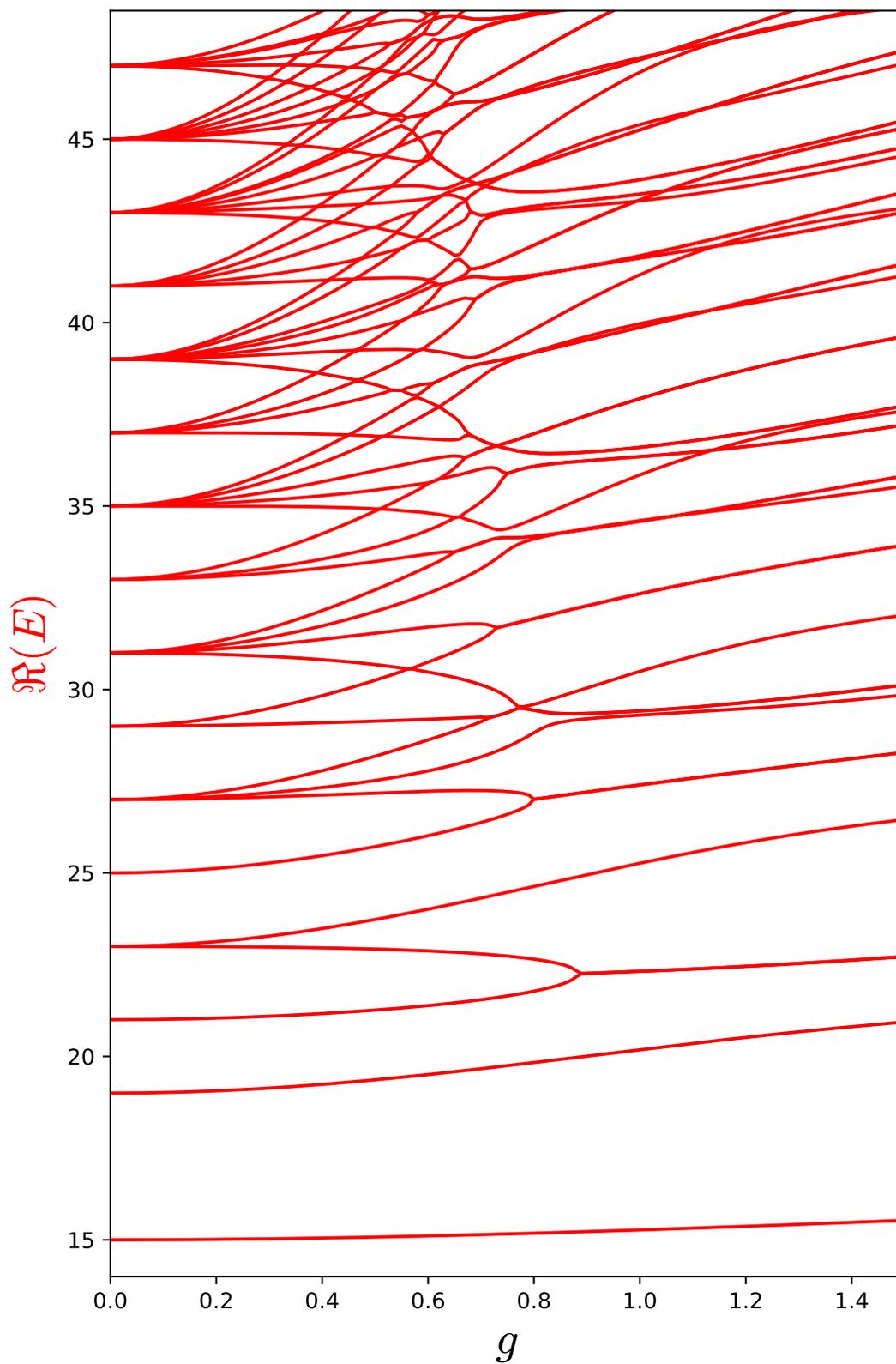
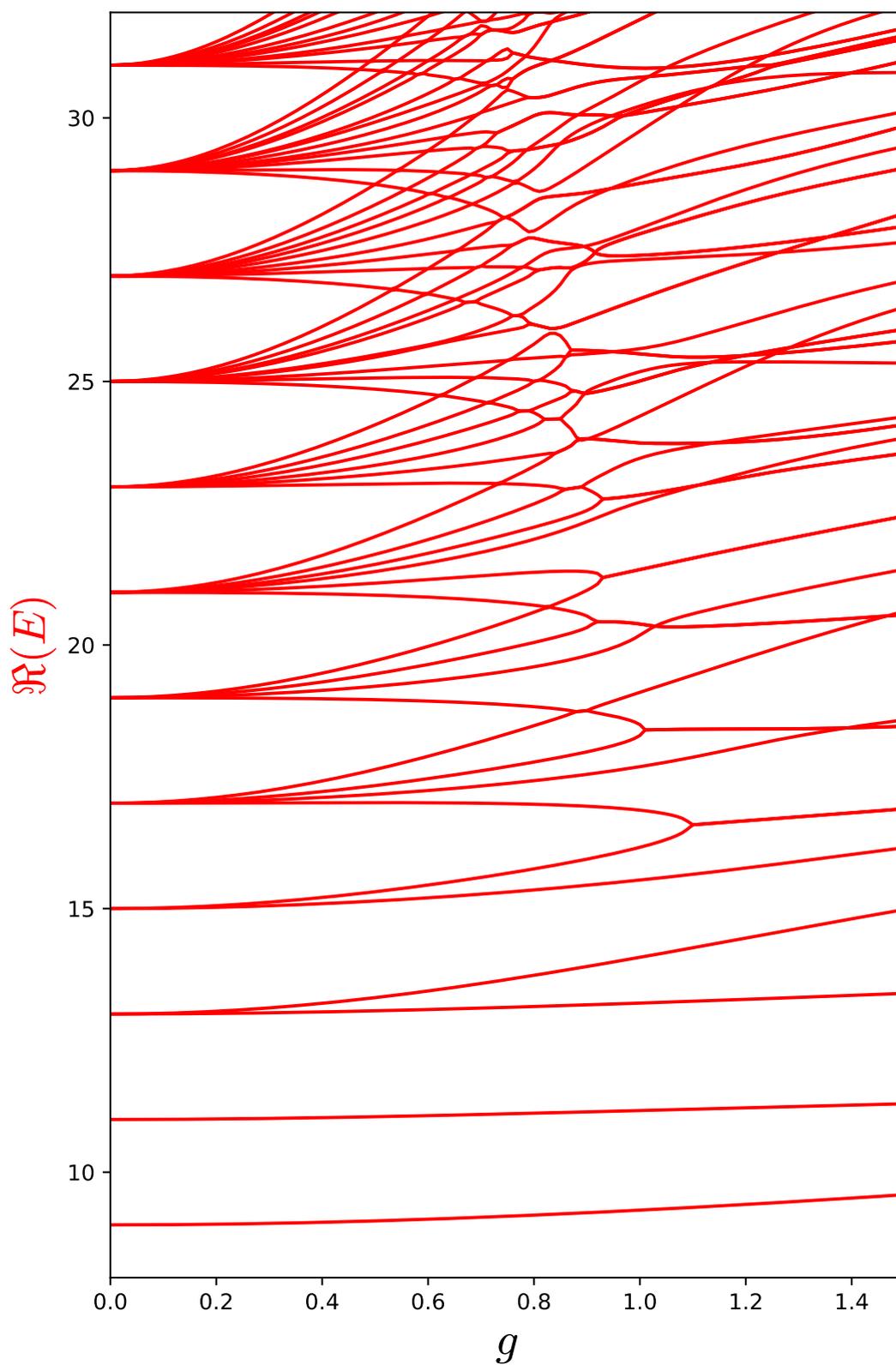
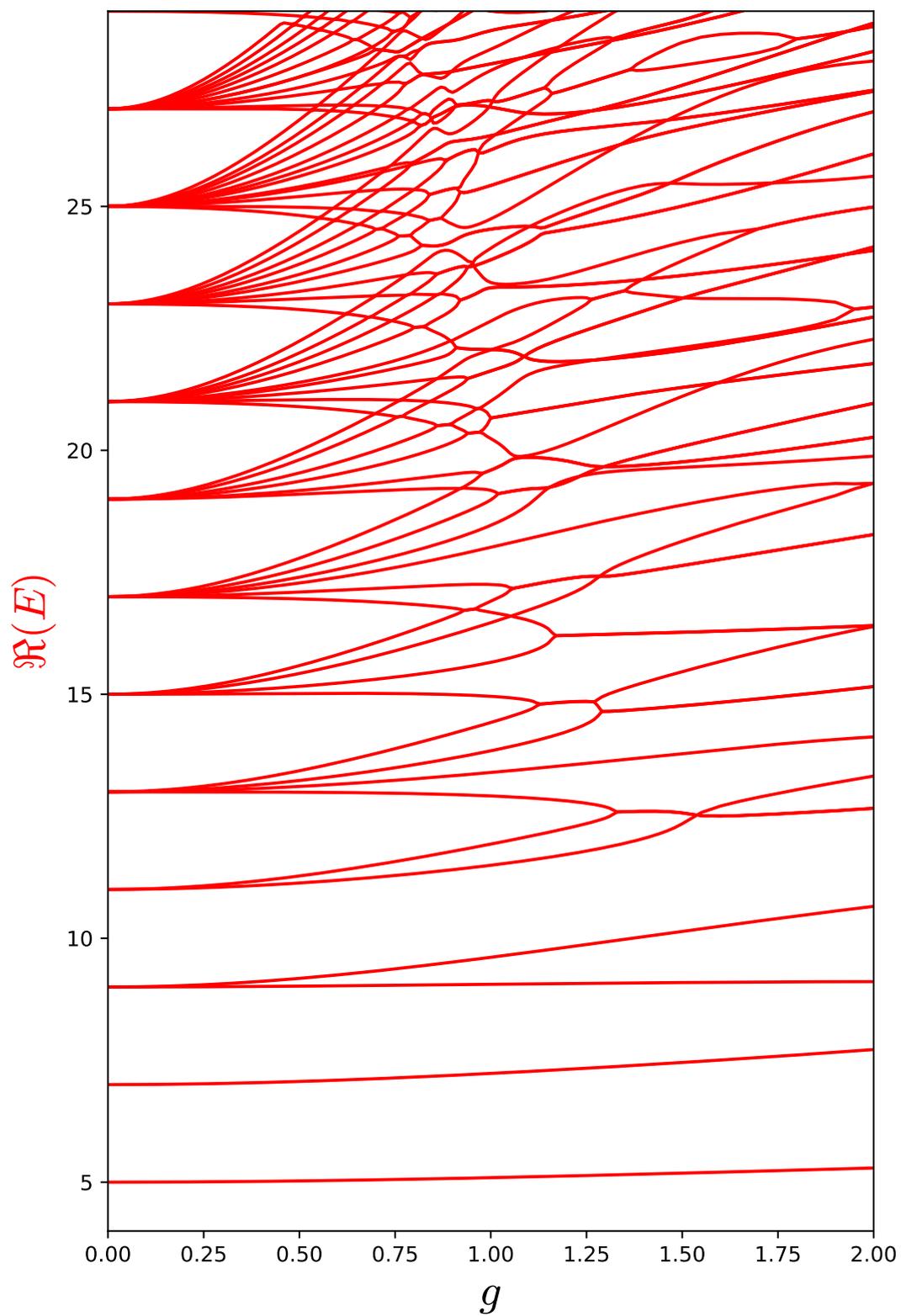


Figura 8.8: Parte real de los estados  $A_2$  del oscilador (8.43).

Figura 8.9: Parte real de los estados  $E$  del oscilador (8.43).

Figura 8.10: Parte real de los estados  $T_1$  del oscilador (8.43).

Figura 8.11: Parte real de los estados  $T_2$  del oscilador (8.43).

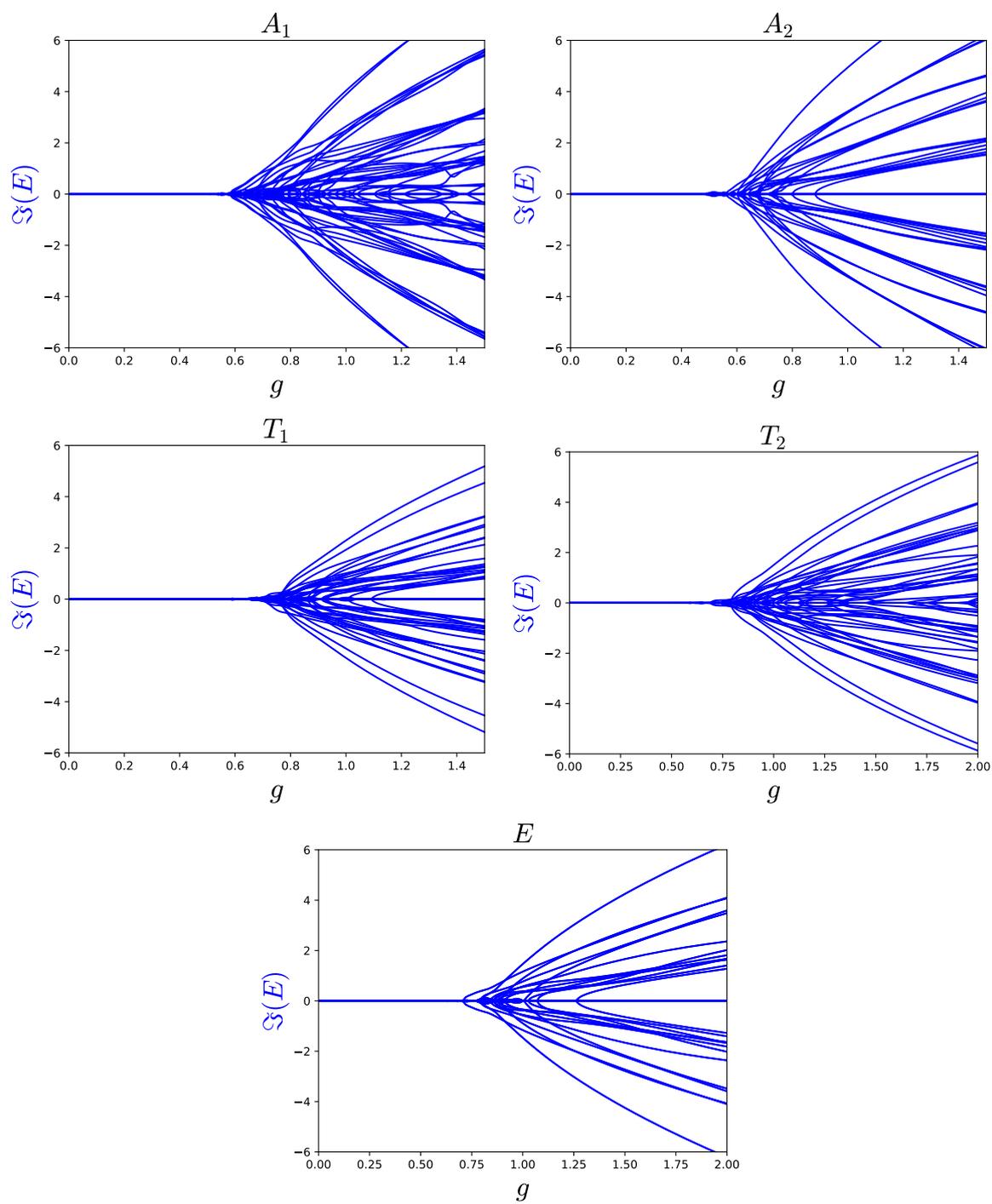
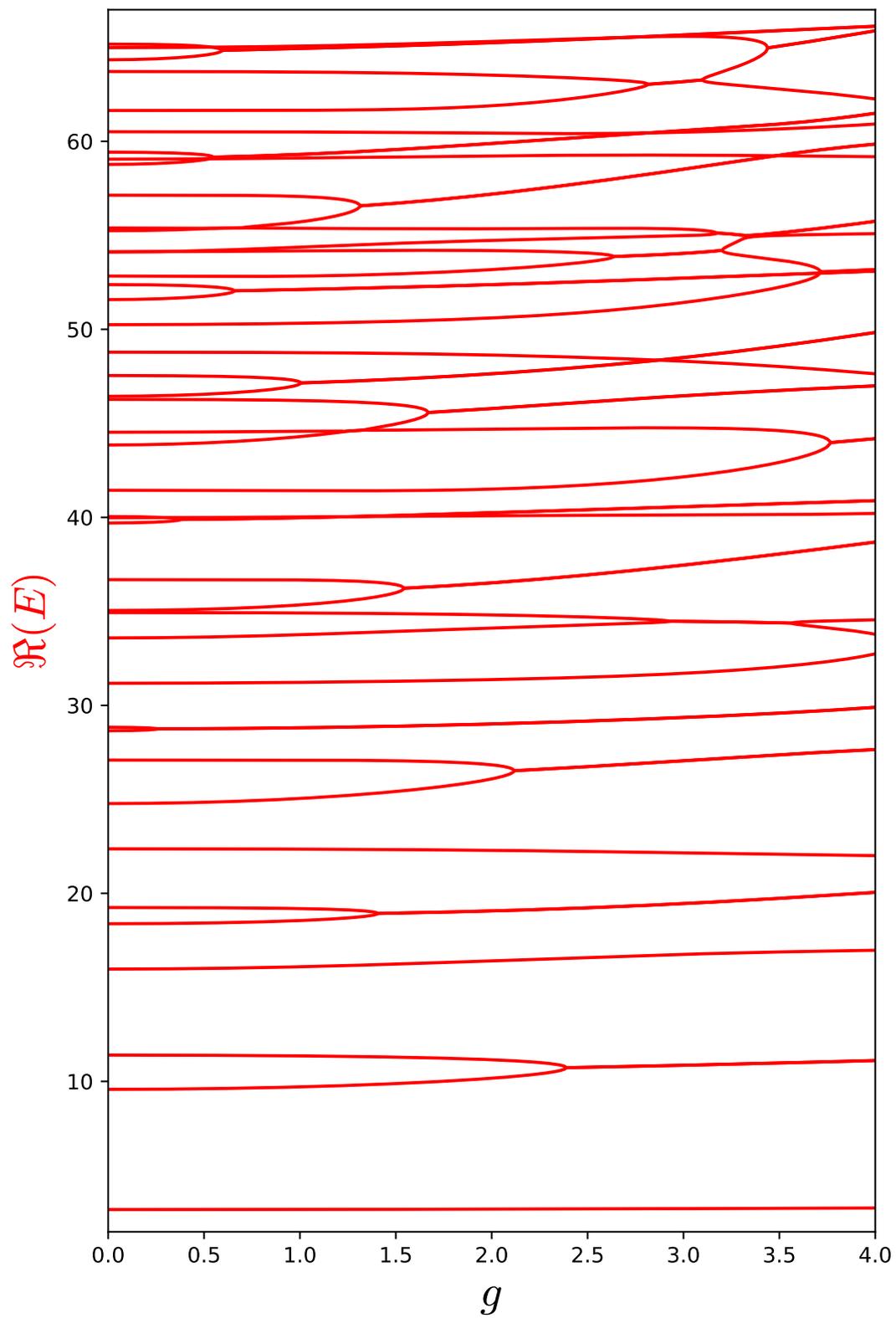
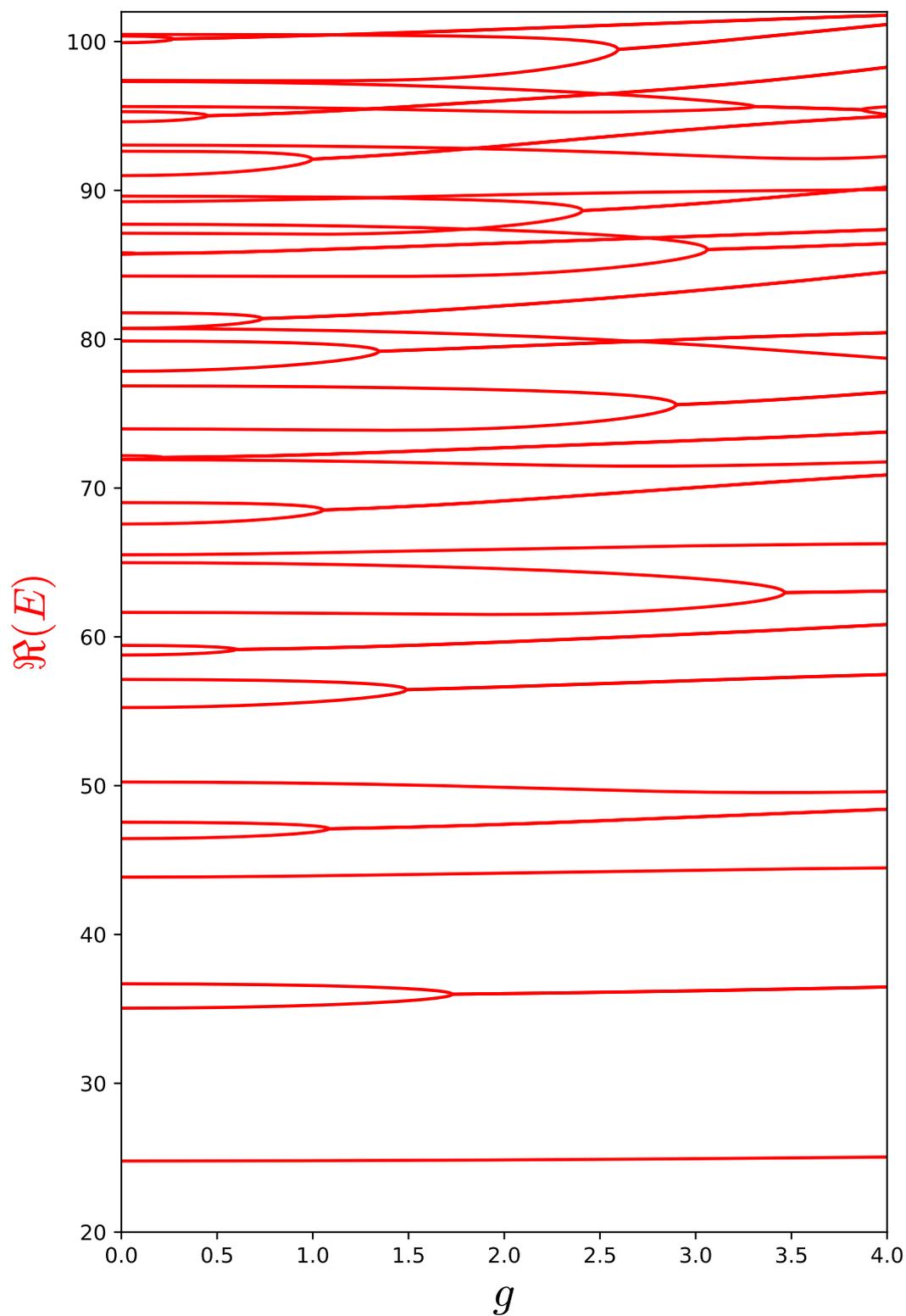
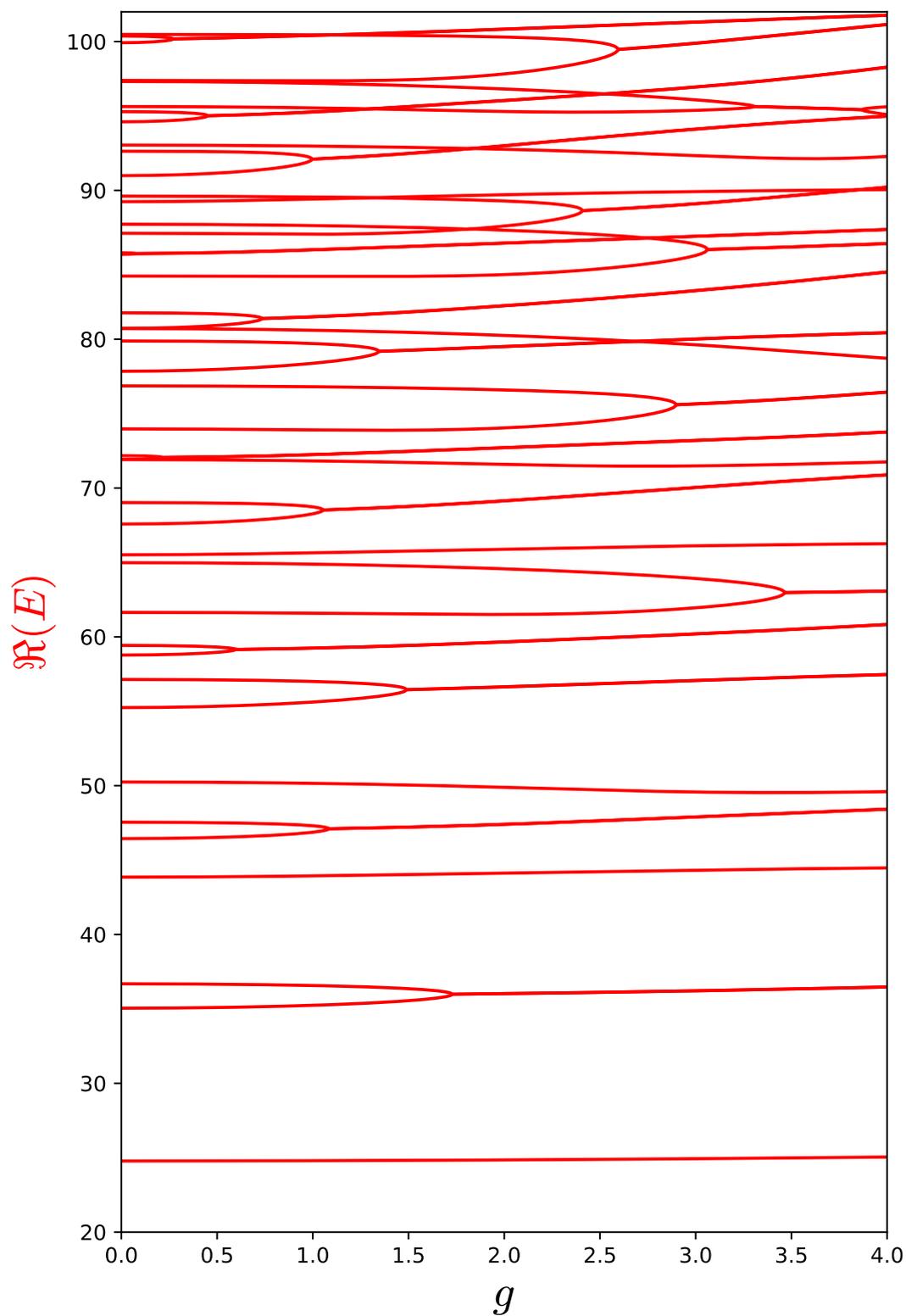
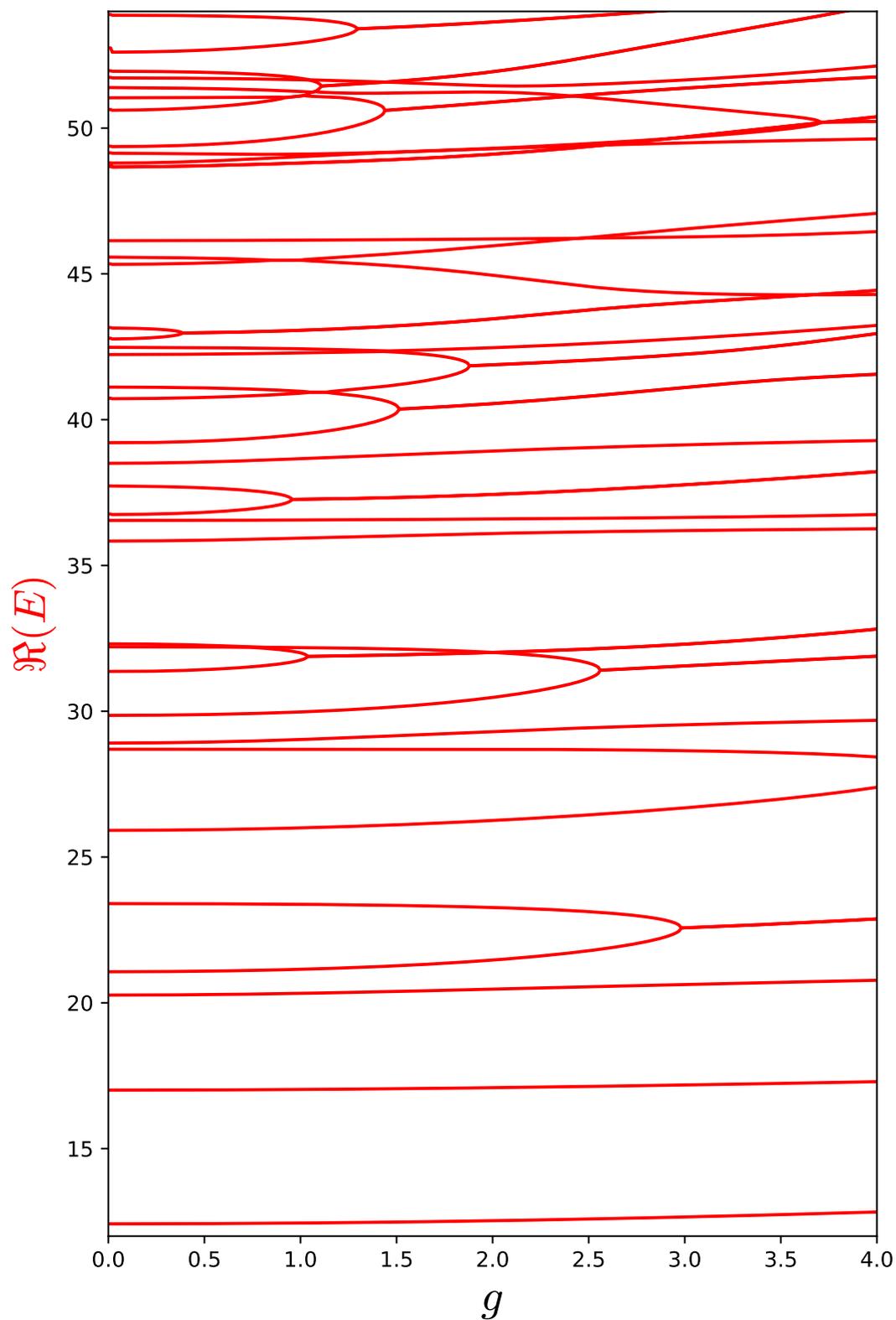


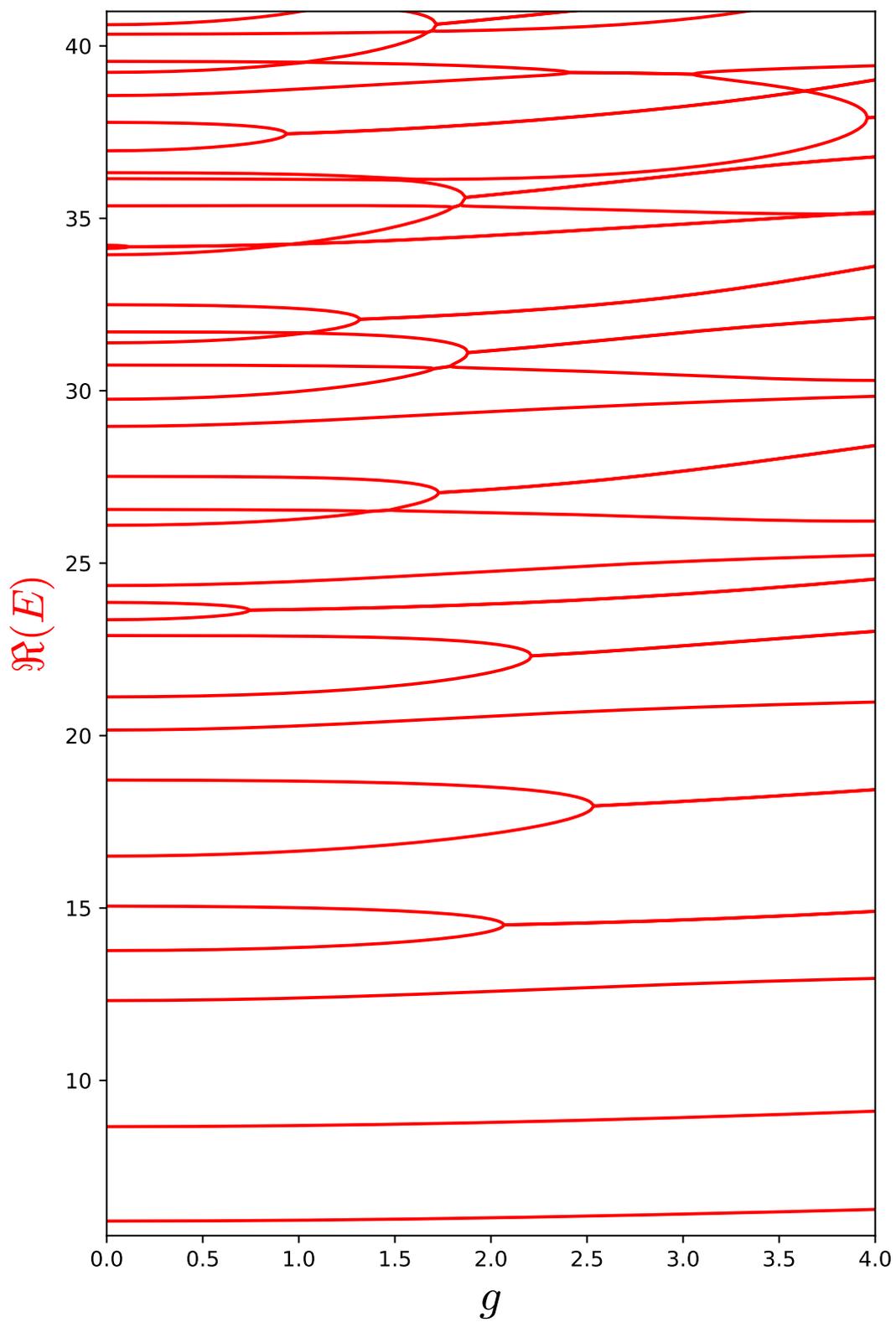
Figura 8.12: Parte imaginaria de los estados del oscilador (8.43).

Figura 8.13: Parte real de los estados  $A_1$  del oscilador (8.44).

Figura 8.14: Parte real de los estados  $A_2$  del oscilador (8.44).

Figura 8.15: Parte real de los estados  $E$  del oscilador (8.44).

Figura 8.16: Parte real de los estados  $T_1$  del oscilador (8.44).

Figura 8.17: Parte real de los estados  $T_2$  del oscilador (8.44).

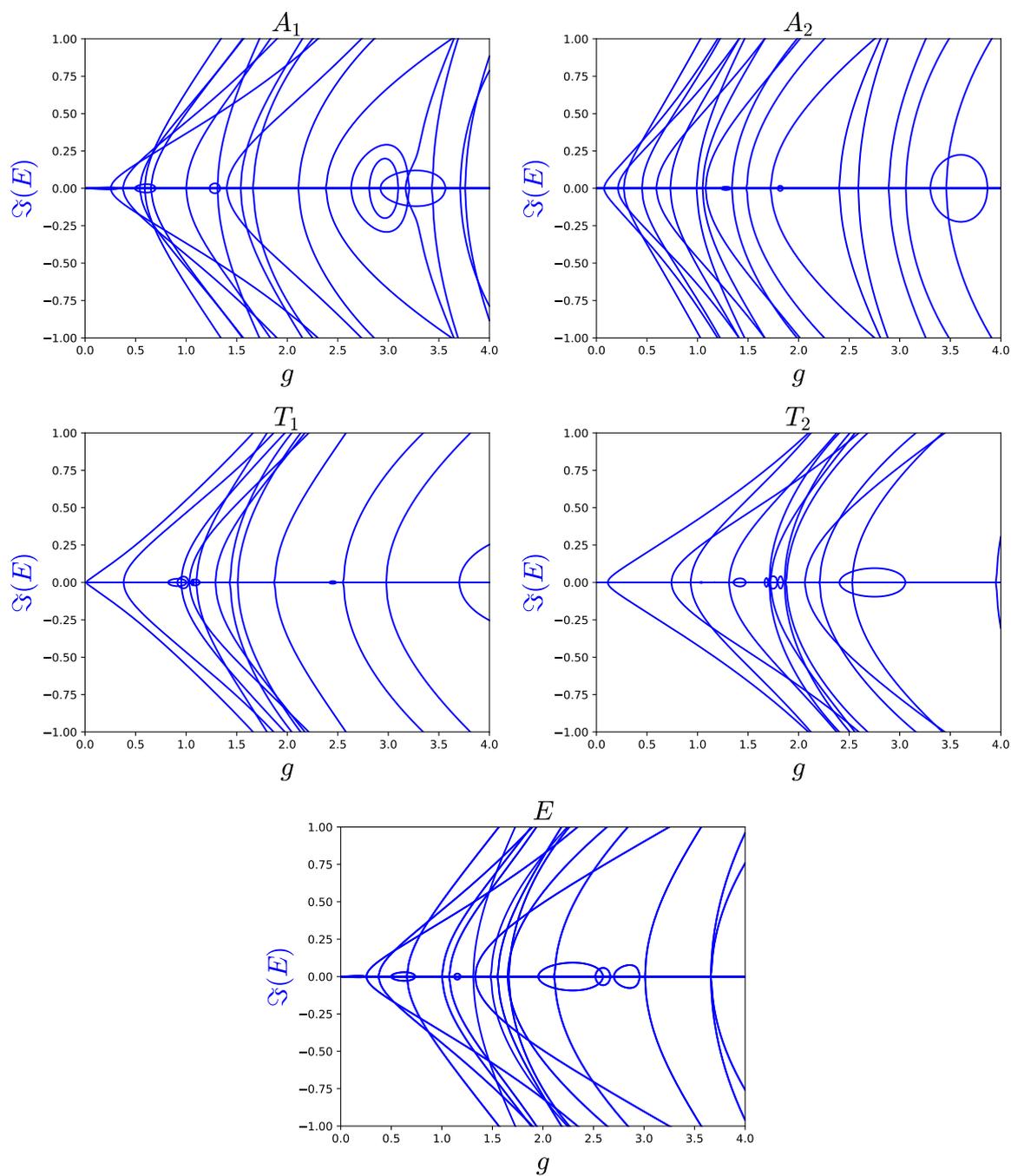
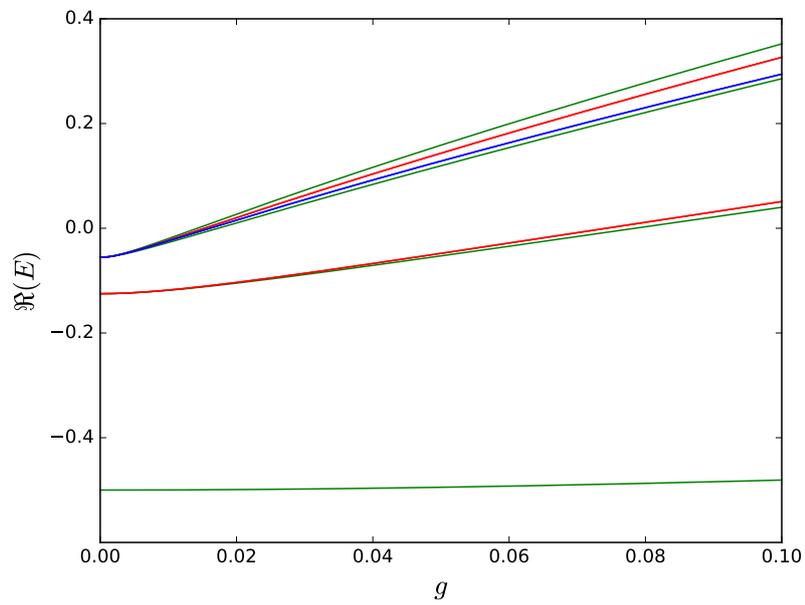
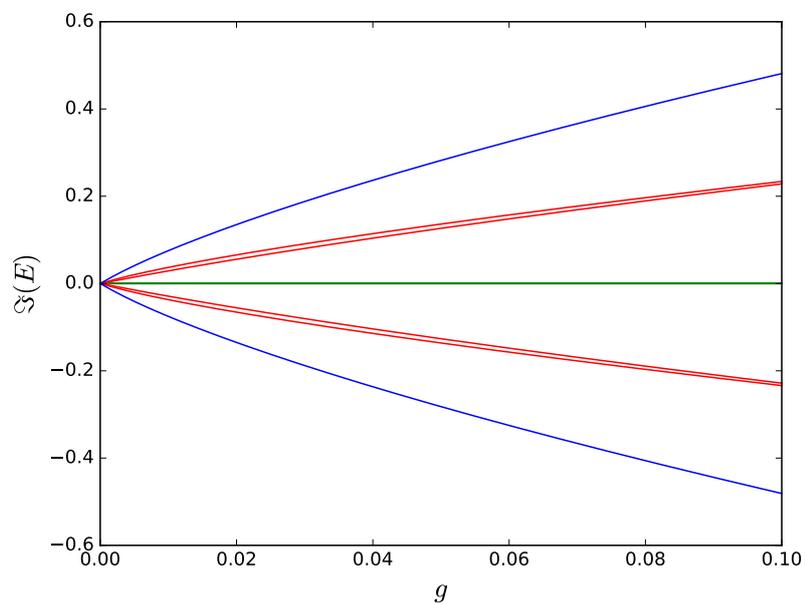


Figura 8.18: Parte imaginaria de los estados del oscilador (8.44).

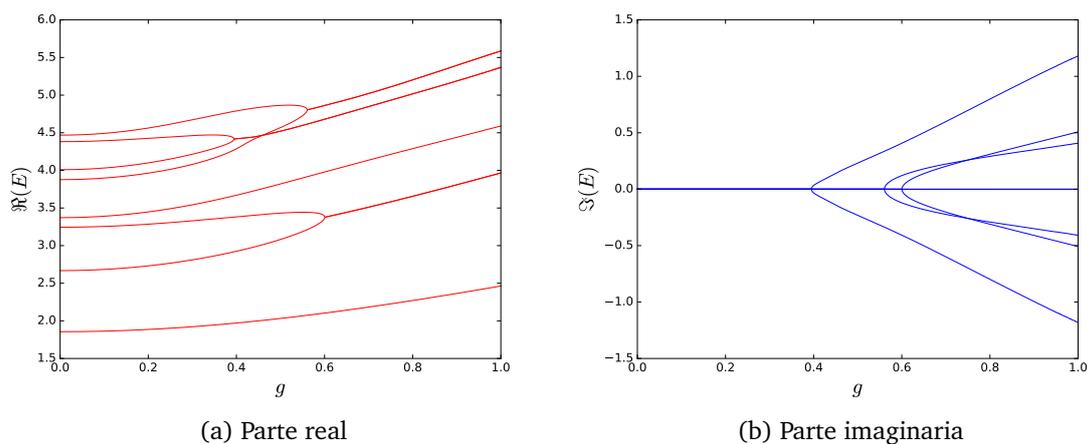
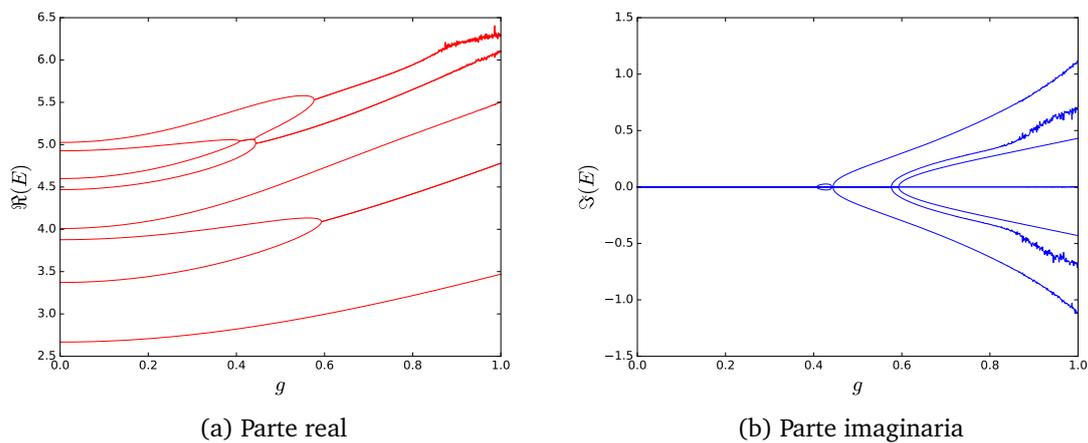
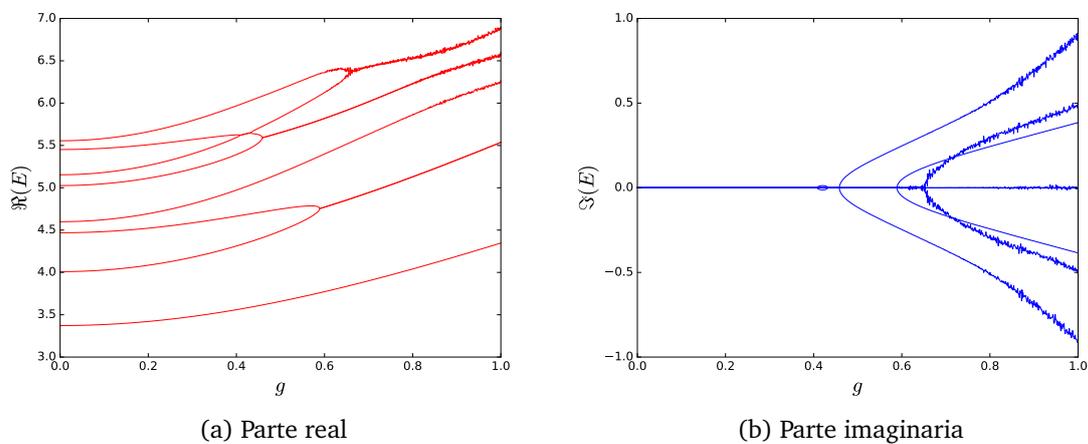


(a) Parte real



(b) Parte imaginaria

Figura 8.19: Primeros estados del hamiltoniano (8.52). En verde, rojo y azul se encuentran los estados con  $q = 0, 1, 2$  respectivamente.

Figura 8.20: Primeros estados del hamiltoniano (8.59) con  $m = 0$ .Figura 8.21: Primeros estados del hamiltoniano (8.59) con  $m = 1$ .Figura 8.22: Primeros estados del hamiltoniano (8.59) con  $m = 2$ .

# Discusión general

A lo largo de este trabajo de Tesis tratamos diversos problemas inspirados en la Mecánica Cuántica; la mayoría de ellos implican la resolución directa de la ecuación de Schrödinger, pero en algunos casos hemos empleado transformaciones de coordenadas que nos permiten obtener ecuaciones más convenientes. Una gran parte de los problemas tratados en este Trabajo ya fueron resueltos por otros autores; sin embargo su revisión aquí tuvo como objetivo principal estudiar el método Riccati-Padé (RPM) con detalle. Por otro lado, un buen número de problemas hicieron su aparición por primera vez en este Trabajo y en las publicaciones a las cuales dio lugar. Estos problemas consisten en su mayoría de hamiltonianos no hermíticos multidimensionales que son invariantes frente a alguna simetría antiunitaria, lo cual posibilita que su espectro sea real.

En lo que sigue resumiremos brevemente los resultados que obtuvimos a lo largo de este Trabajo, y obtendremos algunas conclusiones respecto de los mismos. Algunos conceptos ya los discutimos en los capítulos anteriores, pero consideramos adecuado volver a repetir las ideas, de modo que el análisis resulte más cómodo para el lector. Debido a que los problemas que tratamos son muy diferentes entre sí, resulta difícil analizarlos desde una mirada unificada, por lo cual decidimos ordenar esta discusión en dos partes: una dedicada al RPM y otra al estudio de los hamiltonianos no hermíticos.

## Sobre el RPM

Los resultados más relevantes de este Trabajo respecto del RPM fueron obtenidos en los capítulos 3 a 6. En la sección 2.4 mostramos que la condición de cuantización  $H_D^d = 0$  está vinculada con la traslación de un polo de la derivada logarítmica al infinito. Al hacerlo, no indicamos a través de qué regiones de Stokes se envía la singularidad. Por otro lado, en esa misma sección mostramos que la derivada logarítmica regularizada de la función de onda se conserva cuando se hacen cambios de variable de la forma  $x \rightarrow \gamma x$ , con  $\gamma$  un número complejo cualquiera. Estas dos propiedades en conjunto permiten suponer que el método es capaz de encontrar las soluciones de problemas diferentes que están relacionados entre sí por medio de un cambio de variable como el que mencionamos. Esto ya había sido comentado en varias ocasiones, aunque solo se había hecho énfasis en los problemas reales. En este Trabajo de Tesis generalizamos las conclusiones, al estudiar varios problemas sobre todo el plano complejo. Decidimos separar los problemas que tratamos en dos tipos diferentes, los osciladores y los problemas con potenciales acotados.

El análisis de los osciladores es sencillo; la forma asintótica de las soluciones sigue una expresión compacta y general (ecuación (3.3)), y está claro que la derivada logarítmica de la función de onda tiene un polo en el infinito. Además, el comportamiento de la función de onda y de su derivada logarítmica es similar en todas las regiones de Stokes. Por otro lado, al ser el potencial un polinomio, la representación del mismo por medio de una

serie de potencias es exacta si se usa el número de términos adecuado. En consecuencia, los resultados que se obtienen por lo general son muy buenos, aunque hemos encontrado algunos problemas. En primer lugar, si el potencial consiste en un polinomio de grado muy elevado, la convergencia no es prolija, ya que las raíces  $H_{D_2}^d = 0$  a veces no son tan buena aproximación a la energía como las  $H_{D_1}^d$ , en donde  $D_2 > D_1$ . Esto implica que si se usa un método iterativo para encontrar las raíces de los determinantes de Hankel (en nuestro caso usamos el método Newton-Raphson según explicamos en el apéndice D), las raíces de los determinantes de Hankel de orden  $D$  pueden no ser lo suficientemente buenos puntos de partida para encontrar las raíces del determinante de Hankel de orden  $D + 1$ ; esto puede resultar en una secuencia de raíces que no es la fundamental, y que por lo tanto no es óptima, o incluso puede ser que el método iterativo no converja. En algunos casos se puede sortear parcialmente la dificultad mencionada si se interviene en el proceso, por ejemplo introduciendo manualmente raíces anteriores como puntos de partida para el método iterativo. Por otro lado, encontramos dificultades a la hora de trabajar con pozos múltiples; en particular, con el doble pozo de la sección 3.4.2 vimos que si el problema tiene dos pozos idénticos, es necesario recurrir a determinantes de Hankel de gran orden para distinguir el estado fundamental del primer excitado. A pesar de estas dificultades, consideramos que el RPM es una herramienta muy buena para obtener los estados ligados de los osciladores, y gracias a una implementación eficiente del mismo pudimos reportar los resultados más precisos de Literatura en varias ocasiones, e incluso calcular más de 200 autovalores del oscilador cuártico y el séxtico.

Los problemas con potenciales finitos son más complicados. Por empezar, vimos que por lo general la representación de los mismos en serie de potencias tiene infinitos términos, y por lo tanto a medida que  $D$  crece en la condición de cuantización  $H_D^d = 0$ , no solo mejora la representación de la derivada logarítmica de la función de onda, sino también la del potencial, ya que se incluyen más términos de su desarrollo en serie. Además, estos potenciales cambian drásticamente según la cuña de Stokes sobre la que se trabaja, y como vimos en los capítulos 1 y 3, pueden transformarse en potenciales complejos fuertemente oscilantes, e incluso en pozos infinitos. En consecuencia, se obtienen soluciones muy diferentes según las cuñas de Stokes sobre las cuales se trabaja, y el RPM da algunas de ellas con más precisión que las otras.

En el capítulo 4 no hicimos el análisis correspondiente sobre el plano complejo pero vimos que ya sobre el eje real el RPM da algunos resultados inusuales. Por un lado, a la hora de calcular los parámetros críticos del potencial de Pöschl-Teller vimos que la convergencia hacia las soluciones divergentes es más rápida que hacia las convergentes. En el caso del potencial racional obtuvimos las soluciones exactas divergentes y convergentes. Además, resulta curioso que el método pueda dar los parámetros críticos de ambos pozos, pero no del potencial gaussiano, el cual es similar. El RPM resulta particularmente útil para calcular los parámetros críticos del potencial de Yukawa y Gaussiano esféricamente simétricos para valores grandes de  $l$ . El comportamiento asintótico de la derivada logarítmica de la función de onda en esos casos es  $d \log \psi / dr \sim (l+1)/r$ , mientras que con las soluciones divergentes del Pöschl-Teller es  $d \log \psi / dx \sim 1/x$ . En los dos casos, la derivada logarítmica de la función de onda tiende a cero, en vez de tener un polo en el infinito, y hasta ahora no hemos logrado explicar por qué el método funciona en este caso.

En el capítulo 5 tratamos dos problemas adicionales, esta vez realizando el análisis sobre el plano complejo. El problema con el potencial exponencial puede ser resuelto de manera exacta, y eso nos permitió analizar las soluciones con más detalle. Sobre el eje real, el problema admite estados ligados y virtuales si el potencial es negativo, y resonancias y es-

tados virtuales si el potencial es positivo. El RPM no es capaz de dar los estados virtuales en ninguno de los dos casos, por más que el comportamiento asintótico de la derivada logarítmica de la función de onda es parecido al de los estados ligados (en el caso de los estados ligados, es un número real negativo, mientras que para los estados virtuales es un número real positivo). En cambio, parece ser capaz de dar las resonancias si se usan determinantes lo suficientemente grandes. Es importante destacar que los estados virtuales no pueden ser obtenidos por rotación compleja, mientras que las resonancias sí. El método también converge rápidamente hacia las soluciones que corresponden al pozo infinito (o barrera infinita) que se obtiene mediante rotación compleja. Con la doble barrera gaussiana ocurre algo similar. Si bien no tiene solución analítica, pudimos realizar el análisis asintótico de las soluciones en las diferentes cuñas de Stokes. Los resultados que se obtienen son parecidos, ya que el RPM tampoco es capaz de encontrar los estados virtuales, pero sí las resonancias y estados ligados. Este problema en particular cuenta con unos autovalores complejos extraños que son muy parecidos a las resonancias, que el RPM es capaz de encontrar con bastante facilidad, aunque no queda del todo claro su significado.

En el capítulo 6 tratamos dos problemas cuya ecuación de Schrödinger es separable. Nuestro aporte en este caso no es original, pero el tratamiento de estos problemas sirvió de entrenamiento para quien escribe este Trabajo. Además, algunos de los programas usados para el efecto Stark fueron modificados levemente para tratar el efecto Stark con campo imaginario. Una de las ecuaciones para el ion-molécula  $H_2^+$  tiene sus condiciones de contorno entre  $-1$  y  $1$ , y sin embargo el RPM encuentra los autovalores sin ser necesario especificar esta diferencia; esto implica que el RPM también es capaz de enviar los polos a otras singularidades de la ecuación. En el caso del efecto Stark, el comportamiento asintótico de las soluciones es similar al de los osciladores, y por lo tanto los resultados son muy buenos. Nuestra implementación del RPM es muy eficiente, y por lo tanto permitió obtener los autovalores de ambos problemas con gran precisión; en especial los del efecto Stark. Con estos pudimos verificar una expresión asintótica para las resonancias del efecto Stark en el átomo de hidrógeno, y obtener el mejor valor de Literatura de la distancia internuclear de equilibrio del ion-molécula  $H_2^+$ .

Con todo lo analizado hasta aquí, podemos decir con certeza que las raíces de los determinantes de Hankel convergen hacia todos los autovalores del hamiltoniano que pueden ser transformados en estados ligados por medio de la rotación compleja, tanto en problemas unidimensionales como separables. La velocidad de convergencia hacia los mismos depende fuertemente de la forma del potencial y del comportamiento asintótico de las soluciones. En general, los estados ligados y resonancias de los osciladores (cuya derivada logarítmica siempre tiene un polo en el infinito) y problemas parecidos son fáciles de obtener, pero pueden aparecer dificultades cuando el problema tiene autovalores muy cercanos entre sí o cuando el potencial involucra potencias muy grandes de la variable. En cambio, los estados de Siegert en problemas con potenciales finitos son más difíciles de obtener, y en algunos casos llegamos a dudar de que esto sea posible. Cuando se trabaja con estos problemas, siempre existe la posibilidad de que el potencial se transforme en un pozo infinito (o barrera infinita) que diverge exponencialmente, y las raíces de los determinantes de Hankel convergen más rápidamente a los autoestados de estos últimos que a los estados de Siegert. En algunos casos, esto es un problema, ya que los estados de Siegert y los del problema divergente pueden ser muy similares, como demostramos en el caso del potencial exponencial, y como se puede ver en el caso de la doble barrera gaussiana, y el RPM no tiene una manera clara de diferenciar un tipo de solución del otro; por lo tanto, no es recomendable usarlo como único método para obtener los autovalores de este tipo de problemas.

A esto hay que sumarle el hecho de que a veces es necesario recurrir a determinantes de Hankel de orden muy grande, y para ello es obligatorio tener una implementación eficiente del método; esto incluye un buen algoritmo para encontrar las raíces de los determinantes. Por lo tanto, no podemos afirmar que el RPM sea una herramienta adecuada para calcular estados de Siegert, aunque sí puede ser usada como una herramienta complementaria en algunos casos. Por último, la condición de que la derivada logarítmica tenga un polo en el infinito parece no ser necesaria para que el RPM encuentre los autoestados, como se puede concluir de los resultados obtenidos para los estados de Siegert (en donde la derivada logarítmica tiende a una constante) y para los parámetros críticos en problemas esféricamente simétricos con  $l > 0$  (en donde la derivada logarítmica de la función de onda tiende a 0).

## Respecto de los hamiltonianos no hermíticos

Los hamiltonianos no hermíticos cuyo espectro es real no estaban dentro de nuestro plan de trabajo, pero al estudiar los osciladores con simetría  $\mathcal{PT}$  desde el punto de vista del RPM nos interesamos por estos hamiltonianos y decidimos estudiarlos aplicando otras herramientas. En particular, resultó conveniente estudiar aquellos hamiltonianos que se pueden escribir  $H = H_0 + \lambda H'$ , en donde  $H_0$  es hermítico,  $\lambda$  es un número imaginario y  $H'$  también es hermítico (una excepción es el oscilador en el cual  $H_0$  no es hermítico pero su espectro es real). Los primeros problemas que tratamos fueron unidimensionales, pero luego tratamos rotores de dos y tres dimensiones cuya ecuación de Schrödinger es separable, de manera que efectivamente se los puede tratar como problemas unidimensionales. Estos últimos hamiltonianos conmutan con más de un operador antiunitario, aunque solamente centramos nuestra atención en uno de ellos. En estos problemas pudimos mostrar que el método variacional de Rayleigh-Ritz es una herramienta práctica para obtener el espectro de este tipo de osciladores, y además puede ser usado para calcular los puntos excepcionales. Vimos que en general estos puntos adoptan tendencias bien definidas que pueden ser ajustadas, por ejemplo usando un ajuste exponencial. También mostramos que la teoría de perturbaciones es una herramienta muy valiosa para analizar las soluciones, y con ella logramos calcular algunos puntos excepcionales, verificando el carácter singular de los mismos. Además mostramos que al expresar las soluciones de la ecuación de Schrödinger como combinación lineal de elementos de una base, uno puede saber si estas soluciones son autofunciones de los operadores unitarios o no.

Una vez estudiados los problemas unidimensionales y separables, decidimos estudiar problemas multidimensionales separables y no separables, teniendo en cuenta todos los operadores antiunitarios con los que conmuta el hamiltoniano. Al calcular los espectros vimos que estos son más complicados, y los puntos excepcionales no siempre siguen una tendencia definida. La TGP fue de gran ayuda por tres razones. En primer lugar, al usar una base adaptada simétricamente, la representación matricial del hamiltoniano queda separada en bloques, y cada uno de estos puede ser diagonalizado por separado, con lo cual la aplicación del método variacional de Rayleigh-Ritz resultó más eficiente. En segundo lugar, al conocer la simetría de las soluciones de antemano, uno puede escribirlas como combinación lineal de elementos de la base adaptada simétricamente, y por lo tanto obtener información sobre las soluciones sin haber resuelto el problema. Por último, la TGP nos permitió predecir cuando la corrección perturbativa de primer orden se anula por simetría. Este dato es relevante, ya que para que el espectro de los hamiltonianos que estudiamos sea real es necesario que todos los coeficientes impares de la serie perturbativa se anulen,

y si el primero no se anula, entonces el espectro es siempre complejo.

A nuestro entender, fuimos los primeros autores en separar los autovalores de los distintos osciladores multidimensionales según la representación irreducible a la que pertenecen. No fuimos capaces de obtener una demostración contundente que nos permita predecir con certeza si los hamiltonianos no hermíticos que tratamos tendrán todos sus autovalores reales en un intervalo de valores del parámetro  $g$ , pero sin embargo en algunos casos la combinación de las dos teorías fue suficiente para realizar algunas predicciones. Por ejemplo, cuando tratamos el oscilador con simetría  $C_{2v}$  que da el Pullen-Edmonds cuando  $g = 0$ , la TGP predijo exitosamente que los autovalores correspondientes a las representaciones irreducibles  $B_1$  y  $B_2$  son siempre complejos. En cambio, al tratar los osciladores bidimensionales con simetría  $C_2$  y  $C_s$ , el análisis por medio de la TGP es idéntico en ambos casos, pero sin embargo en uno de ellos la corrección perturbativa de primer orden se anula por simetría mientras que en el otro no. Esto resulta en una transición de fase  $\mathcal{PT}$  trivial en el segundo caso, mientras que la misma se da para  $g > 0$  en el primero. También hicimos el comentario de que, como la TGP no prohíbe que los autovalores sean reales en ninguno de los dos casos, algunos de los autovalores complejos pueden coalescer para dar un par de autovalores reales, y esto se vio reflejado en el espectro correspondiente. Desde el punto de vista técnico, las ventajas de usar la TGP para separar los elementos de base se hicieron visibles en los osciladores con simetría  $T_d$ , en los cuales fuimos capaces de calcular más autovalores que Bender y Weir usando menor capacidad de cómputo. El valor estimado de  $g_c$  para la transición de fase  $\mathcal{PT}$  en nuestro caso es menor al de ellos, aunque creemos que este valor puede seguir disminuyendo si se calculan estados cuyo número cuántico es aún mayor.

Los resultados obtenidos nos permiten concluir de manera contundente que la transición de fase  $\mathcal{PT}$  no es un fenómeno universal. Además, entre todos los operadores antiunitarios que pueden conmutar con un hamiltoniano, hay varios que pueden ser responsables de que el espectro sea real. El operador  $\mathcal{PT}$  se destaca porque en cualquier problema de tres dimensiones, la inversión espacial conmuta con todos los operadores unitarios del grupo de simetría de  $H_0$ , siendo la única excepción que conocemos el átomo de hidrógeno (no es casual que la perturbación de este último con un hamiltoniano imaginario de lugar a autovalores complejos, como mostramos previamente). Sin embargo, existen otros operadores antiunitarios que pueden ser los responsables de que el espectro sea real; en general mientras menor sea la simetría de  $H_0$ , mayor es la probabilidad de que esto suceda, ya que es más probable que la corrección perturbativa de primer orden se anule por simetría.



# Apéndice



# Apéndice A

## Análisis asintótico

### Índice

---

A.1. Método para resolver la ecuación de Schrödinger basado en los wronskianos . . . . .	205
A.2. Análisis asintótico en el plano complejo . . . . .	206

---

En muchas ocasiones, la ecuación de Schrödinger se caracteriza por tener una singularidad irregular<sup>1</sup> en  $x = \infty$ . A la hora de resolver dicha ecuación, uno centra su atención en esta singularidad y trata de encontrar los valores de la energía para los cuales el comportamiento de la función de onda es el deseado. Por ejemplo, cuando resolvemos el oscilador armónico, nos quedamos con los valores de la energía que permiten que la función de onda decaiga como  $\exp(-x^2/2)$ , y dejamos de lado aquellas que se comportan como  $\exp(x^2/2)$ . ¿Cómo sabemos que la función de onda decae como dijimos? En este apéndice introduciremos el análisis asintótico, el cual consiste en herramientas que permiten determinar cómo se comporta la función de onda (o de forma general, la solución de una ecuación diferencial) en las cercanías de una singularidad irregular sin resolver la ecuación correspondiente.

Diremos que una función es mucho mayor que otra cuando  $x \rightarrow x_0$ :

$$f(x) \gg g(x) \tag{A.1}$$

si se cumple que:

$$\lim_{x \rightarrow x_0} \frac{g(x)}{f(x)} = 0. \tag{A.2}$$

Esta definición no tiene en cuenta el signo de la función; por ejemplo, podemos decir que  $-x^2 \gg x$  para  $x \rightarrow \infty$ , ya que se cumple la condición (A.2). Por otro lado, diremos que una función es asintótica a otra:

$$f(x) \sim g(x) \text{ para } x \rightarrow x_0 \tag{A.3}$$

si se cumple:

$$f(x) - g(x) \ll g(x) \text{ para } x \rightarrow x_0; \tag{A.4}$$

esto es equivalente a decir que:

$$\lim_{x \rightarrow x_0} \frac{f(x)}{g(x)} = 1. \tag{A.5}$$

---

<sup>1</sup>Ver, por ejemplo, el capítulo 3 de [77].

En este caso el signo sí es importante; por ejemplo, cometemos un error si decimos que  $x \sim -x$ .

Para introducir la metodología del análisis asintótico, podemos comenzar por un ejemplo concreto. Nuestro principal interés será aplicar el análisis asintótico a la familia de osciladores:

$$\psi''(x) + [E - x^N] \psi(x) = 0 \quad (\text{A.6})$$

alrededor del punto  $x = \infty$ . Como adelantáramos en la introducción de este capítulo, esta ecuación tiene una singularidad inevitable en  $x = \infty$ . Esto se hace evidente si reemplazamos  $t = x^{-1}$  en la ecuación (A.6) para obtener:

$$t^4 \psi''(t) + 2t^3 \psi'(t) + \left[ E - \frac{1}{t^N} \right] \psi(t) = 0, \quad (\text{A.7})$$

y vemos que la ecuación resultante tiene una singularidad en  $t = 0$ .

El primer paso para realizar el análisis asintótico de las soluciones del oscilador armónico es realizar la sustitución:

$$\psi(x) = e^{S(x)} \quad (\text{A.8})$$

en la ecuación (A.6). Obtenemos:

$$S''(x) + [S'(x)]^2 + [E - x^N] = 0. \quad (\text{A.9})$$

Como  $x = \infty$  es una singularidad inevitable de la ecuación (A.6), es muy probable que  $S''(x) \ll [S'(x)]^2$ . Por ejemplo, si  $S(x) \sim ax^\alpha$ , con  $\alpha > 0$ , entonces  $[S'(x)]^2 \sim a^2 \alpha^2 x^{2\alpha-2}$  mientras que  $S''(x) \sim a\alpha(\alpha-1)x^{\alpha-2}$ . Claramente  $x^{2\alpha-2} \gg x^{\alpha-2}$ .

Podemos utilizar este concepto para simplificar la ecuación (A.9). Además, podemos usar el hecho de que  $x^N \gg E$  para obtener:

$$[S'(x)]^2 \sim x^N. \quad (\text{A.10})$$

Aquí se ha reemplazado el signo  $=$  por  $\sim$  para dar a conocer que la ecuación (A.10) sólo es válida cuando  $x \rightarrow \infty$ , y que es una expresión asintótica; no una igualdad. Sin embargo, podemos emplearla como una ecuación diferencial aproximada y resolverla para obtener:

$$S(x) \sim \sigma \frac{x^{\alpha+1}}{\alpha+1}, \quad (\text{A.11})$$

en donde usamos  $\alpha = N/2$  y  $\sigma = \pm 1$  para simplificar la notación. A continuación podemos escribir la siguiente expresión para la función de onda:

$$\psi(x) \sim \exp\left(\sigma \frac{x^{\alpha+1}}{\alpha+1}\right). \quad (\text{A.12})$$

Esta expresión puede resultarnos útil ya que nos dice cómo se comporta la función de onda para valores grandes de  $x$ . Sin embargo, no nos queda claro si en dicho comportamiento existe alguna otra función que tenga una singularidad esencial. Para averiguarlo, podemos escribir:

$$S(x) = \sigma \frac{x^{\alpha+1}}{\alpha+1} + T(x). \quad (\text{A.13})$$

En donde se debe cumplir  $T(x) \ll x^{\alpha+1}$ . Reemplazamos la ecuación (A.13) en (A.9) para obtener:

$$\alpha\sigma x^{\alpha-1} + T''(x) + [T'(x)]^2 + 2\sigma x^\alpha T'(x) + E = 0. \quad (\text{A.14})$$

En este caso, como  $T(x) \ll x^{\alpha+1}$ ,  $T'(x) \ll x^\alpha$  y  $T''(x) \ll x^{\alpha-1}$ . Entonces,  $[T'(x)]^2 \ll x^\alpha T'(x)$ . Con estas consideraciones tenemos:

$$\alpha \sigma x^{\alpha-1} + 2\sigma x^\alpha T'(x) + E \sim 0. \quad (\text{A.15})$$

El procedimiento a partir de ahora depende del valor de  $\alpha$ .

Si  $\alpha = 1$  (el caso del oscilador armónico) la ecuación (A.15) queda:

$$T'(x) \sim -\frac{(1 + \sigma E)}{2x}. \quad (\text{A.16})$$

Podemos integrar esta ecuación para obtener:

$$T(x) \sim -\frac{1 + \sigma E}{2} \ln x + C, \quad (\text{A.17})$$

en donde  $C$  es una constante de integración. Podemos emplear esta expresión para  $T(x)$  para escribir:

$$\psi(x) \sim D \exp\left(\sigma \frac{x^2}{2}\right) x^{-\frac{1+\sigma E}{2}}, \quad (\text{A.18})$$

en donde  $D = e^C$ . El análisis asintótico no nos da un medio para obtener el valor de  $D$ , sino que este valor dependerá de la constante de normalización elegida para  $\psi(x)$ . Si reemplazamos  $\psi(x) = \exp(\sigma x^2/2)w(x)$  en la ecuación de Schrödinger para el oscilador armónico, obtenemos la ecuación de Hermite, la cual puede ser resuelta por el método de serie de potencias.

Nos queda estudiar qué pasa si  $\alpha > 1$ . Volviendo a la ecuación (A.15), en este caso tenemos  $\alpha \sigma x^{\alpha-1} \gg E$ , y por lo tanto:

$$T'(x) \sim -\frac{\alpha}{2x}. \quad (\text{A.19})$$

Es decir:

$$T(x) \sim -\frac{\alpha}{2} \ln x + C. \quad (\text{A.20})$$

en donde, de nuevo,  $C$  es la constante de integración. En definitiva, la función de onda tiene el siguiente comportamiento:

$$\psi(x) \sim D \exp\left(\sigma \frac{x^{\alpha+1}}{\alpha+1}\right) x^{-\frac{\alpha}{2}}, \quad (\text{A.21})$$

en donde el valor de  $D$  dependerá, como en el caso anterior, de la constante de normalización que se elija para  $\psi(x)$  y, en consecuencia, del signo de la misma.

En general, podemos expresar a la función de onda de la siguiente manera:

$$\psi(x; \sigma) = D \exp\left(\sigma \frac{x^{\alpha+1}}{\alpha+1}\right) w(x; \sigma), \quad (\text{A.22})$$

en donde  $w(x; \sigma) \ll D$  es una función que dependerá del valor de  $\sigma$ , de la misma manera que  $\psi(x)$ . Para  $x \rightarrow \infty$ ,  $\sigma = -1$  se corresponde con las soluciones convergentes, mientras que  $\sigma = 1$  con las divergentes. En lo que sigue haremos  $w(x; \sigma) = w(x)$  para facilitar la notación.

Uno puede reemplazar la expresión anterior en la ecuación de Schrödinger y estudiar cómo se comporta  $w(x)$  para  $x$  grande. El análisis dependerá fuertemente del valor de  $\alpha$ ,

por lo cual en lugar de hacerlo de forma general es preferible elegir un caso particular. Lo haremos para el oscilador cuártico; es decir, usando  $\alpha = 2$ . Luego de reemplazar la expresión (A.22) en (A.6) obtenemos:

$$w''(x) + 2\sigma x^2 w'(x) + [2\sigma x - E] w(x) = 0. \quad (\text{A.23})$$

En este caso,  $x \gg E$ . Además,  $x^2 w'(x) \gg w''(x)$ ; por lo tanto:

$$w'(x) \sim -\frac{w(x)}{x}, \quad (\text{A.24})$$

lo cual nos da:

$$w(x) \sim \frac{1}{x} \quad (\text{A.25})$$

(notar que esta expresión coincide con la ecuación (A.21)). Luego podemos escribir  $w(x) = x^{-1} + w_1(x)$  y reemplazarlo en (A.23), y repetir el procedimiento para obtener:

$$x^3 w_1'(x) + x^2 w_1(x) + \frac{1}{2} \sigma E \sim 0. \quad (\text{A.26})$$

En este caso no queda del todo claro cuáles términos son dominantes cuando  $x \rightarrow \infty$ . Sin embargo, si reemplazamos el signo  $\sim$  por  $=$  obtenemos una ecuación que puede ser resuelta exactamente. La solución es  $w_1(x) = 1/2 \sigma E x^{-2} + C x^{-1}$ , en donde  $C$  es una constante cualquiera. Como  $w_1(x) \ll x^{-1}$ , la única opción es  $C = 0$ .

Uno podría ahora reemplazar  $w_1(x) = 1/2 \sigma E x^{-2} + w_2(x)$  y obtener una expresión para  $w_2(x)$ , luego una para  $w_3(x)$ , etc. Cada término  $w_i(x)$  se comportará como  $x^{-i-1}$ , de manera que podemos escribir:

$$w(x) = \sum_{j=1}^{\infty} a_j x^{-j} \quad (\text{A.27})$$

y reemplazarla en la ecuación (A.23) para obtener una relación de recurrencia:

$$a_k = \frac{1}{2(k-1)} \sigma [E a_{k-1} + (k^2 - 5k + 6) a_{k-3}], \quad (\text{A.28})$$

luego usando la ecuación (A.22) junto con (A.28) obtenemos una expresión para la función de onda que es válida para valores grandes de  $x$ .

En general, para decir que una función es asintótica a otra, es necesario que se cumpla la ecuación (A.4); esto implica en general incluir al menos un término de la expansión (A.27). Sin embargo, en muchas ocasiones a uno le interesa conocer el término dominante en la serie para  $S(x)$ ; por ejemplo, si tuviéramos una función cuyo comportamiento asintótico para  $x$  grande es el siguiente:

$$\phi \sim x^{-1} \exp(x^4 + x^2), \quad (\text{A.29})$$

quizá con conocer el término  $x^4$  nos alcance para saber que la función diverge, o que diverge más rápidamente que otra que se comporta como  $\exp(x^2)$ . Por ese motivo, a lo largo de este Trabajo de Tesis en muchas ocasiones usamos el símbolo  $\sim$  con más libertad, para referirnos exclusivamente al término dominante de la serie de  $S(x)$ . En el caso de la función (A.29), podríamos haber dicho  $\phi(x) \sim \exp(x^4)$ ; esto no significa que  $\phi(x)$  sea asintótica a  $\exp(x^4)$ , pero sí que diverge con velocidad comparable a esta otra función. En todos los casos en que recurrimos a esta ambigüedad para simplificar el texto, siempre analizamos las consecuencias de dejar de lado los demás términos, de manera que no habría diferencias si se realizara el análisis asintótico completo.

## A.1. Método para resolver la ecuación de Schrödinger basado en los wronskianos

Podemos usar la expresión asintótica que obtuvimos para obtener el espectro del oscilador  $p^2 + x^4$  basándonos en el trabajo de otros autores[109]. Para ello, escribimos la función de onda en la siguiente forma:

$$\psi(x) = A\phi_1(x) + B\phi_2(x), \quad (\text{A.30})$$

en donde  $\phi_1(x)$  y  $\phi_2(x)$  son las soluciones convergente y divergente;

$$\phi_1(x) \sim \exp\left(-\frac{x^3}{3}\right)w(x; -1), \quad \phi_2(x) \sim \exp\left(\frac{x^3}{3}\right)w(x; 1), \quad (\text{A.31})$$

y  $A$  y  $B$  son dos constantes que dependen del valor de la energía (en la ecuación (A.30) es necesario usar el signo  $\sim$  ya que, por más que la serie (A.27) tenga infinitos términos, es una serie asintótica, y no una serie de Taylor). En esta ecuación dejamos de lado el factor  $D$  ya que puede ser absorbido por  $A$  y  $B$ . Uno puede derivar la ecuación (A.30) con respecto a  $x$  para obtener otra ecuación adicional, de manera de obtener un sistema de dos ecuaciones. Luego, si despejamos  $B$  de dicho sistema obtenemos:

$$B = \frac{\psi(x)\phi_1'(x) - \psi'(x)\phi_1(x)}{\phi_2(x)\phi_1'(x) - \phi_1(x)\phi_2'(x)} = \frac{W(\psi, \phi_1)}{W(\phi_2, \phi_1)}, \quad (\text{A.32})$$

en donde  $W(f, g)$  es el wronskiano entre las funciones  $f(x)$  y  $g(x)$ . Las soluciones convergentes son aquellas en las cuales  $B = 0$ , por lo cual  $W(\psi, \phi_1) = 0$  es una condición de cuantización que puede ser aplicada en distintos valores de  $x$ ; esta condición mejorará para valores grandes de  $x$ , ya que las funciones (A.31) son expresiones asintóticas en el límite  $x \rightarrow \infty$ .

Para calcular  $\psi(x)$  para distintos valores de  $x$ , podemos recurrir al desarrollo de la misma en serie de Taylor:

$$\psi(x) = \sum_{j=0}^{\infty} c_j x^{2j+s}, \quad (\text{A.33})$$

en donde  $s = 0, 1$  si la solución es par o impar, respectivamente. La idea es obtener una relación de recurrencia para los coeficientes  $c_j$ , los cuales dependen de la energía. Luego la suma (A.33) puede ser calculada para diferentes valores de energía. Naturalmente, mientras mayores sean los valores de  $|x|$ , requeriremos más términos de la suma para obtener un valor preciso de  $\psi(x)$ .

Lo anterior nos provee de un método para calcular el wronskiano  $W(\psi, \phi_1)$  para distintos valores de  $x$  y  $E$ . Lo que se puede hacer a continuación es fijar el valor de  $x$  y determinar el valor de  $E$  que satisfaga la ecuación  $W(\psi, \phi_1) = 0$  empleando el método Newton-Raphson (apéndice D). Esto lo hicimos para distintos valores de  $x$  y truncando la serie (A.27) en  $N$  términos. La figura A.1 muestra la calidad de los resultados en función del número  $N$  y el valor de  $x$ .

Los resultados van mejorando a medida que uno avanza desde  $N = 0$  hasta un número crítico que depende del valor de  $x$ ; después de alcanzado este valor, los resultados comienzan a empeorar. A medida que  $x$  aumenta, también lo hace el número de términos útiles en la serie (A.27); esto es razonable ya que dicha serie está desarrollada para representar a la función  $w(x)$  cuando  $x \rightarrow \infty$ .

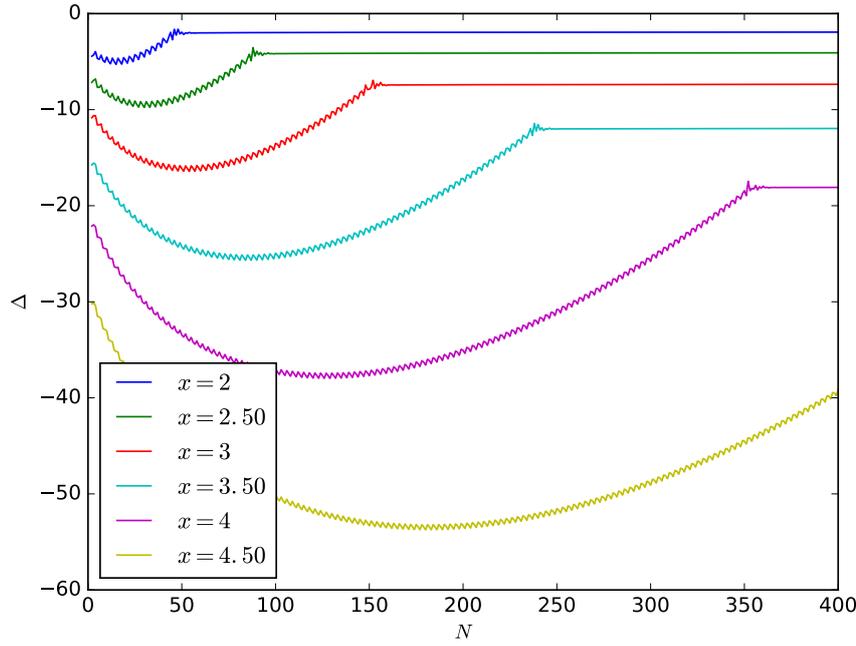


Figura A.1:  $\Delta = \log_{10} |E_{wr} - E_{RPM}|$  para el oscilador cuártico  $H = p^2 + x^4$ , en donde  $E_{wr}$  es la energía calculada mediante el método de los wronskianos con la serie (A.27) truncada en  $N$  términos y  $E_{RPM}$  es el valor calculado por medio del método Riccati-Padé en la sección 3.4.

## A.2. Análisis asintótico en el plano complejo

Extender los conceptos expuestos hasta ahora a su aplicación en el plano complejo no es trivial. La principal dificultad reside en el hecho de que la función exponencial tiene un comportamiento muy diferente dependiendo de si su argumento es real o imaginario o, en general, un número complejo. Por ejemplo, podemos tomar las soluciones del oscilador armónico (a menos de la constante de normalización):

$$\psi_1(z) \sim \exp\left(-\frac{z^2}{2}\right), \quad \psi_2(x) \sim \exp\left(\frac{z^2}{2}\right), \quad (\text{A.34})$$

en donde  $z$  es ahora un número complejo, por lo cual podemos escribirlo en su forma polar:  $z = re^{i\theta}$ , con  $-3/2\pi < \theta < 1/2\pi$ , y obtener<sup>2</sup>:

$$\psi_1(z; \theta) \sim \exp\left(-e^{2i\theta} \frac{r^2}{2}\right), \quad \psi_2(r; \theta) \sim \exp\left(e^{2i\theta} \frac{r^2}{2}\right). \quad (\text{A.35})$$

Normalmente identificamos a  $\psi_1$  con la función convergente y a  $\psi_2$  con la divergente; sin embargo, si elegimos  $\theta = \pi/2$ ,  $\psi_1(z; \pi/2)$  pasa a ser divergente, mientras que la función  $\psi_2(z; \pi/2)$  pasa a ser convergente. Si en cambio elegimos  $\theta = \pi/4$ , el comportamiento de ambas es oscilatorio.

Podemos obtener un panorama más amplio si analizamos las partes real e imaginaria de las funciones  $S_{1,2}(z) = \sigma z^2/2$  (con  $\sigma = -1$  para  $S_1$  y  $\sigma = 1$  para  $S_2$ ):

$$S_1(z; \theta) = -\frac{z^2}{2} = e^{i(2\theta+\pi)} \frac{r^2}{2}, \quad S_2(z; \theta) = \frac{z^2}{2} = e^{2i\theta} \frac{r^2}{2}. \quad (\text{A.36})$$

<sup>2</sup>Es importante definir bien la superficie de Riemann sobre la cual se trabaja, ya que cualquier punto de ramificación debido, por ejemplo, a un exponente fraccionario, puede traer problemas.

En general, si  $\text{Re}[S_i(z; \theta)] > 0$  el comportamiento es divergente, mientras que por otro lado si  $\text{Re}[S_i(z; \theta)] < 0$  el comportamiento es convergente, y si  $\text{Re}[S_i(z; \theta)] = 0$  las partes real e imaginaria de la función de onda oscilan violentamente. Para  $S_1(z)$  tenemos que el comportamiento es convergente si  $-\pi/4 < \theta < \pi/4$  y también si  $-3\pi/4 < \theta < \pi/4$ , y divergente en los otros casos (notar que esta condición incluye el eje real). Por otro lado, para  $S_2(z)$  podemos llegar a la conclusión opuesta; es decir, es divergente si  $-\pi/4 < \theta < \pi/4$  y también si  $-3\pi/4 < \theta < -\pi/4$  y convergente en los otros casos. Tanto  $S_1(z)$  como  $S_2(z)$  tienen comportamiento oscilatorio cuando  $\theta = -5\pi/4, -3\pi/4, -\pi/4$  y  $\pi/4$ .

Cuando  $\psi_1(z; \theta)$  es convergente,  $\psi_2(z; \theta)$  es divergente y viceversa. Esto implica que en general uno puede asumir o bien que  $\psi_1(z; \theta) \gg \psi_2(z; \theta)$  o bien lo contrario. Sin embargo, no podemos decir lo mismo cuando el comportamiento de ambas funciones es oscilatorio. Este caso es particular; las líneas en el plano complejo sobre las cuales ocurre son llamadas *líneas de Stokes* y las regiones delimitadas entre dos líneas de Stokes se denominan *cuñas de Stokes*. También se puede definir las líneas *anti-Stokes*, que son aquellas sobre las cuales el comportamiento de una de las funciones se vuelve lo más dominante posible respecto del comportamiento de la otra. Las líneas mencionadas están dadas por las siguientes ecuaciones:

$$\text{Re}[S_1(z) - S_2(z)] = 0 \quad \text{Líneas de Stokes} \quad (\text{A.37})$$

$$\text{Im}[S_1(z) - S_2(z)] = 0 \quad \text{Líneas anti-Stokes} \quad (\text{A.38})$$

Todas estas observaciones conforman el llamado *fenómeno de Stokes*, que consiste en el hecho de que el carácter de cualquiera de las dos soluciones de la ecuación de Schrödinger pasa de ser dominante a recesivo, y en el medio se puede encontrar un valor del argumento de la variable para el cual el comportamiento de ambas soluciones es oscilante. En la figura A.2 se pueden ver las distintas regiones delimitadas por las líneas de Stokes para el oscilador armónico. En ella, las regiones en azul son aquellas en las cuales  $S_1(x)$  es convergente y  $S_2(x)$  es divergente, mientras que en la región roja ocurre lo contrario. La cuña que contiene los valores de  $z$  tales que  $\arg z = \pi/2$  fue excluida debido a que se encontraría dentro dos superficies de Riemann distintas simultáneamente (ver, por ejemplo, [19]). Las líneas anti-Stokes se encuentran sobre los ejes coordenados; es decir, en los ángulos  $\theta = 0, -\pi/2$  y  $-\pi$ .

Este mismo tipo de análisis puede ser aplicado a los demás osciladores de la forma (A.6). Por ejemplo, con  $N = 4$  tenemos el oscilador cuártico que ya estudiamos, cuyo comportamiento en  $z \rightarrow \infty$  puede ser descrito mediante las dos funciones:

$$\phi_1(z) = \exp\left(-\frac{z^3}{3}\right), \quad \phi_2(z) = \exp\left(\frac{z^3}{3}\right). \quad (\text{A.39})$$

La figura A.3 muestra las regiones de Stokes de este problema; las regiones tienen el mismo significado que aquellas de la figura A.2. Se puede ver que una de las soluciones es convergente en el tramo positivo del eje real, mientras que la otra lo es en el tramo negativo. El problema tiene además dos líneas anti-Stokes sobre el eje real (una para  $\theta = 0$  y otra para  $\theta = -\pi$ ) y otras dos en  $\theta = -\pi/3$  y  $\theta = -2\pi/3$  (en el gráfico están marcadas en verde). En este caso dejamos fuera dos cuñas de Stokes, ya que la línea de Stokes que las delimita cae sobre el corte de la superficie de Riemann. Si bien podríamos haber puesto el corte en otro lugar, elegimos  $\pi/2$  ya que así lo han hecho otros autores[18].

Podemos hacer un análisis más general y considerar osciladores de la siguiente familia:

$$H = p^2 + \gamma x^N. \quad (\text{A.40})$$

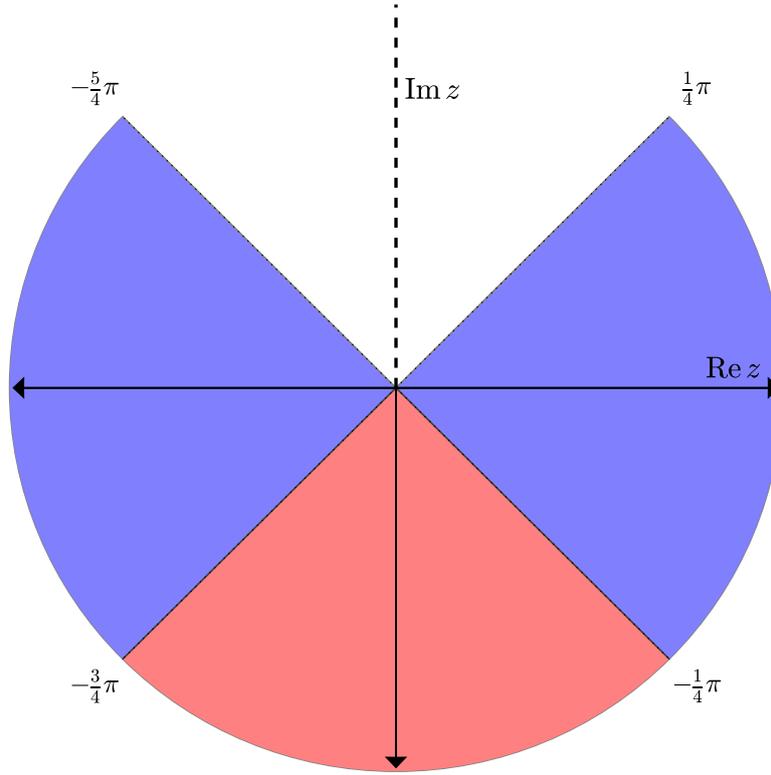


Figura A.2: Regiones de Stokes del oscilador armónico en la superficie de Riemann delimitada por  $-3\pi/2 < \arg z < \pi/2$ .

La familia de osciladores (A.6) que habíamos considerado al comienzo está incluida dentro de este nuevo conjunto. Podemos plantear nuevamente  $\psi(x) \sim \exp[S(x)]$  y mediante un razonamiento similar al que empleamos para obtener la ecuación (A.11) concluimos:

$$S_{1,2}(z) \sim \sigma \frac{2}{N+2} \gamma^{\frac{1}{2}} z^{\frac{N+2}{2}}, \quad (\text{A.41})$$

en donde, como en casos anteriores,  $\sigma = -1$  para  $S_1(z)$  y  $\sigma = 1$  para  $S_2(z)$ . A continuación, reemplazamos  $z = r e^{i\theta}$  y  $\gamma = \rho e^{i\varphi}$  para obtener:

$$S_{1,2}(r, \theta) = \sigma \frac{2}{N+2} \rho^{\frac{1}{2}} r^{\frac{N+2}{2}} \exp \left[ i \left( \frac{\varphi}{2} + \theta \frac{N+2}{2} \right) \right] \quad (\text{A.42})$$

y nos disponemos a obtener las líneas Stokes. Para ello, en primer lugar, notemos que  $S_1(z) - S_2(z) = 2S_1(z)$ , por lo cual las líneas de Stokes están definidas por la condición  $\text{Re}[S_1(z)] = 0$ . Esta condición se cumple si:

$$\theta_{\text{Stokes}} = [(2k+1)\pi - \varphi] \frac{1}{N+2}. \quad (\text{A.43})$$

Del mismo modo, podemos obtener los argumentos para los cuales aparecen las líneas anti-Stokes resolviendo  $\text{Im}[S_1(z)] = 0$ :

$$\theta_{\text{anti-Stokes}} = [2k\pi - \varphi] \frac{1}{N+2}. \quad (\text{A.44})$$

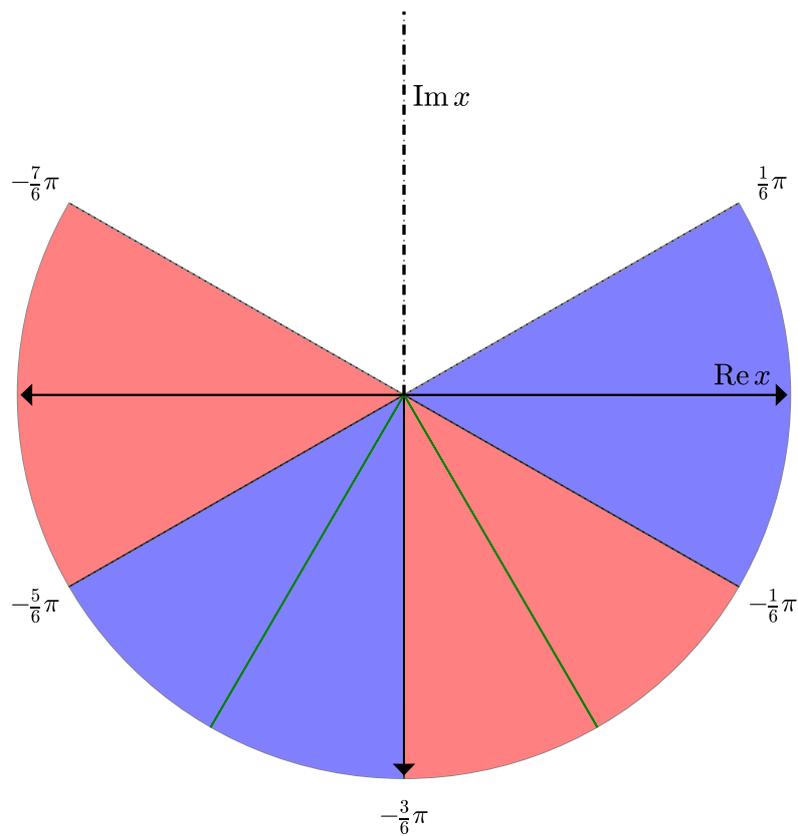


Figura A.3: Regiones de Stokes del oscilador cuártico.

Las ecuaciones (A.43) y (A.44) pueden ser usadas para obtener las líneas de Stokes y anti-Stokes, respectivamente, pero es necesario tener el cuidado de no salirse de la superficie de Riemann que se definió.

Las expresiones obtenidas para  $\theta_{\text{Stokes}}$  y  $\theta_{\text{anti-Stokes}}$  permiten conocer con seguridad las regiones del plano complejo sobre las cuales ambas soluciones son convergentes o divergentes.



# Apéndice B

## Aproximantes de Padé

### Índice

---

B.1. Comportamiento de los aproximantes de Padé cuando $z \rightarrow \infty$ . . . . .	213
B.2. Cálculo de los determinantes de Hankel . . . . .	214

---

Los aproximantes de Padé consisten en representar una función mediante el cociente de dos polinomios. Los coeficientes de dichos polinomios son determinados por los coeficientes de la serie de Taylor de la función que se desea aproximar. Dicho en otras palabras, dada la representación de una función en serie de potencias:

$$f(z) = \sum_{j=0}^{\infty} f_j z^j \quad (\text{B.1})$$

la teoría de los aproximantes de Padé permite encontrar un cociente de polinomios:

$$[M/N] = \frac{a_0 + a_1 z + \cdots + a_M z^M}{b_0 + b_1 z + \cdots + b_N z^N} \quad (\text{B.2})$$

eligiendo los  $a_i$  y  $b_i$  de manera óptima. En la ecuación (B.2) hay  $M + 1$  coeficientes en el numerador y  $N + 1$  en el denominador, pero al ser un cociente, se puede extraer uno de ellos como factor común y multiplicar a todos los otros por él. Por esta razón podemos elegir  $b_0 = 1$  sin perder generalidad; teniendo esto en cuenta, tomaremos la ecuación (B.2) como definición de aproximante de Padé, con  $b_0$  adoptando el valor mencionado<sup>1</sup>.

Con esta definición, hay un total de  $M + N + 1$  coeficientes sin determinar, y nos proponemos que dichos coeficientes sean tales que el desarrollo en serie de Taylor del aproximante de Padé<sup>2</sup> coincida con el de la función  $f(z)$  en los primeros  $M + N + 1$  términos:

$$\sum_{j=0}^{\infty} f_j z^j = \frac{a_0 + a_1 z + \cdots + a_M z^M}{b_0 + b_1 z + \cdots + b_N z^N} + O(z^{M+N+1}). \quad (\text{B.3})$$

Podemos reorganizar la ecuación anterior de la siguiente manera:

$$\left( \sum_{j=0}^N b_j z^j \right) \left( \sum_{j=0}^{\infty} f_j z^j \right) = \sum_{j=0}^M a_j z^j \quad (\text{B.4})$$

---

<sup>1</sup>Existe una definición más precisa de estos aproximantes; por ejemplo, ver [55]

<sup>2</sup>La elección  $b_0 = 1$  implica que el aproximante sea una función analítica en  $z = 0$ .

e igualar los coeficientes de  $z^{M+1}, z^{M+2}, \dots, z^{M+N}$  para obtener:

$$\begin{aligned} b_N f_{M-N+1} + b_{N-1} f_{M-N+2} + \dots + b_0 f_{M+1} &= 0 \\ b_N f_{M-N+2} + b_{N-1} f_{M-N+3} + \dots + b_0 f_{M+2} &= 0 \\ &\vdots \\ b_N f_M + b_{N-1} f_{M+1} + \dots + b_0 f_{M+N} &= 0. \end{aligned} \quad (\text{B.5})$$

Las ecuaciones anteriores forman un conjunto de  $N$  ecuaciones lineales con  $N$  incógnitas. Para escribirlos en una forma matricial, primero definimos la siguiente matriz:

$$M(M, N) = \begin{pmatrix} f_{M-N+1} & f_{M-N+2} & \cdots & f_M \\ f_{M-N+2} & f_{M-N+3} & \cdots & f_{M+1} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ f_M & f_{M+1} & \cdots & f_{M+N-1} \end{pmatrix} \quad (\text{B.6})$$

y los vectores:

$$B(N) = \begin{pmatrix} b_N \\ b_{N-1} \\ \vdots \\ b_1 \end{pmatrix} \quad F(M, N) = \begin{pmatrix} f_{m+1} \\ f_{m+2} \\ \vdots \\ f_{m+n} \end{pmatrix} \quad (\text{B.7})$$

en donde definimos  $f_j = 0$  para  $j < 0$ . Usando estas definiciones, podemos reescribir el sistema de ecuaciones (B.5) de la siguiente manera:

$$M(M, N)B(N) = -F(M, N). \quad (\text{B.8})$$

Una vez resuelta la ecuación (B.8) para obtener los  $b_i$ , los coeficientes  $a_i$  pueden ser obtenidos al igualar los coeficientes de las potencias de  $1, z, z^2, \dots, z^M$  en la ecuación (B.4):

$$\begin{aligned} a_0 &= f_0 \\ a_1 &= f_1 + b_1 f_0 \\ a_2 &= f_2 + b_1 f_1 + b_2 f_0 \\ &\vdots \\ a_M &= f_M + \sum_{j=1}^{\min(M, N)} b_j f_{M-j}. \end{aligned} \quad (\text{B.9})$$

La solución de los sistemas (B.8) y (B.9) permiten construir el aproximante de Padé  $[M/N]$  de manera unívoca. Dado que el aproximante se define a partir del desarrollo en serie de  $f(z)$  y no de la función, no es necesario conocer una expresión analítica de la misma para construirlo.

Dados los dos polinomios que conforman el aproximante de Padé:

$$P^{[M/N]} = \sum_{j=0}^M a_j z^j \quad Q^{[M/N]} = \sum_{j=0}^N b_j z^j. \quad (\text{B.10})$$

Se puede usar la regla de Cramer para obtener una expresión definida para  $Q^{[M/N]}$ :

$$Q^{[M/N]}(z) = \begin{vmatrix} f_{M-N+1} & f_{M-N+2} & \cdots & f_M & f_{M+1} \\ f_{M-N+2} & f_{M-N+3} & \cdots & f_{M+1} & f_{M+2} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ f_{M-1} & f_M & \cdots & f_{M+N-2} & f_{M+N-1} \\ f_M & f_{M+1} & \cdots & f_{M+N-1} & f_{M+N} \\ z^N & z^{N-1} & \cdots & z & 1 \end{vmatrix}. \quad (B.11)$$

Luego, para obtener una expresión similar para  $P^{[M/N]}(z)$ , consideramos:

$$Q^{[M/N]} \sum_{j=0}^{\infty} f_j z^j = \begin{vmatrix} f_{M-N+1} & f_{M-N+2} & \cdots & f_{M+1} \\ f_{M-N+2} & f_{M-N+3} & \cdots & f_{M+2} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ f_{M-1} & f_M & \cdots & f_{M+N-1} \\ f_M & f_{M+1} & \cdots & f_{M+N} \\ \sum_{j=0}^{\infty} f_j z^{N+j} & \sum_j f_j z^{N+j-1} & \cdots & \sum_{j=0}^{\infty} f_j z^j \end{vmatrix}. \quad (B.12)$$

Si bien este producto da como resultado una serie infinita, solo nos interesan los primeros  $M$  términos de la misma. Para simplificar la ecuación (B.12) podemos restarle  $z^{M+1}$  veces la primer fila a la última,  $z^{M+2}$  veces la segunda fila a la última, y así, hasta  $z^{M+N}$  veces la anteúltima fila a la última. El efecto es reducir las series en la última fila, de manera que quedan  $N$  términos cuyos coeficientes son 0. Usando los primeros términos de esta serie, podemos definir:

$$P^{[M/N]}(z) = \begin{vmatrix} f_{M-N+1} & f_{M-N+2} & \cdots & f_{M+1} \\ f_{M-N+2} & f_{M-N+3} & \cdots & f_{M+2} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ f_{M-1} & f_M & \cdots & f_{M+N-1} \\ f_M & f_{M+1} & \cdots & f_{M+N} \\ \sum_{j=0}^{M-N} f_j z^{N+j} & \sum_{j=0}^{M-N+1} f_j z^{N+j-1} & \cdots & \sum_{j=0}^M f_j z^j \end{vmatrix}. \quad (B.13)$$

Con estas definiciones, tenemos una expresión explícita para el aproximante de Padé  $[M/N]$  a la función  $f(z)$ . Luego, podemos reescribir la definición de aproximante de Padé de la siguiente manera:

$$[M/N](z) = \frac{P^{[M/N]}}{Q^{[M/N]}} \quad (B.14)$$

con  $P^{[M/N]}$  y  $Q^{[M/N]}$  definidos según las ecuaciones (B.13) y (B.11), respectivamente.

## B.1. Comportamiento de los aproximantes de Padé cuando $z \rightarrow \infty$

Nos interesa estudiar el comportamiento de los aproximantes (B.14) cuando la variable  $z$  se hace indefinidamente grande. Para ello reescribimos la ecuación (B.11) de la siguiente forma:

$$Q^{[M/N]}(z) = z^N \begin{vmatrix} f_{M-N+1} & f_{M-N+2} & \cdots & f_M & f_{M+1} \\ f_{M-N+2} & f_{M-N+3} & \cdots & f_{M+1} & f_{M+2} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ f_{M-1} & f_M & \cdots & f_{M+N-2} & f_{M+N-1} \\ f_M & f_{M+1} & \cdots & f_{M+N-1} & f_{M+N} \\ 1 & z^{-1} & \cdots & z^{1-N} & z^{-N} \end{vmatrix}. \quad (\text{B.15})$$

Cuando  $z \rightarrow \infty$ , todos los elementos de la última fila del determinante tienden a 0, a excepción del primero. Por esta razón, podemos escribir:

$$Q^{[M/N]}(z) \sim z^N \begin{vmatrix} f_{M-N+1} & f_{M-N+2} & \cdots & f_M & f_{M+1} \\ f_{M-N+2} & f_{M-N+3} & \cdots & f_{M+1} & f_{M+2} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ f_{M-1} & f_M & \cdots & f_{M+N-2} & f_{M+N-1} \\ f_M & f_{M+1} & \cdots & f_{M+N-1} & f_{M+N} \\ 1 & 0 & \cdots & 0 & 0 \end{vmatrix} = (-1)^{N-1} z^N H_{D-1}^{d+1}, \quad (\text{B.16})$$

en donde  $H_D^d$  está definido en (2.10). De manera similar, reescribimos la ecuación (B.13):

$$P^{[M/N]}(z) = z^M \begin{vmatrix} f_{M-N+1} & f_{M-N+2} & \cdots & f_{M+1} \\ f_{M-N+2} & f_{M-N+3} & \cdots & f_{M+2} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ f_{M-1} & f_M & \cdots & f_{M+N-1} \\ f_M & f_{M+1} & \cdots & f_{M+N} \\ \sum_{j=0}^{M-N} f_j z^{N-M+j} & \sum_{j=0}^{M-N+1} f_j z^{N-M+j-1} & \cdots & \sum_{j=0}^M f_j z^{j-M} \end{vmatrix}. \quad (\text{B.17})$$

En este caso, obtenemos el siguiente comportamiento:

$$P^{[M/N]}(z) \sim z^M \begin{vmatrix} f_{M-N+1} & f_{M-N+2} & \cdots & f_{M+1} \\ f_{M-N+2} & f_{M-N+3} & \cdots & f_{M+2} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ f_{M-1} & f_M & \cdots & f_{M+N-1} \\ f_M & f_{M+1} & \cdots & f_{M+N} \\ f_{M-N} & f_{M-N+1} & \cdots & f_M \end{vmatrix}, \quad (\text{B.18})$$

en la cual podemos intercambiar filas hasta llevar la última fila al primer lugar, para obtener:

$$P^{[M/N]}(z) \sim (-1)^{N-1} z^M H_D^{d-1}. \quad (\text{B.19})$$

En definitiva, obtenemos:

$$[M/N](z) = \frac{P^{[M/N]}}{Q^{[M/N]}} \sim z^{M-N} \frac{H_{N+1}^{M-N-1}}{H_N^{M-N+1}} = z^d \frac{H_D^{d-1}}{H_{D-1}^{d+1}} \quad (\text{B.20})$$

## B.2. Cálculo de los determinantes de Hankel

Los programas de Álgebra Computacional tienen la capacidad de calcular el determinante de cualquier matriz, ya sea de forma numérica o simbólica. Sin embargo, si se desea

resolver los problemas sin recurrir a este tipo de software, es necesario encontrar una manera eficiente de calcularlos. En nuestro caso particular, el procedimiento que describiremos a continuación nos permitió calcular los determinantes de Hankel usando programación básica, y con esto logramos obtener los resultados precisos de los capítulos 3 y 6.

En primer lugar, contamos con la identidad de Jacobi, que puede ser obtenida aplicando la fórmula de condensación de Dodgson[147] a una matriz de Hankel:

$$H_D^d = \frac{H_{D-1}^d H_{D-1}^{d+2} - (H_{D-1}^{d+1})^2}{H_{D-2}^{d+2}}. \quad (\text{B.21})$$

Tenemos que  $H_1^d = f_{d+1}$ , y además podemos definir  $H_0^d = 1$ . En primer lugar, partimos de los  $2D + 1$  números  $H_0^d, \dots, H_0^{2D+d}$ , y los  $2D - 1$  números  $H_1^d, \dots, H_1^{2D+d-2}$ ; con estos podemos calcular los  $H_2^d, \dots, H_2^{2D-4+d}$ . Luego usamos estos últimos junto con los  $H_1^d$  para obtener los  $H_3^d, \dots, H_3^{2D+d-6}$ , y así sucesivamente, hasta obtener el determinante  $H_D^d$ . Cada vez que calculamos un conjunto de valores  $H_D^d$  podemos descartar los valores  $H_{D-2}^d$ , de manera que solo es necesario conservar dos vectores que se van haciendo cada vez más pequeños a medida que se avanza en el cálculo.



# Apéndice C

## Método variacional Rayleigh-Ritz

### Índice

---

C.1. Bases . . . . .	219
C.1.1. Base del oscilador armónico . . . . .	219
C.1.2. Base de autofunciones de la partícula en una caja . . . . .	221
C.1.3. Bases elegidas según el comportamiento asintótico de las soluciones	222
C.1.4. Base de Slater . . . . .	223

---

El método variacional es una de las herramientas más conocidas que se utilizan para resolver la ecuación de Schrödinger y problemas similares. Dada  $|\psi\rangle$ , la solución a la ecuación de Schrödinger:

$$H|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle, \quad (\text{C.1})$$

deseamos aproximar a  $|\psi\rangle$  con un vector de prueba  $|\varphi\rangle$ . Llamamos  $W$  al valor medio de la energía de dicha función:

$$W = \frac{\langle\varphi|H|\varphi\rangle}{\langle\varphi|\varphi\rangle}. \quad (\text{C.2})$$

Es fácil probar que si  $E_0$  es el estado fundamental, entonces  $W \geq E_0$ . Para ello, escribimos a  $|\varphi\rangle$  como combinación lineal de las soluciones de la ecuación de Schrödinger:

$$|\varphi\rangle = \sum_{j=0}^{\infty} c_j |\psi_j\rangle. \quad (\text{C.3})$$

Por un lado, tenemos:

$$\langle\varphi|\varphi\rangle = \sum_{i=0}^{\infty} c_i^* c_j \langle\psi_i|\psi_j\rangle = \sum_{j=0}^{\infty} |c_j|^2. \quad (\text{C.4})$$

y por el otro:

$$\langle\varphi|H|\varphi\rangle = \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} c_i^* c_j \langle\psi_i|H|\psi_j\rangle = \sum_{j=0}^{\infty} |c_j|^2 E_j \geq \sum_{j=0}^{\infty} |c_j|^2 E_0. \quad (\text{C.5})$$

Es decir,

$$W \geq E_0. \quad (\text{C.6})$$

Si decidimos que la función de prueba  $|\varphi\rangle$  dependa de un parámetro  $a$ , el valor óptimo de este parámetro será aquel que minimice  $W$ ; es decir,

$$\frac{\partial W}{\partial a} = 0. \quad (\text{C.7})$$

Usando la ecuación (C.2) y derivando, obtenemos:

$$\left\langle \frac{\partial \varphi}{\partial a} \left| H \right| \varphi \right\rangle + \left\langle \varphi \left| H \right| \frac{\partial \varphi}{\partial a} \right\rangle = \frac{\partial W}{\partial a} \langle \varphi | \varphi \rangle + W \left\langle \frac{\partial \varphi}{\partial a} \left| \varphi \right\rangle + W \left\langle \varphi \left| \frac{\partial \varphi}{\partial a} \right\rangle. \quad (\text{C.8})$$

Haciendo uso de (C.7) y reordenando:

$$\left\langle \frac{\partial \varphi}{\partial a} \left| H - W \right| \varphi \right\rangle + \left\langle \varphi \left| H - W \right| \frac{\partial \varphi}{\partial a} \right\rangle = 0. \quad (\text{C.9})$$

El primer término a la izquierda de la igualdad es el conjugado del segundo. Por lo tanto, la ecuación anterior se satisface si:

$$\left\langle \frac{\partial \varphi}{\partial a} \left| H - W \right| \varphi \right\rangle = 0. \quad (\text{C.10})$$

A continuación escribimos a la función de prueba como combinación lineal de elementos de una base completa:

$$|\varphi\rangle = \sum_{j=0}^{\infty} c_j |\phi_j\rangle. \quad (\text{C.11})$$

Podemos pensar a los  $c_j$  como parámetros de los que depende la función de prueba. La condición de la ecuación (C.7) se transforma ahora en:

$$\frac{\partial W}{\partial c_j} = 0, \quad j = 0, 1, \dots, \quad (\text{C.12})$$

y la ecuación (C.10) queda:

$$\sum_{k=0}^{\infty} c_k \langle \phi_j | H - W | \phi_k \rangle = 0. \quad (\text{C.13})$$

Si en general empleamos una función de prueba para cada estado, la ecuación anterior debería ser válida para todos los valores de  $j$ , y para cada estado habría un conjunto de coeficientes  $c_{jk}$  diferente. Entonces, podemos escribir la ecuación anterior de la siguiente manera:

$$\sum_{k=0}^{\infty} c_{jk} (H_{jk} - W_j S_{jk}) = 0, \quad j = 0, 1, \dots \quad (\text{C.14})$$

en donde  $H_{ij} = \langle \phi_i | H | \phi_j \rangle$  y  $S_{ij} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle$ . El sistema de ecuaciones anterior tiene solución no trivial cuando:

$$\det(\mathbf{H} - \mathbf{W}\mathbf{S}) = 0, \quad (\text{C.15})$$

En donde  $\mathbf{H}$  es la matriz que contiene los elementos  $H_{jk}$ ,  $\mathbf{S}$  contiene los elementos  $S_{jk}$  y  $\mathbf{W}$  contiene los  $W_j$ , que son las aproximaciones a la energía de los distintos estados.

## C.1. Bases

La efectividad del método Rayleigh-Ritz depende fuertemente de la elección de la base. Entre las condiciones que esta debe cumplir, quizá la más deseable sea su completitud; es decir, dada una función  $|\psi\rangle$  cualquiera que pertenece al espacio de Hilbert del problema, uno debería poder escribirla como combinación lineal de elementos de la base. En segundo lugar, debido a que en la práctica uno puede emplear un número limitado de elementos de base, es deseable que una combinación finita de elementos de base de la forma:

$$|\psi\rangle \approx \sum_{j=0}^N c_j |\phi_j\rangle \quad (\text{C.16})$$

sea lo suficientemente buena para valores pequeños de  $N$ . En tercer lugar, si es posible, es preferible que los elementos  $H_{jk}$  sean fáciles de calcular; esto implica generalmente que exista una expresión analítica para estos elementos o, en otro caso, que involucre integrales fáciles de calcular numéricamente. También es deseable que la base sea ortonormal, o en el caso de no serlo, que haya la mayor cantidad de elementos  $S_{jk}$  nulos, ya que en caso contrario, los algoritmos de diagonalización usuales pueden tener problemas para calcular los autovalores.

A continuación describiremos brevemente las distintas bases que usamos a lo largo de este Trabajo de Tesis.

### C.1.1. Base del oscilador armónico

La base del oscilador armónico es quizá la más comúnmente empleada para resolver problemas que involucran osciladores. Esta base está compuesta por las soluciones de la ecuación de Schrödinger para el oscilador armónico:

$$[p^2 + x^2]\psi(x) = E\psi(x). \quad (\text{C.17})$$

Estas soluciones son:

$$\phi_j(x) = \sqrt{\left(\frac{1}{2^j j! \sqrt{\pi}}\right)} e^{-x^2/2} H_j(x), \quad (\text{C.18})$$

en donde  $H_i(x)$  es el  $i$ -ésimo polinomio de Hermite. Las funciones  $\phi_j(x)$  son ortonormales respecto del producto escalar:

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \phi_i^*(x) \phi_j(x) dx = \delta_{ij}. \quad (\text{C.19})$$

El efecto de los operadores  $p$  y  $x$  sobre las autofunciones del hamiltoniano es el siguiente:

$$\begin{aligned} p|\phi_j\rangle &= \frac{i}{\sqrt{2}} (\sqrt{j+1} |\phi_{j+1}\rangle - \sqrt{j} |\phi_{j-1}\rangle) \\ x|\phi_j\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\sqrt{j+1} |\phi_{j+1}\rangle + \sqrt{j} |\phi_{j-1}\rangle). \end{aligned} \quad (\text{C.20})$$

De esta manera se puede calcular los elementos de matriz para los operadores  $p$  y  $x$ :

$$\langle \phi_m | p | \phi_n \rangle = \frac{i}{\sqrt{2}} (\sqrt{n+1} \delta_{m,n+1} - \sqrt{n} \delta_{m,n-1}), \quad (\text{C.21})$$

y

$$\langle \phi_m | x | \phi_n \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (\sqrt{n+1} \delta_{m,n+1} + \sqrt{n} \delta_{m,n-1}). \quad (\text{C.22})$$

Los elementos de las potencias de estos operadores son fácilmente calculables si se usa una metodología iterativa:

$$\begin{aligned} \langle \phi_i | x^\alpha | \phi_j \rangle &= \langle \phi_i | x^{\alpha-1} (x | \phi_j) \rangle \\ \langle \phi_i | p^\alpha | \phi_j \rangle &= \langle \phi_i | p^{\alpha-1} (p | \phi_j) \rangle \end{aligned} \quad (\text{C.23})$$

Alternativamente, se puede usar la representación matricial de los operadores  $x$  y  $p$  elevada a la  $\alpha$ -ésima potencia.

Uno puede hacer depender de un parámetro a las autofunciones de (C.17) escalando los operadores. Si definimos una transformación  $U^\dagger p U = \gamma^{-1} p$  y  $U^\dagger x U = \gamma x$ , entonces:

$$H' = (p')^2 + (x')^2 = U^\dagger H U = \frac{1}{\gamma^2} p^2 + \gamma^2 x^2. \quad (\text{C.24})$$

Las autofunciones de este nuevo operador son:

$$\phi'_j(x) = \sqrt{\frac{1}{k}} \phi_j(\gamma x). \quad (\text{C.25})$$

Estas forman un conjunto ortonormal, y los operadores  $p'$  y  $x'$  son:

$$\begin{aligned} p' &= \frac{1}{\gamma} p \\ x' &= \gamma x. \end{aligned} \quad (\text{C.26})$$

La representación matricial de estos operadores también obedece la ecuación (C.26), por lo cual se los puede obtener fácilmente a partir de los operadores  $p$  y  $x$ .

Se puede obtener expresiones analíticas para operadores más complejos. Por ejemplo, para el siguiente operador:

$$e^{-\alpha x^2} = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(-\alpha x^2)^j}{j!} \quad (\text{C.27})$$

podemos usar la expresión explícita para los polinomios de Hermite:

$$H_n(x) = x^{s_n} \sum_{l=0}^{\lfloor \frac{n}{2} \rfloor} c_{nl} x^{2l}, \quad (\text{C.28})$$

en donde  $s_n$  es 0 si  $n$  es par y 1 si  $n$  es impar. Los  $c_{nl}$  están definidos de la siguiente manera:

$$c_{nl} = \begin{cases} \frac{n!(-1)^{\frac{n}{2}-l}}{(2l)! \left(\frac{n}{2}-l\right)!} 2^{2l} & \text{si } n \text{ es par} \\ \frac{n!(-1)^{\frac{n-1}{2}-l}}{(2l+1)! \left(\frac{n-1}{2}-l\right)!} 2^{2l+1} & \text{si } n \text{ es impar.} \end{cases} \quad (\text{C.29})$$

Luego:

$$\begin{aligned} \langle \phi_m | e^{-\alpha x^2} | \phi_n \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} H_m(x) H_n(x) e^{-(1+\alpha)x^2} dx \\ &= \sum_{i=0}^{\lfloor \frac{m}{2} \rfloor} \sum_{j=0}^{\lfloor \frac{n}{2} \rfloor} c_{mi} c_{nj} \int_{-\infty}^{\infty} x^{2i+2j+s_m+s_n} e^{-(1+\alpha)x^2} dx. \end{aligned} \quad (\text{C.30})$$

Las integrales en la ecuación anterior son fáciles de calcular analíticamente. Obtenemos:

$$\begin{aligned} \langle \phi_m | e^{-\alpha x^2} | \phi_n \rangle &= \sum_{i=0}^{\lfloor \frac{m}{2} \rfloor} \sum_{j=0}^{\lfloor \frac{n}{2} \rfloor} c_{mi} c_{nj} (1+\alpha)^{-\frac{1}{2}-i-j-\frac{1}{2}[s_m+s_n]} \times \\ &\quad \Gamma \left[ i+j+\frac{1}{2}(s_m+s_n+1) \right] [1+(-1)^{s_m+s_n}]. \end{aligned} \quad (\text{C.31})$$

La expresión anterior nos permite calcular los elementos de matriz del operador  $\exp(-\alpha x^2)$  para cualquier par de valores  $m$  y  $n$ . Sin embargo, usarla resulta muy costoso, ya que las sumatorias en la ecuación (C.31) incluyen demasiados términos. Existe una alternativa que consiste en emplear una relación de recurrencia[148]; para obtenerla, en primer lugar es necesario notar que, debido a que  $\exp(-\alpha x^2)$  es una función del operador  $x$ , ambos operadores conmutan. Entonces, llamando  $O = \exp(-\alpha x^2)$ , tenemos:

$$\begin{aligned} \langle \phi_m | [x, O] | \phi_n \rangle &= \sqrt{\frac{m+1}{2}} \langle \phi_{m+1} | O | \phi_n \rangle + \sqrt{\frac{m}{2}} \langle \phi_{m-1} | O | \phi_n \rangle \\ &\quad - \sqrt{\frac{n+1}{2}} \langle \phi_m | O | \phi_{n+1} \rangle - \sqrt{\frac{n}{2}} \langle \phi_m | O | \phi_{n-1} \rangle = 0, \end{aligned} \quad (\text{C.32})$$

en donde usamos la ecuación (C.20) para aplicar el operador  $x$  a  $\langle \phi_m |$  y a  $|\phi_n \rangle$ , según correspondiera. La ecuación (C.32) relaciona los elementos de matriz  $\langle \phi_m | O | \phi_n \rangle$  con los  $\langle \phi_{m\pm 1} | O | \phi_{n\mp 1} \rangle$  y los  $\langle \phi_m | O | \phi_{m+2} \rangle$ , por lo cual es llamada una “regla diamante”. En esta relación de recurrencia, los elementos par-par están conectados con los impar-impar, mientras que los par-impar están conectados con los impar-par. Por este motivo, existen dos redes independientes, pero una de ellas es igual a cero debido a la simetría del operador.

Para obtener una representación matricial de dimensión  $N \times N$  del operador  $\exp(-\alpha x^2)$ , es necesario obtener los primeros  $2N + 1$  elementos  $\langle \phi_m | O | \phi_0 \rangle$  por medio de la ecuación (C.31), y luego aplicar la relación de recurrencia (C.32) para obtener los restantes.

### C.1.2. Base de autofunciones de la partícula en una caja

Se suele decir que un problema se encuentra confinado en una caja cuando sus soluciones deben anularse en cierto valor finito de  $x$ . Nosotros nos referiremos por “partícula en la caja” al siguiente problema:

$$-\phi_n''(x) = E_n \phi_n(x), \quad (\text{C.33})$$

con las condiciones de contorno  $\psi(\pm 1) = 0$ . El problema es sencillo de resolver analíticamente; sus soluciones son:

$$\phi_n(x) = \text{sen} \left[ \frac{n\pi(x+1)}{2} \right]. \quad (\text{C.34})$$

Estas funciones son ortonormales:

$$\langle \phi_m | \phi_n \rangle = \int_{-1}^1 \phi_m \phi_n dx = \delta_{mn}. \quad (\text{C.35})$$

Los elementos de matriz de los operadores  $p$  y  $x$  pueden ser calculados analíticamente:

$$\langle \phi_m | p | \phi_n \rangle = i \int_{-1}^1 \phi_m(x) \frac{d\phi_n(x)}{dx} dx = \begin{cases} 0 & m = n \\ \frac{imn}{m^2-n^2} [1 - (-1)^{m+n}] & m \neq n. \end{cases} \quad (\text{C.36})$$

$$\langle \phi_m | x | \phi_n \rangle = \int_{-1}^1 \phi_m(x) x \phi_n(x) dx = \begin{cases} 0 & m = n \\ \frac{8mn}{\pi^2} \frac{(-1)^{m+n}-1}{(m^2-n^2)^2} & m \neq n. \end{cases} \quad (\text{C.37})$$

Usando software de álgebra computacional se pueden obtener expresiones similares para los operadores  $x^\alpha$  y  $p^\alpha$  (se debe buscar una expresión específica para cada valor de  $\alpha$ ). Alternativamente, se puede elevar a las representaciones matriciales de los dos operadores a la potencia que se desea para obtener el mismo resultado.

### C.1.3. Bases elegidas según el comportamiento asintótico de las soluciones

La base que propondremos a continuación está pensada para resolver osciladores de la siguiente forma:

$$\left[ p^2 + \sum_{j=0}^N v_j x^{2j} \right] \psi_n(x) = E_n \psi_n(x). \quad (\text{C.38})$$

Las soluciones de este problema tienen paridad definida. Esto implica que cumplen una de las siguientes condiciones:

$$\begin{aligned} \psi_n(0) = 1, \quad \psi'_n(0) = 0, \quad n \text{ par}, \\ \psi_n(0) = 0, \quad \psi'_n(0) = 1, \quad n \text{ impar}. \end{aligned} \quad (\text{C.39})$$

Las soluciones  $\psi_n(x)$  tienen el siguiente comportamiento asintótico:

$$\psi(x) \sim \exp\left(\pm \frac{x^{N+1}}{N+1}\right), \quad (\text{C.40})$$

de las cuales elegimos la que tiene el signo negativo dentro de la exponencial. Por lo anterior nos vemos motivados a definir la siguiente base:

$$\phi_n(x) = x^n \exp\left(\pm \frac{x^{N+1}}{N+1}\right). \quad (\text{C.41})$$

Debido a las condiciones (C.39), para obtener los estados pares debemos tomar  $\phi_1(x) = 0$ , mientras que para los estados impares,  $\phi_0(x) = 0$ .

Debido a que el valor de  $N$  depende del hamiltoniano, los elementos de matriz de estas bases dependen de  $N$ . Sin embargo, es fácil obtener fórmulas para estos usando algún software de álgebra computacional. Las siguientes relaciones resultan particularmente útiles:

$$\frac{d\phi_n(x)}{dx} = \left(\frac{n}{x} - x^N\right) \phi_n(x) \quad (\text{C.42})$$

$$\int_0^\infty x^n \exp(-ax^b) dx = \frac{1}{b} a^{-\left(\frac{n+1}{b}\right)} \Gamma\left[\frac{n+1}{b}\right]. \quad (\text{C.43})$$

### C.1.4. Base de Slater

La base de Slater es una base no ortogonal que se usa en problemas expresados en coordenadas radiales. Está formada por funciones que no son solución de ningún problema de mecánica cuántica, sino que están definidos para tener el comportamiento asintótico de las soluciones del átomo de hidrógeno; se los suele llamar “orbitales de Slater” o STOs, por sus siglas en inglés. Los STOs están definidos de la siguiente manera:

$$R_n(r) = N_n r^{n-1} e^{-\zeta r}. \quad (\text{C.44})$$

En la definición anterior,  $N_n$  es la constante de normalización y  $\zeta$  un parámetro ajustable. La constante de normalización se elige de manera que:

$$\langle R_m | R_m \rangle = \int_0^\infty [R_m(r)]^2 r^2 dr = 1. \quad (\text{C.45})$$

Obtenemos:

$$N_n = \sqrt{\frac{(2\zeta)^{2m+1}}{(2m)!}}. \quad (\text{C.46})$$

Los elementos de la base de Slater no son ortogonales:

$$\langle R_m | R_n \rangle = \frac{(m+n)!}{\sqrt{(2m)!(2n)!}}. \quad (\text{C.47})$$

Sin embargo, los elementos de matriz de potencias de  $r$  tienen una expresión sencilla:

$$\langle R_m | r^\alpha | R_n \rangle = \frac{1}{(2\zeta)^\alpha} \frac{(m+n+\alpha)!}{\sqrt{(2m)!(2n)!}}. \quad (\text{C.48})$$

Teniendo en cuenta que la derivada de cualquier orbital de Slater está relacionada con el mismo orbital de la siguiente manera:

$$\frac{\partial R_n(r)}{\partial r} = \left[ \frac{n-1}{r} - \zeta \right] R_n(r) \quad (\text{C.49})$$

podemos obtener una expresión para la parte radial del operador laplaciano:

$$\begin{aligned} \left\langle R_m \left| \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \right| R_n \right\rangle = \\ n(n-1) \left\langle R_m \left| \frac{1}{r^2} \right| R_n \right\rangle - 2n\zeta \left\langle R_m \left| \frac{1}{r} \right| R_n \right\rangle + \zeta^2 \langle R_m | R_n \rangle. \end{aligned} \quad (\text{C.50})$$



# Apéndice D

## Método Newton-Raphson

El método Newton-Raphson (también llamado método de Newton o de Newton-Fourier) permite encontrar las raíces de cualquier función de varias variables, siempre y cuando esta sea Lipschitz continua y cuya derivada no es singular en las cercanías de la solución[149]. Dado que lo usamos a lo largo de todo este Trabajo de Tesis, consideramos oportuno hacer un breve comentario respecto de cómo lo implementamos, y en particular, nos interesa comentar cómo lo usamos para encontrar las raíces de los determinantes de Hankel.

Dado el conjunto de funciones  $f_1(\mathbf{x}), f_2(\mathbf{x}), \dots, f_n(\mathbf{x})$ , en donde  $\mathbf{x} = (x_1, x_2, \dots, x_n)$ , nos interesa obtener la solución de la ecuación:

$$\mathbf{f}(\mathbf{x}) = \mathbf{0}. \quad (\text{D.1})$$

Definimos el vector  $\mathbf{f}(\mathbf{x})$  de la siguiente manera:

$$\mathbf{f}(\mathbf{x}) = \begin{pmatrix} f_1(\mathbf{x}) \\ f_2(\mathbf{x}) \\ \vdots \\ f_n(\mathbf{x}) \end{pmatrix}, \quad (\text{D.2})$$

y el paso de Newton está definido de esta forma:

$$\mathbf{x}_n = \mathbf{x}_{n-1} - [J(\mathbf{x})]^{-1} \cdot \mathbf{f}(\mathbf{x}), \quad (\text{D.3})$$

en donde  $J(\mathbf{x})$  es el jacobiano de  $\mathbf{f}(\mathbf{x})$ :

$$J(\mathbf{x}) = \begin{pmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial x_1} & \cdots & \frac{\partial f_1}{\partial x_n} \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ \frac{\partial f_n}{\partial x_1} & \cdots & \frac{\partial f_n}{\partial x_n} \end{pmatrix}. \quad (\text{D.4})$$

Suponiendo que  $\mathbf{f}(\mathbf{x}^*) = \mathbf{0}$ , si elegimos un punto de partida  $\mathbf{x}_0$  lo suficientemente cerca de  $\mathbf{x}^*$ , la sucesión de puntos  $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots$  converge hacia  $\mathbf{x}^*$ [74].

Debido a que el Jacobiano contiene las derivadas de las diferentes funciones respecto de las distintas variables, en principio uno debe conocer una expresión analítica para poder derivarla. Alternativamente, se las puede aproximar por medio de un cociente incremental:

$$\left. \frac{\partial f_i}{\partial x_j} \right|_{\mathbf{x}=\mathbf{x}_0} \approx \frac{f(\mathbf{x} + \delta \mathbf{x}_j) - f(\mathbf{x} - \delta \mathbf{x}_j)}{2h}, \quad (\text{D.5})$$

en donde  $\delta \mathbf{x}_j$  es un vector cuyos elementos son 0, a excepción del  $j$ -ésimo elemento, que vale  $h$ .  $h$  debe ser lo suficientemente pequeño; en general, para los cálculos de gran precisión, si usamos  $n$  dígitos en la precisión del punto flotante de la computadora, elegimos  $h = 10^{-n+50}$ .

## D.1. Aplicación al RPM

La condición de cuantización del RPM puede ser escrita  $H_D^d(\mathbf{x}) = 0$ , en donde  $\mathbf{x} = (E, \lambda_1, \lambda_2, \dots)$ , y  $\lambda_i$  son todos los parámetros de los que depende el problema, como puede ser el primer coeficiente del desarrollo en serie de  $f(x)$ , o la constante de separación de la ecuación de Schrödinger, y  $H_D^d = (H_1^{[D,d]}, H_2^{[D,d]}, \dots)$  se refiere a todos los determinantes de Hankel que se desea anular, como por ejemplo los dos determinantes de la ecuación (6.51) para obtener las resonancias del efecto Stark (en lugar de usar la notación  $H_D^d$  en este caso usamos  $H^{[D,d]}$ , para poder colocar el subíndice que señala a qué ecuación corresponde el determinante de Hankel). Los determinantes  $H_i^{[D,d]}$  pueden ser evaluados en cualquier punto usando la relación de recurrencia (B.21). El principal inconveniente a la hora de aplicar el método es que para encontrar las raíces del determinante de Hankel se requiere usar varios dígitos adicionales en la realización de los cálculos, muchos más que en otros métodos.

Para entender el por qué de esta necesidad, notemos que si  $\mathbf{x}^*$  es la solución exacta al problema que estamos resolviendo, entonces  $|H_i^{[D,d]}| \rightarrow 0$  cuando  $D \rightarrow \infty$ . Esto en particular implica que si  $H_i^{[D,d]} = 0$ , entonces muy probablemente  $H_i^{[D,d]} = \delta_1$ ,  $H_i^{[D,d+1]} = \delta_2$  y  $H_i^{[D,d+2]} = \delta_3$  en donde  $\delta_i$  son números muy pequeños. El denominador también es un determinante de Hankel, que probablemente sea muy pequeño también, por lo tanto lo llamaremos  $\delta_4$ . Luego tenemos  $H_i^{[D,d]} = (\delta_1 \delta_3 - \delta_2^2) / \delta_4$ , la cual es una división entre números muy pequeños. Si el error numérico es del orden de cualquiera de los  $\delta_i$ , entonces el cálculo del determinante de Hankel será erróneo.

El análisis que hicimos no es para nada riguroso, pero ilustra el problema con que nos encontramos. En la práctica, para desentendernos de este problema, para cada iteración del método Newton-Raphson realizamos los cálculos usando un número de dígitos relativamente alto, y repetimos el paso aumentando la precisión numérica hasta que los resultados coinciden en un número de cifras lo suficientemente elevado (con 20 o 30 alcanza).

# Referencias

- [1] Daniel F. Styer y col. "Nine formulation of quantum mechanics". En: *American Journal of Physics* 70 (2002), pág. 288.
- [2] Ira N. Levine. *Química Cuántica*. 5ta. edición. Prentice Hall, 2001.
- [3] F. L. Pilar. *Elementary Quantum Chemistry*. McGraw-Hill Book Company, 1968.
- [4] John R. Taylor. *Scattering Theory. The Quantum Theory on Nonrelativistic Collisions*. John Wiley & Sons, Inc., 1972.
- [5] Donald G. Truhlar, Bruce C. Garrett y Stephen J. Klippenstein. "Current Status of Transition-State Theory". En: *Journal of Physical Chemistry* 100 (1996), págs. 12771-12800.
- [6] Ronald S. Friedman y Donald G. Truhlar. "Chemical reaction thresholds are resonances". En: *Chemical Physics Letters* 183.6 (sep. de 1991), pág. 539.
- [7] F. M. Fernández, Q. Ma y H. Tipping. "Eigenvalues of the Schrödinger equation via the Riccati-Padé method". En: *Physical Review A* 40.11 (1989), págs. 6149-6153.
- [8] Francisco M. Fernández, Q. Ma y R. H. Tipping. "Tight upper and lower bounds for energy eigenvalues of the Schrödinger equation". En: *Physical Review A* 39 (feb. de 1989), págs. 1605-1609.
- [9] Francisco M. Fernández y R. Guardiola. "Accurate eigenvalues and eigenfunctions for quantum-mechanical anharmonic oscillators". En: *Journal of Physics A* 26 (1993), págs. 7169-7180.
- [10] Francisco M. Fernández, R. Guardiola y M. Znojil. "Riccati-Padé quantization and oscillators  $V(r) = gr^a$ ". En: *Physical Review A* 48.6 (1993), pág. 4170.
- [11] Francisco M. Fernández. "Quantization condition for bound and quasibound states". En: *Journal of Physics A: Mathematical and General* 29 (1996), págs. 3167-3177.
- [12] Francisco M. Fernández. "Tunnel resonances for one-dimensional barriers". En: *Chemical Physics Letters* 281 (1997), págs. 337-342.
- [13] Paolo Amore y Francisco M. Fernández. "Accurate calculation of the complex eigenvalues of the Schrödinger equation with an exponential potential". En: *Physics Letters A* 372 (2008), págs. 3149-3152.
- [14] Francisco M. Fernández. "The accurate calculation of resonances in multiple-well oscillators". En: *Journal of Physics A* 41 (2008), pág. 065202.
- [15] Francisco M. Fernández. "Alternative treatment of separable quantum-mechanical models: The hydrogen molecular ion". En: *Journal of Chemical Physics* 103.15 (1995), pág. 6581.

- [16] Francisco M. Fernández y col. “Direct calculation of Stark resonances in hydrogen”. En: *Physical Review A* 54.2 (1996), págs. 1206-1209.
- [17] F. M. Fernández y R. Guardiola. “The Riccati-Padé method for coupled-channel equations”. En: *Journal of Physics A* 30 (1997), págs. 5825-5833.
- [18] Carl M. Bender y Stefan Boettcher. “Real Spectra in Non-Hermitian Hamiltonians Having  $\mathcal{PT}$  Symmetry”. En: *Physical Review Letters* 80 (1998), pág. 5243.
- [19] Carl M. Bender, Stefan Boettcher y Peter N. Meisinger. “ $\mathcal{PT}$ -symmetric quantum mechanics”. En: *Journal of Mathematical Physics* 40 (mayo de 1999), págs. 2201-2229.
- [20] Patrick Dorey, Clare Dunning y Roberto Tateo. “Supersymmetry and the spontaneous breakdown of  $\mathcal{PT}$  Symmetry”. En: *Journal of Physics A* 34 (2001), págs. L391-L400.
- [21] Francisco M. Fernández y Javier Garcia. “Local approximation to the critical parameters of quantum wells”. En: *Applied Mathematics and Computation* 220 (2013), págs. 580-592.
- [22] F. M. Fernández y J. Garcia. “Comment on ‘A simple analytical expression for bound state energies for an attractive Gaussian confining potential’”. En: *Physica Scripta* 87 (2013), pág. 027001.
- [23] Francisco M. Fernández y Javier Garcia. “On the eigenvalues of some non-Hermitian oscillators”. En: *Journal of Physics A* 46 (2013), pág. 195301.
- [24] Francisco M. Fernández y Javier Garcia. “Parity-time symmetry broken by point-group symmetry”. En: *Journal of Mathematical Physics* 55 (2014), pág. 0421071. DOI: 10.1063/1.4870642.
- [25] Paolo Amore, Francisco M. Fernández y Javier Garcia. “Is space-time symmetry a suitable generalization of parity-time symmetry?” En: *Annals of Physics* 350 (2014), págs. 533-548. DOI: 10.1016/j.aop.2014.07.026.
- [26] Francisco M. Fernández y Javier Garcia. “Non-Hermitian Hamiltonians with unitary and antiunitary symmetries”. En: *Annals of Physics* 342 (2014), págs. 195-204. DOI: 10.1016/j.aop.2014.01.002.
- [27] Paolo Amore y col. “ $\mathcal{PT}$ -symmetric strings”. En: *Annals of Physics* 343 (2014), págs. 61-71.
- [28] Francisco M. Fernández y col. “Ad Hoc Physical Hilbert Spaces in Quantum Mechanics”. En: *International Journal of Theoretical Physics* 53.12 (2014), págs. 4187-4203.
- [29] Francisco M. Fernández y Javier Garcia. “Rayleigh-Ritz variational method with suitable asymptotic behaviour”. En: *Central European Journal of Physics* 12 (2014), págs. 554-558.
- [30] Francisco M. Fernández y Javier Garcia. “Eigenvalues and eigenfunctions of the anharmonic oscillator  $V(x, y) = x^2y^2$ ”. En: *Central European Journal of Physics* 12 (2014), págs. 499-502.
- [31] Francisco M. Fernández y Javier Garcia. “Critical parameters for non-hermitian Hamiltonians”. En: *Applied Mathematics and Computation* 247 (2014), págs. 141-151.

- [32] Francisco M. Fernández, Javier Garcia y col. “Comment on “Stark effect in neutral hydrogen by direct integration of the Hamiltonian in parabolic coordinates””. En: *Physical Review A* 91 (2015), pág. 066501.
- [33] Paolo Amore, Francisco M. Fernández y Javier Garcia. “Non-Hermitian oscillators with  $T_d$  symmetry”. En: *Annals of Physics* 353 (2015), págs. 238-251. DOI: 10.1016/j.aop.2014.11.018.
- [34] Francisco M. Fernández y Javier Garcia. “Three PT-symmetric Hamiltonians with completely different spectra”. En: *Annals of Physics* 363 (2015), págs. 496-502. DOI: 10.1016/j.aop.2015.10.011.
- [35] Francisco M. Fernández y Javier Garcia. “Unitary transformations of a family of two-dimensional anharmonic oscillators”. En: *Journal of Mathematical Chemistry* 54 (2016), págs. 1321-1326. DOI: 10.1007/s10910-016-0624-9.
- [36] Henry Eyring, John Walter y George E. Kimball. *Quantum Chemistry*. John Wiley & Sons, Inc., 1944.
- [37] Claude Cohen-Tannoudji, Bernard Diu y Frank Laloe. *Quantum Mechanics*. Wiley, 1992.
- [38] J. J. Sakurai. *Modern Quantum Mechanics Revised Edition*. Ed. por San Fu Tuan. Addison-Wesley Publishing Company, 1994.
- [39] Paul C. Hiemenz y Raj Rajagopalan. *Principles of Colloid and Surface Chemistry*. 3rd edition. Marcel Dekker, Inc., 1997.
- [40] David C. Chatfield y col. “Control of Chemical Reactivity by Quantized Transition States”. En: *Journal of Physical Chemistry* 96 (1992), págs. 2414-2421.
- [41] Ronald S. Friedman, Vicki D. Hullinger y Donald G. Truhlar. “Quantum Mechanical Threshold Resonances for Unsymmetric Potential Energy Barriers”. En: *Journal of Physical Chemistry* 99 (1995), págs. 3184-3194.
- [42] Bruce C. Garrett y Donald G. Truhlar. “Thermal and State-Selected Rate Constant Calculations for  $O(^3P) + H_2 \rightarrow OH + H$  and Isotopic Analogs”. En: *International Journal of Quantum Chemistry* 29 (1986), págs. 1463-1482.
- [43] Francisco M. Fernández. “Wronskian method for one-dimensional quantum scattering”. En: *American Journal of Physics* 79 (2011), pág. 877.
- [44] V. I. Kukulin, V. M. Krasnopol'sky y J. Horáček. *Theory of Resonances. Principles and Applications*. Reidel texts in the mathematical sciences. Springer-Science+Business Media, 1989.
- [45] Milton Abramowitz e Irene A. Stegun. *Handbook of Mathematical Functions*. United States Department of Commerce, 1964.
- [46] A. J. F. Siegert. “On the Derivation of the Dispersion Formula for Nuclear Reactions”. En: *Physical Review* 56 (1939), págs. 750-752.
- [47] Oleg I. Tolstikhin, Valentin N. Ostrovsky e Hiroki Nakamura. “Siegert Pseudo-States as a Universal Tool: Resonances, S Matrix, Green Function”. En: *Physical Review Letters* 79 (1997), págs. 2026-2029.
- [48] Francisco M. Fernández. “Wronskian method for bound states”. En: *European Journal of Physics* 32 (2011), pág. 723.

- [49] Francisco M. Fernández, Gabriel I. Frydman y Eduardo A. Castro. “Tight bounds to the Schrödinger equation eigenvalues”. En: *Journal of Physics A* 22 (1989), págs. 641-645.
- [50] Francisco M. Fernández. “Accurate treatment of simple models for self-interaction”. En: *Chemical Physics Letters* 278 (1997), págs. 352-354.
- [51] E. L. Ince. *Ordinary Differential Equations*. Dover Publications, 1956.
- [52] Jonathan R. Partington. *An introduction to Hankel operators*. Cambridge University Press, 1988.
- [53] Eugen Merzbacher. *Quantum Mechanics*. 2nd. John Wiley & Sons, Inc., 1970.
- [54] Sigfried Flügge. *Practical Quantum Mechanics*. Berlin: Springer-Verlag, 1994.
- [55] Jr. George A. Baker y Peter Graves-Morris. *Padé Approximants Part I: Basic Theory*. Adison-Wesley Publishing Company, 1981.
- [56] S. Abbasbandy y C. Bervillier. “Analytic continuation of Taylor series and the boubound value problems of some nonlinear ordinary differential equations”. En: *Applied Mathematics and Computation* 218 (2011), págs. 2178-2199.
- [57] Carl M. Bender y Tai Tsun Wu. “Anharmonic Oscillator”. En: *The Physical Review* 184 (1969), pág. 1231.
- [58] Ira N. Levine. *Espectroscopía molecular*. Editorial AC, 1980.
- [59] Carl M. Bender y Tai Tsun Wu. “Anharmonic Oscillator. II. A Study of Perturbation Theory in Large Order”. En: *Physical Review D* 7 (1973), pág. 1620.
- [60] L. Benassi, S. Graffi y V. Grecchi. “Multiple well anarmonic oscillators and perturbation theory”. En: *Physics Letters* 82B (1979), págs. 229-232.
- [61] G. Bozzolo y A. Plastino. “Generalized anharmonic oscillator: A simple variational approach”. En: *Physical Review D* 24 (1981), pág. 3113.
- [62] Anna Okopińska. “Accurate energy levels and partition function of a quantum-mechanical anharmonic oscillator”. En: *Physical Review D* 34 (1987), pág. 1273.
- [63] R. Adhikari, R. Dutt e Y. P. Varshni. “On the averaging of energy eigenvalues in the supersymmetric WKB method”. En: *Physics Letters A* 131 (1988), pág. 217.
- [64] Ernst Joachim Weniger. “A Convergent Renormalized Strong Coupling Perturbation Expansion for the Ground State Energy of the Quartic, Sextic, and Octic Anharmonic Oscillator”. En: *Annals of Physics* 246 (1996), págs. 133-165.
- [65] Asiri Nanayakkara. “A new asymptotic energy expansion method”. En: *Physics Letters A* 289 (2001), págs. 39-43.
- [66] Paolo Amore y col. “Comparative study of quantum anharmonic potentials”. En: *Physics Letters A* 329 (2004), págs. 451-458.
- [67] Benoît Bellet. “A formal approach to Weak and strong coupling expansions and its application to the quantum anharmonic oscillator”. En: *Reports on Mathematical Physics* 56 (2005), pág. 351.
- [68] Alexander Turbiner. “Anharmonic Oscillator and Double-Well Potential: Approximating Eigenfunctions”. En: *Letters in Mathematical Physics* 74 (2005), págs. 169-180.

- [69] T. Barakat. “The asymptotic iteration method for the eigenenergies of the anharmonic oscillator potential  $V(x) = Ax^{2\alpha} + Bx^2$ ”. En: *Physics Letters A* 344 (2005), págs. 411-417.
- [70] Alexander V. Turbiner. “Double well potential: Perturbation Theory, Tunneling, WKB (beyond instantons)”. En: *International Journal of Modern Physics A* 25 (2010), págs. 647-658.
- [71] Hassan Safouhi Philippe Gaudreau Richard M. Slevinsky. “An asymptotic expansion for energy eigenvalues of anharmonic oscillators”. En: *Annals of Physics* 337 (2013), págs. 261-277.
- [72] C. R. Handy y D. Vrinceanu. “Orthogonal polynomial projection quantization: a new Hill determinant method”. En: *Journal of Physics A* 46 (2013), pág. 135202.
- [73] Philippe J. Gaudreau, Richard M. Slevinsky y Hassan Safouhi. “Computing energy eigenvalues of anharmonic oscillators using the double exponential Sinc collocation method”. En: *Annals of Physics* 360 (2015), págs. 520-538.
- [74] William H. Press y col. *Numerical Recipes in Fortran 77*. Vol. 1. Press Syndicate of the University of Cambridge, 1992.
- [75] Francisco M. Fernández. *Introduction to Perturbation theory in Quantum Mechanics*. CRC Press, 2000.
- [76] Carl M. Bender, Kaare Olaussen y Paul S. Wang. “Numerological analysis of the WKB approximation in large order”. En: *Physical Review D* 16 (1977), pág. 1740.
- [77] Carl M. Bender y Steven A. Orszag. *Advanced mathematical methods for scientists and engineers*. McGraw-Hill Book Company, 1978.
- [78] Patrick Dorey, Clare Dunning y Roberto Tateo. “Spectral equivalences, Bethe ansatz equations, and reality properties in  $\mathcal{PT}$ -symmetric quantum mechanics”. En: *Journal of Physics A* 34 (2001), págs. 5679-5704.
- [79] Francisco M. Fernández y Javier Garcia. *Comparison of two semiclassical expansions for a family of PT-symmetric oscillators*. 18 de dic. de 2013. arXiv: 1312.5117v1 [[quant-ph]].
- [80] Trott M. *High-Precision Value for the Quartic Anharmonic Oscillator Ground State*. 2000. arXiv: 0012147v1 [[quant-ph]].
- [81] J. P. Killingbeck. “A Hill-series method for resonances”. En: *Journal of Physics A* 40 (2007), págs. 9017-9024.
- [82] Hideki Yukawa. “On the Interaction of Elementary Particles. I.” En: *Proceedings of the Physico-Mathematical Society of Japan* 17 (1935), pág. 48.
- [83] Philip M. Morse. “Diatomic molecules according to the wave mechanics. II. Vibrational levels”. En: *Physical Review* 34 (1929), pág. 57.
- [84] Wenfang Xie. “Two interacting electron in a Gaussian confining potential quantum dot”. En: *Solid State Communications* 127 (2003), págs. 401-405.
- [85] A. Joseph. “On the determination of the exact number of bound states of a given potential. I. General method”. En: *International Journal of Quantum Chemistry* 1 (1967), págs. 615-629.

- [86] Evgeny Z. Liverts y Nir Barnea. "Transition states and the critical parameters of central potentials". En: *Journal of Physics A: Mathematical and General* 44.37 (2011), pág. 375303.
- [87] Edward R. Vrscaj. "Hydrogen atom with a Yukawa Potential: Perturbation theory and continued-fractions-Padé approximants at large order". En: *Physical Review A* 33 (1986), págs. 1433-1436.
- [88] David Singh e Y. P. Varshni. "Comparative study of the bound states of static screened Coulomb and cut-off Coulomb potentials". En: *Physical Review A* 29 (1984), pág. 2895.
- [89] S. T. Ma. "Redundant Zeros in the Discrete Energy Spectra in Heisenberg's Theory of Characteristic Matrix". En: *Physical Review* 69 (1946), pág. 668.
- [90] O. Atabek, R. Lefebvre y M. Jacon. "Poles of the scattering amplitude for the repulsive exponential potential: analytic and complex rotation studies". En: *Journal of physics B. Atomic and Molecular Physics* 15 (1982), págs. 2689-2701.
- [91] P. Midy, O. Atabek y G. Oliver. "Complex eigenenergy spectrum of the Schrödinger equation using Lanczos' tau method". En: *Journal of physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* 26 (1993), págs. 835-853.
- [92] N. Moiseyev y col. "Resonance Properties of complex-rotated hamiltonians". En: *Molecular Physics* 36 (1979), págs. 1613-1630.
- [93] O. Atabek, R. Lefebvre y A. Requena. "The wavefunction of the complex coordinate method". En: *Molecular Physics* 40 (1980), págs. 1107-1115.
- [94] Magnus Rittby, Nils Elander y Erkki Brändas. "Weyl's theory and the complex-rotation method applied to phenomena associated with a continuous spectrum". En: *Physical Review A* 24 (1981), pág. 1636.
- [95] H. Jürgen Korsch, Helmut Laurent y Ruth Möhlenkamp. "Comment on 'Weyl's theory and the complex-rotation method applied to phenomena associated with a continuous spectrum'". En: *Physical Review A* 26 (1982), pág. 1802.
- [96] S. Yu. Epifanov. " $L^2$  golden rule-RRG combined methods for resonance energies and widths". En: *Chemical Physics Letters* 254 (1996), págs. 141-146.
- [97] A. A. Abramov, A. Aslanyan y E. B. Davies. "Bounds on complex eigenvalues and resonances". En: *Journal of Physics A* 34 (2001), págs. 57-72.
- [98] Magnus Rittby, Nils Elander y Erkki Brändas. "Reply to 'Comment on 'Weyl's theory and the complex-rotation method applied to phenomena associated with a continuous spectrum' ". En: *Physical Review A* 26 (1982).
- [99] Cleanthers A. Nicolaides y Spyros I. Themelis. "Theory of the resonances of the LoSurdo-Stark effect". En: *Physical Review A* 45 (1992), pág. 349.
- [100] Jianguo Rao, Wenyu Liu y Baiwen Li. "Theoretical complex Stark energies of hydrogen by a complex-scaling plus B-spline approach". En: *Physical Review A* 50 (1994), págs. 1916-1919.
- [101] Jeremiah N. Silverman y Cleanther A. Nicolaides. "Complex Stark eigenvalues via analytic continuation of real high-order perturbation series". En: *Chemical Physics Letters* 153 (1988), págs. 61-68.

- [102] D. A. Telnov. “DC Stark effect in a hydrogen atom via Sturmian expansions”. En: *Journal of physics B. Atomic, Molecular and Optical Physics* 22 (1989), págs. L399-L404.
- [103] I. Fernández-Menchero y H. P. Summers. “Stark effect in neutral hydrogen by direct integration of the Hamiltonian in parabolic coordinates”. En: *Physical Review A* 88 (2013), pág. 022509.
- [104] L. Benassi y V. Grecchi. “Resonances in the Stark effect and strongly asymptotic approximants”. En: *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics* 13 (1980), págs. 911-930.
- [105] *Producto de Kronecker*. Wikipedia. URL: [https://es.wikipedia.org/wiki/Producto\\_de\\_Kronecker](https://es.wikipedia.org/wiki/Producto_de_Kronecker).
- [106] L. F. Menchero y H. P. Summers. *Ab initio study of the Stark effect in neutral hydrogen*. Inf. téc. IPP 10/49. 2013. URL: <http://edoc.mpg.de/display.epl?mode=doc&id=656145>.
- [107] Rich Lehoucq y col. *ARPACK software*. 1996-2008. URL: <http://www.caam.rice.edu/software/ARPACK/>.
- [108] C. Y. Lin e Y. K. Ho. “Complex scaling in Lagrange-mesh calculations for Stark shifts and widths of the screened Coulomb potential”. En: *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics* 44 (2011), pág. 175001.
- [109] V. V. Kolosov. “A hydrogen atom in a strong electric field”. En: *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics* 20 (1987), págs. 2359-2367.
- [110] Eric Jones, Travis Oliphant, Pearu Peterson y col. *SciPy: Open source scientific tools for Python*. [Online; accessed 2016-04-19]. 2001-. URL: <http://www.scipy.org/>.
- [111] C. Cerjan y col. “Complex Coordinates and the Stark Effect”. En: *International Journal of Quantum Chemistry* 14 (1978), págs. 393-418.
- [112] R. J. Damburg y V. V. Kolosov. “A hydrogen atom in a uniform electric field”. En: *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics* 9 (1976), págs. 3149-3157.
- [113] D. R. Bates, Kathleen Ledsham y A. L. Stewart. “Wave functions of the hydrogen molecular ion”. En: *Philosophical Transactions of the Royal Society London* 246 (1953), págs. 215-240.
- [114] H. Wind. “Electron Energy for  $H_2^+$  in the Ground State”. En: *The Journal of Chemical Physics* 42 (1965), pág. 2371.
- [115] James M. Peek. “Eigenparameters for the  $1s\sigma_g$  and  $2p\sigma_u$  Orbitals of  $H_2^+$ ”. En: *The Journal of Chemical Physics* 43 (1965), págs. 3004-3005.
- [116] D. R. Bates y R. H. G. Reid. “Electronic eigenenergies of the hydrogen molecular ion”. En: *Advances in Atomic and Molecular Physics* 4 (1968), págs. 13-35.
- [117] L. J. Schaad y W. V. Hicks. “Equilibrium Bond Length in  $H_2^+$ ”. En: *The Journal of Chemical Physics* 53 (1970), pág. 851.
- [118] Alternative Sturmian bases y momentum space orbitals: an application to the hydrogen molecular ion. “Vincenzo Aquilanti and Simonetta Cavalli and Cecilia Coletti and Gaia Grossi”. En: *Chemical Physics* 209 (1996), págs. 405-419.

- [119] R. Celiberto, M. Capitelli y A. Laricchiuta. “Towards a Cross Section Database of Excited Atomic and Molecular Hydrogen”. En: *Physica Scripta* T96 (2002), págs. 32-44.
- [120] Kazuhide Ichikawa y Akitomo Tachibana. “Stress tensor of the hydrogen molecular ion”. En: *Physical Review A* 80 (2009), pág. 062507.
- [121] Richard F. Wallis y Hugh M. Hulburt. “Approximation of Molecular Orbitals in Diatomic Molecules by Diatomic Orbitals”. En: *The Journal of Chemical Physics* 22 (1954), pág. 774.
- [122] David M. Bishop. “Ab Initio Calculations of Harmonic Force Constants. III. An Exact Calculation of the H<sub>2</sub> + Force Constant”. En: *The Journal of Chemical Physics* 53 (1970), pág. 1541.
- [123] Eugene P. Wigner. “Normal Form of Antiunitary Operators”. En: *Journal of Mathematical Physics* 1 (1960), págs. 409-413.
- [124] Ali Mostafazadeh. “Pseudo-Hermiticity versus PT symmetry: The necessary condition for the reality of the spectrum of a non-Hermitian Hamiltonian”. En: *Journal of Mathematical Physics* 43 (2002), pág. 205.
- [125] Ali Mostafazadeh. “Pseudo-Hermiticity versus PT-symmetry. II. A complete characterization of non-Hermitian Hamiltonians with a real spectrum”. En: *Journal of Mathematical Physics* 43 (2002), pág. 2814.
- [126] Ali Mostafazadeh. “Pseudo-Hermiticity versus PT -symmetry III: Equivalence of pseudo-Hermiticity and the presence of antilinear symmetries”. En: *Journal of Mathematical Physics* 43 (2002), págs. 3944-3951.
- [127] Miloslav Znojil. “The Large- $g$  Observability of the Low-Lying Energies in the Strongly Singular Potentials  $V(x) = x^2 + g^2/x^6$  after their  $\mathcal{PT}$ -symmetric Regularization”. En: *International Journal of Theoretical Physics* 53 (2014), pág. 2549.
- [128] Miloslav Znojil. “Is  $\mathcal{PT}$ -symmetric quantum theory false as a fundamental theory?” En: *Acta Polytechnica* 53.3 (2016), págs. 254-257.
- [129] W. D. Heiss y A. L. Sanino. “Avoided level crossing and exceptional points”. En: *Journal of Physics A* 23 (1990), págs. 1167-1178.
- [130] W. D. Heiss. “Exceptional points - their universal occurrence and their physical significance”. En: *Czechoslovak Journal of Physics* 54 (2004), pág. 1091.
- [131] Z.H. Musslimani y col. “Optical Solitons in  $\mathcal{PT}$  Periodic Potentials”. En: *Physical Review Letters* (2008).
- [132] Christian E. Rüter y col. “Observation of parity-time symmetry in optics”. En: *Nature Physics* 6 (2010), págs. 192-195.
- [133] K. G. Makris y col. “Beam Dynamics in  $\mathcal{PT}$  Symmetric Optical Lattices”. En: *Physical Review Letters* 100 (2008), pág. 103904.
- [134] A. Guo y col. “Observation of  $\mathcal{PT}$ -Symmetry Breaking in Complex Optical Potentials”. En: *Physical Review Letters* 103 (2009), pág. 093902.
- [135] Liang Feng y col. “Nonreciprocal Light Propagation in a Silicon Photonic Circuit”. En: *Science* 333 (2011), págs. 729-733.

- [136] K. F. Zhao, M. Schaden y Z. Wu. “Enhanced magnetic resonance signal of spin-polarized Rb atom near surfaces of coated cells”. En: *Physical Review A* 81 (2010), pág. 042903.
- [137] Joseph Schindler y col. “Experimental study of active LRC circuit with  $\mathcal{PT}$  symmetries”. En: *Physical Review A* 84 (2011), 040101(R).
- [138] Carl M. Bender y col. “Complex WKB analysis of energy-level degeneracies of non-Hermitian Hamiltonians”. En: *Journal of Physics A* 34 (2001), págs. L31-L36.
- [139] Eric Delabaere y Duc Tai Trinh. “Spectral analysis of the complex cubic oscillator”. En: *Journal of Physics A* 33 (2000), págs. 8771-8796.
- [140] F. M. Fernández y col. “Strong-coupling expansions for the  $\mathcal{PT}$ -symmetric oscillators  $V(x) = a(ix) + b(ix)^2 + c(ix)^3$ ”. En: *Journal of Physics A* 31 (1998), págs. 10105-10112.
- [141] Carl M. Bender y R. J. Kalveks. “Extending  $\mathcal{PT}$  Symmetry from Heisenberg Algebra to E2 Algebra”. En: *International Journal of Theoretical Physics* 50 (2011), págs. 955-962.
- [142] Carl M. Bender y David J. Weir. “ $\mathcal{PT}$  phase transition in multidimensional quantum systems”. En: *Journal of Physics A* 45 (2012), pág. 425303.
- [143] F. Albert Cotton. *Chemical Applications of Group Theory*. 3rd. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1990.
- [144] Michael Tinkham y Gordon McKay. *Group Theory and Quantum Mechanics*. McGraw-Hill Book Company, New York, 1964.
- [145] R. A. Pullen y A. R. Edmonds. “Comparison of classical and quantal spectra for a totally bound potential”. En: *Journal of Physics A* 14 (1981), págs. L477-L484.
- [146] Michael Lieber. “ $O(4)$  Symmetry of the Hydrogen Atom and the Lamb Shift”. En: *Physical Review* 174 (1968), págs. 2037-2054.
- [147] Varios. *Dodgson condensation*. URL: [https://en.wikipedia.org/wiki/Dodgson\\_condensation](https://en.wikipedia.org/wiki/Dodgson_condensation).
- [148] Sunney I. Chan y David Stelman. “Oscillators Perturbed by Gaussian Barriers”. En: *The Journal of Chemical Physics* 39 (1969), pág. 545.
- [149] C. T. Kelley. *Solving Nonlinear Equations with Newton’s Method*. SIAM, 2003.