



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

---

FACULTAD DE CIENCIAS

ESPECTRO ENERGÉTICO DEL ÁTOMO DE  
HIDRÓGENO UNIDIMENSIONAL

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

FÍSICO

P R E S E N T A :

LUIS FABIAN GARCIA MENDOZA

DIRECTOR DE TESIS:  
DR. WOLFGANG BIETENHOLZ

Ciudad Universitaria, Cd. Mx., Octubre 2019





Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## Hoja de datos del jurado

- Datos del alumno

Garcia  
Mendoza  
Luis Fabian  
55 3728 3322  
Universidad Nacional Autónoma de México  
Facultad de Ciencias  
Física  
308053779

- Datos del tutor

Dr  
Wolfgang  
Bietenholz

- Datos del sinodal 1

Dra  
Patricia  
Goldstein  
Menache

- Datos del sinodal 2

Dr  
Ricardo  
Méndez  
Fragoso

- Datos del sinodal 3

Dra  
Julieta  
Medina  
García

- Datos del sinodal 4

Dr  
Hernando  
Quevedo  
Cubillos

- Datos del trabajo escrito

ESPECTRO ENERGÉTICO DEL ÁTOMO DE HIDRÓGENO UNIDIMENSIONAL  
66 p  
2019

# Agradecimientos I

- Al Dr. Wolfgang Bietenholz, por su gran dedicación, increíble paciencia e insuperable apoyo que me brindó como asesor de esta tesis. Trabajar con él me ha brindado de invaluable conocimientos. Agradezco todos sus consejos y observaciones.
- Al Mtro. Juan Luciano Díaz González por su apoyo en la Unidad de Cómputo del Instituto de Ciencias Nucleares. Su ayuda con el uso del cluster Tochtli fue esencial para la realización de las simulaciones numéricas.
- Al Mtro. en Ciencias Héctor Miguel Mejía Díaz, por su apoyo y dedicación para la verificación de los resultados obtenidos en las simulaciones.
- A mis sinodales: Dra. Patricia Goldstein, Dr. Ricardo Méndez, Dra. Julieta Medina, Dr. Hernando Quevedo. Por tomarse el tiempo en la revisión de mi trabajo y contribuir con acertadas observaciones al mismo.
- A la Universidad Nacional Autónoma de México, por brindarme una educación excepcional y darme los recursos necesarios para formar parte de la comunidad científica.

# Agradecimientos II

- A mis padres, Ma. Rosa Mendoza y Pedro Luis Garcia, por su apoyo incondicional, sin el cuál no habría podido culminar este trabajo. Su perseverancia y solidez me formaron como el hombre que soy ahora. Gracias por su amor infinito, los amo.
- A mi hermana Jaqueline Garcia, quien siempre ha confiado en mi y ha estado en todo momento, te amo.
- A Elena, gracias por tu apoyo, has estado allí para ayudarme en cada momento de esta travesía, ni un segundo dudaste de mi y me brindaste seguridad en cada paso.
- A Francisco, por que tu jamás has dejado de creer en mi.
- A mis amigos, por que cada día juntos es increíble.



# Resumen

En esta tesis, a través de simulaciones de Monte Carlo, se obtiene el espectro energético del átomo de hidrógeno unidimensional, específicamente, la energía del estado base y del primer estado excitado.

Este estudio numérico da respuesta a la cuestión sobre las posturas de la energía base que durante mucho tiempo fue controversia. Se hace uso del teorema virial para obtener el valor de dicho estado en términos de la contribución de la energía potencial al que la partícula escalar (no relativista y con espín cero, que aproxima al electrón del átomo de hidrógeno) está sometido.

Para obtener la energía base, se utiliza el formalismo de Feynman de integración funcional, conocido como integrales de trayectoria. Este formalismo se simplifica con el uso del *tiempo euclidiano* (tiempo imaginario que resulta de la *rotación de Wick*) para que el conjunto de integrales converjan de manera más rápida.

Un inconveniente encontrado en el sistema es el pozo de potencial, debido a la divergencia presente, lo cual complica los cálculos analíticos y en la simulación. Para resolver este problema, se emplea un potencial regularizado que suaviza el pozo con un parámetro de corte. Las simulaciones son realizadas con diferentes valores de dicho parámetro para obtener una extrapolación al problema de Coulomb.

Además del estado base, haciendo uso de la función de correlación de dos puntos se mide el salto energético entre el estado base y el primer estado excitado.

La energía del primer estado excitado se obtiene de la suma de los resultados obtenidos en la energía del estado base y la función de correlación de dos puntos.

Los resultados obtenidos muestran que la energía del estado base y del primer estado excitado del átomo de hidrógeno unidimensional tienden a un valor infinito negativo.





# Índice general

<b>1. Introducción</b>	<b>2</b>
1.1. Motivación . . . . .	2
1.2. El átomo de hidrógeno . . . . .	3
1.3. El reto unidimensional . . . . .	12
1.3.1. Antecedentes . . . . .	13
<b>2. Metodología</b>	<b>18</b>
2.1. Mecánica estadística . . . . .	18
2.2. Matriz de densidad térmica . . . . .	19
2.3. Generalidades del método Monte Carlo . . . . .	20
2.4. Cálculo del error . . . . .	22
2.5. Muestreo de importancia . . . . .	23
<b>3. Formulación</b>	<b>24</b>
3.1. La idea de Dirac y Feynman . . . . .	24
3.2. Integral de trayectoria . . . . .	25
3.2.1. Reducción de espacio-fase a espacio de coordenadas . . . . .	27
3.2.2. Tiempo imaginario . . . . .	28
3.3. Valor esperado de los operadores en integrales de trayectoria . . . . .	30
3.4. El teorema virial . . . . .	31
<b>4. Implementación del método numérico</b>	<b>34</b>
4.1. El potencial unidimensional regularizado . . . . .	34
4.2. Integral de trayectoria por el método Monte Carlo . . . . .	35
4.2.1. El algoritmo de Metropolis . . . . .	37
4.2.2. Función de correlación de dos puntos . . . . .	39
<b>5. Resultados numéricos</b>	<b>41</b>
5.1. Energía base . . . . .	41
5.2. Diferencia entre el primer estado excitado y la energía base . . . . .	48
5.3. Energía del primer estado excitado . . . . .	53
<b>6. Conclusiones</b>	<b>60</b>
<b>A. Simulaciones numéricas</b>	<b>62</b>
A.1. El algoritmo de Metropolis Monte Carlo . . . . .	62
<b>Bibliografía</b>	<b>64</b>

# Capítulo 1

## Introducción

### 1.1. Motivación

La experiencia que se obtiene en el aprendizaje de la física nos demuestra que los fenómenos estudiados en esta ciencia presentan un comportamiento más simple y una interpretación matemática más sencilla si se estudian en dimensiones espaciales cada vez más bajas hasta llegar a un espacio unidimensional.

A medida que se avanza en los estudios y se comprende el comportamiento en dimensiones menores, se eleva el grado de dificultad de la conducta y descripción matemática al incrementar el número de dimensiones espaciales en las que se puede trabajar.

El átomo de hidrógeno tridimensional parecería encajar en esos casos, pues se conoce muy bien el espectro energético y la función de onda que describe su fenomenología, por lo que restringir las dimensiones a una sola haría pensar que facilitaría la resolución de dicho problema. No obstante, la realidad no es así, de manera que obtener el valor de la energía del estado base y el primer estado excitado del átomo de hidrógeno unidimensional son la motivación principal de esta tesis.

La polémica presente en la energía del estado base del átomo de hidrógeno unidimensional se centra alrededor del potencial de Coulomb  $V(x) \propto \frac{-1}{|x|}$ . Dicho potencial muestra un notable desafío para la creatividad de aquellos que lo abordan, ya que la singularidad presente en el origen de coordenadas ( $x = 0$ ) causa una interesante apuesta a diversos tratamientos que son usados en este problema [1–15].

Usando la teoría de integrales de trayectoria en mecánica cuántica mediante simulaciones numéricas con el método de Monte Carlo, encontrar un resultado que apoye las posturas para la energía base del átomo unidimensional de hidrógeno, las cuales se debaten entre una energía de enlace infinita y una de enlace finito semejante al caso tridimensional, y obtener un valor para la energía del primer estado excitado, son el propósito final de este trabajo.

Los estudios realizados [1–13] a este átomo unidimensional son analíticos, no numéricos. Los que realizan un estudio numérico [14, 15], trabajan con potenciales suavizados para obtener un buen comportamiento del problema físico, sin embargo, no utilizan el método de Monte Carlo.

## 1.2. El átomo de hidrógeno

El átomo de hidrógeno no relativista es un sistema cuántico compuesto por dos partículas (un protón con carga  $e = 1.6021766208(98) \times 10^{-19}$  C y un electrón con carga  $-e$ , considerando ambos con espín cero) y es de los pocos sistemas que admite una solución exacta de la ecuación de Schrödinger. Dado que el núcleo (protón) de este sistema tiene una masa de aproximadamente 1836 veces la masa del electrón, se puede asumir una aproximación semejante al reposo en el origen de coordenadas de su sistema de referencia, mientras que el electrón se encuentra alrededor del protón con energía cinética  $E_k$  tal que  $\langle E_k \rangle > 0$ .

El potencial al que se encuentra sometido el electrón es independiente del tiempo y es llamado potencial coulombiano

$$V_C(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}, \quad (1.1)$$

con  $\epsilon_0$  la permitividad eléctrica del vacío que tiene un valor de  $8.85418781 \times 10^{-12}$  F/m y  $r$  la distancia radial del electrón al protón.

De acuerdo con la literatura [16, 17] como el potencial posee una simetría esférica, el tratamiento apropiado de la ecuación de Schrödinger es (en coordenadas esféricas)

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \psi(r, \theta, \varphi) + V_C(r) \psi(r, \theta, \varphi) = E \psi(r, \theta, \varphi), \quad (1.2)$$

con  $\mu = (m_p m_e)/(m_p + m_e)$  la masa reducida del átomo donde  $m_p$  es la masa del protón ( $1.672621898(21) \times 10^{-27}$  kg) y  $m_e$  la masa del electrón ( $9.10938356(11) \times 10^{-31}$  kg),  $E$  es la energía del sistema y  $\psi$  es la función de onda del electrón.

La función de onda  $\psi$  representa la amplitud de la probabilidad de encontrar el electrón en un elemento de volumen infinitesimal representado en coordenadas esféricas por

$$dx dy dz = dV = r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi, \quad (1.3)$$

que cuenta con la condición de normalización

$$\int |\psi|^2 r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi = 1, \quad (1.4)$$

con la integral tomada sobre todo el espacio.

El laplaciano en coordenadas esféricas se muestra de la forma

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}. \quad (1.5)$$

La función de onda  $\psi(r, \theta, \varphi)$  con valores en la frontera admite la representación como producto de dos funciones

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)Y(\theta, \varphi), \quad (1.6)$$

donde  $R(r)$  es la parte radial que describe como la función de onda ( $\psi$ ) del electrón varia a lo largo del radio vector desde el núcleo con  $\theta$  y  $\varphi$  constantes y la función  $Y(\theta, \varphi)$  representa la parte angular azimutal y cenital cuando  $r$  es constante.

Los valores de frontera para  $R$  están dados por  $\lim_{r \rightarrow \infty} R(r) = 0$  que tiene como consecuencia en la ec. (1.6) que la probabilidad de encontrar al electrón muy lejos del núcleo tienda a cero [16]. Sustituyendo (1.6) y (1.5) en la ec. (1.2) se obtiene

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \left( \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \right] R(r)Y(\theta, \varphi) + V_C(r)R(r)Y(\theta, \varphi) = ER(r)Y(\theta, \varphi). \quad (1.7)$$

Reordenando la ec. (1.7), colocando los términos dependientes de  $r$  de lado izquierdo y las variables angulares  $\theta$  y  $\varphi$  en el lado derecho se obtiene

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) - \frac{2\mu r^2}{\hbar^2} (V_C(r) - E) + \frac{1}{Y \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{Y \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} = 0. \quad (1.8)$$

La ecuación es correcta solamente si las funciones de diferentes variables son iguales a la misma constante pero diferidas por un signo, por tanto se tendrá

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) - \frac{2\mu r^2}{\hbar^2} (V_C(r) - E) = \zeta, \quad (1.9)$$

$$\frac{1}{Y \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{Y \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} = -\zeta, \quad (1.10)$$

con  $\zeta$  la constante que iguala la ec. (1.8).

La función  $Y$  dependiente de las variables angulares también admite una factorización tal que  $Y(\theta, \varphi) = \Theta(\theta)\Phi(\varphi)$ , donde  $\Theta(\theta)$  describe como  $\psi$  varia en el ángulo cenital  $\theta$  a lo largo de un meridiano en una esfera centrada en el núcleo con  $r$  y  $\varphi$  constantes.  $\Phi(\varphi)$  puntualiza el cambio en el ángulo azimutal  $\varphi$  en la función  $\psi$  a lo largo de un paralelo en una esfera centrada en el núcleo con  $r$  y  $\theta$  constantes.

Si se sustituye  $Y$  por su representación del producto de funciones y se multiplica por  $\sin^2 \theta$  en la ec. (1.10) se obtiene

$$\frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \frac{1}{\Phi} \frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} = -\zeta \sin^2 \theta. \quad (1.11)$$

En la ecuación anterior es apreciable que el segundo término depende solamente de la variable  $\varphi$  y el primer y tercer término de la variable  $\theta$ , por lo que, repitiendo el mismo procedimiento que se usó en la ec. (1.8), se obtiene una nueva constante  $\gamma$  tal que

$$\frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \zeta \sin^2 \theta = \gamma, \quad (1.12)$$

$$\frac{1}{\Phi} \frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} = -\gamma, \quad (1.13)$$

consiguiendo una ecuación polar (1.12) y una azimutal (1.13). La solución correspondiente a la ecuación azimutal es  $\Phi(\varphi) = C_1 e^{im\varphi} + C_2 e^{-im\varphi}$  y por conveniencia se considera  $C_2 = 0$ , ya que podemos permitir que  $m$  absorba el signo negativo. El factor constante  $C_1$  puede ser considerado de momento con valor 1 y si fuese diferente este valor puede ser absorbido en  $\Phi$ . La constante de separación es entonces  $\gamma = m^2$ .

Es fácil notar que la función  $\Phi(\varphi)$  tiene una periodicidad de  $2\pi$

$$\Phi(\varphi + 2\pi) = e^{im(\varphi+2\pi)} = e^{im\varphi}, \quad (1.14)$$

en otras palabras  $e^{2\pi im} = 1$ . De esto se deduce que  $m$  debe ser un número entero, es decir

$$m \in \mathbb{Z}. \quad (1.15)$$

Sustituyendo  $\gamma = m^2$  y considerando el valor de la constante de separación  $\zeta = l(l+1)$  en la ec. (1.12) se obtiene la expresión

$$\sin \theta \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + [l(l+1) \sin^2 \theta - m^2] \Theta = 0, \quad (1.16)$$

que tiene como solución

$$\Theta(\theta) = AP_l^m(\cos \theta), \quad (1.17)$$

donde  $A$  es una constante de normalización y  $P_l^m$  son los polinomios asociados de Legendre que puede verse en la referencia [18],

$$P_l^m(x) \equiv (1-x^2)^{|m|/2} \left( \frac{d}{dx} \right)^{|m|} P_l(x). \quad (1.18)$$

La ecuación diferencial para los polinomios asociados de Legendre, dada en la ec. (1.16), depende de  $m^2$  y, por lo tanto, no se ve afectada por el signo de  $m$ . Por consecuencia  $P_l^m(x)$  y  $P_l^{-m}(x)$  deben ser soluciones equivalentes y por lo tanto proporcionales entre sí.

$P_l(x)$  de la ec. (1.18) hace referencia al  $l$ -ésimo polinomio de Legendre y por conveniencia se expresa en términos de la fórmula de De Rodrigues

$$P_l(x) \equiv \frac{1}{2^l l!} \left( \frac{d}{dx} \right)^l (x^2 - 1)^l, \quad (1.19)$$

con lo que la ec. (1.18) se expresa como

$$P_l^m(x) \equiv \frac{1}{2^l l!} (1 - x^2)^{|m|/2} \left( \frac{d}{dx} \right)^{|m|+l} (x^2 - 1)^l. \quad (1.20)$$

Usando la ec. (1.20) es sencillo de probar que

$$P_l^{-m}(x) = (-1)^m \frac{(l-m)!}{(l+m)!} P_l^m(x). \quad (1.21)$$

Se aprecia por la ec. (1.19) que  $l$  debe tener valores enteros no negativos para que la fórmula de De Rodrigues cobre sentido. Además por la ec. (1.20) si  $|m| > l$  se tendría que  $P_l^m(x) = 0$ . Debido a esto, se obtiene que los valores de  $l$  y  $m$  son los siguientes

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots; \quad m = -l, -l+1, -l+2, \dots, -1, 0, 1, \dots, l-2, l-1, l. \quad (1.22)$$

Recordando que la función  $Y$  es la representación del producto de las funciones  $\Theta$  y  $\Phi$ , se tiene la expresión siguiente

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = \frac{A e^{im\varphi}}{2^l l!} (1 - \cos^2 \theta)^{|m|/2} \left( \frac{d}{d \cos \theta} \right)^{|m|+l} (\cos^2 \theta - 1)^l. \quad (1.23)$$

Para obtener el valor de la constante  $A$  se retoma la condición de normalización de la ec. (1.4)

$$\int |\psi|^2 r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi = \int_0^\infty |R|^2 r^2 dr \int_0^{2\pi} \int_0^\pi |Y_l^m|^2 \sin \theta d\theta d\varphi = 1, \quad (1.24)$$

por lo que es conveniente normalizar las funciones  $R$  e  $Y_l^m$  de manera individual

$$\int_0^\infty |R|^2 r^2 dr = 1 \quad (1.25)$$

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi |Y_l^m|^2 \sin \theta d\theta d\varphi = 1. \quad (1.26)$$

La ec. (1.26) se reescribe como

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \{Y_{l'}^{m'}(\theta, \varphi)\}^* Y_l^m(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi = \delta_{m'm} \delta_{l'l}. \quad (1.27)$$

Utilizando la igualdad de la ec. (1.23) es posible separar la ec. (1.27) sobre  $\theta$  y  $\varphi$  por que son independientes, con lo que se obtienen las integrales

$$\int_0^{2\pi} e^{-im'\varphi} e^{im\varphi} d\varphi = 2\pi\delta_{m'm} \quad (1.28)$$

$$\int_0^\pi \{AP_{l'}^m(\cos\theta)\}^* AP_l^m(\cos\theta) \sin\theta d\theta = A^2 \frac{2(l+|m|)!}{(2l+1)(l-|m|)!} \delta_{l'l}. \quad (1.29)$$

Se ha establecido en la ec. (1.29) que  $m' = m$ . Debido a que en la integral de la ec. (1.28) se observa que si llegasen a ser diferentes, la integral tendría un valor igual a cero. Combinando ambos resultados y la condición de que la normalización debe tener un valor igual a 1, se aprecia que la constante  $A$  debe valer

$$A = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{4\pi(l+|m|)!}}, \quad (1.30)$$

con lo que finalmente se puede expresar la función denominada armónicos esféricos como

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{4\pi(l+|m|)!}} e^{im\varphi} P_l^m(\cos\theta). \quad (1.31)$$

La ec. (1.9) llamada ecuación radial es de suma importancia, pues ésta depende de la forma del potencial. Para cualquier potencial de simetría esférica, la solución de armónicos esféricos es correcta, mientras que la solución a la ecuación radial es característica del potencial electrostático. Para dar solución a dicha ecuación se comienza por hacer un cambio de variable

$$u(r) = rR(r). \quad (1.32)$$

Con dicho cambio se tendrán las siguientes igualdades

$$R = \frac{u}{r}, \quad \frac{dR}{dr} = \frac{\left[r\frac{du}{dr} - u\right]}{r^2}, \quad \frac{d}{dr} \left[ r^2 \frac{dR}{dr} \right] = r \frac{d^2u}{dr^2}. \quad (1.33)$$

Con la ayuda de éstas identidades, la multiplicación de la ec. (1.9) y reordenando los términos se obtiene

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2u}{dr^2} + \left[ V_C(r) + \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{l(l+1)}{r^2} \right] u = Eu. \quad (1.34)$$

Para hacer un poco más simple la expresión de la ec. (1.34) se toma la siguiente definición

$$\kappa \equiv \frac{\sqrt{-2\mu E}}{\hbar}, \quad (1.35)$$

donde se puede apreciar que  $\kappa$  tiene un valor real para energías menores a cero, que corresponden a los estados ligados del átomo, es decir, las energías que mantienen al electrón ligado al protón. Dividiendo la ec. (1.34) entre  $E$  y sustituyendo el valor de  $V_C(r)$  se tiene

$$\frac{1}{\kappa^2} \frac{d^2 u}{dr^2} = \left[ 1 - \frac{\mu e^2}{2\pi\epsilon_0 \hbar^2 \kappa} \frac{1}{\kappa r} + \frac{l(l+1)}{(\kappa r)^2} \right] u. \quad (1.36)$$

Nuevamente se requiere hacer cambios de variable de modo que

$$\rho \equiv \kappa r, \quad (1.37)$$

$$\rho_0 \equiv \frac{\mu e^2}{2\pi\epsilon_0 \hbar^2 \kappa}, \quad (1.38)$$

con lo que se obtiene una expresión nueva de la ec. (1.36),

$$\frac{d^2 u}{d\rho^2} = \left[ 1 - \frac{\rho_0}{\rho} + \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] u. \quad (1.39)$$

La ec. (1.39) tiene dos soluciones asintóticas. Cuando  $\rho \rightarrow \infty$  la solución general es

$$u(\rho) = Ae^{-\rho} + Be^{\rho}, \quad (1.40)$$

pero se aprecia que  $e^{\rho}$  diverge a infinito cuando  $\rho$  tiende a infinito, por lo que la constante  $B = 0$ . La segunda solución asintótica se presenta cuando  $\rho \rightarrow 0$  y tiene la forma

$$u(\rho) = C\rho^{l+1} + D\rho^{-l}, \quad (1.41)$$

que, semejante al caso anterior,  $\rho^{-l}$  diverge a infinito cuando  $\rho$  tiende a cero, por lo que  $D = 0$ .

Ahora se requiere obtener una solución que contemple ambos comportamientos asintóticos. Para ello, se introduce una nueva función  $v(\rho)$  de tal forma que

$$u(\rho) = W\rho^{l+1} e^{-\rho} v(\rho), \quad (1.42)$$

con  $W$  una constante de normalización, por lo que ahora la ec. (1.39) se expresa como

$$\rho \frac{d^2 v}{d\rho^2} + 2(l+1-\rho) \frac{dv}{d\rho} + [\rho_0 - 2(l+1)]v = 0, \quad (1.43)$$

de manera que se asume la siguiente forma para la función  $v(\rho)$

$$v(\rho) = \sum_{j=0}^{\infty} a_j \rho^j. \quad (1.44)$$

La ec. (1.44) representa un nuevo reto, pues se requiere conocer el valor de los coeficientes  $a_j$ . Para ello, se sustituye la forma de la función  $v(\rho)$  en la ec. (1.43), con lo que se requiere la primera y segunda derivada de dicha función

$$\frac{dv}{d\rho} = \sum_{j=0}^{\infty} j a_j \rho^{j-1} = \sum_{j=0}^{\infty} (j+1) a_{j+1} \rho^j, \quad (1.45)$$



$$\frac{d^2v}{d\rho^2} = \sum_{j=0}^{\infty} j(j+1)a_{j+1}\rho^{j-1}, \quad (1.46)$$

que al ser sustituidas en la ec. (1.43) se tendrá

$$\begin{aligned} & \sum_{j=0}^{\infty} j(j+1)a_{j+1}\rho^j + 2(l+1) \sum_{j=0}^{\infty} (j+1)a_{j+1}\rho^j \\ & - 2 \sum_{j=0}^{\infty} ja_j\rho^j + [\rho_0 - 2(l+1)] \sum_{j=0}^{\infty} a_j\rho^j = 0. \end{aligned} \quad (1.47)$$

Debido a que la variable  $\rho$  esta elevada a la misma potencia y las 4 sumas corren sobre el mismo índice y los mismos valores, se pueden quitar de la ecuación y despejar al coeficiente  $a_{j+1}$  en términos de una recursividad tal que

$$a_{j+1} = \left\{ \frac{2(j+l+1) - \rho_0}{(j+1)(j+2l+2)} \right\} a_j. \quad (1.48)$$

Si se suponen valores grandes para el índice  $j$  tal que sea dominante, se tendrá una expresión para la fórmula de recursividad de la forma

$$a_{j+1} \cong \frac{2j}{j(j+1)} a_j = \frac{2}{j+1} a_j. \quad (1.49)$$

Por un momento supóngase que  $a_0 = F$  (una constante general que será después arreglada con una normalización), de tal forma que, obedeciendo la ec. (1.49) se puede escribir una congruencia para el coeficiente  $a_j$

$$a_j \cong \frac{2^j}{j!} F, \quad (1.50)$$

con lo que se puede suponer de manera temporal que

$$v(\rho) = F \sum_{j=0}^{\infty} \frac{2^j}{j!} \rho^j = F e^{2\rho}, \quad (1.51)$$

y sustituyéndolo en la ec. (1.42) se tiene

$$u(\rho) = F \rho^{l+1} e^\rho. \quad (1.52)$$

La ecuación anterior de nuevo diverge para valores de  $\rho$  grandes, una situación semejante a la vista en la ec. (1.40). Una solución para este problema es la suposición de que la serie debe tener un valor final y por tanto, un valor máximo para el índice  $j$  de manera que

$$a_{j_{max}+1} = 0, \quad (1.53)$$

asegurando entonces que los coeficientes correspondientes a subíndices mayores sean también cero. Substituyendo el valor del índice  $j_{max}$  en la ec. (1.48) se tiene

$$2(j_{max} + l + 1) - \rho_0 = 0, \quad (1.54)$$

de donde se puede abstraer que

$$\rho_0 = \rho_{0_n} = 2n, \quad (1.55)$$

donde  $n = j_{max} + l + 1$  llamado número cuántico principal y se aprecia que para cualquier  $n$  arbitrario los posibles valores para  $l$  son

$$l = 0, 1, 2, \dots, n - 1. \quad (1.56)$$

De acuerdo con lo mostrado en las igualdades de (1.22) para cada  $l$  se tendrán entonces  $(2l + 1)$  posibles valores de  $m$ .

Recordando las identidades mostradas en las ecs. (1.35) y (1.38) y sustituyendo el valor dado de  $\rho_{0_n}$  en (1.55) se tienen

$$\kappa_n = \frac{\mu e^2}{2\pi\epsilon_0\hbar^2(2n)} \quad (1.57)$$

$$E_n = -\frac{(\kappa_n\hbar)^2}{2\mu} \quad (1.58)$$

$$E_n = -\frac{\mu e^4}{8\pi^2\epsilon_0^2\hbar^2(2n)^2}, \quad (1.59)$$

por lo que, se pueden definir las energías permitidas del átomo de hidrógeno por medio del número cuántico principal  $n$  como

$$E_n = -\left[\frac{\mu}{2\hbar^2}\left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)^2\right]\frac{1}{n^2} = \frac{E_0}{n^2}, \quad n \in \{1, 2, 3, \dots\}. \quad (1.60)$$

con

$$E_0 = -\left[\frac{\mu}{2\hbar^2}\left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)^2\right] = -13.6058\text{eV}. \quad (1.61)$$

La ec. (1.60) es conocida como la fórmula de Bohr, donde el valor del estado base o de menor energía corresponde al caso de  $n = 1$  y sustituyendo los valores de las constantes físicas se obtiene

$$E_1 = \frac{E_0}{1^2} = -13.6058\text{eV}. \quad (1.62)$$

Usando nuevamente la ec. (1.57) se obtiene una expresión para  $\kappa_n$  tal que

$$\kappa_n = \left(\frac{\mu e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar^2}\right)\frac{1}{n} = \frac{1}{a_0 n}, \quad (1.63)$$

donde

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{\mu e^2} = 5.2917720859(36) \times 10^{-11}\text{m}, \quad (1.64)$$

es llamado radio de Bohr. De las igualdades en las ecs. (1.63) y (1.37) se deduce que

$$\rho_n = \frac{r}{a_0 n}. \quad (1.65)$$

Regresando a la búsqueda de la solución de la ecuación radial, usando las ecs. (1.32) y (1.42) se tiene

$$R_{nl}(r) = \frac{W}{r} \rho_n^{l+1} e^{-\rho_n} v(\rho_n), \quad (1.66)$$

donde quedo establecido que  $v(\rho_n)$  es un polinomio de grado  $j_{max} = n - l - 1$  en  $\rho_n$ , expresado con coeficientes determinados por la fórmula de recursividad

$$a_{j+1} = \frac{2(j+l+1-n)}{(j+1)(j+2l+2)} a_j. \quad (1.67)$$

Tal polinomio ( $v(\rho_n)$ ) con dichos coeficientes, es conocido como la función de los polinomios asociados de Laguerre

$$v(\rho_n) = L_{n-l-1}^{2l+1}(2\rho_n), \quad (1.68)$$

donde

$$L_{n-l-1}^{2l+1}(x) \equiv (-1)^{2l+1} \left( \frac{d}{dx} \right)^{2l+1} L_{n+l}(x), \quad (1.69)$$

con

$$L_q(x) \equiv e^x \left( \frac{d}{dx} \right)^q (e^{-x} x^q), \quad (1.70)$$

el  $q$ -ésimo polinomio de Laguerre.

Retomando la ec. (1.25) se debe normalizar ahora la función radial como se procedió con la función angular, de tal modo que

$$\int_0^\infty \{R_{n'l}(r)\}^* R_{nl}(r) r^2 dr = \delta_{n'n}. \quad (1.71)$$

Por lo establecido en la ec. (1.29) el subíndice  $l$  debe ser el mismo entonces para que se cumpla la regla de normalización igualada a 1 los subíndices  $n'$  y  $n$  también deben ser iguales y por tanto, como puede observarse en la ref. [19] se tiene que

$$\int_0^\infty \left( \frac{W}{a_0 n} \right)^2 \left( \frac{r}{a_0 n} \right)^{2l+2} e^{-2r/(2a_0 n)} \left\{ L_{n-l-1}^{2l+1} \left( \frac{2r}{a_0 n} \right) \right\}^2 r^2 dr = W^2 \left( \frac{a_0 n}{2} \right)^3 \frac{2n[(n+l)!]^3}{(n-l-1)!}. \quad (1.72)$$

Se deduce el valor de la constante de normalización

$$W = \sqrt{\left( \frac{2}{a_0 n} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}}, \quad (1.73)$$

obteniendo una expresión final para la ecuación radial

$$R_{nl}(r) = \sqrt{\left(\frac{2}{a_0 n}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}} e^{-r/(a_0 n)} \left(\frac{2r}{a_0 n}\right)^l L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2r}{a_0 n}\right). \quad (1.74)$$

### 1.3. El reto unidimensional

La causa de que el comportamiento del átomo de hidrógeno unidimensional se vuelva complicado es el potencial en el que se encuentra inmerso (*problema de Coulomb*<sup>1</sup> de una dimensión),

$$V_{\text{C1D}}(x) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|x|}. \quad (1.75)$$

Los subíndices C1D representan Coulomb en una dimensión. El potencial al que se somete el único electrón presenta una divergencia en el valor cero de la coordenada espacial. La singularidad en una dimensión resulta más severa que en tres dimensiones, pues los efectos de la divergencia en esta última son neutralizadas en gran parte por el elemento de volumen tridimensional.

Como se vio en la sección anterior, al trabajar en un espacio tridimensional el elemento de volumen infinitesimal tomaba la forma mostrada en la ec. (1.3) que cumple la fórmula

$$dV = r^2 \sin\theta \, dr \, d\theta \, d\varphi, \quad (1.76)$$

que se deduce de la expresión para un espacio  $D$ -dimensional

$$\begin{aligned} dV &= \det \left| \frac{\partial(x_1, x_2, \dots, x_{D-1}, x_D)}{\partial(r, \theta_1, \theta_2, \dots, \theta_{D-2}, \theta_{D-1})} \right| dr \, d\theta_1 \, d\theta_2 \cdots d\theta_{D-1} \\ &= r^{D-1} \sin^{D-2} \theta_1 \sin^{D-3} \theta_2 \cdots \sin^2 \theta_{D-3} \sin \theta_{D-2} \, dr \, d\theta_1 \, d\theta_2 \cdots d\theta_{D-2} \, d\theta_{D-1}, \end{aligned} \quad (1.77)$$

cuando  $D = 3$ .

Al trabajar en una dimensión,  $D = 1$ , el elemento de volumen infinitesimal toma la forma

$$dV = r^{1-1} dr = dr. \quad (1.78)$$

Esta forma de expresión del elemento de volumen es lo que complica el análisis, pues la contribución de energía potencial en una dimensión se expresa como

$$\begin{aligned} \langle \psi(x) | V_{\text{C1D}}(x) | \psi(x) \rangle &= \int_0^\infty \psi^*(x) \left( -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|x|} \right) \psi(x) dx \\ &= -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int_0^\infty \frac{|\psi(x)|^2}{|x|} dx, \end{aligned} \quad (1.79)$$

---

<sup>1</sup>Nombre acuñado por otros autores para el potencial de Coulomb generalizado a todas las dimensiones en la que este sea tratado.

con  $\psi(x)$  la función de onda correspondiente al sistema unidimensional.

La expresión correspondiente en tres dimensiones es

$$\begin{aligned} \langle \psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) | V_C(r) | \psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) \rangle &= \int_V |\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)|^2 \left( -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) dV \\ &= -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int_0^\infty |R_{nl}(r)|^2 r dr \int_0^{2\pi} \int_0^\pi |Y_l^m(\theta, \varphi)|^2 \sin\theta d\theta d\varphi \\ &= -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int_0^\infty |R_{nl}(r)|^2 r dr \end{aligned} \quad (1.80)$$

donde  $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r)Y_l^m(\theta, \varphi)$  y se ha usado la normalización de la ecuación angular.

Se puede notar que la ec. (1.80) evade la divergencia en al ser evaluada en 0 pues ya no cuenta con el término  $r^{-1}$  que fue anulada por el elemento de volumen que se obtiene por la determinante de Jacobi. Además, por la forma de la ec. (1.74) cuando la integral es evaluada en infinito, ésta converge a cero. No obstante, en la ec. (1.79) aún se cuenta con el término  $|x|^{-1}$  que no tiene anulación.

Éste argumento, aunque es obvio, no debe tomarse como preciso, pero bastara para mostrar el punto sobre la complejidad entre el análisis del átomo de hidrógeno unidimensional y tridimensional.

### 1.3.1. Antecedentes

El problema unidimensional en el átomo de hidrógeno se ha discutido desde múltiples enfoques [1–15]. Sin embargo, no existe un consenso sobre cual es el método adecuado ni se ha obtenido un resultado generalmente aceptado.

El resultado de Loudon [1] (el primer trabajo reportado sobre el tema) concluye, mediante el uso de funciones de onda de paridad impar, que el estado base del átomo de hidrógeno unidimensional tiene una energía de enlace infinita negativa, con todos los estado ligados excitados poseyendo una doble degeneración. Esto contradice el teorema de la no existencia de degeneraciones en sistemas de una dimensión que se puede ver en [20] y que se reproduce aquí.

**Teorema** Para todo sistema en una dimensión, los eigenvalores del hamiltoniano  $\hat{\mathcal{H}} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(x)$ , con  $\hat{p} = -i\hbar\nabla$ , son no degenerados.

**Demostración:** Sean  $\psi_1(x)$  y  $\psi_2(x)$  dos eigenfunciones de  $\hat{\mathcal{H}}$ , con el mismo eigenvalor  $E$

$$\psi_1''(x) = \frac{2m}{\hbar^2}(V(x) - E)\psi_1(x), \quad \psi_2''(x) = \frac{2m}{\hbar^2}(V(x) - E)\psi_2(x). \quad (1.81)$$

Multiplicando la primera ecuación por  $\psi_2(x)$ , la segunda por  $\psi_1(x)$  y restando ambos resultados obtendremos

$$\psi_1''(x)\psi_2(x) - \psi_1(x)\psi_2''(x) = 0, \quad (1.82)$$

o equivalentemente

$$\frac{d}{dx}(\psi_1'(x)\psi_2(x) - \psi_1(x)\psi_2'(x)) = 0. \quad (1.83)$$

Si se integra con respecto a  $x$  se obtiene

$$\psi_1'(x)\psi_2(x) - \psi_1(x)\psi_2'(x) = \text{cte.} \quad (1.84)$$

Tanto  $\psi_1(x)$  como  $\psi_2(x)$  se desvanecen conforme  $x \rightarrow \pm\infty$  para que sean normalizables. Dado que la ecuación anterior es válida para todo  $x$ , la constante debe ser cero. En conclusión, de la ec. (1.84) se obtiene

$$\frac{\psi_1'}{\psi_1} = \frac{\psi_2'}{\psi_2}, \quad \frac{d}{dx} \ln \psi_1 = \frac{d}{dx} \ln \psi_2. \quad (1.85)$$

Al integrar, se obtendrá  $\ln(\psi_1) = \ln(\psi_2) + k$ , con  $k$  constante, entonces  $\psi_1 = e^k \psi_2$ . Además, las funciones deben cumplir con la condición de normalización

$$\int |\psi_1|^2 dx = \int (e^k \psi_2)^*(e^k \psi_2) dx = \int |\psi_2|^2 dx = 1. \quad (1.86)$$

En otras palabras,  $\text{Re}(k) = 0$ ,  $\psi_1$  y  $\psi_2$  no son independientes, i.e. cualesquiera dos soluciones con la misma energía deben ser múltiples entre sí. Por lo tanto, no hay estados degenerados distintos en una dimensión.  $\square$

Aun con la afirmación de este teorema, el potencial del problema de Coulomb es un potencial singular, por lo que la diferenciabilidad que plantea el teorema en las funciones  $\psi_1$  y  $\psi_2$  podría ser discutible.

Las suposiciones de Loudon fueron corroboradas después por Andrews [2], quien evitó el problema de la degeneración de estados excitados. Señaló que el origen actuaba como una barrera impenetrable ( $|V(x)| \rightarrow \infty$  si  $x \rightarrow 0^+$ ) si el potencial es integrable hasta la singularidad. De este modo solo tendría solución cuando  $x > 0$  (o  $x < 0$ ).

En ref. [3], los trabajos de Loudon y Andrews son señalados incorrectos debido a la importancia del teorema de la no degeneración y el criterio de ortogonalidad para estados singulares y la condición de conexión de la función de onda, señalando que los estados propios con paridad par no existen.

En 1992 Moshinsky [4] concluyó que el potencial unidimensional de Coulomb  $x^{-1}$  es penetrable a pesar de su divergencia en  $x = 0$ . Aunque no determina un valor para la energía base del átomo de hidrógeno, si menciona como una posibilidad de que esta sea infinita negativa. Su postura fue resultado del análisis de un problema de centro de masas en un "oscilador Dirac" para el espectro de masas

de los mesones.

Los análisis realizados por Nouri [5] así como Palma y Raff [6, 7] tratan el problema a través de las ecuaciones de Schrödinger, mediante los recursos de cambio de variable para obtener un caso especial de la ecuación de Whittaker. Valiéndose de transformaciones de Fourier, obtienen una solución general para el espectro energético,

$$E_{n1D} = -\frac{\hbar^2}{2\mu a_0^2} \frac{1}{n^2}. \quad (1.87)$$

Sustituyendo el valor de  $a_0$  como se muestra en la ec. (1.64) se tendrá entonces

$$E_{n1D} = -\frac{e^4 \mu}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2 n^2}, \quad (1.88)$$

que corresponde a la energía del electrón en el modelo atómico tridimensional de Bohr en un átomo de hidrógeno. La igualdad es correspondiente a la expresada en la ec. (1.60) para cualquier  $n = 1, 2, 3, \dots$

Un análisis realizado en [8] se vale de la ecuación de Klein-Gordon en una dimensión extendiendo los resultados no relativistas obtenidos por Loudon, suavizando la singularidad mediante un corte y obteniendo un estado de antipartícula con energía de enlace positiva.

Abramovici y Avishai [9] estudian potenciales coulombianos  $V(x) = \frac{c}{|x|}$  repulsivos ( $c > 0$ ) y atractivos ( $c < 0$ ) para intentar llegar a una conexión entre ellos mediante dos ecuaciones de onda acopladas equivalentes, definidas para valores de  $x^+$  y de  $x^-$ . Para realizar el estudio se valen de dos métodos, el primero considera restricciones bilineales para cancelar en ambas funciones las divergencias. El segundo consiste en calcular la transmisión de la onda para un potencial de Coulomb truncado ( $V_\epsilon(x) = 0$  con  $|x| < \epsilon$  y  $V_\epsilon(x) = \frac{c}{|x|}$  para  $|x| > \epsilon$  considerando  $\epsilon \rightarrow 0$ ).

En ambos métodos, llegan a la conclusión de que el coeficiente de transmisión desaparece, por lo que el potencial es un reflector perfecto, inclusive para el potencial atractivo. En cuanto a la energía base, obtienen para el átomo de hidrógeno unidimensional (potencial atractivo) dos tipos de soluciones. La primera es un espectro de Rydberg ( $E_{n1D} = \frac{E_1}{n^2}$ ) con soluciones regulares. La segunda son funciones de onda de estado anómalos en términos de soluciones singulares pues son integrables, pero no ortogonales. Estas segundas soluciones arrojan un espectro energético como  $E_{n1D} = \frac{E_1}{(n+\frac{1}{2})^2}$ .

En las referencias [10, 11] los autores postulan que el átomo de hidrógeno unidimensional no admite un estado base de energía infinita, ya que el sistema exhibe una regla de superselección que prohíbe estados pares o impares.

En [12] Jaramillo et al. analizan el problema de Coulomb unidimensional mediante la separación de las funciones de onda que describen el estado base. Una función describe el comportamiento cuando el valor de la coordenada espacial es positiva y la segunda cuando la coordenada es negativa. Obtienen un espectro de energía para  $x^+$  como el de Rydberg y para  $x^-$  se obtienen funciones de paridad impar, semejantes a las obtenidas por Loudon.

Omiste et al. [13] consideran que el problema del átomo de hidrógeno de una dimensión tiene ya como solución el espectro de Rydberg y sólo consideran los valores positivos de la coordenada espacial. Explican que el comportamiento ayudará a estudiar la dinámica de los electrones en la superficie de helio líquido, lo cual tendría como posibles aplicaciones la construcción de computadoras cuánticas [21, 22].

El estudio numérico realizado en [14] consta de dos enfoques diferentes de la ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno unidimensional sometido a un pulso de láser con el propósito de inducir muchos estados excitados. El primer enfoque utiliza transformadas rápidas de Fourier para el operador cinético así como polinomios de Chebyshev para el propagador y el segundo emplea el método de dirección alterna aleatoria (o ADI por sus siglas en inglés).

Dicho estudio compara las transferencias de poblaciones entre estados pares e impares que obtienen al someter al sistema a diferentes intensidades del láser. Las transferencias ocurren de manera oscilante y las correspondientes a intensidades grandes, tienden a una frecuencia estable. Una extrapolación a dicha frecuencia puede considerar que el comportamiento de estados es continuo, por lo que el posible nuevo estado con una energía infinita permanecería despoblado. Sin embargo los autores aclaran que sus observaciones numéricas no prueban la existencia de dicho estado.

Otro estudio numérico al átomo de hidrógeno unidimensional es realizado en [15] mediante el uso de elementos finitos en un potencial de Coulomb unidimensional suavizado,  $1/\sqrt{x^2 + \beta^2}$ , con un parámetro de ablandamiento ( $\beta$ ) que se aproxima a cero. Tal parámetro es introducido para obtener un problema físico de buen comportamiento para eliminar la singularidad y discontinuidad del potencial  $1/|x|$  siempre que  $\beta \rightarrow 0$ , infiriendo el comportamiento de las soluciones pares y/o impares en dicho límite.

El análisis detalla que el algoritmo utilizado trata de dar solución a la ecuación de Schrödinger ( $\{\hat{\mathcal{H}} - E\}\Psi(x)$  con  $\hat{\mathcal{H}}$  el hamiltoniano,  $E$  la energía que puede ser discreta o continua y  $\Psi(x)$  la función de onda). La función  $\Psi$  es expandida de manera que exista continuidad en la primera derivada entre dos elementos consecutivos de esta expansión.

El análisis numérico otorga los valores de la energía base para funciones pares a diferentes valores del parámetro de ablandamiento y los datos de los primeros 8 estados excitados del átomo para funciones pares e impares. Dichos estados,



resultan tener valores propios proporcionales a  $1/(2n^2)$ , pero el estado base de paridad par es consistente con una energía  $-\infty$ , que los autores postulan como una partícula sometida al potencial coulombiano que está fija en el origen.

En resumen, las referencias [2, 4, 9, 12–15] plantean el problema como si el potencial coulombiano en la coordenada  $x = 0$  se comportara como una barrera impenetrable, en las que sólo se trabaja con los valores positivos o negativos del origen de coordenadas.

Las referencias [1, 2, 4, 12, 14, 15] postulan que la energía del enlace del estado base debe ser infinita, aunque, dentro de las mismas, la referencia [12] no descarta la posibilidad de que sea un enlace con energía finita semejante al espectro de Rydberg.

En las referencias [3, 5–11, 13] los autores argumentan que la energía de enlace debe ser finita.

---

# Capítulo 2

## Metodología

### 2.1. Mecánica estadística

En mecánica clásica, el promedio estadístico o valor esperado de una observable  $\mathcal{B}$  en un espacio continuo esta dado por

$$\langle \mathcal{B} \rangle = \int \mathcal{B}(\Gamma) \rho(\Gamma) d\Gamma, \quad (2.1)$$

donde la variable  $\Gamma$  designa el espacio de fases y  $\rho$  es la distribución de probabilidad. Cada punto del espacio fásico representa un estado del sistema físico en contacto con un baño térmico a una temperatura  $T$  que estará caracterizado por la energía del estado  $E_\Gamma$ , momento y posiciones de las partículas i.e.  $\Gamma = \{x_1, \dots, x_N, p_1, \dots, p_N\}$ , como se desarrolla en la ref. [23]. La probabilidad de ocupación de un estado se establece por

$$\rho(\Gamma) = \frac{1}{Z} e^{-E_\Gamma/k_B T} \quad (2.2)$$

donde  $k_B$  es la constante de Boltzmann y la cantidad  $(k_B T)^{-1}$  se denota típicamente con la letra  $\beta$ . La constante de normalización  $Z$  es la función de partición que es descrita como

$$Z = \int e^{-\beta E_\Gamma} d\Gamma. \quad (2.3)$$

Sustituyendo la ec. (2.2) en la ec. (2.1) el promedio de equilibrio para una cantidad  $\mathcal{B}$  como conjunto canónico es

$$\langle \mathcal{B} \rangle = \frac{1}{Z} \int \mathcal{B}(\Gamma) e^{-\beta E_\Gamma} d\Gamma, \quad (2.4)$$

donde la energía esta definida por el hamiltoniano del sistema.

Suponiendo que la función hamiltoniana es de la forma  $\mathcal{H} = \frac{p^2}{2m} + V(x)$  que depende de los momentos y las posiciones específicas de los conjuntos, se tendrá que la integral sobre  $e^{-\beta E_\Gamma}$  en la ec. (2.3) puede ser separada en una integral de momento y una de posición (que denota una configuración  $P = p_1, \dots, p_N$  y  $X =$

$x_1, \dots, x_N$ ). Si la observable  $\mathcal{B}$  es independiente del momento, las integrales sobre  $P$  como numerador y denominador se cancelan y queda solamente

$$\langle \mathcal{B} \rangle = \frac{\int \mathcal{B}(X) e^{-\beta V(X)} dX}{\int e^{-\beta V(X)} dX}. \quad (2.5)$$

Por tanto, la probabilidad de distribución, o factor de Boltzmann queda como

$$\rho(X) = \frac{e^{-\beta V(X)}}{Z}, \quad (2.6)$$

con  $Z = \int e^{-\beta V(X)} dX$ .

Integrales multidimensionales similares a la ec. (2.5) no pueden ser evaluadas utilizando métodos de integración numéricas simples como lo serian la regla de Simpson si la cantidad de variables es muy grande.

## 2.2. Matriz de densidad térmica

En mecánica cuántica, un sistema en un estado puro  $|\Psi\rangle$  puede ser descrito por una función de onda  $\Psi(x) = \langle x|\Psi\rangle$  que puede ser expresada en términos de sus eigenvalores  $E_\Gamma$  y eigenfunciones  $|\psi_\Gamma\rangle$  del hamiltoniano  $\hat{\mathcal{H}}$ . La matriz de densidad correspondiente a dicha función única es expresada como

$$\rho = |\Psi\rangle\langle\Psi|. \quad (2.7)$$

La matriz de densidad proporciona una manera conveniente de extender el estudio a una temperatura finita. Siguiendo los principios de la mecánica estadística, en un espacio discreto, al colocar al sistema en contacto con un baño térmico se le asignan probabilidades  $\mathcal{P}_\Gamma$  a los estados  $|\psi_\Gamma\rangle$  lo que conduce a la expresión de la matriz de densidad térmica [23]

$$\rho = \sum_{\Gamma} \mathcal{P}_\Gamma |\psi_\Gamma\rangle\langle\psi_\Gamma|. \quad (2.8)$$

Los pesos de las probabilidades  $\mathcal{P}_\Gamma$  deben cumplir con la condición de normalización  $\sum_{\Gamma} \mathcal{P}_\Gamma = 1$  lo que le otorga una condición a la matriz de densidad  $\rho$  de ser auto-adjunta por lo que la traza presenta

$$\text{tr}(\rho) = 1. \quad (2.9)$$

Determinar el valor esperado de una observable  $\mathcal{B}$  en el espacio discreto, en un estado mixto se calcula como la suma del valor esperado en cada uno de los estados accesibles por la probabilidad de estar en dicho estado de modo que

$$\langle \mathcal{B} \rangle = \sum_{\Gamma} \mathcal{P}_\Gamma \langle \psi_\Gamma | \mathcal{B} | \psi_\Gamma \rangle. \quad (2.10)$$

En la sección anterior se obtuvo que la distribución de probabilidad para un sistema en equilibrio termodinámico a una temperatura  $T$  con  $N$  partículas ocupando un estado con energía  $E_\Gamma$  esta dado por la ec. (2.2). En un espacio discreto, la función de partición cambia la integral por una suma tal que

$$Z = \sum_{\Gamma} e^{-\beta E_\Gamma}, \quad (2.11)$$

y ahora la matriz de densidad térmica se escribirá como

$$\rho = \frac{1}{Z} \sum_{\Gamma} e^{-\beta E_\Gamma} |\psi_\Gamma\rangle\langle\psi_\Gamma|. \quad (2.12)$$

Reescribiendo la ec. (2.10) en una base arbitraria ( $|b\rangle$ ), usando la relación de completos  $\sum_b |b\rangle\langle b| = 1$  se obtiene que el valor esperado de cualquier observable  $\mathcal{B}$  en un espacio discreto estará definida por [24]

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{B} \rangle &= \sum_b \sum_{b'} \left( \sum_{\Gamma} \mathcal{P}_\Gamma \langle b | \psi_\Gamma \rangle \langle \psi_\Gamma | b' \rangle \right) \langle b' | \mathcal{B} | b \rangle \\ &= \sum_b \sum_{b'} \left( \frac{1}{Z} \sum_{\Gamma} e^{-\beta E_\Gamma} \langle b | \psi_\Gamma \rangle \langle \psi_\Gamma | b' \rangle \right) \langle b' | \mathcal{B} | b \rangle \\ &= \sum_b \sum_{b'} \langle b | \rho | b' \rangle \langle b' | \mathcal{B} | b \rangle = \text{tr}(\rho \mathcal{B}), \end{aligned} \quad (2.13)$$

donde la expresión dentro del paréntesis en la primera línea es el elemento  $bb'$  de la matriz densidad.

Por motivos de simulaciones numéricas, es conveniente cambiar a una representación de espacio de posiciones, introduciendo el conjunto de coordenadas para un sistema de  $N$  partículas en  $D$  dimensiones  $X = \{x_1, \dots, x_N\}$ , con lo que la matriz se convierte en

$$\rho(X, X'; \beta) = \frac{1}{Z} \langle X | e^{-\beta \mathcal{H}} | X' \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{\Gamma} e^{-\beta E_\Gamma} \psi_\Gamma^*(X) \psi_\Gamma(X'). \quad (2.14)$$

Para cualquier operador hamiltoniano  $\hat{\mathcal{H}}$  la matriz de densidad es simétrica en dos argumentos

$$\rho(X, X'; \beta) = \rho(X', X; \beta). \quad (2.15)$$

### 2.3. Generalidades del método Monte Carlo

En 1947 y 1953 las computadoras electrónicas con ENIAC (Electronic Numerical Integrator and Computer) y MANIAC (Mathematica Analyzer, Numerical Integrator and Computer) respectivamente, trabajaron con modelos de trayectorias erráticas de neutrones dentro de materiales fisionables para el desarrollo de

una bomba termonuclear [25]. Para ello se uso un nuevo método que utilizaba números “aleatorios” generados por estas mismas computadoras. Dicho método es llamado *Monte Carlo*.

El nacimiento de este método se atribuye a los matemáticos John von Neumann y Stanislaw Ulam quienes participaron en el proyecto Manhattan y necesitaban describir las trayectorias caóticas de los neutrones en diferentes materiales fusionables [26].

El enfoque que ofrece el método es expresar la cantidad que queremos conocer como el valor esperado de una función  $g$  dependiente de una variable aleatoria  $Y$  tal que  $\mathcal{B} = g(Y)$ . Entonces se generan valores  $Y_1, \dots, Y_N$  y tomamos su promedio como

$$\bar{\mathcal{B}}_N = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N g(Y_i) \approx \langle \mathcal{B} \rangle \quad (2.16)$$

que llamamos el estimador de Monte Carlo de  $\langle \mathcal{B} \rangle$ .

Con frecuencia  $Y = f(x)$ , donde la variable aleatoria  $x \in D \subseteq \mathbf{R}^d$ , se obtiene de una función de densidad de probabilidad  $\rho(x)$  y  $f$  es una función real definida sobre  $D$ , entonces

$$\bar{\mathcal{B}}_N = \sum_{i=1}^N f(x) \rho(x) dx. \quad (2.17)$$

Si  $\langle \mathcal{B} \rangle$  existe, la *ley débil de los grandes números* dice que para cualquier número  $\varepsilon > 0$  se tiene

$$\lim_{N \rightarrow \infty} P\left(|\bar{\mathcal{B}}_N - \langle \mathcal{B} \rangle| \geq \varepsilon\right) = 0. \quad (2.18)$$

Esto significa que a medida que  $N$  se hace grande, entonces las probabilidades de que  $\bar{\mathcal{B}}_N$  se desvíe mucho de  $\langle \mathcal{B} \rangle$  son muy pocas. La *ley fuerte de los grandes números* dice que el error absoluto  $|\bar{\mathcal{B}}_N - \langle \mathcal{B} \rangle|$  eventualmente será tan pequeño que llegara un punto en que el valor de  $\varepsilon$  se estancará en cero,

$$P\left(\lim_{N \rightarrow \infty} |\bar{\mathcal{B}}_N - \langle \mathcal{B} \rangle| = 0\right) = 1. \quad (2.19)$$

Ambas leyes de grandes números nos dicen que Monte Carlo eventualmente produce un error sumamente pequeño, pero no menciona qué tan grande debe ser  $N$  para que esto pase ni tampoco dice como deben ser los valores  $Y_1, \dots, Y_N$  para que efectivamente el error se mantenga pequeño.

Para mostrar el funcionamiento del método de integración, considere la integración sobre el intervalo  $[a, b]$  de la función  $h$

$$I = \int_a^b h(x) dx. \quad (2.20)$$

Sea  $Y$  la variable aleatoria con una función de densidad de probabilidad  $\rho(x)$  definida sobre  $[a, b]$  de tal forma que  $\rho(x) \neq 0, \forall x \in [a, b]$  y  $\int_a^b \rho(x) dx = 1$ . Multiplicando y dividiendo por  $\rho$  la ec. (2.20) toma la forma

$$\int_a^b h(x) dx = \int_a^b \rho(x) \frac{h(x)}{\rho(x)} dx. \quad (2.21)$$

Definimos  $g(x) = h(x)/\rho(x)$  y recordamos la definición de valor esperado

$$\langle g(Y) \rangle = \left\langle \frac{h(Y)}{\rho(Y)} \right\rangle = \int_a^b \rho(x) \frac{h(x)}{\rho(x)} dx = \int_a^b h(x) dx. \quad (2.22)$$

Por las leyes de los grandes números, se genera una colección aleatoria  $\{Y_i\}_{i=1}^N$  de la distribución  $\rho$  y se aproxima el valor esperado  $\langle \mathcal{B} \rangle = \langle g(Y) \rangle$  mediante el estimador de Monte Carlo

$$\langle \mathcal{B} \rangle = \langle g(Y) \rangle = \int_a^b h(x) dx \approx \bar{\mathcal{B}}_N = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N g(Y_i). \quad (2.23)$$

## 2.4. Cálculo del error

La varianza asociada con una estimación de Monte Carlo  $\langle g(Y) \rangle = \langle h(Y)/\rho(Y) \rangle$  se define como

$$\text{Var}[g(Y)] = \sigma_N^2 = \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (g(Y_i)^2 - \langle g(Y) \rangle)^2, \quad (2.24)$$

y la desviación estándar es

$$\sigma_N = \sqrt{\sigma_N^2} = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (g(Y_i)^2 - \langle g(Y) \rangle)^2}. \quad (2.25)$$

Si las muestras  $\{Y_i\}_{i=1}^N$  son estadísticamente independientes, por el teorema del límite central se obtiene que el promedio de la muestra  $\bar{\mathcal{B}}_N$  de la ec. (2.23) se comporta como una distribución gaussiana, por lo que su varianza es

$$\text{Var}[\bar{\mathcal{B}}_N] = \frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^N \text{Var}[g(Y)] = \frac{\text{Var}[g(Y)]}{N} = \frac{\sigma_N^2}{N}. \quad (2.26)$$

Mientras la secuencia de

$$\sigma_1^2, \sigma_2^2, \sigma_3^2, \dots,$$

sea limitada, la varianza disminuye asintóticamente como  $1/N$ , por tanto, el error estándar es

$$\text{error}(\bar{\mathcal{B}}_N) = \sqrt{\frac{\text{Var}[g(Y)]}{N}} = \frac{\sigma_N}{\sqrt{N}}. \quad (2.27)$$

La ecuación anterior implica que el error entre el valor exacto de la integral  $I$  y la estimación de Monte Carlo disminuye como el inverso de la raíz cuadrada del número de muestras, donde subyace la fuerza de este método de integración.

## 2.5. Muestreo de importancia

El valor esperado  $\langle \mathcal{B} \rangle$  podría ser muy difícil de calcular aproximativamente por el método de Monte Carlo si  $\rho(x)$  tiene valores cercanos a cero ya que dicho método se está tratando de encontrar el promedio de  $h(x)/\rho(x)$  de un cierto número de muestras. Si  $\rho$  es muy pequeño para una muestra dada,  $h(x)/\rho(x)$  podría ser muy grande.

La función  $\rho(x)$  podría ser pequeña fuera de algún intervalo  $[a, b]$ , o quizás el intervalo podría resultar muy pequeño, por lo que una muestra simple de la variable aleatoria podría dejar de tener valores dentro de dicho intervalo. Algunos ejemplos se pueden observar en física de altas energías, interferencia bayesianas, eventos financieros y de seguros.

Esta muestra  $h/\rho$  que podría ser muy grande, sesgaría en gran medida el promedio de la muestra con el promedio real, aumentando también de manera considerable la varianza, por lo que será necesario tomar muchas muestras para cancelar los efectos del mal muestreo.

Para obtener buenas muestras del intervalo de interés se hace un muestreo de una distribución para sobreponderar dicha región, es de aquí que viene el nombre de muestreo de importancia. Esto resulta al garantizar que los valores de  $\rho(x)$  no sean pequeños, a excepción de cuando  $h(x)$  también es pequeña, limitando el valor máximo de  $h(x)/\rho(x)$ .

---

# Capítulo 3

## Formulación

### 3.1. La idea de Dirac y Feynman

En 1933 Dirac mostró que la acción tiene un papel importante en la mecánica cuántica al postular que el propagador es proporcional a  $e^{iS/\hbar}$ , donde  $S$  es la acción evaluada a lo largo de una trayectoria [27].

Feynman en 1942 continuó estudiando la postura de Dirac y partió de la idea de un espacio de configuraciones analizadas con integrales funcionales para desarrollar un método conocido como integrales de trayectoria. Las integrales generalizan el principio de acción mínima de la mecánica clásica, donde se sustituye la noción de una sola trayectoria por la de una suma sobre todas las trayectorias posibles.

A diferencia de la mecánica clásica, en mecánica cuántica no puede hablarse de una trayectoria, sino de calcular el propagador cuántico que mide la amplitud de transición entre un estado inicial y un estado final.

Feynman se centró en el experimento de la doble rendija [28], en donde una partícula que parte de un eigenestado  $|x_i\rangle$  del operador de posición en el tiempo  $t_i$  e incide en un tiempo posterior  $t_f$  en el eigenestado  $|x_f\rangle$  en una pantalla con una probabilidad  $P$ . Los resultados de los experimentos indican que  $P$  se obtiene mediante la suma de las amplitudes de probabilidad, que explica la aparición de los patrones de interferencia en los experimentos.

Con esta idea en mente, Feynman sugiere que el propagador se describe como la suma de la contribución de misma intensidad de cada trayectoria posible con una fase distinta en el sentido de Dirac, misma que es proporcional a la acción en unidades de  $\hbar$

$$P(x_i, t_i; x_f, t_f) = \sum_{[x]} e^{iS[x]/\hbar} \quad (3.1)$$

con  $S[x]$  la acción de la trayectoria  $[x]$ , y se suma sobre todas las trayectorias posibles.



## 3.2. Integral de trayectoria

Para estudiar la formulación de Feynman, se considera un sistema cuántico simple, una partícula no relativista de masa  $m$  sometida bajo un potencial  $V$  y restringiendo su libertad a una dimensión. Con esta descripción, suponemos que el operador hamiltoniano es de la forma

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{T}(\hat{p}) + \hat{V}(\hat{x}) \quad (3.2)$$

que es la suma de una energía cinética y potencial y que el espectro del mismo se encuentra acotado.

Empleamos ahora el análisis de integrales funcionales para determinar la amplitud de probabilidad de una partícula que viaja desde un estado inicial  $|x_i\rangle$  a un estado final  $|x_f\rangle$  en un tiempo  $\Delta t = t_f - t_i$

$$\langle x_f, t_f | x_i, t_i \rangle = \langle x_f | \hat{U}(t_f, t_i) | x_i \rangle = \langle x_f | e^{-i\Delta t \hat{\mathcal{H}}/\hbar} | x_i \rangle, \quad (3.3)$$

con

$$\hat{U}(t_f, t_i) = e^{-i(t_f - t_i)\hat{\mathcal{H}}/\hbar} \quad (3.4)$$

llamado el operador de evolución temporal que satisface la ecuación diferencial

$$i\hbar \frac{\partial \hat{U}(t_f, t_i)}{\partial t_f} = \hat{\mathcal{H}} \hat{U}(t_f, t_i), \quad (3.5)$$

que es correspondiente a la ecuación de Schrödinger.

El interés en este estudio se centra en las amplitudes de evolución en la secuencia de tiempos causales que contienen la información cuántica relevante. Feynman estudió la composición fundamental del operador de evolución temporal dividiendo la amplitud en  $N + 1$  operadores de evolución. Cada uno de estos actúa sobre un intervalo pequeño de tiempo, por lo que, se divide  $\Delta t$  en  $N + 1$  partes temporales de igual tamaño (con  $t_i \equiv t_0 < t_1 < \dots < t_{N+1} \equiv t_f$ ), con lo que la ec. (3.3) se puede escribir como

$$\langle x_f, t_f | x_i, t_i \rangle = \langle x_f | \hat{U}(t_f, t_N) \hat{U}(t_N, t_{N-1}) \cdots \hat{U}(t_2, t_1) \hat{U}(t_1, t_i) | x_i \rangle. \quad (3.6)$$

Recordemos que para cada instante  $t_n$ , los estados  $|x, t_n\rangle$  forman un conjunto completo

$$\mathbb{1} = \int_{-\infty}^{\infty} dx_n |x_n, t_n\rangle \langle x_n, t_n|, \quad n \in \{1, \dots, N\}, \quad (3.7)$$

por lo que la amplitud se convierte en el producto de  $N$  integrales

$$\langle x_f, t_f | x_i, t_i \rangle = \langle x_{N+1}, t_{N+1} | x_0, t_0 \rangle = \left[ \prod_{n=1}^N \int_{-\infty}^{\infty} dx_n \right] \prod_{n=1}^{N+1} \langle x_n, t_n | x_{n-1}, t_{n-1} \rangle. \quad (3.8)$$

Los argumentos de la integral son el producto de las amplitudes para los intervalos de tiempo pequeño

$$\langle x_n, t_n | x_{n-1}, t_{n-1} \rangle = \langle x_n | e^{-i\varepsilon \hat{H}/\hbar} | x_{n-1} \rangle, \quad (3.9)$$

con  $\varepsilon \equiv t_n - t_{n-1} \equiv (t_f - t_i)/(N + 1) > 0$ .

El operador de evolución temporal

$$e^{-i\varepsilon \hat{H}/\hbar} = e^{-i\varepsilon(\hat{T} + \hat{V})/\hbar}, \quad (3.10)$$

puede ser factorizar debido a la fórmula de Baker-Campbell-Hausdorff [29], obteniendo

$$e^{-i\varepsilon(\hat{T} + \hat{V})/\hbar} = e^{-i\varepsilon \hat{V}/\hbar} e^{-i\varepsilon \hat{T}/\hbar} e^{-i\varepsilon^2 \hat{\delta}/\hbar^2}, \quad (3.11)$$

donde el operador  $\hat{\delta}$  es una expansión expresada en términos del conmutador de  $[\hat{V}, \hat{T}]$  tal que

$$\hat{\delta} \equiv \frac{i}{2} [\hat{V}, \hat{T}] - \frac{\varepsilon}{12\hbar} ([\hat{V}, [\hat{V}, \hat{T}]] - [[\hat{V}, \hat{T}], \hat{T}]) + \mathcal{O}(\varepsilon^2). \quad (3.12)$$

Para despreciar el término  $\hat{\delta}$  que contiene el factor  $\varepsilon^2$  se supone el caso del límite  $\varepsilon \rightarrow 0$ , que implica que el número de intervalos  $N + 1$  tiende a infinito, que se desprende de la llamada fórmula del producto Trotter que puede citarse en [30]. Por el hecho de que  $\hat{T}$  y  $\hat{V}$  son acotados se obtiene

$$e^{-i(t_f - t_i)\hat{H}/\hbar} = \lim_{N \rightarrow \infty} \left( e^{-i\varepsilon \hat{V}/\hbar} e^{-i\varepsilon \hat{T}/\hbar} \right)^{N+1}. \quad (3.13)$$

Que resulta valida incluso cuando los operadores solamente están acotados por abajo [31].

Si se tratasen de números  $T$  y  $V$ , la ec. (3.13) resulta trivialmente cierto, pero al tratar con operadores se debe utilizar la fórmula mostrada en (3.11) y emplear la norma que actúa sobre los operadores en un espacio de Hilbert. Las condiciones matemáticas y el análisis funcional pueden ser consultados en la literatura sugerida [32].

Ahora se obtienen los elementos de la matriz de  $e^{-i\varepsilon \hat{H}/\hbar}$  como

$$\begin{aligned} \langle x_n | e^{-i\varepsilon \hat{H}(\hat{p}, \hat{x})/\hbar} | x_{n-1} \rangle &\approx \int_{-\infty}^{\infty} dx \langle x_n | e^{-i\varepsilon \hat{V}(\hat{x})/\hbar} | x \rangle \langle x | e^{-i\varepsilon \hat{T}(\hat{p})/\hbar} | x_{n-1} \rangle \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \langle x_n | e^{-i\varepsilon \hat{V}(\hat{x})/\hbar} | x \rangle \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dp_n}{2\pi\hbar} \langle x | p_n \rangle \langle p_n | x_{n-1} \rangle e^{-i\varepsilon T(p_n)/\hbar} \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \langle x_n | e^{-i\varepsilon \hat{V}(\hat{x})/\hbar} | x \rangle \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dp_n}{2\pi\hbar} e^{-ip_n(x_n - x_{n-1})/\hbar} e^{-i\varepsilon T(p_n)/\hbar}, \end{aligned} \quad (3.14)$$

donde se ha utilizado la base de momentos y la normalización de la onda plana

$$\mathbb{1} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dp}{2\pi\hbar} |p\rangle\langle p|, \quad \langle x|p\rangle = \frac{e^{ipx/\hbar}}{(2\pi\hbar)^{1/2}} \quad (3.15)$$

consistente con

$$\delta(x-y) = \int_{-\infty}^{\infty} dp \langle x|p\rangle\langle p|y\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dp}{2\pi\hbar} e^{-ip(x-y)/\hbar}. \quad (3.16)$$

Evaluando los elementos de la matriz local en la ec. (3.14)

$$\langle x_n | e^{-i\varepsilon \hat{V}(\hat{x})/\hbar} | x \rangle = \delta(x_n - x) e^{-i\varepsilon V(x_n)/\hbar}, \quad (3.17)$$

la ec. (3.14) se expresa como

$$\begin{aligned} \langle x_n | e^{-i\varepsilon \hat{H}(\hat{p}, \hat{x})/\hbar} | x_{n-1} \rangle \approx \\ \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dp_n}{2\pi\hbar} \exp\{-ip_n(x_n - x_{n-1})/\hbar - i\varepsilon [T(p_n) + V(x_n)]/\hbar\}. \end{aligned} \quad (3.18)$$

Sustituyendo el resultado de la ec. (3.18) en la ec. (3.8) se obtiene la aproximación finita para la integral de trayectoria de Feynman en un espacio de fase

$$\langle x_f, t_f | x_i, t_i \rangle \approx \left[ \prod_{n=1}^N \int_{-\infty}^{\infty} dx_n \right] \prod_{n=1}^{N+1} \left[ \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dp_n}{2\pi\hbar} \right] \exp\left(\frac{i}{\hbar} \bar{S}^N\right), \quad (3.19)$$

donde

$$\bar{S}^N = \sum_{n=1}^{N+1} [p_n(x_n - x_{n-1}) - \varepsilon \mathcal{H}(p_n, x_n)]. \quad (3.20)$$

### 3.2.1. Reducción de espacio-fase a espacio de coordenadas

Con el operador hamiltoniano de la forma de la ec. (3.2) y el operador de energía cinética estándar ( $\hat{T} = \hat{p}^2/2m$ ) se puede realizar el tratamiento de la integral sobre los momentos de la ec. (3.19), factorizando la contribución de  $V(x)$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{dp_n}{2\pi\hbar} \exp\left\{-p_n^2 \frac{i\varepsilon}{2m\hbar} + p_n \frac{i(x_n - x_{n-1})}{\hbar}\right\} = \left(\frac{m}{2\pi i \hbar \varepsilon}\right)^{1/2} \exp\left\{\frac{i(x_n - x_{n-1})^2 m}{2\hbar \varepsilon}\right\}, \quad (3.21)$$

empleando la identidad

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} e^{-a\omega^2 + b\omega} = \frac{e^{b^2/4a}}{\sqrt{4\pi a}}, \quad (3.22)$$

con  $a, b \in \mathbb{C}$ , siempre y cuando  $\text{Re}(a) \geq 0$ . Resulta por lo tanto

$$\langle x_f, t_f | x_i, t_i \rangle \approx \left(\frac{m}{2\pi i \hbar \varepsilon}\right)^{1/2} \prod_{n=1}^N \left[ \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dx_n}{\sqrt{2\pi i \hbar \varepsilon/m}} \right] \exp\left\{\frac{i}{\hbar} S^N\right\}, \quad (3.23)$$

donde  $S^N$  se representa por

$$S^N = \sum_{n=1}^{N+1} \varepsilon \left[ \frac{m}{2} \left( \frac{x_n - x_{n-1}}{\varepsilon} \right)^2 - V(x_n, t_n) \right]. \quad (3.24)$$

Bajo las condiciones de la fórmula de Trotter, la aproximación discreta en la ec. (3.23) es correcta y podemos pasar al límite continuo de modo que la suma de la ec. (3.24) converge hacia la acción

$$S[x(t)] = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} S^N = \int_{t_i}^{t_f} dt \mathcal{L}(x, \dot{x}), \quad \mathcal{L}(x, \dot{x}) = \frac{m}{2} \dot{x}^2 - V(x, t). \quad (3.25)$$

Por lo tanto, en el mismo límite  $\varepsilon \rightarrow 0$  y  $N \rightarrow \infty$ , el producto de un número infinito de integrales en la ec. (3.23) se denominará integral en el espacio de trayectorias designada como

$$\begin{aligned} \langle x_f, t_f | x_i, t_i \rangle &= \left( \frac{m}{2\pi i \hbar \varepsilon} \right)^{1/2} \prod_{n=1}^N \int_{x(t_i)=x_i}^{x(t_f)=x_f} \frac{dx_n}{\sqrt{2\pi i \hbar \varepsilon / m}} e^{iS[x(t)]/\hbar} \\ &= \int_{x(t_i)=x_i}^{x(t_f)=x_f} \mathcal{D}x e^{iS[x(t)]/\hbar}, \end{aligned} \quad (3.26)$$

donde

$$\mathcal{D}x = \left( \frac{m}{2\pi i \hbar \varepsilon} \right)^{(N+1)/2} \prod_{n=1}^N dx_n. \quad (3.27)$$

### 3.2.2. Tiempo imaginario

En la estadística cuántica, la función hamiltoniana  $\mathcal{H}$  es reemplazada por el operador  $\hat{\mathcal{H}}$  y la integral sobre el espacio de fase por la traza en el espacio de Hilbert. Esto conduce a la función de partición cuántica-estadística en contacto con un baño térmico a temperatura  $T$

$$Z(T) \equiv \text{tr} \left( e^{-\hat{\mathcal{H}}(\hat{p}, \hat{x})/k_B T} \right), \quad (3.28)$$

la cual se relaciona con el operador de evolución temporal. Para hamiltonianos independientes del tiempo, la función de partición mecánico-cuántica se define como

$$Z(t_f - t_i) \equiv \text{tr} \left( \hat{U}(t_f, t_i) \right) = \text{tr} \left( e^{-i(t_f - t_i)\hat{\mathcal{H}}/\hbar} \right), \quad (3.29)$$

que puede ser obtenida de la mecánica cuántica continuando con el intervalo de tiempo imaginario negativo

$$t_f - t_i = -\frac{i\hbar}{k_B T} \equiv -i\hbar\beta. \quad (3.30)$$

En la base de eigenestados de posición  $|x\rangle$  la traza de la función de partición mecánico-cuántica corresponde a la integral de la amplitud de la evolución temporal sobre  $|x_f\rangle = |x_i\rangle$  y la evaluación analítica sobre el tiempo continuo

$$Z \equiv \int_{-\infty}^{\infty} dx \langle x | e^{-\beta \hat{H}} | x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \langle x, t_f | x, t_i \rangle |_{t_f - t_i = -i\hbar\beta}. \quad (3.31)$$

Si se divide el factor de Boltzmann en  $N + 1$  factores tales como  $e^{-\varepsilon \hat{H}/\hbar}$  con  $\varepsilon = \hbar/\{k_B T(N + 1)\}$  se obtiene una representación en integrales de trayectoria similar a la ec. (3.19) como

$$Z \approx \prod_{n=1}^{N+1} \left[ \int_{-\infty}^{\infty} dx_n \int_{-\infty}^{\infty} \frac{p_n}{2\pi\hbar} \right] \exp\left(-\frac{1}{\hbar} \widetilde{S}_E^N\right), \quad (3.32)$$

donde

$$\widetilde{S}_E^N = \sum_{n=1}^{N+1} -ip_n(x_n - x_{n-1}) + \varepsilon \mathcal{H}(p_n, x_n). \quad (3.33)$$

Un notable cambio que se aprecia en la ec. (3.32) a diferencia de la ec. (3.19) es la ausencia del factor imaginario  $i$  en frente de  $\widetilde{S}_E^N$ . Además hay una integral adicional sobre el espacio de coordenadas por que se ha dado la condición  $|x_f\rangle = |x_i\rangle$ . En el límite del continuo  $\varepsilon \rightarrow 0$ , la suma (3.33) se convierte en integral tal que

$$\widetilde{S}_E[p, x] = \int_0^{\hbar\beta} d\tau [-ip(\tau)\dot{x}(\tau) + \mathcal{H}(p(\tau), x(\tau))], \quad (3.34)$$

donde  $p(\tau)$  y  $x(\tau)$  se pueden considerar como trayectorias que se ejecutan a lo largo de un eje de tiempo imaginario  $\tau = it$ . La transición de  $t$  a  $\tau$  es llamada rotación de Wick.

Al emplear la rotación de Wick en el espacio de coordenadas se obtiene

$$Z = \int dx \int_{x(0)=x_i}^{x(\hbar\beta)=x_f} \mathcal{D}x e^{-S_E[x(\tau)]/\hbar} = \oint \mathcal{D}x e^{-S_E[x(\tau)]/\hbar}, \quad (3.35)$$

donde  $S_E[x(\tau)]$  es la versión euclidiana de la acción

$$S_E[x(\tau)] = \int_{\tau_i}^{\tau_f} d\tau \left[ \frac{m\dot{x}^2}{2} + V(x, \tau) \right], \quad (3.36)$$

donde  $\dot{x}$  denota la primera derivada con respecto al tiempo imaginario y

$$\oint \mathcal{D}x = \prod_{n=1}^{N+1} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dx_n}{\sqrt{2\pi\hbar\varepsilon/m}}. \quad (3.37)$$

La funcional  $S_E[x(\tau)]$  es similar a la acción de la ec. (3.25). Dado que gobierna las integrales de la trayectoria cuántico-estadística, se denomina acción euclidiana, indicada por el subíndice  $E$ . El nombre alude al hecho de que un espacio

euclidiano  $D$ -dimensional extendido por un eje de tiempo imaginario  $\tau = it$  tiene las mismas propiedades geométricas que un espacio euclídeo  $(D+1)$ -dimensional.

La función de partición no determina ninguna cantidad termodinámica local. La información local importante reside en el análogo térmico de la amplitud de evolución en el tiempo, por lo que la matriz de densidad térmica introducida para sistemas cuánticos puros en la ec. (2.14), se lee en un conjunto térmico de temperatura  $T$  como

$$\rho(x_f, x_i) \equiv Z^{-1} \langle x_f | e^{-\beta \hat{H}} | x_i \rangle. \quad (3.38)$$

Es útil mantener la analogía entre la mecánica cuántica y la estadística cuántica por lo que se introduce el operador evolución temporal a lo largo del eje de tiempo imaginario,

$$\hat{U}(\tau_f, \tau_i) \equiv e^{-(\tau_f - \tau_i) \hat{H} / \hbar}, \quad \tau_f > \tau_i. \quad (3.39)$$

Definiendo sus elementos de la matriz local como amplitudes de evolución de tiempo euclidiano

$$\langle x_f, \tau_f | x_i, \tau_i \rangle \equiv \langle x_f | \hat{U}(\tau_f, \tau_i) | x_i \rangle. \quad (3.40)$$

Dichos elementos se someten a un análisis similar al que fue expuesta la función de partición cuántica quedando la definición

$$\rho(x_f, x_i) = Z^{-1} \langle x_f, \tau_f | x_i, \tau_i \rangle \quad (3.41)$$

donde

$$\langle x_f, \tau_f | x_i, \tau_i \rangle = \oint \mathcal{D}x \, e^{-S_E[x(\tau)] / \hbar}, \quad (3.42)$$

mostrando así que la forma de la matriz de densidad es formalmente la misma que una integral de trayectoria. La única diferencia es que una integral de trayectoria no tiene temperatura, en cambio, existe un factor de tiempo imaginario [32].

### 3.3. Valor esperado de los operadores en integrales de trayectoria

Por medio de integrales de trayectoria, la función de onda evolucionando en el tiempo imaginario puede expresarse como una integral multidimensional que puede evaluarse empleando el método de Monte Carlo.

El método evalúa las integrales de trayectoria numéricamente. Por lo tanto, se debe limitar al caso de las trayectorias discretizadas y extraer información físicamente significativa sobre un sistema cuántico.

Si  $\hat{A} : H \rightarrow H$  es un operador en el espacio de Hilbert que actúa sobre la base de posiciones, entonces puede definirse  $A[x(\tau)]$  la funcional del operador evaluado en trayectorias discretas. De hecho la funcional  $A[x(\tau)]$  es una función de los valores de las posiciones  $x_n$  en los momentos  $\tau_n$  con  $n \in \{0, 1, \dots, N\}$  tal que

$$A[x(\tau)] = A(x_0, x_1, \dots, x_N). \quad (3.43)$$

Ya que  $(x_0, x_1, \dots, x_N)$  denota la trayectoria discretizada, la expresión para determinar el valor esperado de acuerdo con las ecs. (2.5), (2.6), (3.35) y (3.41), se expresara como

$$\langle \hat{A} \rangle = \frac{\int_{x(\tau_i)=x_i}^{x(\tau_f)=x_f} \mathcal{D}x e^{-S_E^N[x(\tau)]/\hbar} A[x(\tau)]}{\int_{x(\tau_i)=x_i}^{x(\tau_f)=x_f} \mathcal{D}x e^{-S_E^N[x(\tau)]/\hbar}}, \quad (3.44)$$

donde

$$S_E^N[x(\tau)] = \sum_{n=1}^N \varepsilon \left[ \frac{m}{2} \left( \frac{x_n - x_{n-1}}{\varepsilon} \right)^2 + V(x_n) \right]. \quad (3.45)$$

### 3.4. El teorema virial

A medida que un sistema cuántico evoluciona en el tiempo, el transitorio de mayor duración corresponde al estado base.

Un sistema con hamiltoniano independiente del tiempo en un estado estacionario (es decir, que tiene energía definida, como la del estado base) cumple que la representación de cualesquier operador  $\hat{Q}$  que conmute con dicho hamiltoniano es independiente del tiempo y una constante del movimiento que lleva asociada una ley de conservación.

El teorema de Ehrenfest [33] relaciona la derivada temporal del valor esperado de cualquier operador  $\hat{Q}$  en mecánica cuántica con el valor esperado del conmutador de dicho operador con el hamiltoniano del sistema de modo que

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{Q} \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{\mathcal{H}}, \hat{Q}] \rangle + \left\langle \frac{\partial \hat{Q}}{\partial t} \right\rangle, \quad (3.46)$$

con

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{V}(x), \quad (3.47)$$

donde  $\hat{p} = (\hbar/i) \partial/\partial x$ .

Como se mencionó, en un estado estacionario un operador arbitrario  $\hat{Q}$  asocia una ley de conservación, con lo que se tendrá

$$\frac{i}{\hbar} \langle [\hat{\mathcal{H}}, \hat{Q}] \rangle = 0, \quad (3.48)$$

pues  $\langle \frac{\partial \hat{Q}}{\partial t} \rangle = 0 = \frac{d}{dt} \langle \hat{Q} \rangle$ .

Tomando el operador  $\hat{Q} = \hat{x}\hat{p}$  por lo que, para ver el resultado de conmutar  $[\hat{\mathcal{H}}, \hat{x}\hat{p}]$  es válido aplicar una función de prueba  $f(x)$

$$\begin{aligned} [\hat{\mathcal{H}}, \hat{x}\hat{p}]f(x) &= \left( \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right) \left( x \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \right) f(x) \\ &\quad - \left( x \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \right) \left( \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right) f(x) \\ &= \left( \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) \left( x \frac{\hbar}{i} \frac{\partial f(x)}{\partial x} \right) + V(x) x \frac{\hbar}{i} \frac{\partial f(x)}{\partial x} \\ &\quad + x \frac{\hbar^3}{2im} \frac{\partial^3 f(x)}{\partial x^3} - \left( x \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \right) \{V(x)f(x)\}. \end{aligned} \quad (3.49)$$

Realizando la regla de la cadena en las derivadas parciales se obtendrá

$$\begin{aligned} [\hat{\mathcal{H}}, \hat{x}\hat{p}]f(x) &= \frac{-\hbar^3}{2im} \left( 2 \frac{\partial^2 f(x)}{\partial x^2} + x \frac{\partial^3 f(x)}{\partial x^3} \right) + \left( V(x) x \frac{\hbar}{i} \frac{\partial f(x)}{\partial x} \right) \\ &\quad + \left( x \frac{\hbar^3}{2im} \frac{\partial^3 f(x)}{\partial x^3} \right) - \left( x \frac{\hbar}{i} \right) \left\{ \frac{dV(x)}{dx} f(x) + \frac{\partial f(x)}{\partial x} V(x) \right\} \\ &= \frac{\hbar}{i} \left[ 2 \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} - x \frac{dV(x)}{dx} \right] f(x). \end{aligned} \quad (3.50)$$

Se puede reconocer que la primera entrada que esta dentro del paréntesis, es decir,  $\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}$ , como la parte que corresponde a la energía cinética  $\hat{T}$  del operador hamiltoniano, en correspondencia con las ecs. (3.2) y (3.47), por lo tanto

$$[\hat{\mathcal{H}}, \hat{x}\hat{p}]f(x) = \frac{\hbar}{i} \left[ 2\hat{T} - x \frac{dV(x)}{dx} \right] f(x). \quad (3.51)$$

Borrando la función de prueba  $f(x)$  al haber servido su propósito y concentrándose en la parte operacional

$$\frac{i}{\hbar} [\hat{\mathcal{H}}, \hat{x}\hat{p}] = \left[ 2\hat{T} - x \frac{dV(x)}{dx} \right]. \quad (3.52)$$

Sustituyendo la expresión anterior en la ec. (3.48) se tendrá

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{\mathcal{H}}, \hat{x}\hat{p}] \rangle = \left\langle \left[ 2\hat{T} - x \frac{dV(x)}{dx} \right] \right\rangle \\ &= 2\langle \hat{T} \rangle - \left\langle x \frac{dV(x)}{dx} \right\rangle, \end{aligned} \quad (3.53)$$

con lo que finalmente se obtiene

$$\frac{1}{2} \left\langle x \frac{dV(x)}{dx} \right\rangle = \langle \hat{T} \rangle, \quad (3.54)$$



lo cual será cierto para todos los estados estacionarios.

Si se desea buscar la energía del estado base de un sistema físico, lo que se busca es que el operador del que se obtiene el valor esperado en la ec. (3.44) sea el hamiltoniano del sistema, que ahora se puede sustituir (como es hecho en la ref. [34]) por el operador

$$\hat{\mathcal{H}}_V = \hat{V}(x) + \frac{1}{2} \hat{x} \frac{d\hat{V}(x)}{dx}, \quad (3.55)$$

que se encuentra definido por completo sobre la base de posiciones.

El proceso para llegar a la solución del virial también puede ser consultado en ref. [35].

# Capítulo 4

## Implementación del método numérico

### 4.1. El potencial unidimensional regularizado

El átomo de hidrógeno unidimensional presenta el primer obstáculo para el análisis de su energía en su estado base mediante las integrales de trayectoria cuando se llega a la aplicación de la fórmula del producto de Trotter de la ec. (3.13), pues indica que el potencial del hamiltoniano del sistema que se va a estudiar debe ser semi-acotado.

El potencial correspondiente al átomo de hidrógeno unidimensional descrito en la ec. (1.75) es singular, lo que implica una discontinuidad de la primera derivada cuando el valor de la coordenada espacial toma el valor 0

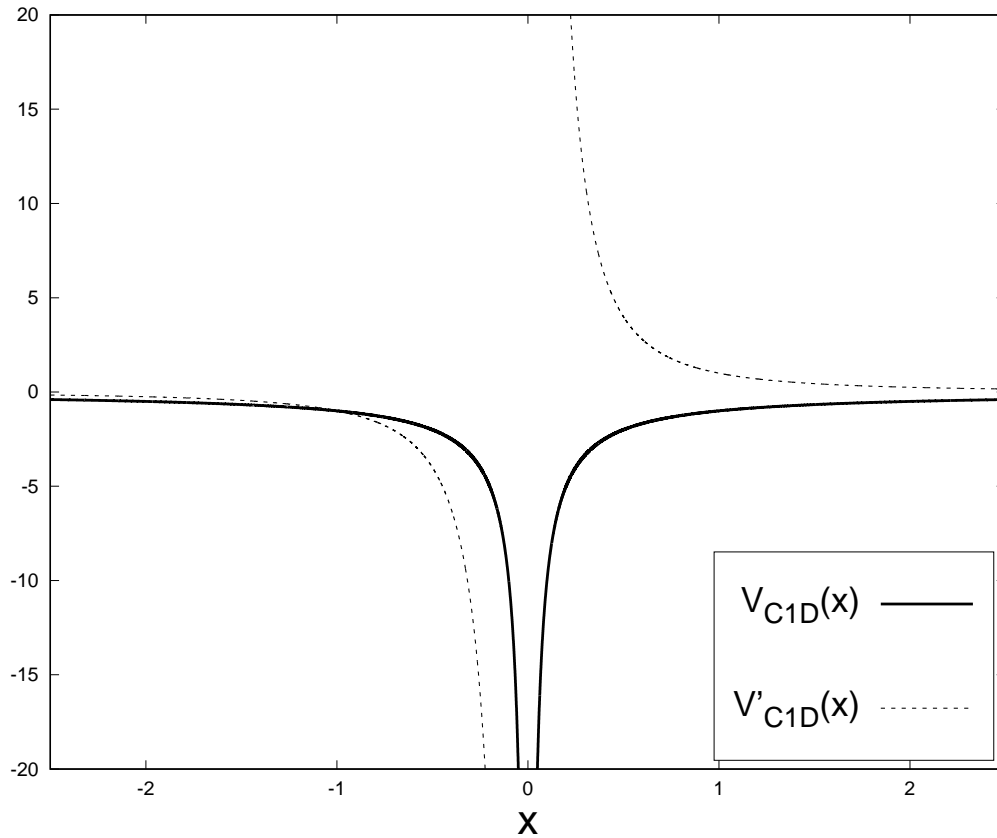
$$\frac{dV_{\text{CID}}(x)}{dx} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{d}{dx} \frac{1}{|x|} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{x}{|x|^3}. \quad (4.1)$$

El segundo obstáculo se presenta aquí, pues la derivada del potencial de la ec. (4.1) se emplea para obtener el valor de la energía del estado base del átomo como se describe en la ec. (3.55). En la fig. 4.1 donde se ha considerado el valor de la constante  $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} = 1$  (igualdad que se considerará de ahora en adelante), se muestra el comportamiento del potencial y su derivada.

Para poder emplear el teorema virial es necesario tener un potencial suave. Una propuesta de un potencial suave muestra un panorama bastante favorable, en especial para este trabajo en el que se empleará el método de Monte Carlo. Dicha implementación puede encontrarse en la ref. [36], en donde los autores reemplazan el potencial por uno regularizado que suaviza el pozo de potencial con un parámetro de corte que llaman  $R$

$$V_{\text{RID}}(x) = \frac{e^{2|x|/R} - 1}{e^{2|x|/R} + 1} \left( -\frac{1}{|x|} \right), \quad (4.2)$$

donde  $\left( -\frac{1}{|x|} \right) = V_{\text{CID}}(x)$  y es semi-acotada pues  $V_{\text{RID}}(x \rightarrow 0) = -1/R$  que justifica el uso de integrales de trayectoria.



**Figura 4.1** Potencial y derivada del potencial del átomo de hidrógeno unidimensional.

El potencial  $V_{R1D}(x)$  se aproxima a  $V_{C1D}(x)$  cuando  $|x| \gg R$  como se puede observar en la fig. 4.2. Su derivada tiene la forma

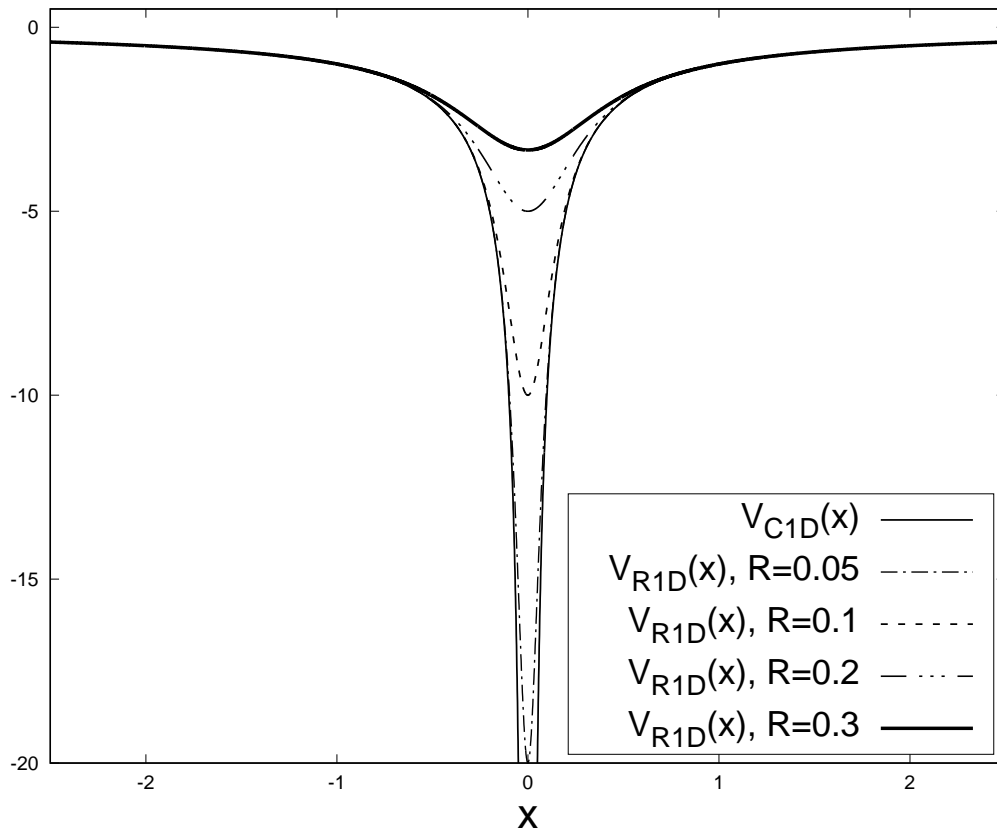
$$V'_{R1D}(x) = \frac{x(e^{2|x|/R} - 1)}{|x|^3(e^{2|x|/R} + 1)} - \frac{4e^{2|x|/R}}{Rx(e^{2|x|/R} + 1)^2}, \quad (4.3)$$

que esta ilustrada en la fig. 4.3.

## 4.2. Integral de trayectoria por el método Monte Carlo

La ec. (3.44) se puede ver como una integral sobre las variables  $(x_1, \dots, x_N)$ , que no se puede calcular directamente salvo por el potencial del oscilador armónico. Sin embargo, la integración se puede realizar numéricamente generando un conjunto de trayectorias  $x(\tau)$  para que el valor esperado  $\langle \hat{A} \rangle$  sea igual al siguiente límite

$$\langle \hat{A} \rangle = \frac{\int_{x(\tau_i)=x_i}^{x(\tau_f)=x_i} \mathcal{D}x e^{-S_E^N[x(\tau)]/\hbar} A[x(\tau)]}{\int_{x(\tau_i)=x_i}^{x(\tau_f)=x_i} \mathcal{D}x e^{-S_E^N[x(\tau)]/\hbar}} = \lim_{M \rightarrow \infty} \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M A[x^i(\tau)], \quad (4.4)$$



**Figura 4.2** Potencial  $V_{C1D}(x)$  y  $V_{R1D}(x)$  con  $R = 0.05$ ,  $R = 0.1$ ,  $R = 0.2$  y  $R = 0.3$ .

donde  $x^i(\tau)$  es la  $i$ -ésima trayectoria generada con la probabilidad apropiada que implica el sistema, tal que  $x^1(\tau) = (x_1^1, \dots, x_N^1)$ ,  $x^2(\tau) = (x_1^2, \dots, x_N^2)$ , ...,  $x^M(\tau) = (x_1^M, \dots, x_N^M)$ . La parte derecha de la igualdad de la ec. (4.4) corresponde al límite de la ec. (2.23).

En el caso particular del valor esperado de la energía del estado base del átomo de hidrógeno unidimensional, la funcional que se usará será

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_V[x(\tau)] &= \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \left\{ \frac{x_n^2 (e^{2|x_n|/R} - 1)}{2|x_n|^3 (e^{2|x_n|/R} + 1)} - \frac{2e^{2|x_n|/R}}{R(e^{2|x_n|/R} + 1)^2} - \frac{e^{2|x_n|/R} - 1}{|x_n|(e^{2|x_n|/R} + 1)} \right\} \\ &= \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \left\{ -\frac{e^{2|x_n|/R} - 1}{2|x_n|(e^{2|x_n|/R} + 1)} - \frac{2e^{2|x_n|/R}}{R(e^{2|x_n|/R} + 1)^2} \right\} \end{aligned} \quad (4.5)$$

donde se han sustituido las ecs. (4.2) y (4.3) en la ec. (3.55). Por tanto, la energía del estado base del átomo de hidrógeno unidimensional se definirá como

$$\langle \hat{\mathcal{H}}_V \rangle = \lim_{M \rightarrow \infty} \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M \mathcal{H}_V[x^i(\tau)]. \quad (4.6)$$

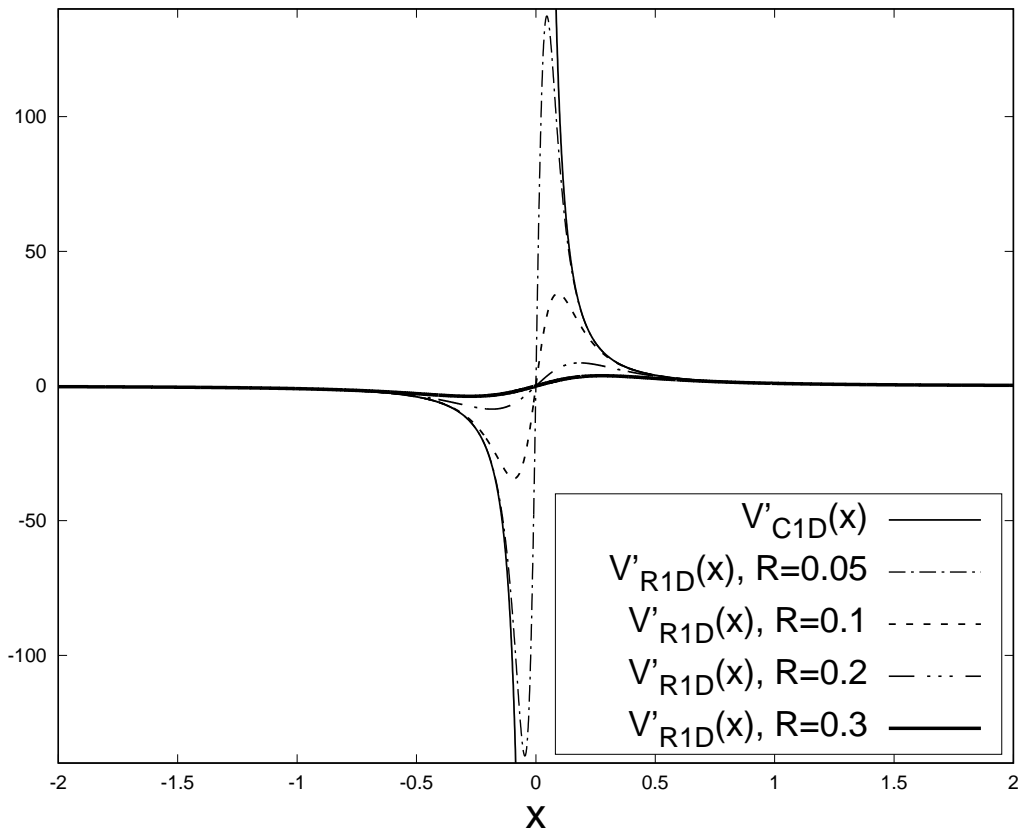


Figura 4.3 Derivada del potencial  $V_{CID}(x)$  y de  $V_{RID}(x)$ .

#### 4.2.1. El algoritmo de Metropolis

En concordancia con la sección 2.5, la integración de Monte Carlo requiere de un muestreo de importancia para que los valores esperados puedan ser calculados. Un método que pueda muestrear la distribución es el llamado algoritmo de Metropolis [37, 38]. Se trata en esencia de un recorrido aleatorio sesgado a través del conjunto de trayectorias que, después de un período (en tiempo de cómputo) de equilibrio inicial conocido como “termalización”, comenzará a generar muestras distribuidas según  $\rho(x)$  como se menciona en la sección 2.5.

A partir de una trayectoria inicial  $x^1(\tau)$ , las nuevas trayectorias se eligen con una probabilidad dada por una regla de transición

$$\mathcal{P}[x^j(\tau) \rightarrow x^k(\tau)], \quad (4.7)$$

que se interpreta como la probabilidad de transición de la trayectoria  $x^j(\tau)$  a  $x^k(\tau)$ . Dicha probabilidad sólo dependerá de de éstas dos trayectorias y no de las trayectorias anteriores, es decir, que la transición constituye una cadena de Markov.

Para un conjunto de trayectorias,  $\{x^1(\tau), x^2(\tau), \dots, x^M(\tau)\}$  una distribución arbitraria se puede definir por un vector  $\rho$  donde el  $j$ -ésimo elemento  $\rho_j$  da la probabilidad de encontrar al sistema en una trayectoria  $x^j(\tau)$ .

La regla de transición de la ec. (4.7) se puede considerar como una matriz  $\mathcal{P}$  con elementos  $\mathcal{P}_{jk} \equiv \mathcal{P}[x^j(\tau) \rightarrow x^k(\tau)]$ , donde

$$\sum_{k=1}^K \mathcal{P}_{jk} = 1, \quad \text{para todas las } j. \quad (4.8)$$

Si la distribución en el paso  $m$  de la trayectoria es  $\rho^{(m)}$ , hacer una transición de acuerdo con  $\mathcal{P}$  alterará la distribución y la nueva distribución viene dada por una multiplicación de matrices,

$$\rho^{(m+1)} = \mathcal{P}\rho^{(m)}. \quad (4.9)$$

La regla de transición tiene que satisfacer la condición de un balance detallado de modo que

$$\rho_j \mathcal{P}_{kj} = \rho_k \mathcal{P}_{jk}. \quad (4.10)$$

Si se toma la suma sobre  $k$  en la ec. (4.10) del lado izquierdo se tendrá la suma sobre las columnas de  $\mathcal{P}$  que resulta en la unidad como se mencionó anteriormente, tal que

$$\sum_k \mathcal{P}_{jk} \rho_k = \rho_j. \quad (4.11)$$

Se concluye por tanto que si  $\mathcal{P}$  satisface el balance detallado, la cadena de Markov convergerá a una distribución única. Si la distribución de probabilidad que siguen las trayectorias generadas por el proceso de Markov es la distribución de Boltzmann en la representación de integrales de trayectorias, la condición de balance detallado adopta la forma

$$\frac{\mathcal{P}(x^j(\tau) \rightarrow x^k(\tau))}{\mathcal{P}(x^k(\tau) \rightarrow x^j(\tau))} = \frac{\rho_k}{\rho_j} = \frac{e^{-S_E[x^k(\tau)]}}{e^{-S_E[x^j(\tau)]}} = e^{S_E[x^j(\tau)] - S_E[x^k(\tau)]}, \quad (4.12)$$

donde se toma  $\hbar = 1$  (igualdad que se considerará de ahora en adelante).

## Termalización

Como se señala en la subsección 4.2.1, habiendo iniciado el proceso de Markov de generación de trayectorias a partir de una trayectoria inicial arbitraria, se deben omitir los *sweeps*<sup>1</sup> hasta que se complete el proceso de termalización o periodo de equilibrio, ya que solo entonces las trayectorias se generan de acuerdo con la distribución de Boltzmann.

Si no se omiten los *sweeps* antes de obtener la termalización, las trayectorias iniciales pueden ser “malas” y las primeras mediciones puede ser simplemente

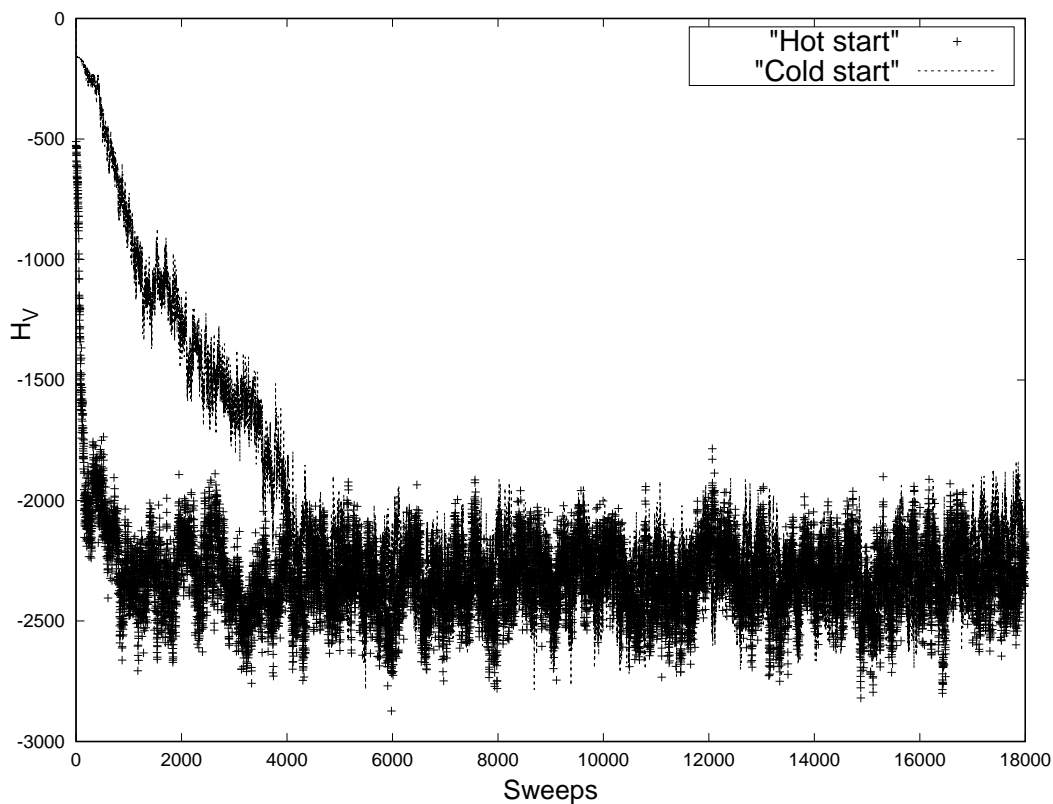
---

<sup>1</sup>Actualización de un parámetro en toda la ejecución del algoritmo. En el código ejecutado para esta tesis, se considera un “sweep” cuando se ha completado la actualización por los  $N$  sitios  $x_n$  con  $n \in \{1, 2, \dots, N\}$ .

incorrectas. Es por esto que no debe tenerse en cuenta al calcular los promedios. Por ejemplo, si la configuración inicial es aleatoria dentro de un rango (*hot start*) o con valores constantes (*cold start*) y la configuración de equilibrio no se ha alcanzado, estas mediciones que se toman no son correctas.

¿Cuánto tarda el sistema en termalizarse? Los detalles dependen del modelo y del algoritmo, pero una regla general es que se deben descartar al menos  $\mathcal{M}_{\text{Ter}} = 10^4$  *sweeps*.

Además, una gráfica simple de la observable en función de los *sweeps* puede dar una pista sobre esto.



**Figura 4.4** Valor de  $\mathcal{H}_V$  en función del número de *sweeps*. La imagen corresponde a  $N = 300$  con valor del parámetro de corte  $R = 0.05$ .

La fig. 4.4 muestra que el equilibrio del sistema se alcanza alrededor de los 4000 *sweeps*, ya sea que se obtenga de una trayectoria inicial aleatoria o de valores estables.

#### 4.2.2. Función de correlación de dos puntos

Las energías de los estados excitados se pueden calcular a través de las funciones de correlación. En especial, la brecha de energía entre el primer estado excitado y el estado base se puede obtener de la función de correlación de dos puntos de posición

$$\begin{aligned}\langle \hat{x}(\tau_j)\hat{x}(\tau_k) \rangle &= \frac{1}{Z} \int \mathcal{D}x e^{-S_E^N[x(\tau)]} x_j x_k \\ &= \frac{1}{Z} \text{tr}(e^{-\hat{H}(\Delta\tau-\tau_j)} x_j e^{-\hat{H}(\tau_j-\tau_k)} x_k),\end{aligned}\quad (4.13)$$

que se deriva directamente de la ec. (3.44), con  $\Delta\tau = \tau_f - \tau_i$ . La traza en la ec. (4.13), calculada en base a los estados propios del hamiltoniano, proporciona información sobre las energías,

$$\langle \hat{x}(\tau_j)\hat{x}(\tau_k) \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{l,m=1}^{\infty} e^{-(\Delta\tau-\tau_j+\tau_k)E_l} e^{-(\tau_j-\tau_k)E_m} \langle l|\hat{x}|m \rangle \langle m|\hat{x}|l \rangle. \quad (4.14)$$

Si se realiza el límite cuando  $\Delta\tau \rightarrow \infty$  los términos que contienen a  $E_l$  con  $l \neq 1$  se suprimen pues como se menciona en sección 3.4 a medida que un sistema cuántico que evoluciona en el tiempo. El transitorio de mayor duración corresponde al estado fundamental con energía  $E_1$  de modo que

$$\lim_{\Delta\tau \rightarrow \infty} \langle \hat{x}(\tau_j)\hat{x}(\tau_k) \rangle = \sum_{m=1}^{\infty} e^{-(\tau_j-\tau_k)(E_m-E_1)} |\langle 1|\hat{x}|m \rangle|^2. \quad (4.15)$$

Consecuentemente se puede obtener un decaimiento exponencial con condiciones de periodicidad en los límites para distancias largas como

$$\langle \hat{x}(\tau_j)\hat{x}(\tau_k) \rangle \propto \cosh\left((E_2 - E_1)\left(|x_j - x_k| - \frac{N}{2}\right)\right), \quad (4.16)$$

como se describe en la ref. [39].

Para este trabajo se utilizó la propiedad de la invarianza de la traslación, fijando el valor de la posición  $x_j = x_1$  que es la primera posición de la trayectoria  $x(\tau)$ . Así la función de correlación de dos puntos quedará como

$$\langle \hat{x}(\tau_1)\hat{x}(\tau_k) \rangle = c \cosh\left(\frac{d_k - (N/2)}{\xi}\right), \quad (4.17)$$

donde  $c$  es un parámetro libre,  $d_k = |x_1 - x_k|$  con  $k = 1, 2, \dots, N$  y  $\xi = (E_2 - E_1)^{-1}$  llamada longitud de correlación.



# Capítulo 5

## Resultados numéricos

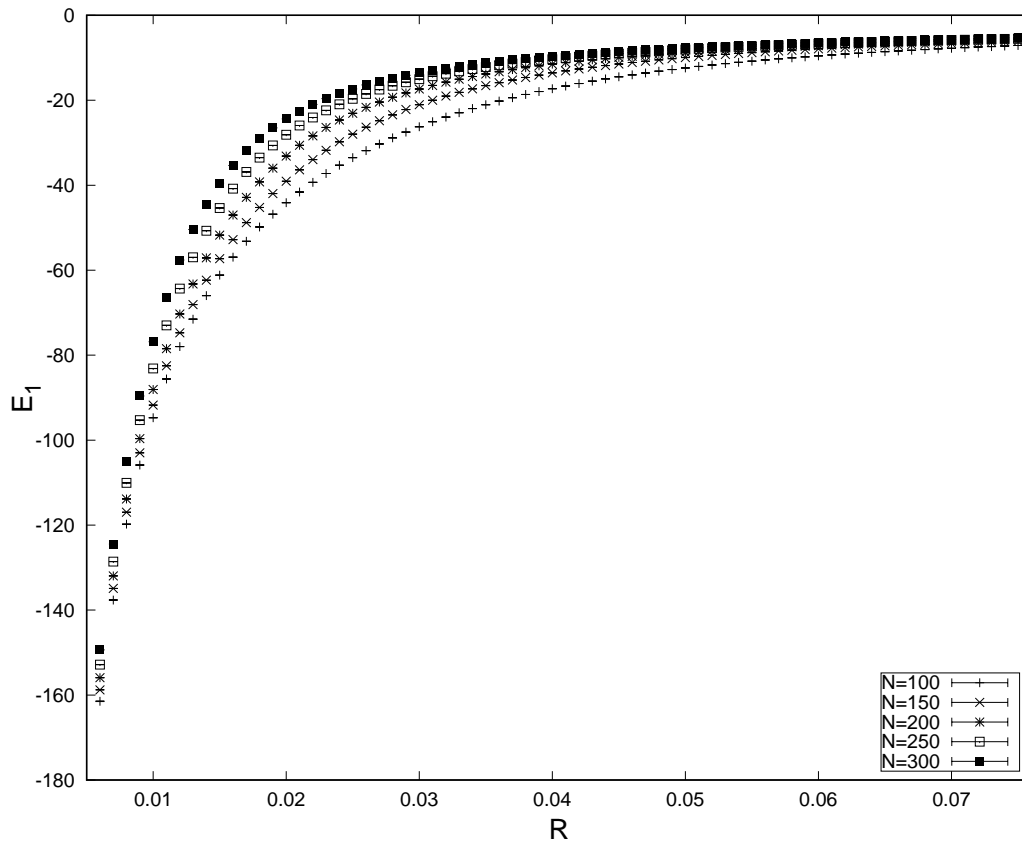
### 5.1. Energía base

El desarrollo del código en la implementación del algoritmo de Monte Carlo para integrales de trayectoria necesita la determinación de múltiples variables para la obtención de la energía base del átomo de hidrógeno unidimensional, mismos que se describen a continuación.

- La longitud del intervalo temporal ( $\Delta\tau$ ) en el que es evaluada la integral de trayectoria se eligió con un valor de 20, que es suficientemente grande pues  $20 \gg \xi$ , como puede verse en la siguiente sección 5.2, pues los efectos de su tamaño finito son pequeños.
- La trayectoria inicial se obtuvo a partir de un *hot start*. Los valores de las coordenadas espaciales se decidió aleatoriamente entre  $x_n \in (-2, 2)$ , donde  $n \in \{1, 2, \dots, N\}$ .
- Para el parámetro de corte  $R$  de la ec. (4.5) se eligió un valor máximo 2.4 y un mínimo de 0.006 que es el límite inferior que puede otorgar el poder computacional. Esta variación en el parámetro es para crear una extrapolación al potencial coulombiano unidimensional.  $R$  máximo descende  $-0.1$  hasta un valor  $R = 0.6$ . A partir de este valor la diferencia se manejara como  $-0.001$  hasta que se llegue al valor mínimo.
- Implementar el algoritmo de Metropolis necesita un parámetro de actualización en la transición que permite un cambio en los  $x_n$  (consultar apéndice A.1). Se determinó que dicho parámetro debe permitir una tasa de aceptación entre 70% y 90%. Tomar el valor del parámetro de corte  $R$  como parámetro de actualización del algoritmo permite esta tasa de aceptación.
- Después de múltiples tratamientos en la simulación, fue posible apreciar que el valor máximo de  $N$  (límite de la suma de la ec. (4.5)) que permitía el poder de cómputo es de 300, por lo que se optó trabajar bajo 21 diferentes tamaños,  $N \in \{100, 110, 120, \dots, 290, 300\}$ .
- Designar un valor para la termalización (de acuerdo a lo visto en la subsección 4.2.1) de  $M_{\text{Ter}} = 10000$  *sweeps* es suficiente para poder evitar los valores que no cumplan con la condición de equilibrio.

- Una vez superado  $M_{\text{Ter}}$ , se emplea un método básico de decorrelación en el que sólo se capturan los datos cada 100 *sweeps* después de la termalización. Esto se emplea para asegurar que cada dato sea estadísticamente independiente.
- El valor  $M$  de la ec. (4.6) no puede ser asignado como infinito debido al poder computacional. Sin embargo puede ser suficientemente grande para obtener una buena estadística. Se determinó realizar  $10^7$  *sweeps*, que dará una captura de  $M = 99\,900$  datos, despreciando la termalización y la decorrelación.

Finalizado el proceso de simulación (ver el apéndice A.1), con los resultados obtenidos se realiza la fig. 5.1 que muestra los valores de la energía base de acuerdo a la ec. (4.6) de cinco tamaños de  $N$  de las trayectorias del átomo de hidrógeno unidimensional con barras de error estándar.



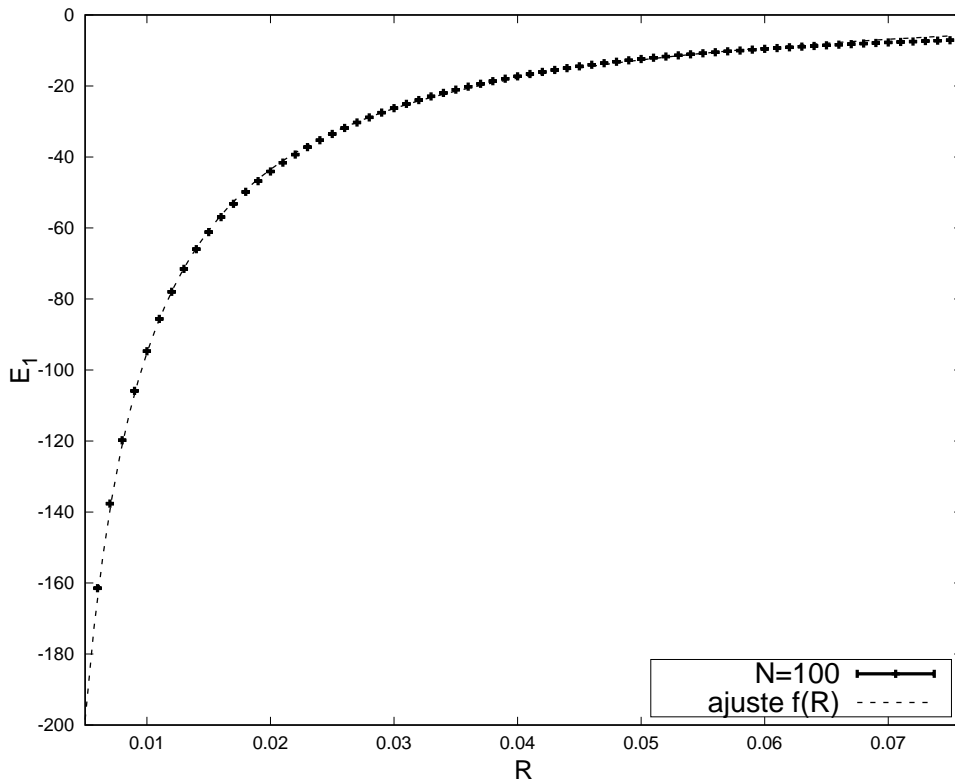
**Figura 5.1** Comportamiento de la energía base del átomo de hidrógeno en una dimensión para  $R \in [0.006, 0.075]$  en las trayectoria con longitud  $N\varepsilon = 20$ , con  $N \in \{100, \dots, 300\}$ .

Los datos obtenidos y la gráfica de la fig. 5.1 permiten hacer un estudio del comportamiento de la energía para cada tamaño de  $N$  con el desarrollo de una función que se ajuste a los datos y forma de la gráfica.

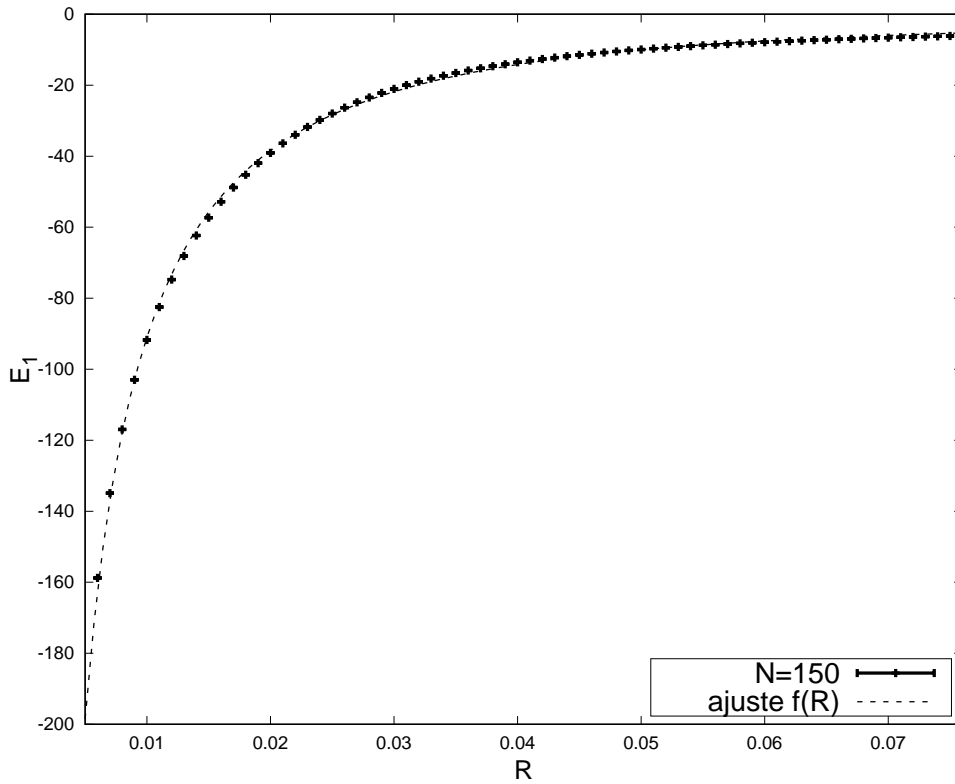
La propuesta de la función que se toma es

$$f(R) = \frac{a}{e^{cR} - 1} + \frac{b}{R}. \quad (5.1)$$

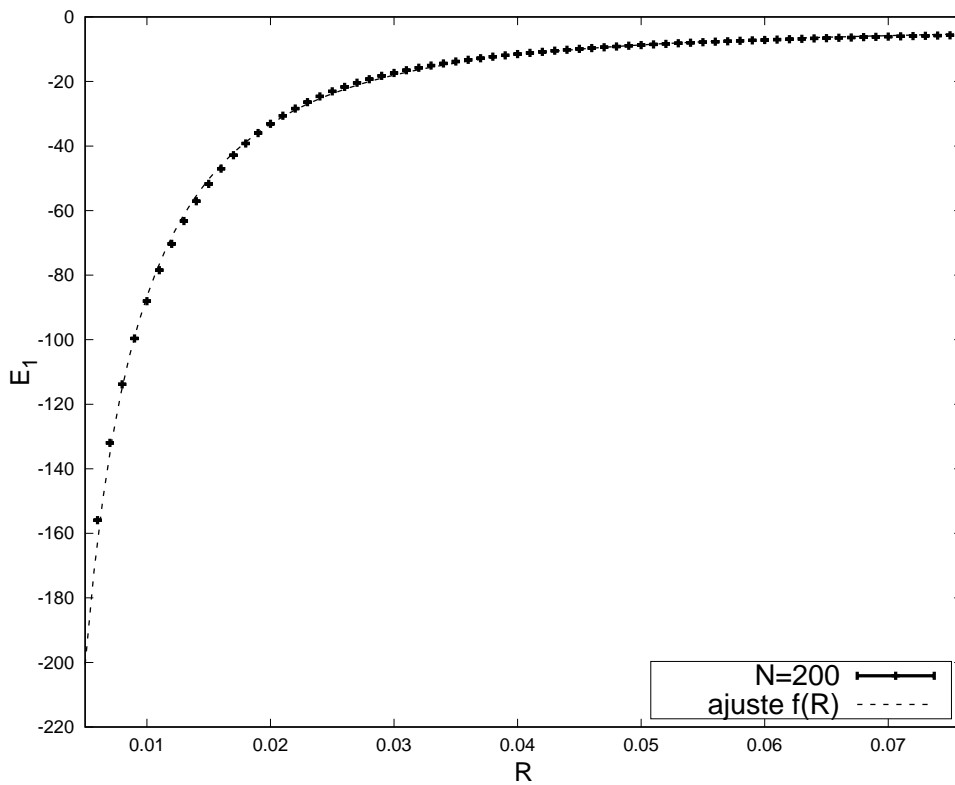
Usando la ec. (5.1) se obtienen las líneas de tendencia, derivadas de la función ajuste, para los 21 tamaños de  $N$ . Así se obtienen desde la fig. 5.2 a 5.6 que muestran los ajustes para los 5 tamaños de  $N$  mostradas en la fig. 5.1 y los valores de los parámetros de ajuste  $a$ ,  $b$  y  $c$ .



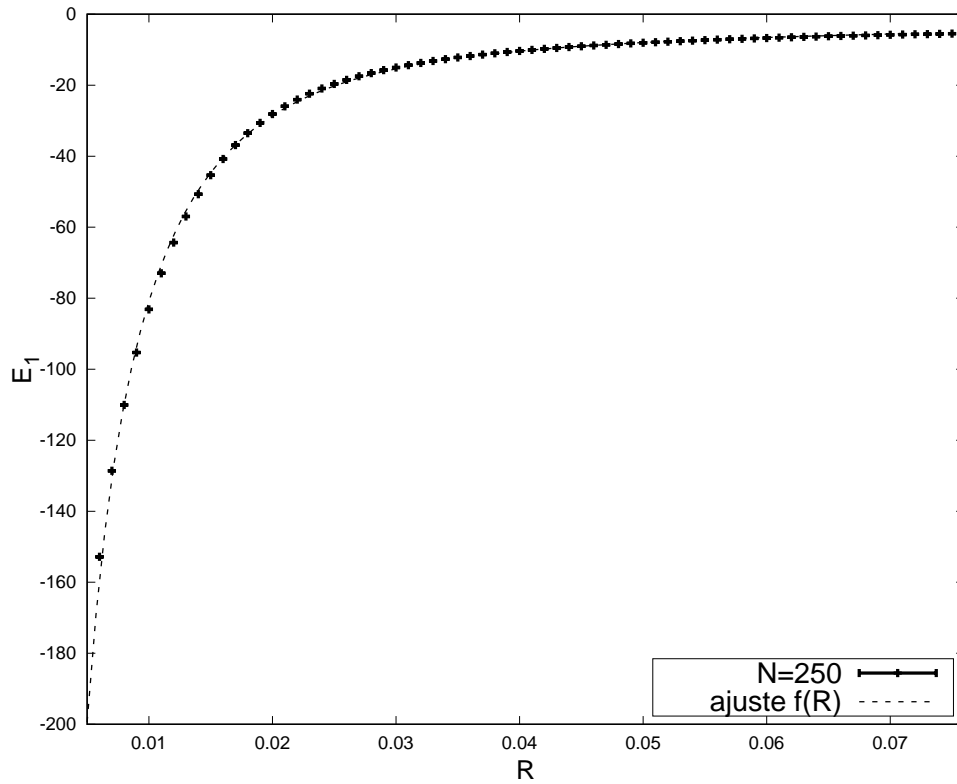
**Figura 5.2** Función de ajuste para el valor normalizado de la energía base de la trayectoria de tamaño  $N = 100$ , en el rango  $0.006 \leq R \leq 0.065$ .



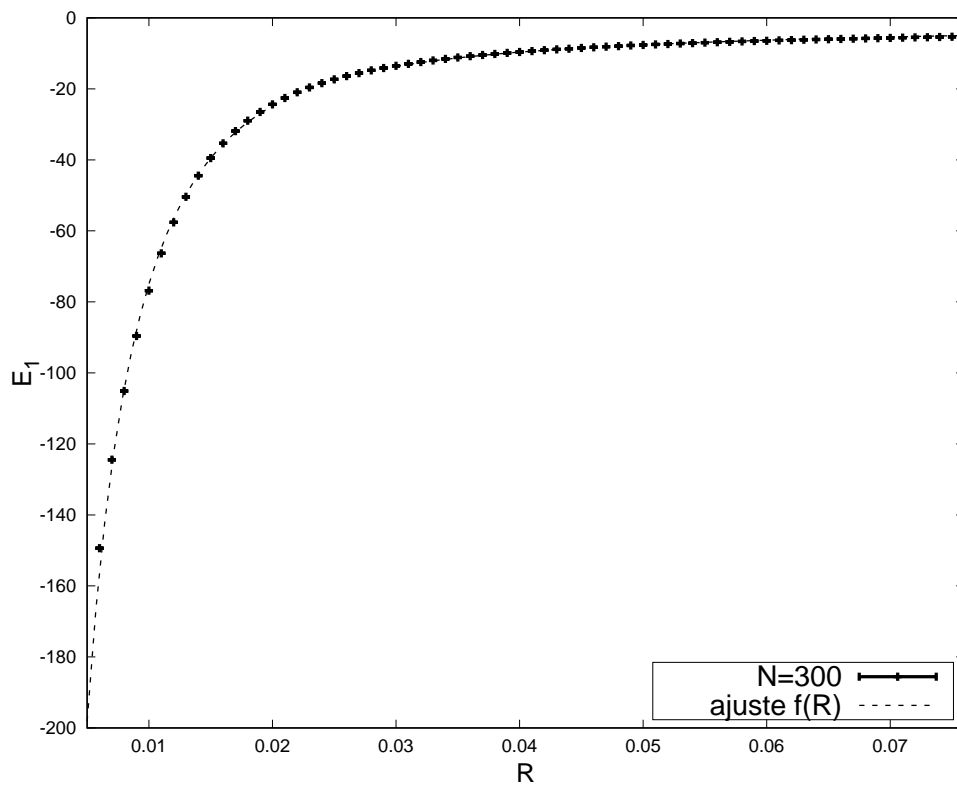
**Figura 5.3** Función de ajuste para el valor normalizado de la energía base de la trayectoria de tamaño  $N = 150$ , en el rango  $0.006 \leq R \leq 0.065$ .



**Figura 5.4** Función de ajuste para el valor normalizado de la energía base de la trayectoria de tamaño  $N = 200$ , en el rango  $0.006 \leq R \leq 0.065$ .



**Figura 5.5** Función de ajuste para el valor normalizado de la energía base de la trayectoria de tamaño  $N = 250$ , en el rango  $0.006 \leq R \leq 0.065$ .



**Figura 5.6** Función de ajuste para el valor normalizado de la energía base de la trayectoria de tamaño  $N = 300$ , en el rango  $0.006 \leq R \leq 0.065$ .

La tabla 5.1 muestra los valores que se han obtenido y los respectivos errores para cada uno. El rango de ajuste usado fue  $R \in [0.006, 0.065]$ .

**Tabla 5.1** Parámetros de ajuste obtenidos para los 21 tamaños de  $N$ , en el rango  $0.006 \leq R \leq 0.065$ .

$N$	$a$	$b$	$c$	$N$	$a$	$b$	$c$
100	-16.5(8)	3(5)	3(4)	210	-79(2)	-0.39(5)	100(2)
110	-19.3(9)	0.6(5)	11(4)	220	-86(3)	-0.39(4)	107(2)
120	-24(1)	-0.13(9)	26(3)	230	-102(3)	-0.39(3)	120(2)
130	-30(1)	-0.29(3)	39(3)	240	-101(3)	-0.39(3)	121(2)
140	-36(1)	-0.34(2)	49(3)	250	-109(3)	-0.39(3)	128(2)
150	-37(1)	-0.34(2)	51(3)	260	-122(3)	-0.38(2)	138(2)
160	-46(2)	-0.38(1)	63(3)	270	-133(4)	-0.38(2)	146(2)
170	-55(2)	-0.39(9)	74(2)	280	-135(4)	-0.38(2)	150(2)
180	-57(2)	-0.39(1)	77(3)	290	-143(4)	-0.38(2)	156(2)
190	-66(2)	-0.40(7)	86(2)	300	-159(4)	-0.37(2)	166(2)
200	-70(2)	-0.39(6)	92(3)				

La expansión en serie de Laurent<sup>1</sup> para valores de  $R$  pequeños de la función de ajuste de la ec. (5.1) es

$$f(R) = \frac{\frac{a}{c} + b}{R} - \frac{a}{2} + \frac{acR}{12} + \mathcal{O}(R^3). \quad (5.2)$$

Esta expansión muestra que para responder a la pregunta de si  $f(R=0)$  diverge, depende de si el término  $\frac{a}{c} + b$  es incompatible con 0 más allá de los errores. Para ello se define la función

$$g(a, b, c) = \frac{a}{c} + b \quad (5.3)$$

y se expresa su incertidumbre como

$$\begin{aligned} \delta g &= \sqrt{\left(\frac{\partial g}{\partial a} \delta a\right)^2 + \left(\frac{\partial g}{\partial b} \delta b\right)^2 + \left(\frac{\partial g}{\partial c} \delta c\right)^2} \\ &= \sqrt{\left(\frac{\delta a}{c}\right)^2 + (\delta b)^2 + \left(\frac{-a \delta c}{c^2}\right)^2} \end{aligned} \quad (5.4)$$

Los resultados de la ec. (5.3) para cada valor de los parámetros de ajuste mostrados en la tabla 5.1 con los respectivos errores obtenidos con la ec. (5.4) son mostrados en la tabla 5.2.

<sup>1</sup>Esta expansión fue obtenida por la implementación de la función generatriz  $G(x) = \frac{x}{e^x - 1} = \sum_{n=0}^{\infty} B_n \frac{x^n}{n!}$ , donde cada coeficiente  $B_n$  es el  $n$ -ésimo número de Bernoulli.

Con la excepción de lo obtenido en  $N = 100$ , se puede apreciar en la tabla 5.2 y en la fig. 5.7 que los valores de la función  $g(a, b, c)$  difieren de cero. Una función de ajuste lineal es adaptada para la función  $g(a, b, c)$  obteniendo

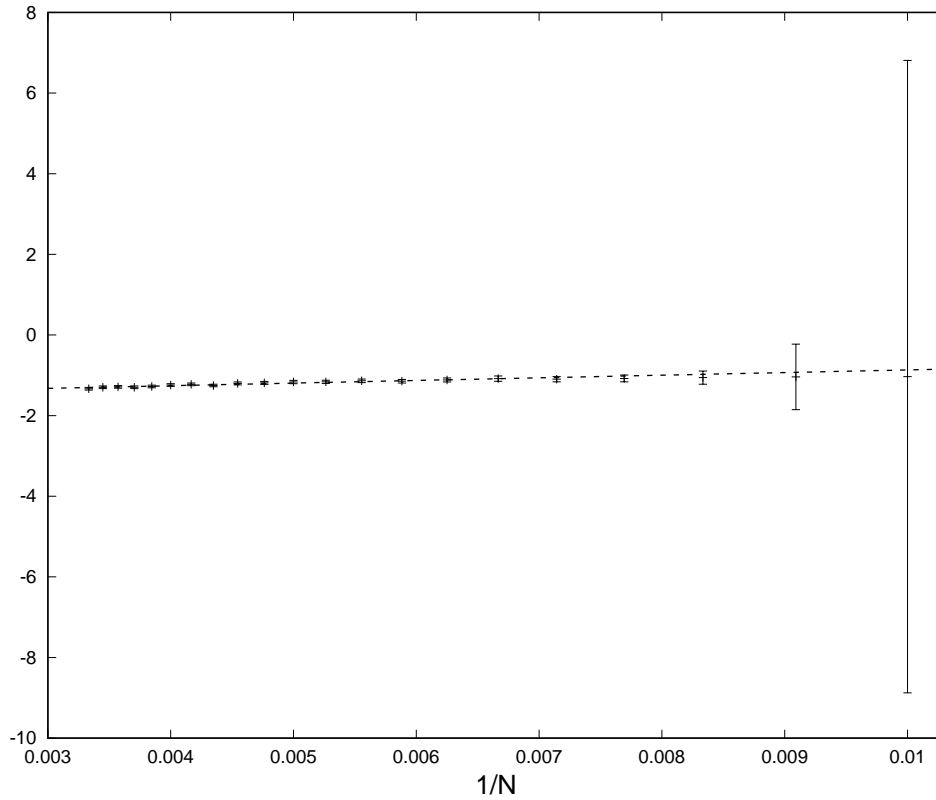
$$h(N) = \frac{65(4)}{N} - 1.52(2). \quad (5.5)$$

Se observa que en  $\lim_{N \rightarrow \infty} h(N)$  se obtiene el valor de la ordenada al origen que muestra un valor negativo aun con error asociado. Por tales resultados se infiere que la energía del estado base tiende a un valor infinito negativo, es decir

$$f(R \rightarrow 0) = \langle \hat{\mathcal{H}} \rangle = E_{1_{\text{CID}}} = -\infty. \quad (5.6)$$

**Tabla 5.2** Valores de la ec. (5.3) para cada tamaño de  $N$ .

$N$	$g(a, b, c)$	$N$	$g(a, b, c)$
100	-1(7)	210	-1.18(3)
110	-1.0(8)	220	-1.20(3)
120	-1.0(1)	230	-1.25(3)
130	-1.07(8)	240	-1.22(3)
140	-1.09(6)	250	-1.24(3)
150	-1.08(6)	260	-1.27(3)
160	-1.11(5)	270	-1.29(3)
170	-1.14(4)	280	-1.28(3)
180	-1.13(4)	290	-1.29(3)
190	-1.16(3)	300	-1.33(3)
200	-1.16(3)		



**Figura 5.7** Gráfica de la función  $g(a, b, c)$  que muestra la incompatibilidad con 0 para  $N \geq 110$

## 5.2. Diferencia entre el primer estado excitado y la energía base

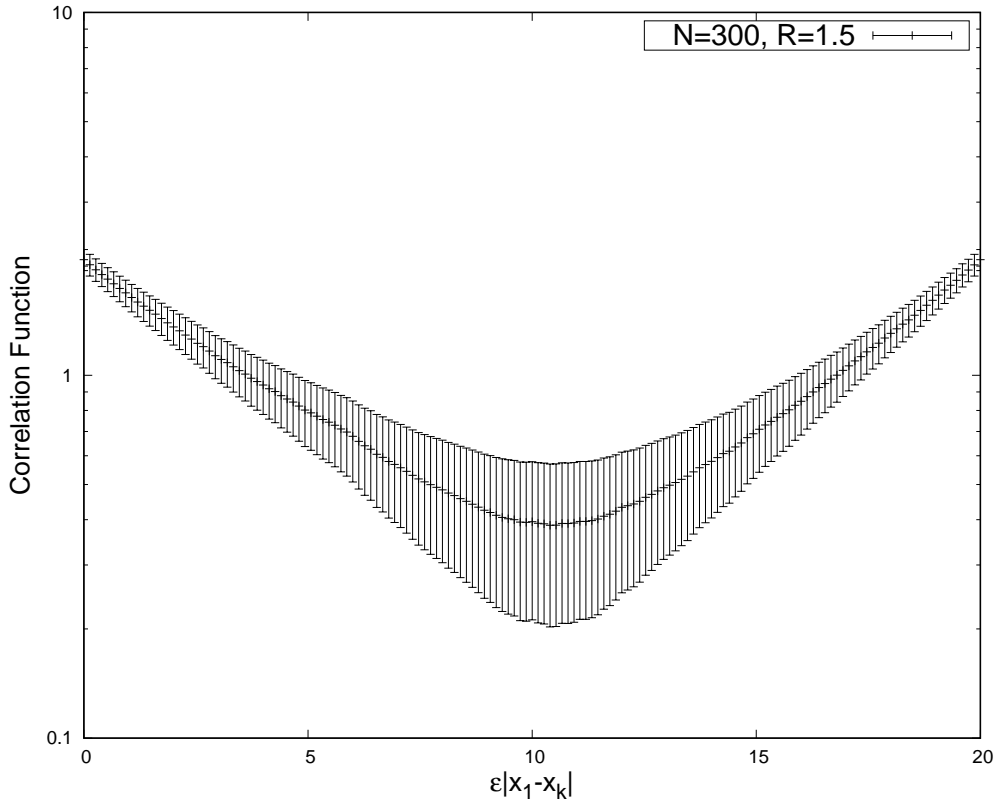
Usando los mismos parámetros  $\Delta\tau$ ,  $M$  y  $\mathcal{M}_{\text{Ter}}$  utilizados para la obtención del valor esperado de la energía base del átomo de hidrógeno unidimensional, se implementa el lado izquierdo de la ec. (4.17), de tal modo que obtendremos

$$\langle \hat{x}_R(\tau_1) \hat{x}_R(\tau_k) \rangle = \lim_{M \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^M x_R^i(\tau_1) x_R^i(\tau_k), \quad (5.7)$$

donde  $k = 1, \dots, N$  y  $R$  es el parámetro de corte.

Una de las gráficas obtenidas por la aplicación de la ec. (5.7) en el método de Monte Carlo se muestra en la fig. 5.8. La forma de esta gráfica es similar a la que dibujaría el coseno hiperbólico.





**Figura 5.8** Gráfica de la función correlación con  $N = 300$ ,  $R = 1.5$  y  $\epsilon = 20/N$ .

Con los datos usados en la gráfica de la fig. 5.8 y la función de ajuste

$$f(d_k) = c \cosh\left(\frac{\epsilon d_k - \epsilon N/2}{\xi}\right), \quad (5.8)$$

se obtiene la fig. 5.9. Las variables de ajuste son  $c$  y  $\xi$ , el rango de ajuste usado fue  $\epsilon d_k \in [0, 20]$ .

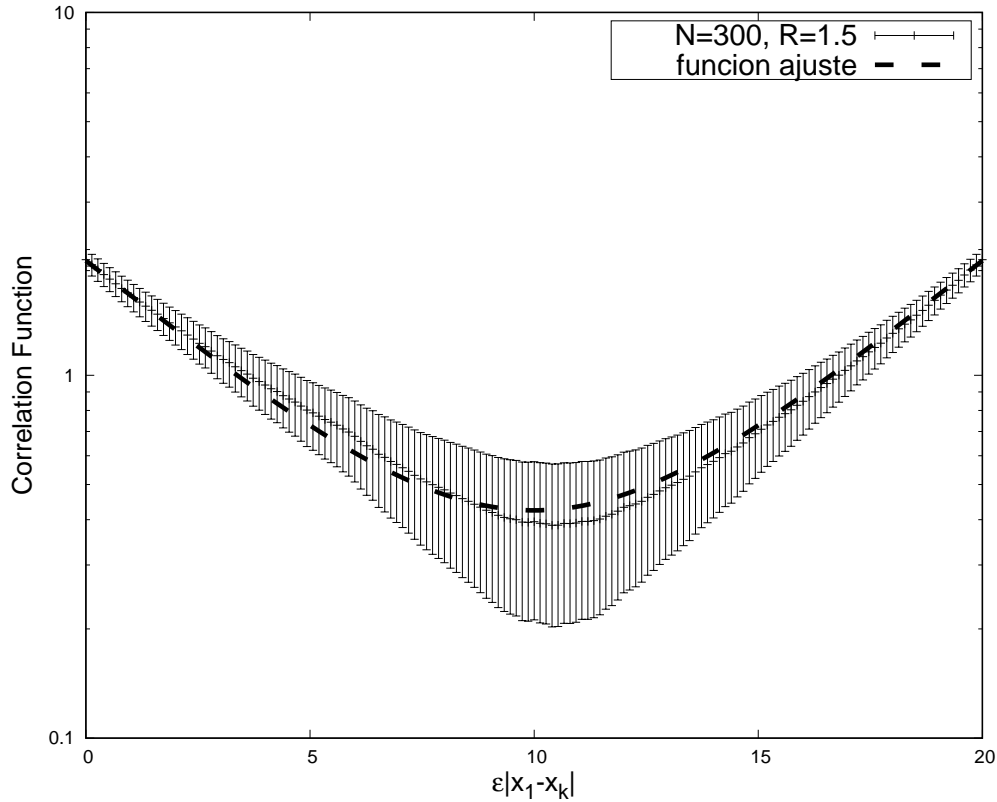
Las figs. 5.10 a 5.14 muestran el comportamiento de  $\xi$  para los 5 tamaños  $N \in \{100, 150, \dots, 300\}$  en función de los valores del parámetro de corte  $R$  y una función de ajuste lineal

$$g(R) = mR + d. \quad (5.9)$$

En la tabla 5.3 se aprecia que el parámetro  $m$  tiende a un valor estable alrededor de 2.2. El parámetro  $d$  muestra valores cercanos alrededor de cero. El error asignado al parámetro  $d$  lo mantiene en el rango de 0 conforme el valor de  $N$  crece.

La tabla 5.3 muestra que mientras el valor del parámetro  $d$  (ordenada al origen) sea cero para valores grandes de  $N$ , el valor de la longitud de correlación  $\xi$  será de cero en el límite cuando  $R \rightarrow 0$ .

De acuerdo a la subsección 4.2.2 se tiene que  $\xi = (E_2 - E_1)^{-1}$ . Con la sugerencia de que  $\xi$  es compatible con cero se puede tomar de momento la igualdad



**Figura 5.9** Gráfica de la función correlación con  $N = 300$  y  $R = 1.5$ .

**Tabla 5.3** Parámetros obtenidos por la ec. (5.9) para ajustar  $\varepsilon\xi$ .

$N$	$m$	$d$	$N$	$m$	$d$
100	2.238(6)	-0.012(2)	210	2.199(8)	0.002(2)
110	2.228(6)	-0.01(2)	220	2.186(9)	0.003(2)
120	2.223(7)	-0.006(2)	230	2.187(8)	0.006(2)
130	2.213(7)	-0.005(2)	240	2.184(9)	0.004(2)
140	2.188(7)	0.001(2)	250	2.186(9)	0.006(3)
150	2.207(7)	-0.002(2)	260	2.169(9)	0.007(2)
160	2.211(7)	-0.003(2)	270	2.188(9)	0.005(2)
170	2.181(8)	0.003(2)	280	2.17(1)	0.007(3)
180	2.175(7)	0.005(2)	290	2.18(1)	0.006(3)
190	2.193(8)	0.002(2)	300	2.19(1)	0.002(3)
200	2.187(8)	0.002(2)			

$$\lim_{R \rightarrow 0} g(R) = 0 = \xi = (E_2 - E_1)^{-1}, \quad (5.10)$$

con lo que

$$\frac{1}{\lim_{R \rightarrow 0} g(R)} = \infty = E_2 - E_1, \quad (5.11)$$

misma que será verificada más adelante.

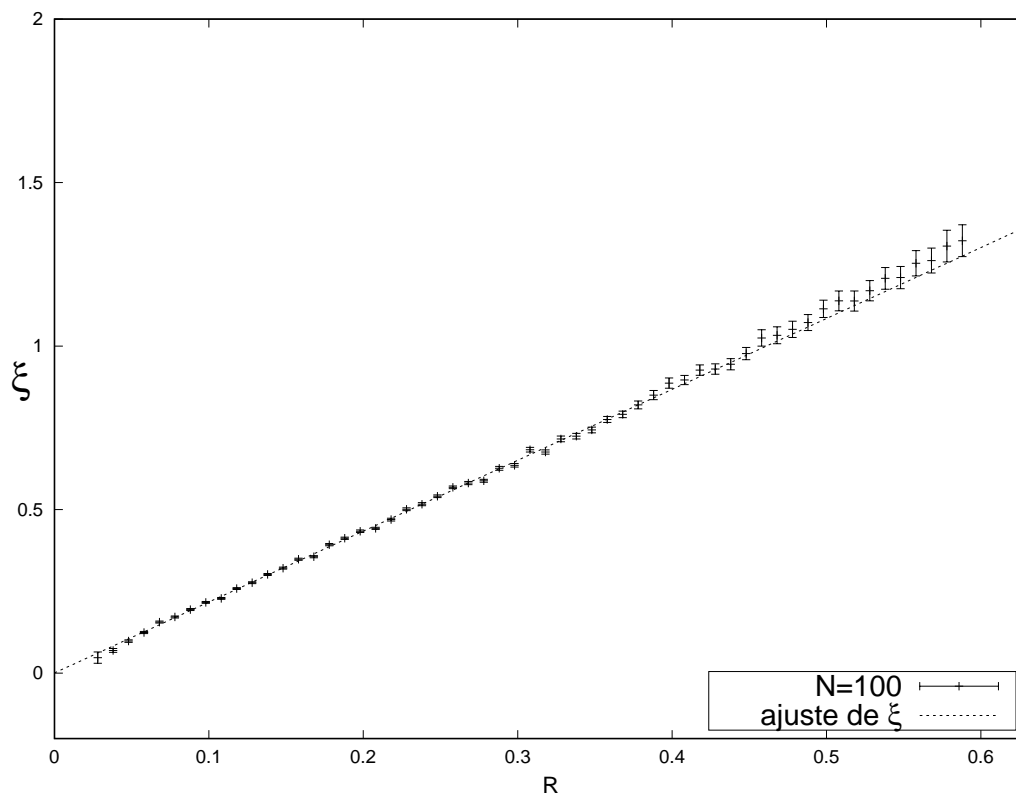


Figura 5.10 Gráfica de  $\varepsilon\xi$  y su ajuste con  $N = 100$ .

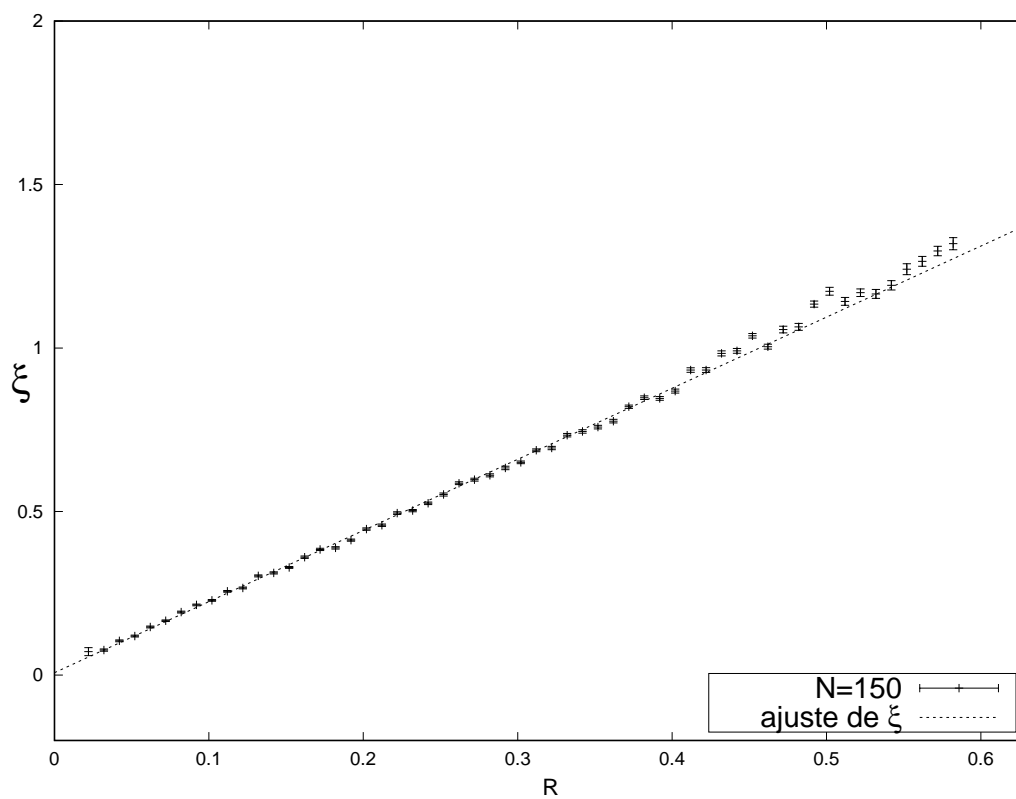


Figura 5.11 Gráfica de  $\varepsilon\xi$  y su ajuste con  $N = 150$ .

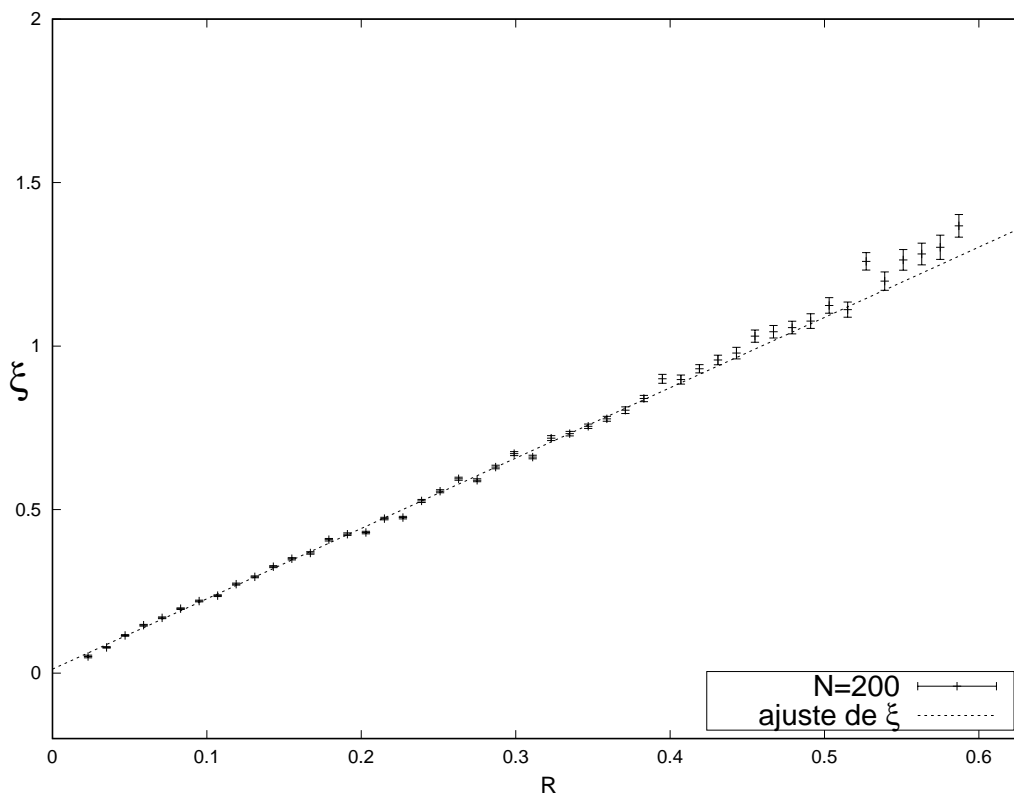


Figura 5.12 Gráfica de  $\varepsilon\xi$  y su ajuste con  $N = 200$ .

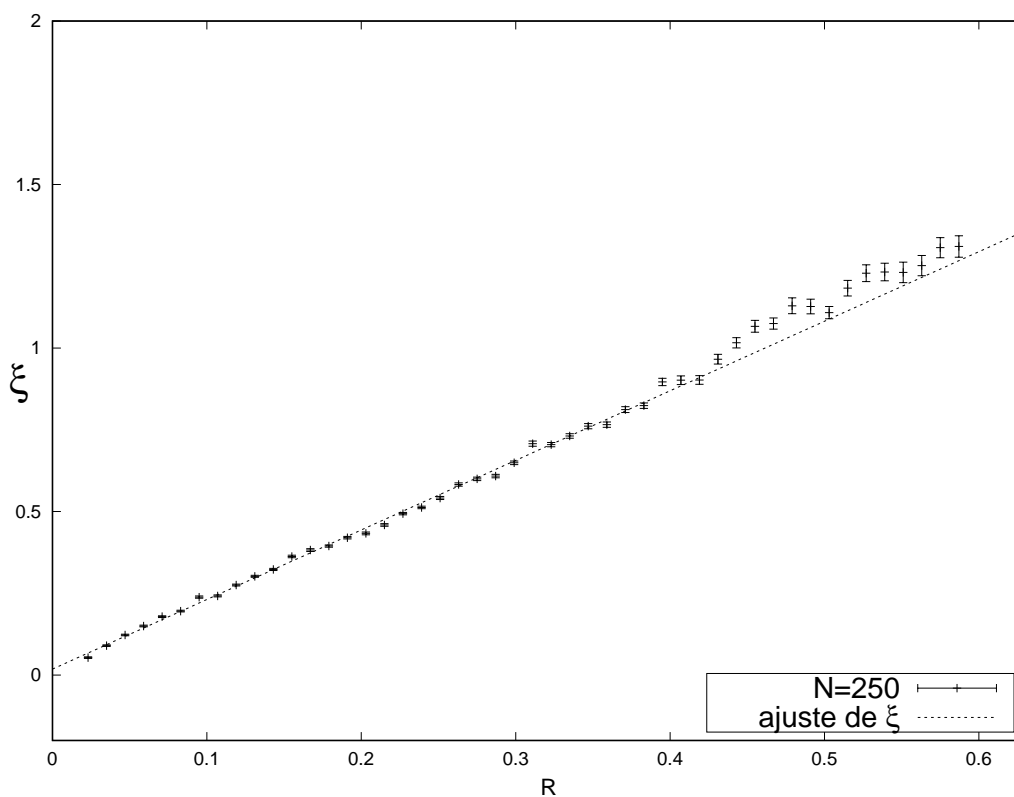


Figura 5.13 Gráfica de  $\varepsilon\xi$  y su ajuste con  $N = 250$ .

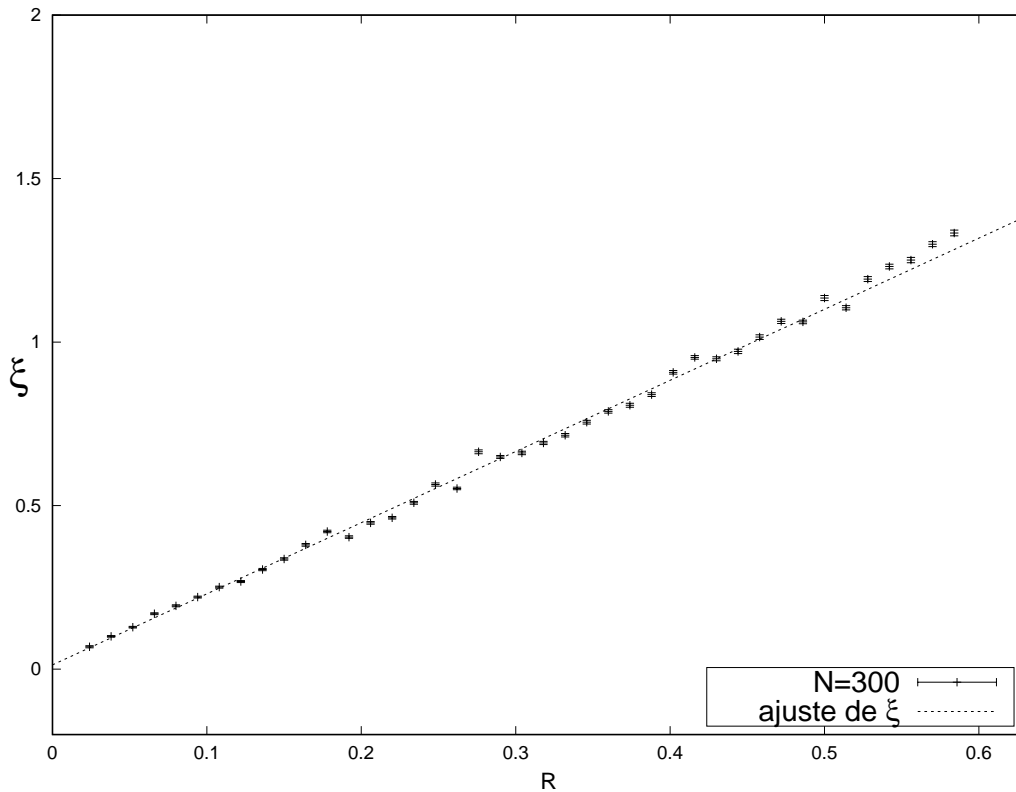


Figura 5.14 Gráfica de  $\varepsilon\xi$  y su ajuste con  $N = 300$ .

### 5.3. Energía del primer estado excitado

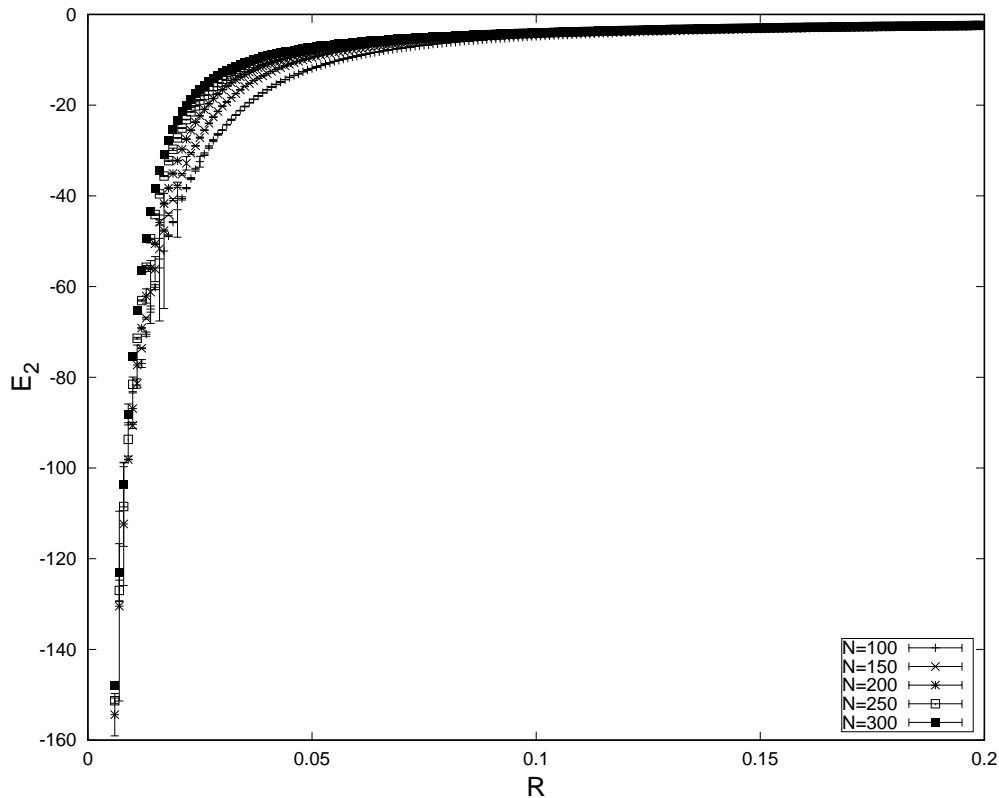
Con la obtención de la longitud de correlación y el valor de la energía base es posible calcular la energía del primer estado excitado del átomo de hidrógeno unidimensional como

$$\varepsilon E_2 = \frac{1}{\xi} + \varepsilon E_1. \quad (5.12)$$

Aplicando la ec. (5.12) a los resultados obtenidos en las subsecciones 5.1 y 5.2 se obtienen valores de la energía del primer estado excitado con los que se realiza la fig. 5.15 de cinco tamaños de  $N$  del átomo de hidrógeno unidimensional.

Los datos obtenidos de la aplicación de la ec. (5.12) y la gráfica de la fig. 5.15 permiten hacer un estudio del comportamiento de la energía del primer estado excitado para cada tamaño de  $N$  con una función de ajuste. La función de ajuste es la usada en la ec. (5.1), de modo que

$$\bar{f}(R) = \frac{\bar{a}}{e^{\bar{c}R} - 1} + \frac{\bar{b}}{R}. \quad (5.13)$$

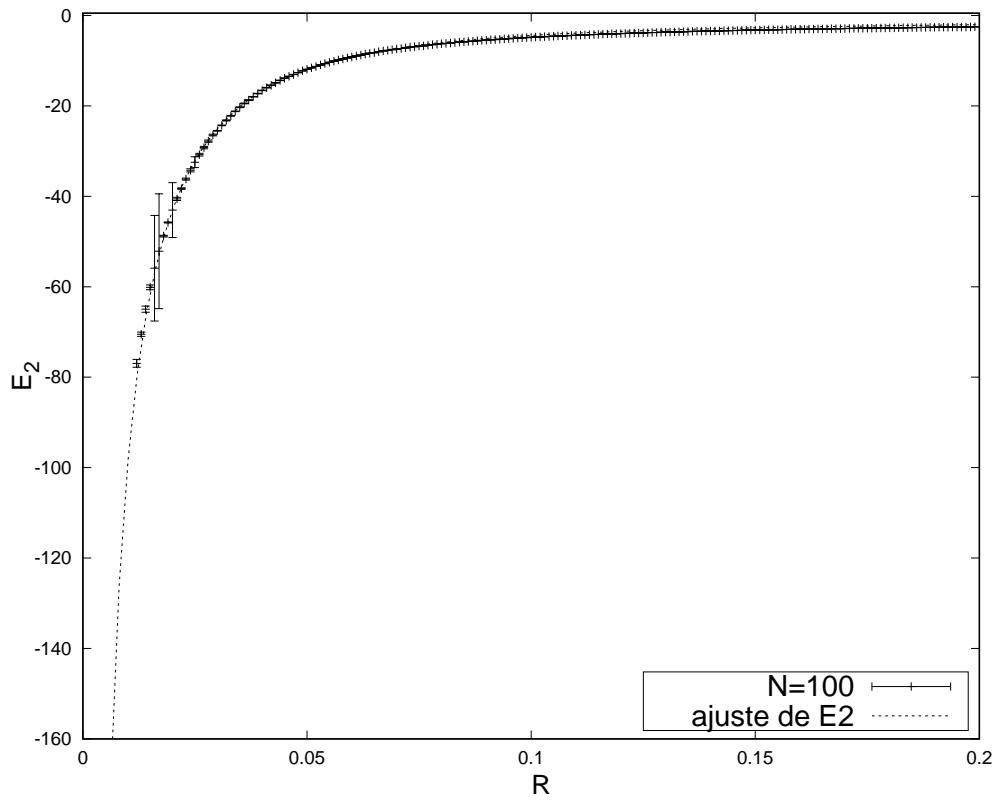


**Figura 5.15** Comportamiento de la energía del primer estado excitado del átomo de hidrógeno en una dimensión en las trayectoria con longitud  $N\varepsilon = 20$  con  $N \in \{100, \dots, 300\}$ .

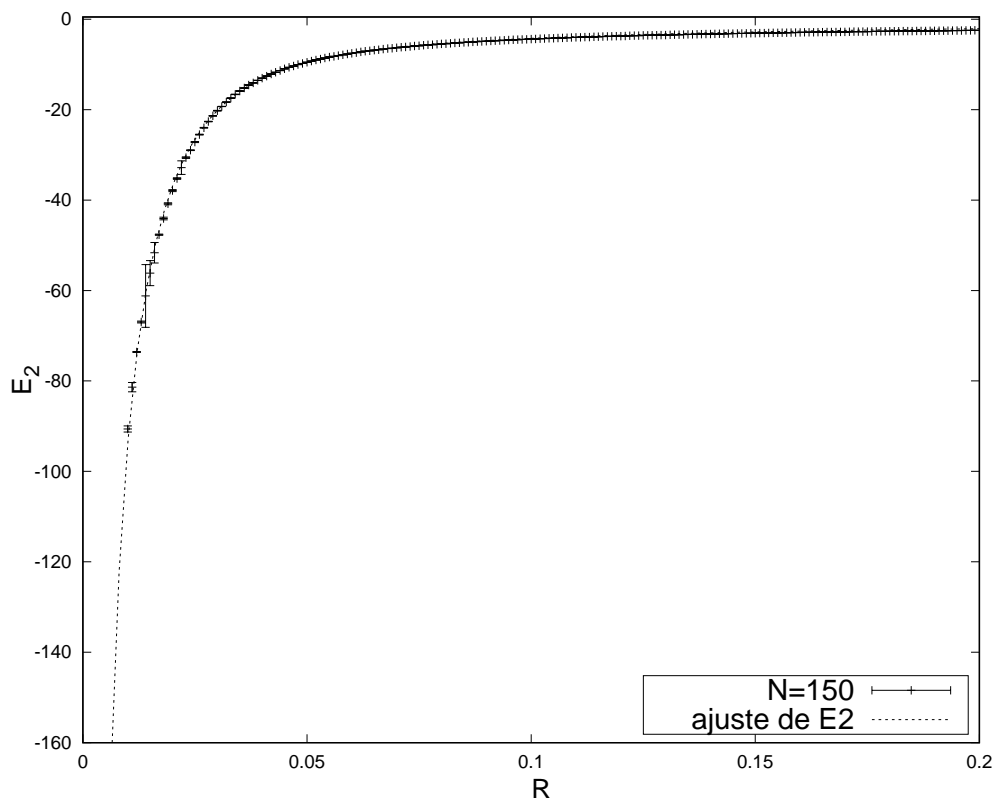
La aplicación de la ec. (5.13) entrega los valores presentados en la tabla 5.4 y las figs. 5.16 a 5.20 muestran las gráficas de la energía del primer estado excitado con las líneas de tendencia para los tamaños de  $N \in \{100, 150, \dots, 300\}$ . El rango de ajuste es  $R \in [0.006, 0.6]$ .

**Tabla 5.4** Parámetros obtenidos por la ec. (5.13) para ajustar  $\varepsilon E_2$ .

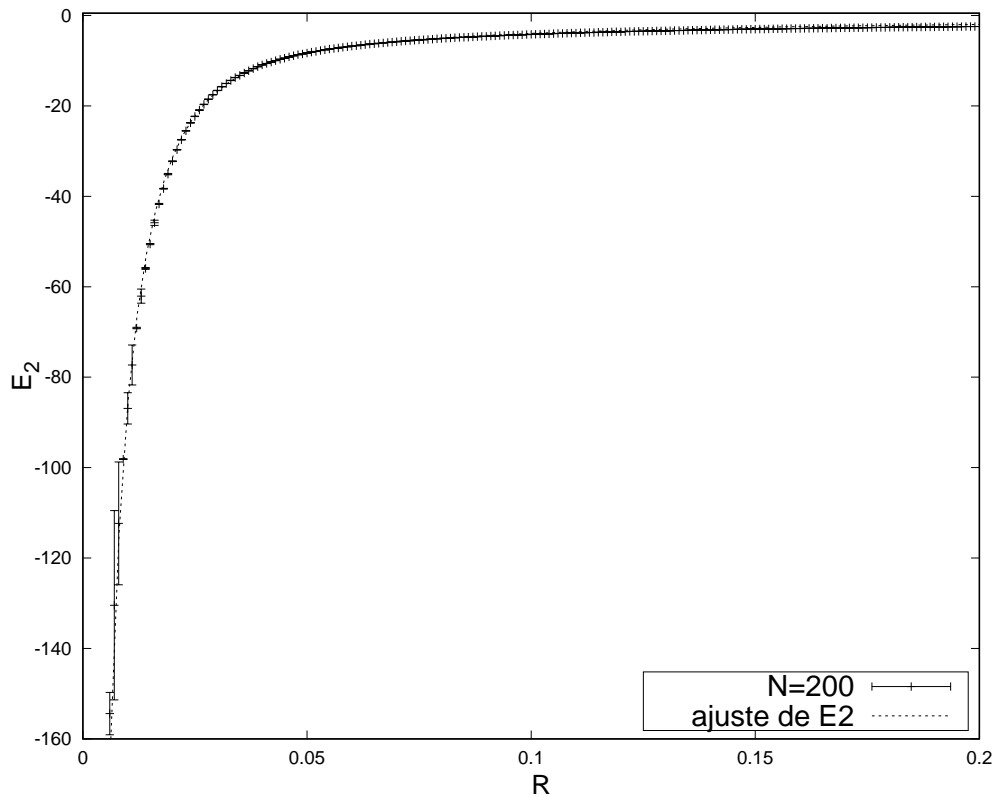
$N$	$\bar{a}$	$\bar{b}$	$\bar{c}$	$N$	$\bar{a}$	$\bar{b}$	$\bar{c}$
100	-34(1)	-0.40(1)	45(1)	210	-134(2)	-0.3965(3)	128.9(6)
110	-42(1)	-0.426(7)	55(1)	220	-119(1)	-0.3901(6)	128.0(9)
120	-51(1)	-0.433(3)	64(1)	230	-140(1)	-0.3875(2)	138.9(6)
130	-54(1)	-0.425(3)	69(1)	240	-156(2)	-0.3818(3)	145.6(7)
140	-55(1)	-0.419(3)	73(1)	250	-165(2)	-0.3786(3)	152.5(8)
150	-66(1)	-0.421(2)	82(1)	260	-180(4)	-0.3751(2)	161(1)
160	-79(2)	-0.417(1)	91(1)	270	-174(3)	-0.3705(4)	162(1)
170	-84(1)	-0.414(1)	97(1)	280	-185(4)	-0.3685(4)	171(1)
180	-98(1)	-0.4107(7)	106.3(8)	290	-189(4)	-0.3645(4)	175(1)
190	-113(2)	-0.4068(5)	115.3(8)	300	-217(5)	-0.3615(3)	186(1)
200	-94(2)	-0.396(1)	110(1)				



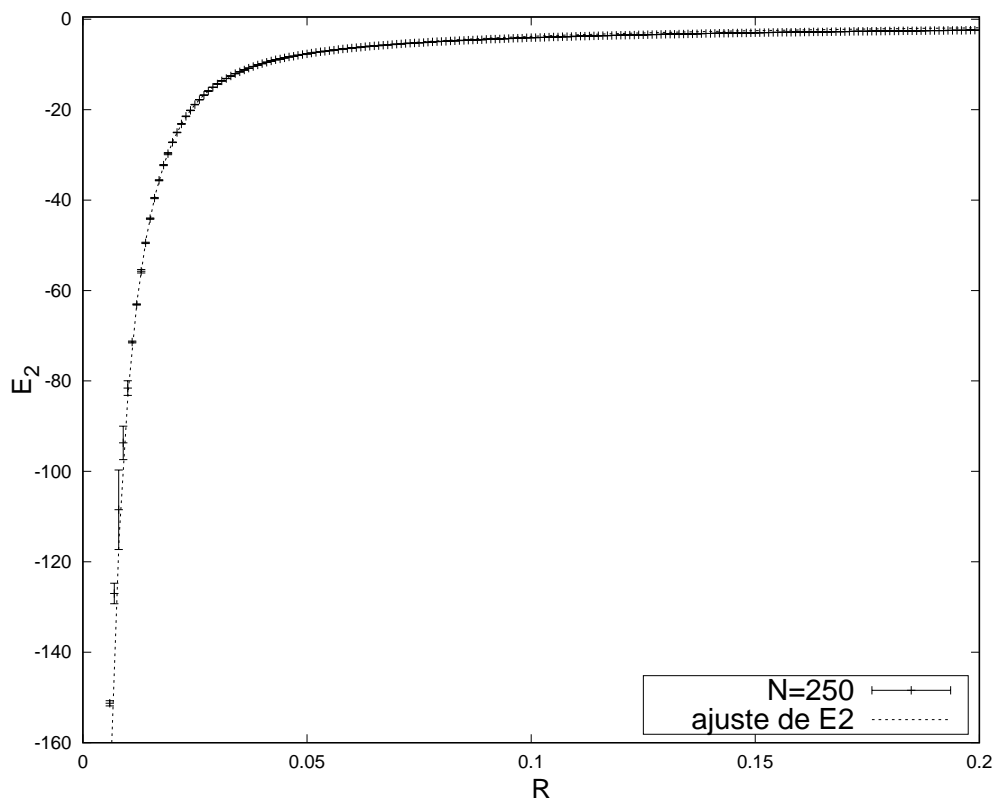
**Figura 5.16** Función de ajuste para el valor normalizado de la energía del primer estado excitado de la trayectoria de tamaño  $N = 100$ , en el rango  $0.006 \leq R \leq 0.6$ .



**Figura 5.17** Función de ajuste para el valor normalizado de la energía del primer estado excitado de la trayectoria de tamaño  $N = 150$ , en el rango  $0.006 \leq R \leq 0.6$ .

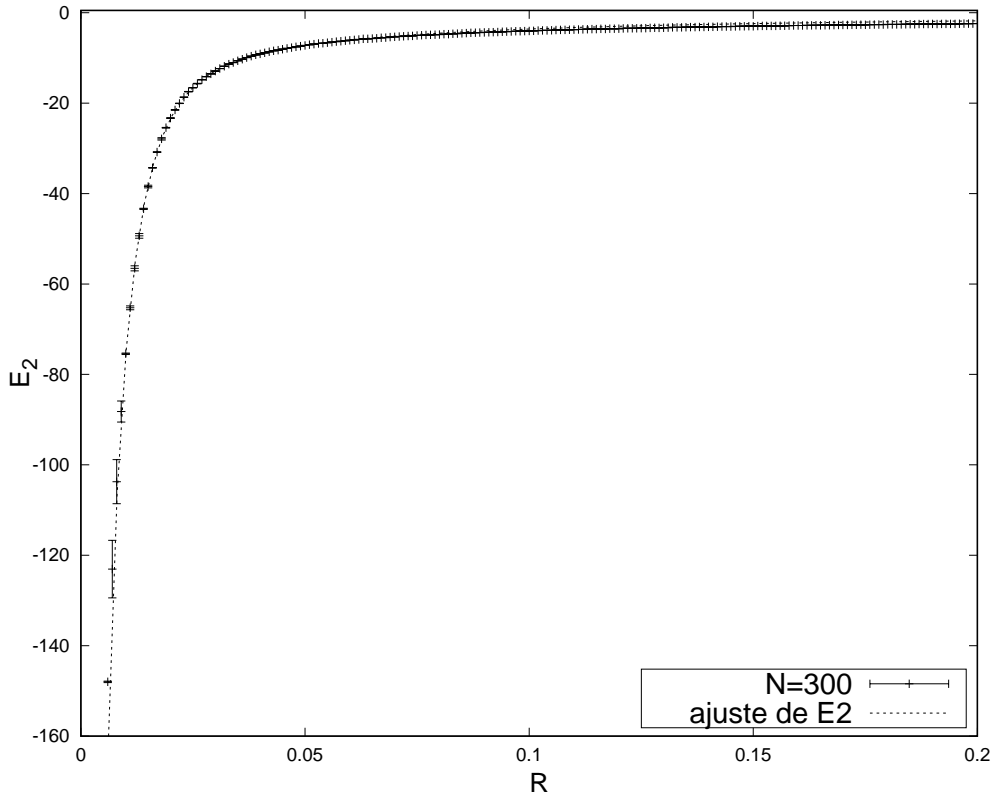


**Figura 5.18** Función de ajuste para el valor normalizado de la energía del primer estado excitado de la trayectoria de tamaño  $N = 200$ , en el rango  $0.006 \leq R \leq 0.6$ .



**Figura 5.19** Función de ajuste para el valor normalizado de la energía del primer estado excitado de la trayectoria de tamaño  $N = 250$ , en el rango  $0.006 \leq R \leq 0.6$ .





**Figura 5.20** Función de ajuste para el valor normalizado de la energía del primer estado excitado de la trayectoria de tamaño  $N = 300$ , en el rango  $0.006 \leq R \leq 0.6$ .

Empleando el mismo procedimiento que en la energía base, la expansión en serie de Laurent para valores de  $R$  pequeños de la ec. (5.13) es

$$\bar{f}(R) = \frac{\bar{a} + \bar{b}}{R} - \frac{\bar{a}}{2} + \frac{\bar{a}\bar{c}R}{12} + \mathcal{O}(R^3). \quad (5.14)$$

Se define por tanto

$$\bar{g}(\bar{a}, \bar{b}, \bar{c}) = \frac{\bar{a}}{\bar{c}} + \bar{b}, \quad (5.15)$$

dicha ecuación mostrará que  $E_2$  diverge en  $R = 0$  si sus valores difieren de cero. En la tabla 5.5 se reportan los valores de la función  $\bar{g}(\bar{a}, \bar{b}, \bar{c})$  de la ec. (5.15) para cada tamaño de  $N$  con su respectivo error.

La fig. 5.21 se obtiene de la aplicación de la función de ajuste lineal

$$\bar{h}(N) = \frac{59(7)}{N} - 1.66(4), \quad (5.16)$$

en la ec. (5.15) que demuestran que los valores de la función  $\bar{g}(\bar{a}, \bar{b}, \bar{c})$  difieren de cero.

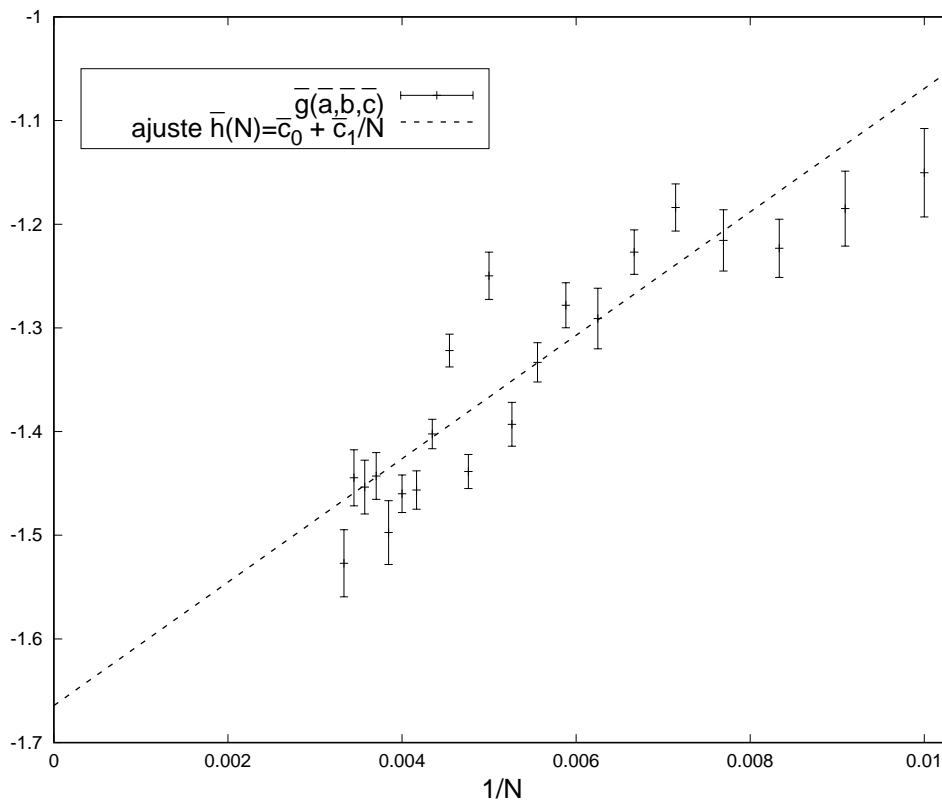
Se aprecia que en  $\lim_{N \rightarrow \infty} \bar{h}(N) = -1.66(4)$ . Por tales resultados, se infiere que

**Tabla 5.5** Valores de la ec. (5.15) para cada tamaño de  $N$ .

$N$	$\bar{g}(\bar{a}, \bar{b}, \bar{c})$	$N$	$\bar{g}(\bar{a}, \bar{b}, \bar{c})$
100	-1.15(4)	210	-1.43(1)
110	-1.18(3)	220	-1.32(1)
120	-1.22(2)	230	-1.40(1)
130	-1.21(2)	240	-1.45(1)
140	-1.18(2)	250	-1.45(1)
150	-1.22(2)	260	-1.49(3)
160	-1.29(2)	270	-1.44(2)
170	-1.27(2)	280	-1.45(2)
180	-1.33(1)	290	-1.44(2)
190	-1.39(2)	300	-1.52(3)
200	-1.24(2)		

la energía del primer estado excitado tiende a un valor infinito negativo, es decir

$$\bar{f}(R \rightarrow 0) = E_{2C1D} = -\infty. \quad (5.17)$$



**Figura 5.21** Gráfica de la función  $\bar{g}(\bar{a}, \bar{b}, \bar{c})$  que muestra la incompatibilidad con 0 y concluye una divergencia de la energía del primer estado excitado.

Cuando se toma el límite  $N \rightarrow \infty$  en las ecs. (5.5) y (5.16) se obtienen los valores  $-1.52(2)$  y  $-1.66(4)$  respectivamente. Estos valores son sustituidos como numeradores del primer sumando en las ecs. (5.2) y (5.14) de manera respectiva nuevamente para obtener

$$f_1(R) = \frac{-1.52(2)}{R} \quad (5.18)$$

$$f_2(R) = \frac{-1.66(4)}{R} \quad (5.19)$$

La ec. (5.18) se refiere al primer término (dominante) de la expansión en serie de Laurent que representa a la energía del estado base en función del parámetro  $R$ . La ec. (5.19) representa de manera similar a la energía del primer estado excitado.

El límite cuando  $R \rightarrow 0$  de la resta de la ec. (5.19) menos la ec. (5.18) se expresa

$$\lim_{R \rightarrow 0} [f_2(R) - f_1(R)] = \lim_{R \rightarrow 0} \frac{-1.66(4) + 1.52(2)}{R}, \quad (5.20)$$

que representa el salto energético entre el primer estado excitado y el estado base, o como se vio en la sección 5.2, el inverso de la longitud de correlación. Por tanto

$$\frac{1}{\xi} = \lim_{R \rightarrow 0} \frac{-0.14(44)}{R} = -\infty, \quad (5.21)$$

mostrando entonces que  $\xi \rightarrow 0$  y que la compatibilidad tomada en la sección 5.2 fue correcta.

# Capítulo 6

## Conclusiones

En este trabajo, se presentó un análisis numérico usando el método de Monte Carlo para obtener la energía del estado base y el primer estado excitado del átomo de hidrógeno unidimensional. Para llevar a cabo dichas simulaciones, el sistema se llevó a una formulación de integrales, conocida como integrales de trayectoria de Feynman.

A partir de una regularización hecha al potencial del átomo de hidrógeno, se evitó la singularidad que representa un enorme conflicto en el tratamiento del fenómeno y en la simulación. La regularización de la ec. (4.2) presenta un suavizamiento al potencial que permite crear una aproximación al potencial del problema de Coulomb.

Se exploraron los datos para las energías normalizadas obtenidas para 21 tamaños de  $N$ . El valor  $N = 300$  representa el límite alcanzado por el poder de cómputo en las simulaciones. El parámetro de corte  $R$  que controla la regularización y suavizamiento del potencial fue explorado en un espectro amplio, considerando un valor límite inferior de  $R = 0.006$  para el poder de cómputo.

La función de ajuste y las gráficas para la energía del estado base en los diferentes tamaños de  $N$  describen una naturaleza divergente hacia un valor negativo. La expansión en serie de Laurent de la función de ajuste para la energía base confirma la divergencia cuando  $R = 0$ .

La obtención del valor esperado de la función correlación de dos puntos se estudió para obtener el salto energético existente entre el estado base y el primer estado excitado del átomo de hidrógeno unidimensional. Esto se logra a través de la longitud de correlación  $\xi$  que muestra un comportamiento tendencioso al valor cero cuando  $R \rightarrow 0$ .

La tendencia a cero de  $\xi$  es una insinuación de que el salto energético entre el estado base y el primer estado excitado es infinito.

Con los valores obtenidos para el estado base y el salto energético se obtienen resultados para el valor del primer estado excitado. Las gráficas y tablas muestran

---

un comportamiento divergente de este primer estado excitado y la expansión en serie de Laurent de la función de ajuste reafirman este hecho.

Las distintas suposiciones que se han hecho al problema original llevan a conclusiones cualitativamente diferentes, derivado posiblemente en las deficiencias del planteamiento. En este trabajo se aplicó una regularización suave que hace que el problema del átomo de hidrógeno unidimensional este bien definido, con la presencia de un estado base justificando la formulación de integrales de trayectoria.

Los resultados numéricos obtenidos muestran que la energía del estado base diverge en el límite en el que la regularización es removida, i.e.  $E_{1C1D} \rightarrow \infty$ . Esto implica que el átomo de hidrógeno unidimensional no representa un modelo mecánico cuántico.

---

# Apéndice A

## Simulaciones numéricas

### A.1. El algoritmo de Metropolis Monte Carlo

Si se aplica el algoritmo de Metropolis a la integración de Monte Carlo, se habla de un Metropolis Monte Carlo (MMC). El algoritmo completo se resume a continuación.

- 1 Se inicia con la generación de la primer trayectoria, obteniendo la primer configuración  $x^1(\tau) = x_1^1, x_2^1, \dots, x_N^1$ , por ejemplo mediante un *hot start*.
- 2 Se toma la entrada  $n$ -ésima de la configuración  $x^1(\tau)$  y se genera un valor de prueba desplazando el valor de la coordenada de esta entrada de manera simétrica de acuerdo con  $x_n^{1*} = x_n^1 + R(2\nu - 1)$  donde  $\nu$  es un número aleatorio obtenido a partir de la distribución uniforme  $[0, 1]$  y  $n \in \{1, 2, \dots, N\}$ . (En este punto se requiere del almacenamiento en la memoria de las coordenadas de  $x_n^1$  y  $x_n^{1*}$ .)
- 3 Se calcula la diferencia de energía en la acción del valor de prueba menos el valor original. Para el caso del potencial asociado a la retícula, se consideran los primero próximos vecinos de acuerdo a la siguiente ecuación

$$\Delta S = \frac{x_n^{1*}(x_n^1 - x_{n-1}^1 - x_{n+1}^1) - x_n^1(x_n^1 - x_{n-1}^1 - x_{n+1}^1)}{\Delta \tau} + \Delta \tau (V_{\text{RID}}(x_n^{1*}) - V_{\text{RID}}(x_n^1)), \quad (\text{A.1})$$

donde  $x_0^{1*} = x_N^{1*}$  y  $x_{N+1}^{1*} = x_1^{1*}$ , de acuerdo a la condición de periodicidad vista en la subsección 3.2.2.

- 4 Si  $\Delta S \leq 0$  el valor de prueba se acepta inmediatamente (y la coordenada anterior se puede eliminar). Si  $\Delta S > 0$  se acepta la modificación con probabilidad  $e^{-\Delta S}$ .

Cuando la termalización ha finalizado y respetando la separación en la obtención de datos para asegurar la independencia estadística, el algoritmo calcula las propiedades de interés del sistema  $\mathcal{H}_V$ , que serán promediadas

a lo largo de toda la serie y proporcionarán los valores finales de las magnitudes.

---

# Bibliografía

- [1] R. Loudon, “One-dimensional hydrogen atom”, *Am. J. Phys.* 27 (1959) 649.
- [2] M. Andrews, “Singular potentials in one dimension”, *Am. J. Phys.* 44 (1976) 1064.
- [3] D. Xianxi, J. Dai y D. Jiqiong, “Orthogonality criteria for singular states and the nonexistence of stationary states with even parity for the one-dimensional hydrogen atom”, *Phys. Rev. A* 55 (1997) 2617.
- [4] M. Moshinsky, “Penetrability of a one-dimensional Coulomb potential”, *J. Phys. A* 26 (1993) 2445.
- [5] S. Nouri, “Generalized coherent states for the Coulomb problem in one dimension”, *Phys. Rev. A* 65 (2002) 062108.
- [6] G. Palma y U. Raff, “The one-dimensional hydrogen atom revisited”, *Can. J. Phys.* 84 (2006) 787.
- [7] G. Palma y U. Raff, “A novel application of a Fourier integral representation of bound states in quantum mechanics”, *Am. J. Phys.* 79 (2011) 201–205.
- [8] G. Barton, “On the 1D Coulomb Klein–Gordon equation”, *J. Phys. A* 40 (2007) 1011.
- [9] G. Abramovici e Y. Avishai, “The one-dimensional Coulomb problem”, *J. Phys. A* 42 (2009) 285302.
- [10] H. N. Núñez, C. A. Vargas y A. L. Salas-Brito, “Superselection rule in the one-dimensional hydrogen atom”, *J. Phys. A* 21 (1988) L651–L653.
- [11] H. N. Núñez, A. L. Salas-Brito y D. Solis, “Quantum solution for the one-dimensional Coulomb problem”, *Phys. Rev. A* 83 (2011) 064101.
- [12] B. Jaramillo, R. P. Martínez, H. N. Núñez y A. L. Salas-Brito, “On the one-dimensional Coulomb problem”, *Phys. Lett. A* 374 (2009) 150–153.
- [13] J. J. Omiste, R. J. Yañez y J. S. Dehesa, “Information-theoretic properties of the half-line Coulomb potential”, *J. Math. Chem.* 47 (2010) 911–928.



- 
- [14] T. Dziubak y J. Matulewski, “Quantum one-dimensional Coulomb atom”, *Opt. Commun.* 290 (2013) 92–94.
- [15] D. H. Gebremedhin y C. A. Weatherford, “Calculations for the one-dimensional soft Coulomb problem and the hard Coulomb limit”, *Phys. Rev. E* 89 (2014) 053319.
- [16] A. Beiser, “Concepts of modern physics”, *Tata McGraw-Hill Education* (6° edición), USA (2003).
- [17] R. A. Serway, C. J. Moses y C. A. Moyer, “Modern Physics”, *Thomson Brooks-Cole* (3° edición), USA (2005).
- [18] D. J. Griffiths, “Introduction to quantum mechanics”, *Prentice Hall* (10° edición), USA (1995).
- [19] L. I. Schiff, “Quantum Mechanics, International series in pure and applied physics”, *McGraw-Hill* (1° edición), USA New York (1949).
- [20] L. E. Picasso, “Lectures in Quantum Mechanics: A Two-Term Course”, *Springer* (2015).
- [21] P. M. Platzman y M. I. Dykman, “Quantum computing with electrons floating on liquid helium”, *Science* 284 (1999) 1967–1969.
- [22] M. M. Nieto, “Electrons above a helium surface and the one-dimensional Rydberg atom”, *Phys. Rev. A* 61 (2000) 034901.
- [23] L. D. Landau y E. M. Lifshitz, “Course of Theoretical Physics, Volume 5: Statistical Physics”, *Pergamon Press Inc.* (1980).
- [24] B. Militzer, “Path integral Monte Carlo simulations of hot dense hydrogen”, *University of Illinois at Urbana-Champaign*, USA (2000).
- [25] R. Pérez de Tudela, “Estudio teórico de agregados atómicos mediante el método Path Integral Monte Carlo”, *Universidad Complutense de Madrid* España (2010).
- [26] I. M. Sobol, “Lecciones Populares de Matemáticas–Método de Monte Carlo”, *Mir, Moscou* (1976).
- [27] P. A. Dirac, “The Lagrangian in quantum mechanics”, *Physikalische Zeitschrift der Sowjetunion* (1933) 64–72.
- [28] R. P. Feynman, A. R. Hibbs y D. F. Styer, “Quantum mechanics and path integrals”, *Courier Corporation* USA (2010).
- [29] J. Zinn-Justin, “Path integrals in quantum mechanics”, *Oxford University Press* (1a edición), USA (2005).
- [30] H. F. Trotter, “On the product of semi-groups of operators”, *Proc. Am. Math. Soc.* 10 (1959) 545–551.
-

- 
- [31] W. G. Faris, “The Trotter product formula for perturbations of semi-bounded operators”, *Bull. Amer. Math. Soc.* 73 (1967) 211–215.
- [32] J. R. Klauder, “Path Integrals in Physics, Volume I: Stochastic Processes and Quantum Mechanics”, *IOP Institute of Physics Publishing*, Londres (2001).
- [33] G. Friesecke y M. Koppen, “On the Ehrenfest theorem of quantum mechanics”, *J. Math. Phys.* 50 (2009) 082102.
- [34] E. V. Shuryak y O. V. Zhirov, “Testing Monte Carlo methods for path integrals in some quantum mechanical problems”, *Nucl. Phys. B* 242 (1984) 393.
- [35] J. A. Bort, “Química teórica y computacional”, *Publicacions de la Universitat Jaume I* (2001).
- [36] X. Q. Luo, H. Kröger y X. N. Cheng, “Monte Carlo Hamiltonian: Inverse Potential”, *Commun. Theor. Phys.* 41 (2003) 509.
- [37] N. Metropolis, A. Rosenbluth, M. Rosenbluth, A. Teller y E. Teller, “Equation of state calculations by fast computing machines”, *J. Chem. Phys.* 21 (1953) 1087-1092.
- [38] W. K. Hastings, “Monte Carlo sampling methods using Markov chains and their applications”, *Oxford University Press* (1970) 97-109.
- [39] I. Montvay y G. Münster, “Quantum fields on a lattice”, *Cambridge University Press* (1° edición), USA (1994).
- [40] H. Kleinert, “Path integrals in quantum mechanics, statistics, polymer physics, and financial markets”, *World Scientific* (5° edición), USA (2010).
-