



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO  
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

Métodos algebraicos de representación de variable discreta

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE  
DOCTORA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:

M. en C. Marisol Rodríguez Arcos

TUTOR

Dr. Renato Lemus Casillas  
Instituto de Ciencias Nucleares-UNAM

COMITÉ TUTOR

Dr. Francisco Miguel Castro Martínez  
Facultad de Química-UNAM

Dr. Luis Emilio Orgaz Baqué  
Facultad de Química-UNAM

Ciudad de México, junio de 2021



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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.



## *Agradecimientos*

Agradezco al Dr. Renato Lemus Casillas por todo el apoyo y por compartir conmigo su conocimiento durante mis estudios de doctorado. Sin su ayuda, su tiempo y su paciencia la realización de este trabajo no hubiera sido posible.

A los miembros que integran el comité tutor: el Dr. Francisco Miguel Castro Martínez y el Dr. Luis Emilio Orgaz Baqué. Gracias por los valiosos comentarios aportados en las reuniones de comité.

A los miembros que integran el jurado: Dra. Angélica Estrella Ramos Peña, Dr. Octavio Héctor Castaños Garza, Dr. Marcelo Enrique Galván Espinosa y Dr. Miguel Carvajal Zaera. Por los apreciables comentarios y correcciones a este trabajo.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, al Instituto de Ciencias Nucleares y al Posgrado en Ciencias e Ingeniería de Materiales por el apoyo recibido durante mis estudios de doctorado.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada para la realización de mi posgrado (No. de Becario: 336907) y al Programa de Apoyo de Estudios de Posgrado (PAEP) por los recursos financieros aportados para mi asistencia a congresos.

Esta investigación fue realizada gracias al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) (Claves de Proyectos: IN227017 y IN212020). Agradezco también a la Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA) por la beca recibida para la conclusión de esta tesis.



## *Resumen*

En este trabajo presentamos un método sistemático para la construcción algebraica de la representación de variable discreta (método ADVR) de la coordenada y del momento la cual se obtiene al diagonalizar su forma matricial en una base asociada a un potencial específico con soluciones conocidas. En 1D, el método se basa en potencial del oscilador armónico, el de Morse y de Pöschl-Teller. Se presenta una extensión del método ADVR basado en el oscilador armónico para 2D y 3D. La principal ventaja de estos métodos es que permiten obtener la representación matricial de un Hamiltoniano arbitrario en forma simple a través de coeficientes de transformación que conectan las bases. En el contexto de los métodos ADVR, se plantea un método algebraico basado en grupos unitarios, el cual consiste en la adición de un bosón escalar al espacio del oscilador armónico en  $n$ -dimensiones, de tal forma que el grupo unitario  $U(n + 1)$  se convierte en un grupo dinámico y podemos obtener la realización algebraica de la coordenada y el momento en términos de los generadores del grupo. La principal característica de este método es la identificación de las bases asociadas a los subgrupos  $U(n + 1)$  con las representaciones discretas de la coordenada y el momento. Los métodos ADVR son aplicados para resolver diferentes problemas en 1,2 y 3D, tal es el caso de algunos potenciales interatómicos y de la obtención del espectro de vibración-rotación de algunas moléculas.



# Índice

<b>Introducción</b>	<b>1</b>
<b>Objetivos</b>	<b>5</b>
<b>I Representación algebraica de variable discreta en 1D</b>	<b>7</b>
<b>1. Representación algebraica de variable discreta (ADVR) en 1D: descripción del método</b>	<b>9</b>
1.1. Método ADVR basado en el oscilador armónico (HO-ADVR) en 1D . . .	9
1.2. Método ADVR basado en el potencial de Morse (M-ADVR) en 1D . . .	13
1.3. Método ADVR basado en el grupo unitario $U(2)$ . . . . .	17
<b>2. Aplicaciones: potenciales interatómicos en 1D</b>	<b>23</b>
2.1. Potenciales interatómicos . . . . .	23
2.2. Análisis de resultados . . . . .	26
2.2.1. Potencial de Morse . . . . .	27
2.2.2. Potencial de Kratzer-Fues . . . . .	29
2.2.3. Potencial de Deng-Fan . . . . .	31
2.2.4. Potencial de Varshni . . . . .	31
2.2.5. Potencial de Lennard-Jones . . . . .	34
Molécula $H_2$ . . . . .	42
2.3. Potenciales simétricos: Pöschl-Teller . . . . .	45
2.3.1. Método ADVR basado en el potencial de Pöschl-Teller (PT-ADVR)	46
2.3.2. Hamiltoniano asociado al potencial de Pöschl-Teller . . . . .	49
2.3.3. Método PT-ADVR para el estudio de potenciales interatómicos	51
2.4. Representación discreta de la coordenada en los métodos ADVR . . .	52
<b>II Representación algebraica de variable discreta en 2D</b>	<b>55</b>
<b>3. Representación algebraica de variable discreta (ADVR) en 2D: descripción del método</b>	<b>57</b>
3.1. Método ADVR basado en el oscilador armónico (HO-ADVR) en 2D . .	57
3.2. Método ADVR basado en el grupo unitario $U(3)$ . . . . .	61

<b>4. Aplicaciones: sistemas en 2D</b>	<b>65</b>
4.1. Potencial cuártico en 2D . . . . .	65
4.1.1. Modos de flexión del subóxido de carbono $C_3O_2$ . . . . .	70
4.2. Potencial de Coulomb en 2D . . . . .	73
<b>III Representación algebraica de variable discreta en 3D</b>	<b>79</b>
<b>5. Representación algebraica de variable discreta (ADVR) en 3D: descripción del método</b>	<b>81</b>
5.1. Método ADVR basado en el oscilador armónico (HO-ADVR) en 3D . .	81
5.2. Método ADVR basado en el grupo unitario $U(4)$ . . . . .	84
<b>6. Aplicaciones: sistemas en 3D</b>	<b>89</b>
6.1. Potencial de Morse . . . . .	89
6.1.1. Momentos de inercia . . . . .	98
6.1.2. Momento dipolar . . . . .	99
6.2. Potencial de Pöschl-Teller . . . . .	102
6.3. Potencial de Varshni . . . . .	107
6.4. Estados vibracionales y rotacionales del $O_2$ . . . . .	110
6.4.1. Estados vibracionales . . . . .	111
6.4.2. Estados rotacionales . . . . .	112
6.5. Curva de potencial del estado base del $Be_2$ . . . . .	113
6.6. Átomo de Hidrógeno . . . . .	119
6.6.1. Efecto Stark . . . . .	124
<b>Conclusiones</b>	<b>131</b>
<b>Apéndice A. Efecto de la dimension de la base en el método HO-ADVR</b>	<b>135</b>
<b>Apéndice B. Grupos y álgebras de Lie</b>	<b>137</b>
<b>Apéndice C. Conexión entre el espacio algebraico y el de configuraciones</b>	<b>141</b>
<b>Apéndice D. Características del modelo vibrónico</b>	<b>145</b>
<b>Referencias</b>	<b>147</b>

# Índice de tablas

1.1. Identificación de las cadenas del grupo $U(2)$ con la representación de energía, coordenadas y momento. . . . .	19
2.1. Energías de los 10 primeros niveles del potencial de Morse considerando $j = 20$ . El criterio de convergencia consiste en obtener errores relativos $< 5\%$ entre el valor teórico $\bar{E}_T(v)$ y los valores calculados $\bar{E}_C(v)$ con los diferentes métodos ADVR. . . . .	27
2.2. Energías del potencial de Kratzer-Fues, la profundidad del potencial coincide con la del potencial de Morse. El criterio de convergencia consiste en obtener errores relativos $< 5\%$ entre el valor teórico $\bar{E}_T(v)$ y los valores calculados $\bar{E}_C(v)$ con los diferentes métodos ADVR. . . . .	29
2.3. Energías del potencial de Deng-Fan, la profundidad del potencial coincide con la del potencial de Morse. El criterio de convergencia consiste en obtener errores relativos $< 5\%$ entre el valor teórico $\bar{E}_T(v)$ y los valores calculados $\bar{E}_C(v)$ con los diferentes métodos ADVR. . . . .	31
2.4. Energías del potencial de Varshni. Dado que no hay una expresión analítica para la energía, se consideró como criterio de convergencia que la energía de los estados con $v = 0$ hasta 5 coincidieran para los métodos HO-ADVR y M-ADVR mientras que para el método $U(2)$ -UGA se obtuviera un error relativo en las energías $< 5\%$ respecto a los otros métodos. . . . .	33
2.5. Comparación entre las energías obtenidas con el método M-ADVR y las energías de la Ref. [71]. Las energías de la segunda columna se calcularon diagonalizando el Hamiltoniano (2.23) usando (2.24) y (2.25). La dimensión de la base se considera $N = 40$ . Se consideraron los parámetros $j = 80$ y $\beta = 0,027$ . . . . .	35
2.6. Parámetros involucrados en el desarrollo (2.32) para los límites $N_{\max} = 4$ y $N_{\max} = 6$ considerados para reproducir el potencial de Lennard-Jones en el intervalo $\alpha[0,85,3]$ . . . . .	40
2.7. Comparación entre las energías del potencial de Lennard-Jones reportadas en la Ref. [71] y las obtenidas con el método M-ADVR al diagonalizar el Hamiltoniano (2.42) con el potencial (2.45) para el límite $N_{\max} = 4$ . Consideramos dos casos: a) $q_0 = 2^{1/6}\Sigma$ en (2.46) con una dimensión de la base $N = 600$ y b) $q_0 = 0$ en (2.46) con una dimensión de la base $N = 600$ . . . . .	41
2.8. Comparación entre las energías del potencial de Lennard-Jones reportadas en la Ref. [71], las obtenidas con el método M-ADVR al diagonalizar el Hamiltoniano (2.42) con el potencial (2.45) para el límite $N_{\max} = 6$ considerando $q_0 = 0$ en (2.46) y las calculadas por Bordoni <i>et al.</i> en la Ref. [71]. En los dos últimos métodos se consideró una dimensión de la base $N = 40$ . . . . .	41
2.9. Parámetros utilizados en el ajuste de la PEC de la molécula $H_2$ mediante el desarrollo (2.32) con el límite $N_{\max} = 14$ . . . . .	43
2.10. Comparación entre las energías de la molécula de $H_2$ reportadas por Schwartz <i>et al.</i> en la Ref. [79], las obtenidas con el método algebraico M-ADVR a través del desarrollo (2.32) con el límite $N_{\max} = 14$ , los parámetros de la Tabla 2.9, dimensión de la base $N = 50$ y $j = 40$ y las obtenidas por Bordoni <i>et al.</i> [71]. . . . .	44

2.11. Energías del potencial de Pöschl-Teller. Se consideró una profundidad del potencial con $j = 9$ . El criterio de convergencia se basó en la coincidencia de las funciones de onda analítica y calculada. La primera columna indica el número cuántico $v$ y la paridad $P$ del estado. $\bar{E}_T(v)$ es la energía analítica mientras que $\bar{E}_C(v)$ son las energías calculadas con los diferentes métodos ADVR. Para reproducir adecuadamente los dos últimos estados fue necesario incrementar la dimensión de la base, como se muestra en los últimos renglones. . . . .	50
2.12. Energías de los potenciales de Morse, Kratzer-Fues, Deng-Fan y Varshni obtenidas usando el método PT-ADVR. La dimensión de la base fue determinada considerando como criterio de convergencia la buena descripción de la función de onda del último estado. $\bar{E}_T(v)$ corresponde a las energías analíticas de cada potencial en caso de existir, mientras que $\bar{E}_C(v)$ son las energías calculadas con los diferentes métodos ADVR. . . . .	52
3.1. Identificación de las cadenas del grupo $U(3)$ con la representación de la energía, la coordenada y el momento. . . . .	63
4.1. Energías observadas [97, 98], residuo calculado y residuo obtenido por calculos <i>ab initio</i> [95] en unidades de ( $cm^{-1}$ ) para la molécula de $C_3O_2$ . . . . .	71
4.2. Energías exactas del potencial de Coulomb en 2D comparadas con las energías calculadas con el método HO-ADVR, la dimensión de la base se consideró $N = 4001$ con $\epsilon = 1$ . . . . .	74
4.3. Energías exactas del potencial de Coulomb en 2D comparadas con las energías calculadas con el método $U(3)$ -UGA, el número total de bosones se consideró $N = 4001$ con $\epsilon = 1,0$ . . . . .	76
5.1. Identificación de las cadenas del grupo $U(4)$ con la representación de la energía, la coordenada y el momento. . . . .	86
6.1. Comparación entre las energías analíticas del potencial de Morse $E_M(v)$ y las calculadas con el método $U(4)$ -UGA para $L = 0$ . Se consideraron los parámetros (6.13) con $N = 900$ y $N = 2500$ . . . . .	91
6.2. Energías del potencial de Morse en 3D obtenidas a partir de la diagonalización de (5.40) con (6.11). Se consideraron los parámetros (6.13) con $N = 2500$ . $E_M(v)$ corresponde a la energía exacta con $L = 0$ . . . . .	92
6.3. Energías del potencial de Morse 3D considerando $j = 9$ . El criterio de convergencia consiste en obtener un error $< 5\%$ entre el valor teórico y el calculado para un momento angular $L = 0$ . La columna $\bar{E}_T(v, 0)$ corresponde a los valores exactos con $L = 0$ , mientras que $\bar{E}_C(v, 0)$ se refiere a las energías calculadas con los diferentes métodos ADVR. Para el método $U(4)$ -UGA, $N$ se refiere al número total de bosones, mientras que para el método HO-ADVR se refiere a la dimensión de la base. . . . .	96
6.4. Niveles de energía para el potencial de Morse 3D, considerando $j = 9$ y los momentos angulares $L = 0, 1, 2$ . Para el método $U(4)$ -UGA se consideró el número total de bosones $N = 391$ , mientras que en el caso HO-ADVR la dimensión de la base es $N = 106$ . . . . .	96
6.5. Momentos de inercia dinámico $I_d$ y estático $I_s$ del potencial de Morse (en unidades de $\hbar/\omega$ ) calculados con el método $U(4)$ -UGA con un número total de bosones $N = 2500$ . Se muestran $\sqrt{I_d}$ y $\sqrt{I_s}$ para observar fácilmente las tendencias. . . . .	99
6.6. Energías del potencial Pöschl-Teller en 3D calculadas con el método $U(4)$ -UGA, se consideró $j = 9$ y $L = 0$ . La primera columna indica el número cuántico $v$ y su paridad asociada $P$ como en el caso 1D. $\bar{E}_T(v)$ es la energía analítica para $L = 0$ , mientras que $\bar{E}_C(v)$ son las energías calculadas. . . . .	103
6.7. Energías obtenidas con el método $U(4)$ -UGA para el potencial de Pöschl-Teller en 3D con los parámetros $N = 2500$ , y $j = 9$ para $L = 0, 1, 2, 3, 4$ . . . . .	103

6.8. Energías del potencial de Pöschl-Teller en 3D para $L = 0$ considerando $j = 9$ . La columna $\bar{E}_T(v, 0)$ corresponde a los valores teóricos con $L = 0$ , mientras que $\bar{E}_C(v, 0)$ es la energía calculada con los dos métodos ADVR. Para el método $U(4)$ -UGA $N$ es el número total de bosones, mientras que para el método HO-ADVR es la dimensión de la base. . . . .	105
6.9. Energías del potencial de Pöschl-Teller calculadas con $j = 9$ y $L = 0, 1, 2$ . Para el método $U(4)$ -UGA se consideró el número total de bosones $N = 71$ , mientras que para el método HO-ADVR la dimensión de la base $N = 38$ . . . . .	105
6.10. Niveles de energía para el potencial de Varshni en 3D considerando una profundidad de $D = 10,25$ y $L = 0$ . Se presenta el cálculo con el método $U(4)$ -UGA y el método HO-ADVR. Se incrementó el número total de bosones y la dimensión de la base para poder observar la convergencia en la energía. . . . .	107
6.11. Niveles de energía del potencial de Varshni en 3D considerando una profundidad de $D = 10,25$ y $L = 0, 1, 2$ . Para el método $U(4)$ -UGA se consideró un número total de bosones $N = 2501$ , mientras que para el caso HO-ADVR se tomó una dimensión de la base de $N = 100$ . . . . .	108
6.12. Parámetros de la curva de energía potencial de la molécula de $O_2$ tomada de Ref. [107] y calculada con (6.35). Las unidades consideradas son: $\alpha$ en $\text{\AA}^{-2}$ , $\beta$ adimensional y $a_k$ en miliHartree. . . . .	110
6.13. Parámetros optimizados en el ajuste de (6.37) para la aproximación de Born-Oppenheimer no relativista de la curva de energía potencial [ $V^{BO}(R)$ ], los datos fueron tomados de la Ref. [108] y están reportados en unidades atómicas: Hartree ( $H$ ) y radios de Bohr ( $a_0$ ). . . . .	113
6.14. Parámetros optimizados en el ajuste de (6.37) para las correcciones relativistas de la aproximación de Born-Oppenheimer, los datos se tomaron de la Ref. [108] en unidades atómicas: Hartree ( $H$ ) y radios de Bohr ( $a_0$ ). . . . .	114
6.15. Parámetros optimizados en el ajuste de (6.37) para las correcciones relativistas de la aproximación de Born-Oppenheimer, los datos fueron tomados de la Ref. [108] en unidades atómicas: Hartree ( $H$ ) y radios de Bohr ( $a_0$ ). . . . .	115
6.16. Energías del estado $X^1\Sigma_g^+$ de la molécula de $Be_2$ , calculadas con el potencial 6.40 con los parámetros 6.13, 6.14 y 6.15. Se muestran los resultados obtenidos con los métodos HO-ADVR con $N = 250$ y $U(4)$ -UGA con $N = 10001$ , los cuales se comparan con datos experimentales y con los obtenidos por Lesiuk en la Ref. [108]. Para los cálculos se utilizó un valor de $\hbar\omega = 20 \text{ cm}^{-1}$ . . . . .	116
6.17. Energías del estado $X^1\Sigma_g^+$ de la molécula de $Be_2$ con momentos angulares $L = 0, 1, 2, 3, 4$ , calculadas con el potencial 6.40 con los parámetros 6.13, 6.14 y 6.15. Se muestran los resultados obtenidos con los métodos HO-ADVR con $N = 250$ . Para los cálculos se utilizó un valor de $\hbar\omega = 20 \text{ cm}^{-1}$ . . . . .	118
6.18. Energías exactas del átomo de hidrógeno $E_n$ comparadas con las obtenidas por el método HO-ADVR considerando la dimensión de la base $N = 2001$ y por el método $U(4)$ -UGA con un número de bosones $N = 2001$ . . . . .	121
6.19. Diferencias entre las energías de cada estado calculadas con diferentes $N$ para los métodos HO-ADVR y $U(4)$ -UGA. Se consideró como criterio de convergencia que las diferencias fueran menores a $10^{-3} \hbar\omega$ . . . . .	123
I. Comparación entre los niveles de energía del potencial de Morse en 1D calculados con la fórmula (1.14) y (1.19) dentro del esquema del método HO-ADVR. . . . .	135
II. Comparación entre los niveles de energía del potencial de Varshni en 1D calculados con la fórmula (1.14) y (1.19) dentro del esquema del método HO-ADVR. . . . .	136



# Índice de figuras

2.1. Los potenciales considerados para evaluar los métodos ADVR. Los parámetros utilizados en las ecuaciones (2.1) son $j = 20$ ( $\bar{D} = 10,25$ ), $\bar{q}_0 = 2,0$ y $\bar{\beta} = \sqrt{1/(2\bar{D})}$ . . . . .	26
2.2. Funciones de onda del potencial de Morse con $v = 0, 4, 9$ obtenidas con los tres métodos ADVR. Con la finalidad de obtener una buena convergencia en el último estado se debe incrementar las dimensiones de las bases de los métodos HO-ADVR y M-DVR. . . . .	28
2.3. Funciones de onda del potencial de Kratzer-Fues con $v = 0, 4, 9$ obtenidas con los tres métodos ADVR. Para conseguir una buena convergencia fue necesario aumentar la dimensión de la base para el último estado con los métodos HO-ADVR y M-ADVR. . . . .	30
2.4. Funciones de onda del potencial de Deng-Fan para $v = 0, 3, 7$ obtenidas con los tres métodos ADVR. Se aumentó la dimensión de la base en los métodos HO-ADVR y Morse-ADVR para obtener la convergencia del estado con $v = 7$ . . . . .	32
2.5. Funciones de onda del potencial de Varshni con $v = 0, 2, 5$ obtenidas con los tres métodos ADVR. La convergencia se alcanza cuando las funciones de onda coinciden en los tres métodos. . . . .	33
2.6. Funciones de onda obtenidas con el método M-ADVR. Los parámetros considerados fueron $j = 80$ y $\beta = 0,027$ . Aunque la función de onda presenta el comportamiento general en concordancia con el número de nodos se observan oscilaciones que no desaparecen al incrementar la dimensión de la base. . . . .	36
2.7. Potencial de Lennard-Jones en términos de la expansión (2.32). La gráfica se presenta en unidades adimensionales $\bar{q}$ y con la normalización $\bar{D} = 1$ , el potencial tiene como mínimo $\bar{q} = 1$ con una profundidad igual a uno. Para el ajuste del desarrollo (2.32) se consideró el intervalo $\bar{q}[0,85, 3]$ con 1000 puntos. . . . .	39
2.8. Funciones de onda calculadas con el método M-ADVR diagonalizando el Hamiltoniano (2.42) con el potencial (2.45) para el límite $N_{\max} = 6$ usando los parámetros reportados (2.6). . . . .	42
2.9. Curva de energía potencial (PEC) de la molécula $H_2$ ajustada a los puntos provistos por [79] con el desarrollo (2.32) (línea continua). Para el ajuste se consideró el desarrollo hasta $N_{\max}$ con los parámetros reportados en la Tabla 2.9. En la esquina inferior derecha se grafica la PEC completa. . . . .	43
2.10. Funciones de onda obtenidas con el método M-ADVR diagonalizando el Hamiltoniano (2.48) con el potencial (2.49) y los parámetros reportados en la Tabla 2.9 con $N_{\max} = 14$ . . . . .	45
2.11. Potencial de Pöschl-Teller considerado para evaluar los métodos ADVR. La energía y la distancia están en unidades adimensionales. Los niveles de energía se muestran en el marco del potencial. . . . .	47
2.12. Funciones de onda del potencial Pöschl-Teller para $v = 6^+, 7^-, 8^+$ obtenidas con los cuatro métodos ADVR. Para obtener una buena convergencia del último estado fue necesario incrementar la dimensión de la base para todos los métodos ADVR. . . . .	51
2.13. Funciones base asociadas a la representación de la coordenada de los cuatro métodos ADVR calculadas con $N = 100$ . . . . .	53
4.1. Niveles de energía para el potencial cuártico. . . . .	66

4.2. Diagrama de correlación de energía obtenido de la diagonalización del hamiltoniano (4.4) con (4.2). Los parámetros usados fueron $N=1500$ , $\bar{\alpha}=4.0$ , $\bar{\beta}=0.5$ . Se muestran los niveles con $l=0,1,2,3$ . Cuando ( $\kappa=0$ ) se obtienen las energías del oscilador armónico, mientras que para ( $\kappa=1$ ) las energías del potencial cuártico. . . . .	67
4.3. Energía como función del momento angular ( $l$ ), los parámetros utilizados fueron $N=1500$ , $\bar{\alpha}=4.0$ , $\bar{\beta}=0.5$ y $\kappa=1.0$ . . . . .	68
4.4. Funciones de onda en el marco de referencia del potencial para $l=0$ y $\nu=0,1,2,3$ calculadas con los parámetros $N=1500$ , $\bar{\alpha}=4.0$ , $\bar{\beta}=0.5$ and $\kappa=1.0$ . La escala de la derecha corresponde a la energía, mientras que la escala de la izquierda corresponde a la amplitud de la función de onda. . . . .	69
4.5. Funciones de onda con $\nu=3$ y momento angular $l=0,2,4,6$ calculadas con los parámetros $N=1500$ , $\bar{\alpha}=4.0$ , $\bar{\beta}=0.5$ y $\kappa=1.0$ . . . . .	69
4.6. Molécula de subóxido de carbono y parámetros estructurales [87]. . . . .	70
4.7. Niveles de energía de la molécula de $C_3O_2$ en el marco de referencia del potencial utilizando $N=1500$ . . . . .	72
4.8. Funciones de onda de la molécula de $C_3O_2$ en el marco de referencia del potencial utilizando $N=1500$ . . . . .	72
4.9. Comparación entre las funciones de onda analíticas (línea punteada negra) y las calculadas con el método HO-ADVR (línea continua roja) para el potencial de Coulomb en 2D. La dimensión de la base es $N = 4001$ . . . . .	75
4.10. Comparación entre la función de onda radial $R_{10}$ calculada con el método HO-ADVR con una dimensión de la base $N = 1001$ (línea roja continua) y $N = 2001$ (línea azul continua). La función de onda analítica se muestra en línea punteada negra. . . . .	75
4.11. Comparación entre las funciones de onda analíticas (línea punteada negra) y las calculadas con el método $U(3)$ -UGA (línea continua verde) para el potencial de Coulomb en 2D. El número total de bosones es $N = 4001$ . . . . .	77
4.12. Comparación entre la función de onda radial $R_{10}$ calculada con el método $U(3)$ -UGA (línea continua verde) y el método HO-ADVR (línea continua roja). Del lado derecho se muestran ambos cálculos hechos con $N = 1001$ , del lado izquierdo se muestran los cálculos hechos con $N = 4001$ . La función de onda analítica se presenta con una línea punteada negra. . . . .	78
6.1. Diagrama de correlación de energías del oscilador armónico ( $\kappa = 0$ ) al potencial de Morse ( $\kappa = 1$ ). Se consideraron únicamente los niveles con $L = 0, 1, 2, 3$ para mostrar la aparición de bandas rotacionales debido al efecto del potencial con mínimo desplazado. Los parámetros considerados fueron $j = 9$ y $N = 2500$ . . . . .	91
6.2. Espectro de energías del potencial de Morse calculado con los parámetros (6.13) con $N = 2500$ . Se muestran los estados con $L = 0, 1, 2, 3$ . Es evidente la aparición de bandas rotacionales debido al efecto del potencial con mínimo desplazado. . . . .	92
6.3. Comparación entre las funciones de onda analíticas (línea punteada) y las calculadas con el método $U(4)$ -UGA (línea continua). Se muestran las funciones de onda radiales $\langle \bar{r}   \Psi_{5,0}^{N=2500} \rangle$ y $\langle \bar{r}   \Psi_{8,0}^{N=2500} \rangle$ . Como se esperaba cuando $r$ es pequeño la solución analítica presenta errores. . . . .	94
6.4. Funciones de onda radiales $\langle \bar{r}   \psi_{5,L}^{N=2500} \rangle$ y $\langle \bar{r}   \psi_{8,L}^{N=2500} \rangle$ para el potencial de Morse. Las funciones se calcularon usando los parámetros (6.13) con $N = 2500$ y momentos angulares $L = 0, 1, 2, 3$ . . . . .	95
6.5. Comparación entre la función de onda radial analítica (línea punteada) y función de onda radial calculada (línea continua) para el potencial de Morse. Se muestran las funciones de onda con $v = 0, 4, 8$ y $L = 0$ las cuales se obtienen con los métodos $U(4)$ -UGA y HO-ADVR. Con el objetivo de obtener una buena convergencia del último estado, fue necesario incrementar la dimensión de la base para el método HO-ADVR. . . . .	97
6.6. Gráfica de las intensidades de transición dipolares correspondiente a $\log(I(0L \rightarrow vL+1))$ vs $v$ para los casos $L = 0, 1, 2$ . En la función dipolar $\mu_e$ (6.23) se consideró $\bar{\gamma} = 1$ . . . . .	101

6.7. Espectro rotacional asociado al potencial de Morse. Se muestran las bandas $P$ y $R$ correspondientes a la transición vibracional $v = 0 \rightarrow 1$ . La banda $R$ muestra un punto de retorno del espectro, al cual se le conoce como cabeza de banda. . . . .	102
6.8. Bandas rotacionales del potencial de Pöschl-Teller en 3D. Se muestran los niveles de energía con $j = 9, v^P = 1^-, 3^-, 5^-, 7^-, 9^-$ y $L = 0, 1, 2, 3, 4$ . . . . .	104
6.9. Función de onda radial de potencial de Pöschl-Teller. Se muestran las funciones de onda con $v^P = 1^-, 3^-, 5^-, 7^-$ y $L = 0$ (línea negra), $L = 1$ (línea roja), $L = 2$ (línea azul), $L = 3$ (línea verde) y $L = 4$ (línea amarilla) las cuales se calculan con los métodos $U(4)$ -UGA y HO-ADVR. El valor de $N$ en cada caso permite la convergencia del nivel más alto de energía. . . . .	106
6.10. Bandas rotacionales del potencial de Varshni en 3D con una profundidad de $D_e = 10,25$ . La energía mostrada corresponde a los niveles de energía con $v = 0$ a 8 y $L = 0, 1, 2, 3, 4$ . . . . .	108
6.11. Funciones de onda radiales del potencial de Varshni. Se muestran las funciones de onda con $v = 0, 2, 4$ y $L = 0$ (línea negra), $L = 1$ (línea roja), $L = 2$ (línea azul), $L = 3$ (línea verde) y $L = 4$ (línea amarilla) las cuales se obtuvieron con los métodos $U(4)$ -UGA y HO-ADVR. En cada caso se escogió el valor de $N$ que permitiera la convergencia del estado con energía más alta. . . . .	109
6.12. Curva de energía potencial de la molécula de $O_2$ obtenida usando (6.35) con los parámetros reportados en la Tabla 6.12. . . . .	110
6.13. Valores del término vibracional $G_{v+1} - G_0$ (en $\text{cm}^{-1}$ ) para la molécula de $O_2$ obtenidos por: i) Ref. [107] (línea negra), ii) el método $U(4)$ -UGA (línea verde) y iii) los datos experimentales reportados en Ref. [107] (puntos rojos). . . . .	111
6.14. Espaciamientos entre las energías vibracionales $G_{v+1} - G_v$ (en $\text{cm}^{-1}$ ) para la molécula $O_2$ obtenidos por: i) Ref. [107] (línea negra), ii) el método $U(4)$ -UGA (línea verde) y iii) los datos experimentales reportados en Ref. [107] (puntos rojos). . . . .	111
6.15. Constante rotacional $B_v$ (en $\text{cm}^{-1}$ ) como función del número cuántico $v$ para la molécula de $O_2$ : i) datos experimentales (puntos rojos), ii) cálculo en la Ref. [107] (línea negra) y iii) cálculo con el método $U(4)$ -UGA (línea roja). . . . .	112
6.16. Constante de distorsión centrífuga $D_v$ (en $10^{-6} \text{cm}^{-1}$ ) como función del número cuántico $v$ para la molécula de $O_2$ : i) datos experimentales (puntos rojos), ii) cálculo en la Ref. [107] (línea negra) y iii) cálculo con el método $U(4)$ -UGA (línea roja). . . . .	112
6.17. Curva de energía potencial (6.40) para el estado $X^1\Sigma_g^+$ calculada con los parámetros de las Tablas 6.13, 6.14 y 6.15. La profundidad de potencial es $934.62 \text{cm}^{-1}$ y el mínimo se localiza en $4.60024 a_0$ . . . . .	115
6.18. Funciones de onda radiales para la molécula de $Be_2$ para los estados con $v = 0, 6, 10$ con $L = 0$ . Se calcularon con el método HO-ADVR con $N = 250$ considerando un valor $\hbar\omega = 20 \text{cm}^{-1}$ . . . . .	117
6.19. Bandas rotacionales de la molécula de $Be_2$ . Se muestran los niveles de energía con $v = 1, 2, 3, 4, 5$ y $L = 0, 1, 2, 3, 4$ . Se modificó la escala del lado derecho para poder observar las bandas rotacionales. . . . .	118
6.20. Funciones de onda radiales para la molécula de $Be_2$ para los estados con $v = 10$ con $L = 0$ (línea negra), $L = 1$ (línea roja), $L = 2$ (línea azul), $L = 3$ (línea verde) y $L = 4$ (línea amarilla). Se calcularon con el método HO-ADVR con $N = 250$ considerando un valor $\hbar\omega = 20 \text{cm}^{-1}$ y $d = a_0$ . . . . .	119
6.21. Diagrama de correlación de energías entre las energías del oscilador armónico ( $\kappa = 0$ ) y las del átomo de hidrógeno ( $\kappa = 1$ ) correspondiente a los Hamiltonianos (6.48) y (6.52), con (6.50) y (6.53), respectivamente. A la derecha de ambas figuras se muestra el número cuántico principal $n$ del átomo de hidrógeno. Se muestran los niveles con $L, l = 0$ (línea negra), $L, l = 1$ (línea roja) y $L, l = 2$ (línea verde). Los parámetros considerados fueron $\epsilon = 1$ y $N = 4001$ en el caso del método $U(4)$ -UGA, mientras que de $N = 2001$ para el método HO-ADVR. El panel inferior muestra un zoom a los estados ubicados por debajo del cero de energía. . . . .	122

- 6.22. Comparación entre las funciones radiales calculadas con los métodos HO-ADVR y  $U(4)$ -UGA y las funciones radiales exactas  $R_{n0}(r)$ ;  $n = 1, 2, 3$  y  $R_{21}(r), R_{31}(r), R_{32}(r)$  para el átomo de hidrógeno. Con el método HO-ADVR se utilizó  $N = 2001$  y con el método  $U(4)$ -UGA se usó  $N = 4001$  con  $\epsilon = 1$ . Las soluciones exactas se muestran en línea punteada. . . . . 124
- 6.23. Efecto del campo eléctrico sobre las energías del subespacio con  $n = 2$  con  $m = M = 0$  en el átomo de hidrógeno. Los círculos negros corresponden al espectro obtenido con el método  $U(4)$ -UGA tomando  $N = 3501$  hasta  $L = 16$ , mientras que los triángulos azules corresponden al método HO-ADVR considerando  $N = 3001$  hasta  $l = 11$ . Las líneas continuas corresponden a los cálculos realizados por Menchero en la Ref. [112].  $|\bar{E}|$  es el campo eléctrico en unidades atómicas. . . . . 126
- 6.24. Efecto del campo eléctrico sobre los niveles de energía con  $n = 2$  del átomo de hidrógeno para  $M = m = 0$  en el intervalo  $[0, 10^{-4}]$  en unidades de  $|\bar{E}|$  correspondiente a la Figura 6.23 . Los círculos negros corresponden a los resultados obtenidos con el método  $U(4)$ -UGA considerando  $N = 3501$  hasta  $L = 16$ . Los triángulos azules corresponden a los resultados obtenidos con el método HO-ADVR considerando  $N = 3001$  hasta  $l = 11$ . . . 127
- 6.25. Efecto del campo eléctrico sobre los niveles de energía con  $n = 2$  del átomo de hidrógeno con  $m = M = 0$  obtenidas con el método HO-ADVR para  $N = 1501$  (triángulos rojos) y  $N = 3001$  (triángulos negros). Se consideró el intervalo  $[0, 10^{-4}]$  en unidades de  $|\bar{E}|$ . . . 128
- 6.26. Efecto del campo eléctrico sobre las energías del subespacio con  $n = 3$  con  $m = M = 0$  en el átomo de hidrógeno. Los círculos negros corresponden al espectro obtenido con el método  $U(4)$ -UGA tomando  $N = 3501$  hasta  $L = 16$ , mientras que los triángulos azules corresponden al método HO-ADVR considerando  $N = 3001$  hasta  $l = 11$ . Las líneas continuas corresponden a los cálculos realizados por Menchero en la Ref. [112].  $|\bar{E}|$  es el campo eléctrico en unidades atómicas. . . . . 128

# Introducción

La teoría de representaciones de grupos es el lenguaje apropiado para describir las simetrías presentes en los diferentes fenómenos físicos a distintas escalas de energía, desde la física del estado sólido [1] hasta la física nuclear [2, 3] y subnuclear [4, 5], pasando por el estudio de los grados de libertad electrónicos [6, 7] en átomos y moléculas así como los grados de libertad vibracionales y rotacionales de moléculas [8, 9]. Las simetrías pueden ser discretas o continuas, las primeras aparecen cuando se considera la simetría permutacional de partículas idénticas o cuando se describe la simetría de moléculas y cristales mediante los grupos puntuales y espaciales; mientras que las segundas se manifiestan en el problema de muchos cuerpos en mecánica cuántica a través de los generadores del grupo asociado. Los grupos unitarios surgen a partir del formalismo de segunda cuantización, en el contexto del espacio de Fock, y con ellos aparecen las técnicas algebraicas. El formalismo de segunda cuantización permite la conexión entre el espacio de Fock y el espacio de configuraciones ya que hay una correspondencia entre la representación matricial de un operador en uno y otro espacio [10]. Ambas descripciones, la algebraica y en el espacio de configuraciones, tienen sus ventajas y desventajas y su uso depende del problema, el oscilador armónico en 1D es el sistema más simple en el cual podemos usar ambas y ver claramente las diferencias [11].

Un nuevo tipo de modelos algebraicos, fuera del contexto de segunda cuantización, surge a partir de la adición de un bosón escalar al espacio del oscilador armónico  $n$ -dimensional. En estos métodos conocidos como *Modelos Algebraicos*  $U(n+1)$  los grupos  $U(n+1)$  proveen de diferentes cadenas de subgrupos que se asocian a sistemas físicos a través de simetrías dinámicas. La aparición de los modelos algebraicos  $U(n+1)$  comenzó en 1974 con el *Modelo de Bosones Interactuantes* (IBM)  $U(5+1)$  propuesto por Arima y Iachello para describir las excitaciones colectivas dentro del núcleo [12-15]. En este caso el bosón escalar  $s^\dagger(s)$  se agregó a los bosones  $d_\mu^\dagger$  que representan la naturaleza cuadrupolar en el núcleo [16]. El modelo algebraico  $U(n+1)$  se extendió a la física molecular debido a la naturaleza dipolar de las moléculas diatómicas. Así surgió el modelo vibrónico en 3D (3DVM) basado en el grupo  $U(4)$  [8, 17, 18]. El modelo 3DVM también presenta tres cadenas de subgrupos: la cadena  $U(4) \supset SO(4) \supset SO(3) \supset SO(2)$  caracterizada por el subgrupo central  $SO(4)$  está asociada a la simetría dinámica que da lugar a un espectro tipo Morse característico de un oscilador con mínimo desplazado. La generalización del modelo 3DVM a moléculas poliatómicas se realiza a través del producto directo de grupos  $U(4)$ , uno para cada enlace químico [2, 19, 20]. La conexión de este método algebraico con los métodos basados en el espacio de configuraciones se realiza a través del formalismo de estados coherentes [18, 21-23].

El modelo vibrónico en 2D (2DVM), basado en el grupo  $U(3)$ , originalmente se introdujo para describir los modos de flexión de moléculas lineales [24]. Posteriormente se estudió la transición lineal-no-lineal de moléculas no rígidas mediante la identificación de tres simetrías dinámicas asociadas a las cadenas de subgrupos  $U(3) \supset U(2) \supset SO(2)$ ,  $U(3) \supset SO(3) \supset SO(2)$  y  $U(3) \supset \overline{SO}(3) \supset SO(2)$ . La primera cadena permite describir los modos de flexión de una molécula lineal, mientras que las otras dos establecen un mapeo a la base del oscilador armónico desplazado para describir los modos de vibración-rotación de la configuración no-lineal [24-28]. Este modelo también tiene su conexión con los métodos basados en el espacio de configuraciones a través del formalismo de estados coherentes [29-32]. El modelo vibrónico  $U(2)$  en 1D (1DVM) está basado en la adición de un bosón escalar al espacio del oscilador armónico en 1D [33-35]. En este modelo el álgebra  $u(2)$  es el álgebra de los operadores escalera asociados a los potenciales de Morse [36-38] o Pöschl-Teller [39]. Este hecho permite estimar la superficie de energía potencial de moléculas poliatómicas tanto en el esquema local como en el normal [40-45].

En los métodos algebraicos basados en los grupos unitarios  $U(n+1)$  la conexión entre el espacio algebraico y el espacio de configuraciones no es evidente, además este tratamiento puede dar lugar a una buena descripción de los niveles de energía pero una mala descripción en las funciones de onda. Desde hace varios años se han realizado esfuerzos para establecer la conexión entre el espacio de configuraciones y el espacio algebraico [40-46], hasta que recientemente se planteó un método formal que permite relacionar ambos espacios a través de un mapeo a la base del oscilador armónico [47]. Dicho método consiste en expresar las variables dinámicas del sistema como un desarrollo en términos de los generadores del grupo dinámico, cuyos coeficientes involucrados son calculados a través de un método de minimización [47]. De esta manera se logró obtener la realización algebraica de la coordenada y el momento en términos de los generadores del grupo  $U(n+1)$ , dando lugar al enfoque de grupos de grupos unitarios basado en los grupos  $U(n+1)$ , por sus siglas en inglés ( $U(n+1)$ -UGA).

La identificación de la coordenada y el momento en el espacio algebraico en el esquema del  $U(n+1)$ -UGA permite obtener una representación matricial de dichas variables así como darle una interpretación física a cada una de las cadenas de los grupos unitarios. Como consecuencia, el Hamiltoniano de un sistema con un potencial arbitrario se puede expresar en términos de matrices diagonales a partir de los paréntesis de transformación que conectan las bases asociadas a las cadenas, con ello se puede obtener las energías y las funciones de onda mediante la diagonalización de matrices sin necesidad de resolver integrales. Los principios básicos del método en 1D y su exitosa aplicación en la resolución del doble potencial de Morse en 1D usando el modelo  $U(2)$ -UGA se describen a detalle en [48], así como el cálculo de los factores de Frank-Condon en el esquema del método  $U(2)$ -UGA [49]. Los principios básicos de este método para potenciales en  $nD$  dimensiones se tratan a profundidad en [48, 50-54].

Por otro lado, los métodos basados en la *Representación de Variable Discreta* (DVR) discretizan la coordenada espacial mediante puntos especiales de funciones continuas (puntos DVR) con los que se forma una malla en el espacio de coordenadas [55], generalmente se usan los ceros de los polinomios ortogonales y sus mallas calculadas a través de cuadraturas gaussianas. En este esquema la coordenada también se puede expresar como un operador diagonal. Desde los años 60's, los métodos DVR han tenido un gran éxito en la solución de una variedad de problemas relacionados con la vibración-rotación de moléculas y la dinámica cuántica molecular [56]. Tienen dos ventajas principales: la primera es que simplifican la evaluación del Hamiltoniano ya que los elementos de matriz de la energía cinética y del potencial se evalúan únicamente en los puntos DVR; la segunda es que la generalización a sistemas multidimensionales es a través del producto directo [55]. El uso de los métodos de representación de variable discreta (DVR) es diverso [55, 57, 58] y engloban algunas técnicas como el método de discretización por cuadraturas [59, 60], el método de la malla de Lagrange (LMM) [61-63] y la configuración de estados localizados [64].

Como habíamos mencionado, una de las características de los métodos UGA es que podemos obtener la realización algebraica de la coordenada y el momento en términos de los generadores del grupo  $U(n + 1)$ , esto brinda una representación de variable discreta en la cual los *puntos DVR* se obtienen a través de las reglas de ramificación de cada cadena de subgrupos. Una alternativa natural a este método consiste en cortar la base del oscilador armónico, sin la introducción del bosón escalar, y obtener la representación de variable discreta a partir de la diagonalización numérica de las realizaciones algebraicas de  $\hat{r}^2$  y  $\hat{p}^2$ , las cuales están dadas en términos de los operadores de creación y aniquilación, en este caso los *puntos DVR* son los valores propios de los mismos operadores. Estos enfoques, basados en el oscilador armónico, representan una alternativa algebraica a los métodos DVR convencionales por lo que los consideramos como *Métodos Algebraicos de Representación de Variable Discreta* (métodos ADVR).

Como es bien sabido, la base del oscilador armónico no siempre es la adecuada para describir a cualquier potencial por lo tanto es necesario contar con otros métodos ADVR asociados a diferentes potenciales para mejorar la convergencia. Con este objetivo, en esta tesis hemos introducimos dos métodos algebraicos basados en el potencial de Morse y de Pöschl-Teller en 1D, los cuales brindan la realización algebraica de la coordenada y el momento en términos de los generadores del grupo  $SU(1, 1)$  [65-68]. Aunque estos métodos están restringidos a potenciales en 1D se pueden usar en problemas multidimensionales cuyas bases se expresan en término del producto directo de funciones en 1D, como es el caso de las excitaciones vibracionales.

La organización de esta tesis se describe a continuación. La primera parte está dedicada a los métodos ADVR en 1D. En el Capítulo 1 se plantean los métodos ADVR

basados en oscilador armónico, potencial de Morse y Pöschl-Teller, así como el método  $U(2)$ -UGA, el Capítulo 2 se da detalle de su aplicación a los potenciales interatómicos como lo son el potencial de Morse, Kratzer-Fues, Deng-Fan, Varshni y de Lennard-Jones, y como un caso práctico se obtienen los niveles de energía de la molécula de  $H_2$ . La segunda parte está dedicada a los métodos ADVR en 2D. En el Capítulo 3 se plantean las bases de los métodos ADVR en 2D basados en oscilador armónico y el método  $U(3)$ -UGA. En el Capítulo 4 se aplican estos métodos para resolver el Hamiltoniano asociado al potencial de Coulomb en 2D, así como el Hamiltoniano asociado al potencial cuártico y su aplicación para obtener el espectro de energías de moléculas no-rígidas como el caso del subóxido de carbono  $C_3O_2$ . En la tercera parte se tratan los métodos ADVR en 3D, en el Capítulo 5 se plantean los métodos ADVR en 3D basados en oscilador armónico y el método  $U(4)$ -UGA, en el Capítulo 6 se muestra su aplicación al potencial de Morse, de Pöschl-Teller y de Varshni en 3D, como caso práctico se muestra la obtención de los niveles de energía vibracionales y rotacionales de las moléculas de  $O_2$  y  $Be_2$  mediante los métodos ADVR en 3D, así como su aplicación para resolver el Hamiltoniano del átomo de hidrógeno y el estudio del efecto Stark. Finalmente se presentan las conclusiones y algunas perspectivas de este trabajo.

# Objetivos

El objetivo general de este trabajo consiste en plantear una metodología general para obtener la representación algebraica de variable discreta de la coordenada y el momento a través del álgebra compuesta por los operadores escalera obtenidos de la factorización de un Hamiltoniano con solución conocida y a través de los generadores de los grupos unitarios  $U(n + 1)$ , además de implementar esta metodología para resolver distintos problemas en 1D, 2D y 3D.

Los objetivos particulares son los siguientes:

- Obtener diferentes representaciones algebraicas de variable discreta para la coordenada y el momento en 1D partiendo de los Hamiltonianos asociados a los potenciales de oscilador armónico, de Morse y de Pöschl-Teller. Obtener la realización de la coordenada y el momento en el esquema del método algebraico basado en el grupo unitario  $U(2)$ . Comparar la aplicación de estos enfoques en la resolución de Hamiltonianos asociados a potenciales interatómicos en 1D.
- Extender la metodología de representación algebraica de variable discreta a sistemas en 2D y 3D, en particular para los basados en el oscilador armónico y en el grupo unitario  $U(n + 1)$ . Analizar la fiabilidad de estos métodos mediante el estudio de potenciales con soluciones analíticas conocidas y probar sus alcances al aplicarlos a diferentes casos prácticos como la obtención de espectros de vibración y rotación de diferentes moléculas.



## **Parte I**

# **Representación algebraica de variable discreta en 1D**



## Capítulo 1

# Representación algebraica de variable discreta (ADVR) en 1D: descripción del método

A lo largo de este capítulo estableceremos el método algebraico de representación de variable discreta en 1D o método ADVR en 1D. Éste radica en la obtención de bases mediante la diagonalización de la representación matricial de la coordenada y el momento. Como caso más simple, consideraremos el método ADVR basado en el potencial del oscilador armónico en 1D. Posteriormente, consideraremos aquellos basados en el potencial de Morse, de Pöschl-Teller y en el grupo  $U(2)$ , este último consiste en agregar un bosón escalar al espacio del oscilador armónico. El objetivo en común de estos métodos es escribir el Hamiltoniano asociado a un potencial arbitrario en términos de matrices diagonales para que sea computacionalmente sencillo resolver la ecuación de Schrödinger asociada.

### 1.1. Método ADVR basado en el oscilador armónico (HO-ADVR) en 1D

Consideremos el oscilador armónico en 1D con masa reducida  $\mu$  y una frecuencia  $\omega$ . El Hamiltoniano en el espacio de configuración es

$$\hat{H}_{cs}^{HO} = \frac{1}{2\mu} \hat{p}^2 + \frac{\mu\omega^2}{2} \hat{q}^2, \quad (1.1)$$

con las funciones propias [11]

$$\psi_n(q) = N_n e^{-\frac{q^2}{2d^2}} H_n(q/d), \quad (1.2)$$

y constante de normalización

$$N_n = (n!2^n d\sqrt{\pi})^{-1/2}, \quad (1.3)$$

donde  $d = \sqrt{\hbar/(\mu\omega)}$  es la unidad de longitud. El Hamiltoniano así como las funciones de onda pueden ser reescritas en el espacio de Fock mediante la introducción de los

operadores bosónicos de creación  $\hat{a}^\dagger$  y aniquilación  $\hat{a}$ , dados por:

$$\hat{a}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \frac{1}{d} \hat{q} - i \frac{d}{\hbar} \hat{p} \right); \quad \hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \frac{1}{d} \hat{q} + i \frac{d}{\hbar} \hat{p} \right). \quad (1.4)$$

En el espacio de Fock el Hamiltoniano toma la forma

$$\hat{H}_{\text{Fock}}^{HO} = \hbar\omega(\hat{n} + 1/2), \quad (1.5)$$

con estados propios

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} (\hat{a}^\dagger)^n |0\rangle, \quad (1.6)$$

con la definición del operador de número  $\hat{n} = \hat{a}^\dagger \hat{a}$ .

A partir de los elementos de matriz de los operadores bosónicos:

$$\langle n+1 | \hat{a}^\dagger | n \rangle = \sqrt{n+1}; \quad \langle n-1 | \hat{a} | n \rangle = \sqrt{n}, \quad (1.7)$$

los elementos de matriz de la coordenada y el momento se obtienen fácilmente:

$$\langle n' | \hat{q} | n \rangle = \frac{d}{\sqrt{2}} \left( \sqrt{n+1} \delta_{n',n+1} + \sqrt{n} \delta_{n',n-1} \right), \quad (1.8a)$$

$$\langle n' | \hat{p} | n \rangle = \frac{i}{\sqrt{2}} \frac{\hbar}{d} \left( \sqrt{n+1} \delta_{n',n+1} - \sqrt{n} \delta_{n',n-1} \right). \quad (1.8b)$$

Ahora, consideremos el espacio finito  $\mathcal{L}_{N+1}$  de dimensión  $N+1$ :

$$\mathcal{L}_{N+1}^{HO} = \{|n\rangle, n = 0, 1, \dots, N\}. \quad (1.9)$$

La diagonalización de la representación matricial (1.8) en este subespacio da lugar a la representación discreta de la coordenada y el momento:

$$|q_i\rangle = \sum_{n=0}^N \langle n | q_i \rangle |n\rangle, \quad (1.10a)$$

$$|p_i\rangle = \sum_{n=0}^N \langle n | p_i \rangle |n\rangle, \quad (1.10b)$$

donde las matrices  $||\langle n | q_i \rangle|| = \mathbf{T}$  y  $||\langle n | p_i \rangle|| = \mathbf{W}$  corresponden a los coeficientes que definen las transformaciones de base involucradas en (1.10), donde la coordenada y el momento son diagonales

$$\hat{q} |q_i\rangle = q_i |q_i\rangle, \quad \hat{p} |p_i\rangle = p_i |p_i\rangle. \quad (1.11)$$

Las ecuaciones (1.11) definen la *representación algebraica de variable discreta* de la coordenada y el momento, por lo que cualquier función dependiente de la coordenada  $V(\hat{q})$

se puede representar como una matriz diagonal en la base  $|q_i\rangle$ , mientras que cualquier función dependiente del momento  $G(\hat{p})$  se puede representar como una matriz diagonal en la base  $|p_i\rangle$ , es decir:

$$\langle q_j | V(\hat{q}) | q_i \rangle = V(q_i) \delta_{i,j}, \quad (1.12a)$$

$$\langle p_j | G(\hat{p}) | p_i \rangle = G(p_i) \delta_{i,j}. \quad (1.12b)$$

De aquí en adelante, llamaremos a la expresión (1.12a) como "la función  $V(\hat{q})$  en la representación de la coordenada", mientras que la expresión (1.12b) la llamaremos "la función  $G(\hat{p})$  en la representación del momento".

Este resultado sugiere un procedimiento para obtener las soluciones de la ecuación de Schrödinger en una 1D para cualquier potencial arbitrario  $V(\hat{q})$ . Dado el Hamiltoniano en el espacio de configuraciones

$$\hat{H} = \frac{1}{2\mu} \hat{p}^2 + V(\hat{q}) \quad (1.13)$$

la representación del Hamiltoniano toma la forma

$$\mathbf{H} = \mathbf{W}^\dagger \mathbf{\Lambda}^{(p)} \mathbf{W} + \mathbf{T}^\dagger \mathbf{\Lambda}^{(q)} \mathbf{T}, \quad (1.14)$$

donde identificamos la matriz diagonal en la representación del momento

$$||\mathbf{\Lambda}^{(p)}|| = \frac{p_i^2}{2\mu} \delta_{i,j}, \quad (1.15)$$

y la matriz diagonal en la representación de la coordenada

$$||\mathbf{\Lambda}^{(q)}|| = V(q_i) \delta_{ij}. \quad (1.16)$$

Podemos agregar y sustraer el término cuadrático  $(\mu\omega^2/2)\hat{q}$  de tal forma que el Hamiltoniano del oscilador armónico (1.1) sea identificado:

$$\hat{H} = \hbar\omega \left( \hat{n} + \frac{1}{2} \right) + V'(\hat{q}), \quad (1.17)$$

donde

$$V'(\hat{q}) = -\frac{\mu\omega^2}{2} \hat{q}^2 + V(\hat{q}). \quad (1.18)$$

Por lo tanto, al tomar en cuenta (1.11) los elementos de matriz del Hamiltoniano (1.17) en la representación de las funciones propias (1.6) toma la forma general

$$\mathbf{H} = \mathbf{\Lambda}^{(E)} + \mathbf{T}^\dagger \mathbf{\Lambda}^{(q)} \mathbf{T}, \quad (1.19)$$

donde  $\Lambda^{(E)}$  es la contribución diagonal del oscilador armónico

$$\|\Lambda^{(E)}\| = \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right) \delta_{n',n}, \quad (1.20)$$

mientras que  $\Lambda^{(q)}$  es la matriz diagonal del potencial  $V'(q)$  en la representación de la coordenada:

$$\|\Lambda^{(q)}\| = \hbar\omega \left[ -\frac{m\omega^2}{2} q_i^2 + V(q_i) \right] \delta_{ij}. \quad (1.21)$$

Las expresiones (1.14) y (1.19) son equivalentes siempre y cuando la dimensión de la base sea grande, para una dimensión pequeña las diferencias son sutiles. En el Apéndice A se discuten a detalle estas diferencias con algunos ejemplos cuantitativos.

A este esquema lo llamaremos método algebraico de representación de variable discreta basado en el oscilador armónico o método HO-ADVR. Aquí la matriz  $T$  son los coeficientes de transformación definidos en (1.10), los cuales permiten transformar una función en la representación de la coordenada a la representación de las funciones propias (1.6). Cabe resaltar que en el espacio (1.9) la matriz  $T$  es calculada una sola vez para todos los potenciales (1.13). También debemos tomar en cuenta el efecto de la aproximación considerando una base finita, como veremos a continuación.

Consideremos la relación de conmutación entre la coordenada y el momento en unidades adimensionales

$$[\hat{q}, \hat{p}] = i, \quad (1.22)$$

cuya representación matricial es:

$$\mathbf{M}(q)\mathbf{M}(p) - \mathbf{M}(p)\mathbf{M}(q) = i\mathbf{1}. \quad (1.23)$$

En nuestro caso no se espera que la igualdad se satisfaga debido a la aproximación que involucra considerar un espacio finito. Por otro lado sabemos que  $\text{Tr}(\mathbf{AB}) = \text{Tr}(\mathbf{BA})$  y en consecuencia se espera

$$\text{Tr}(\mathbf{M}(q)\mathbf{M}(p)) - \text{Tr}(\mathbf{M}(p)\mathbf{M}(q)) = 0 \neq iN, \quad (1.24)$$

una aparente contradicción debido al hecho de que la representación matricial de la igualdad (1.22) tiene sentido únicamente para una representación fiel.

Para dar una idea de como lucen las expresiones (1.22) y (1.24) consideremos un espacio finito con  $N = 3$ . Para este caso la forma explícita de (1.22) está dada por:

$$\mathbf{M}(q)\mathbf{M}(p) - \mathbf{M}(p)\mathbf{M}(q) = i \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -3 \end{pmatrix} \quad (1.25)$$

mientras que para la forma explícita de los productos de matrices se tiene

$$\mathbf{M}(q)\mathbf{M}(p) = i \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} & 0 & -\sqrt{\frac{3}{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & \sqrt{\frac{3}{2}} & 0 & -\frac{3}{2} \end{pmatrix}, \quad (1.26)$$

$$\mathbf{M}(p)\mathbf{M}(q) = i \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & 0 & -\sqrt{\frac{3}{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & \sqrt{\frac{3}{2}} & 0 & \frac{3}{2} \end{pmatrix}. \quad (1.27)$$

Notemos que para  $N = 3$  las matrices son de  $4 \times 4$  elementos, a partir los resultados anteriores se puede ver que mientras se considere la submatriz de  $3 \times 3$  elementos el conmutador (1.22) se satisface siempre y cuando

$$\text{Tr}(\mathbf{M}(q)\mathbf{M}(p)) - \text{Tr}(\mathbf{M}(p)\mathbf{M}(q)) = iN. \quad (1.28)$$

Es importante resaltar que las representaciones matriciales de la coordenada y el momento no son fieles, lo cual significa que las manipulaciones de las matrices son restringidas. Aunque este problema no puede ser eliminado, la ecuación (1.19) puede ser tomada como válida siempre y cuando estemos interesados en los estados más bajos del espectro de energías.

Es interesante notar que los valores propios de la representación de la coordenada

$$x_i = \{-2.35060, -1.33585, -0.43608, 0.43608, 1.33585, 2.35060\}, \quad (1.29)$$

coinciden con los ceros de los polinomios de Hermite de grado  $N + 1$  obtenidos con  $H_6(x) = 0$ . Por lo tanto el polinomio característico asociado a la representación matricial de la coordenada está identificado con los polinomios de Hermite. Este resultado sugiere la conexión entre la base algebraica (1.10) y los estados localizados definidos en el espacio de configuración en términos de los ceros de polinomios [64].

## 1.2. Método ADVR basado en el potencial de Morse (M-ADVR) en 1D

El método algebraico de representación de variable discreta basado en el oscilador armónico descrito anteriormente puede ser generalizado a otras bases, siempre y cuando se trate de una base completa como veremos a continuación. Consideremos el caso del potencial de Morse. Sus estados ligados no forman una base completa en el espacio de Hilbert [69]. Sin embargo, en la literatura se ha usado un conjunto completo de

funciones ortonormales que tiene su origen en la obtención de polinomios ortogonales con función peso asociada al estado base del potencial Morse. Este conjunto está constituido por las funciones definidas por [65-67]:

$$\Phi_n^\sigma(y) = A_n^\sigma L_n^{2\sigma-1}(y) y^\sigma e^{-y/2}, \quad (1.30)$$

con la constante de normalización

$$A_n^\sigma = \sqrt{\frac{\beta n!}{\Gamma(2\sigma + 1)}}, \quad (1.31)$$

donde  $\sigma$  es un parámetro. Estas funciones  $\Phi_n^\sigma(y)$  son conocidas como base tridiagonal [70] o de estados de cuasi-número o por su nombre en inglés *quasi-number states basis* (QNSB) [71]. La variable  $y$  está conectada con la coordenada física  $q$  del potencial de Morse a través de la relación:

$$y = (2j + 1)e^{-\beta q}, \quad (1.32)$$

donde  $j$  está relacionada con la profundidad del potencial y  $\beta$  es una medida del alcance del potencial de Morse [71]. Si se elige el parámetro  $\sigma = 1$  los estados ligados y la parte continua del espectro están desacoplados [67].

De acuerdo con el método de factorización descrito en [72], a través de la acción del operador diferencial  $d/dy$  sobre la base ortonormal (1.30):

$$\frac{d}{dy}\Phi_n^\sigma(y) = \left(\frac{\sigma}{y} - \frac{1}{2}\right)\Phi_n^\sigma(y) + A_n^\sigma y^\sigma e^{-y/2} \frac{d}{dy} L_n^{2\sigma-1}(y), \quad (1.33)$$

se construyen los operadores escalera  $\{\hat{K}_\pm, \hat{K}_0\}$  [67]:

$$\hat{K}_- = -y \frac{d}{dy} - \frac{y}{2} + (\sigma + \hat{n}), \quad (1.34a)$$

$$\hat{K}_+ = y \frac{d}{dy} + \frac{y}{2} + (\sigma + \hat{n}), \quad (1.34b)$$

$$\hat{K}_0 = -y \frac{d^2}{dy^2} + \frac{y}{4} + \frac{\sigma(\sigma - 1)}{y}, \quad (1.34c)$$

donde  $\hat{n}\Phi_n^\sigma = n\Phi_n^\sigma$ .

Los operadores  $\{\hat{K}_\pm, \hat{K}_0\}$  tienen el siguiente efecto sobre la base (1.30):

$$\hat{K}_- \Phi_n^\sigma(y) = k_-(n) \Phi_{n-1}^\sigma(y) \quad \text{con} \quad k_-(n) = \sqrt{n(2\sigma + n - 1)}, \quad (1.35a)$$

$$\hat{K}_+ \Phi_n^\sigma(y) = k_+(n) \Phi_{n+1}^\sigma(y) \quad \text{con} \quad k_+(n) = \sqrt{(n+1)(2\sigma + n)}, \quad (1.35b)$$

$$\hat{K}_0 \Phi_n^\sigma(y) = k_0 \Phi_n^\sigma(y) \quad \text{con} \quad k_0 = \sigma + n, \quad (1.35c)$$

además satisfacen las relaciones de conmutación del álgebra  $su(1, 1)$

$$[\hat{K}_+, \hat{K}_-] = -2\hat{K}_0; \quad [\hat{K}_0, \hat{K}_\pm] = \pm\hat{K}_\pm. \quad (1.36)$$

El Hamiltoniano asociado al potencial de Morse está dado por:

$$\hat{H}_{cs} = \frac{1}{2\mu}\hat{p}^2 + D(1 - e^{-\beta(q-q_0)})^2, \quad (1.37)$$

el cual, en términos de la variable  $y$  toma la forma:

$$\hat{H}_{cs} = \frac{1}{2\mu}\hat{p}^2 + D\left(1 - \frac{Cy}{(2j+1)}\right)^2, \quad (1.38)$$

donde  $C = e^{\beta q_0}$  es una constante. Considerando la variable natural  $y$  y el momento  $\hat{p} = -i\hbar\beta y \frac{d}{dy}$  están relacionados con los operadores (1.35) en la siguiente forma:

$$\hat{p} = \frac{i\hbar\beta}{2}(\hat{K}_+ - \hat{K}_-), \quad (1.39a)$$

$$\hat{y} = 2\hat{K}_0 - (\hat{K}_+ + \hat{K}_-). \quad (1.39b)$$

Los elementos de matriz de estos operadores se obtienen fácilmente y tienen la forma:

$$\langle \Phi_{n'}^\sigma | \hat{y} | \Phi_n^\sigma \rangle = 2(\sigma + n)\delta_{n,n'} - (k_+(n)\delta_{n',n+1} + k_-(n)\delta_{n',n-1}), \quad (1.40a)$$

$$\langle \Phi_{n'}^\sigma | \hat{p} | \Phi_n^\sigma \rangle = \frac{i\hbar\beta}{2}(k_+(n)\delta_{n',n+1} - k_-(n)\delta_{n',n-1}). \quad (1.40b)$$

La diagonalización de estas matrices en el subespacio finito

$$\mathcal{L}_{N+1}^{\text{QNSB}} = \{|\Phi_n^\sigma\rangle, n = 0, 1, \dots, N\}, \quad (1.41)$$

da lugar a los eigenvectores

$$|y_i\rangle = \sum_{n=0}^N \langle \Phi_n^\sigma | q_i \rangle |\Phi_n^\sigma\rangle, \quad (1.42a)$$

$$|p_i\rangle = \sum_{n=0}^N \langle \Phi_n^\sigma | p_i \rangle |\Phi_n^\sigma\rangle, \quad (1.42b)$$

los cuales definen la *representación algebraica de variable discreta* de la coordenada y el momento, dadas por:

$$\hat{y}|y_i\rangle = y_i|y_i\rangle, \quad \hat{p}|p_i\rangle = p_i|p_i\rangle, \quad (1.43)$$

y con ello las expresiones para los elementos de matriz de una función  $V(\hat{q})$  en la representación de la coordenada y una función  $G(\hat{p})$  en la representación del momento,

las cuales toman la forma diagonal

$$\langle y_j | V(\hat{q}) | y_i \rangle = V(q_i(y_i)) \delta_{ij}, \quad \langle p_j | G(\hat{p}) | p_i \rangle = G(p_i) \delta_{ij}, \quad (1.44)$$

con la expresión

$$q_i = -\frac{1}{\beta} \ln \frac{y_i}{(2j+1)}, \quad (1.45)$$

derivada de la relación (1.32).

Estos resultados sugieren un método similar al que se usó en el método HO-ADVR. En este caso el conjunto de funciones (1.30) no son funciones propias del Hamiltoniano de Morse y en consecuencia se necesitan ambos coeficientes de transformación. En este caso, la representación matricial del Hamiltoniano general (1.13) toma la forma

$$\mathbf{H} = \mathbf{W}^\dagger \mathbf{\Lambda}^{(p)} \mathbf{W} + \mathbf{T}^\dagger \mathbf{\Lambda}^{(q)} \mathbf{T}, \quad (1.46)$$

donde  $\mathbf{\Lambda}^{(p)}$  es la contribución diagonal de la energía cinética

$$\|\mathbf{\Lambda}^{(p)}\| = \frac{p_i^2}{2\mu} \delta_{ij}, \quad (1.47)$$

mientras que  $\mathbf{\Lambda}^{(q)}$  es la matriz diagonal del potencial  $V(\hat{q})$  en la representación de la coordenada:

$$\|\mathbf{\Lambda}^{(q)}\| = \hbar\omega \left[ V(q_i) \right] \delta_{ij}. \quad (1.48)$$

Dentro de este esquema ambos coeficientes de transformación  $\mathbf{W} = \|\langle \Phi_n^\sigma | p_i \rangle\|$  y  $\mathbf{T} = \|\langle \Phi_n^\sigma | y_i \rangle\|$  son necesarios y calculados una sola vez para un espacio de dimensión  $N + 1$ , lo cual brinda una metodología para cualquier potencial.

Con lo anterior definimos el método algebraico de representación de variable discreta basado en el potencial de Morse (M-ADVR). Como en el caso previo, consideremos ahora la relación de conmutación en unidades adimensionales (1.22), la cual en la representación matricial de QNSB, esperamos que sólo se satisfaga en forma aproximada:

$$\mathbf{M}(q)\mathbf{M}(p) - \mathbf{M}(p)\mathbf{M}(q) \approx i\mathbf{1}. \quad (1.49)$$

De hecho, el cálculo explícito del conmutador para matrices de dimensión finita  $N + 1$  dan lugar a la matriz  $i\mathbf{1}$  en el límite de  $N$  grande. Considerando las trazas, se obtienen resultados similares al de la base de oscilador armónico, en el sentido de que las trazas se cancelan cuando se considera la matriz completa pero toman un valor finito cuando el último término es ignorado.

Análogamente al caso del método HO-ADVR, notemos que los correspondientes valores propios de la representación de la coordenada  $y$  para  $N = 5$

$$y_i = \{0.52767, 1.79630, 3.87664, 6.91882, 11.23460, 17.64600\}, \quad (1.50)$$

coinciden con los ceros de los polinomios asociados de Laguerre de grado  $N + 1$  obtenidos con  $L_6^1(y) = 0$ , lo cual sugiere otra vez una conexión entre la base algebraica (1.42) y la base localizada definida por los ceros de los polinomios [64].

### 1.3. Método ADVR basado en el grupo unitario $U(2)$

El enfoque algebraico basado en grupos unitarios en 1D se desarrolla con detalle en [48]. En el Apéndice B se describen algunas propiedades de los grupos unitarios. En este método se introduce un bosón escalar  $\hat{s}^\dagger(\hat{s})$  al espacio del oscilador armónico en 1D con los operadores bosónicos  $\hat{a}^\dagger(\hat{a})$ . Los productos bilineales de  $\hat{a}^\dagger(\hat{a})$  y  $\hat{s}^\dagger(\hat{s})$  satisfacen las relaciones de conmutación asociadas a los generadores del grupo unitario  $U(2)$ :

$$G_{U(2)} = \{\hat{N}, \hat{J}_x, \hat{J}_y, \hat{J}_z\}, \quad (1.51)$$

donde

$$\hat{J}_x = \frac{1}{2}(\hat{a}^\dagger \hat{s} + \hat{s}^\dagger \hat{a}); \quad \hat{J}_y = -\frac{i}{2}(\hat{a}^\dagger \hat{s} - \hat{s}^\dagger \hat{a}); \quad \hat{J}_z = \frac{1}{2}(\hat{a}^\dagger \hat{a} - \hat{s}^\dagger \hat{s}) \quad (1.52)$$

son los generadores del grupo  $SU(2)$  y  $\hat{N} = \hat{a}^\dagger \hat{a} + \hat{s}^\dagger \hat{s} \equiv \hat{n} + \hat{n}_s$  el número total de bosones, el cual tiene la restricción de ser constante.

La adición del bosón escalar  $s^\dagger(s)$  convierte al grupo  $U(2)$  en un grupo dinámico, lo cual implica que cualquier variable dinámica del sistema puede ser descrita como un desarrollo en términos de los generadores (1.51).

El grupo  $U(2)$  tiene tres cadenas de subgrupos:

$$U(2) \supset U(1), \quad (1.53a)$$

$$U(2) \supset SO(2), \quad (1.53b)$$

$$U(2) \supset \overline{SO}(2), \quad (1.53c)$$

cada subgrupo está caracterizado por los operadores invariantes  $\hat{J}_z, \hat{J}_x$  y  $\hat{J}_y$  respectivamente, con vectores propios

$$\hat{J}_z|[N]\mu\rangle = \mu|[N]\mu\rangle = \mu|[N]n\rangle, \quad (1.54a)$$

$$\hat{J}_x|[N]\zeta\rangle = \zeta|[N]\zeta\rangle, \quad (1.54b)$$

$$\hat{J}_y|[N]\bar{\zeta}\rangle = \bar{\zeta}[N]\bar{\zeta}\rangle, \quad (1.54c)$$

y valores propios

$$\mu, \zeta, \bar{\zeta} = -\frac{N}{2}, -\frac{N}{2} + 1, \dots, \frac{N}{2}, \quad (1.55)$$

con la siguiente relación entre  $\mu$  y el número cuántico físico  $n$ :

$$n = j + \mu; \quad N - n = j - \mu, \quad (1.56)$$

donde  $j$ , es el momento angular asociado al grupo  $SU(2)$ . Lo vectores propios (1.54) constituyen una base completa, es decir:

$$\sum_{n=0}^N |[N]n\rangle\langle[N]n| = \sum_{\zeta=-N/2}^N |[N]\zeta\rangle\langle[N]\zeta| = \sum_{\bar{\zeta}=-N/2}^N |[N]\bar{\zeta}\rangle\langle[N]\bar{\zeta}| = 1. \quad (1.57)$$

La cadena (1.53a) tiene como operadores invariantes  $\{\hat{N}, \hat{n}\}$ , los cuales proveen de la base:

$$|[N]n\rangle = \frac{1}{\sqrt{(N-n)!n!}} (s^\dagger)^{N-n} (a^\dagger)^n |0\rangle. \quad (1.58)$$

Los elementos de matriz de los generadores (1.51) en la base (1.58) están dados por:

$$\hat{N}|[N]n\rangle = N|[N]n\rangle, \quad (1.59a)$$

$$\hat{n}|[N]n\rangle = n|[N]n\rangle, \quad (1.59b)$$

$$a^\dagger s|[N]n\rangle = \sqrt{(N-n)(n+1)}|[N]n+1\rangle, \quad (1.59c)$$

$$s^\dagger a|[N]n\rangle = \sqrt{(N-n+1)n}|[N]n-1\rangle, \quad (1.59d)$$

Mediante un mapeo entre las funciones propias del oscilador del armónico  $|n\rangle$  y los vectores  $|[N]n\rangle$  y el método de minimización descrito en el Apéndice C es posible identificar la coordenada y el momento en términos de los operadores  $\hat{J}_x$  y  $\hat{J}_y$ :

$$\hat{Q} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{\hbar}{\omega\mu}} \frac{2\hat{J}_x}{\sqrt{N}}; \quad \hat{P} = -\frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\hbar\omega\mu} \frac{2\hat{J}_y}{\sqrt{N}}. \quad (1.60)$$

Este hecho hace evidente la asociación de la coordenada y el momento con las cadenas (1.54b) y (1.54c), respectivamente. El espectro de la coordenada y el momento son discretos y sus valores se obtienen a través de las reglas de ramificación de cada cadena de subgrupos. Lo anterior establece el método algebraico de representación de variable discreta basado en el enfoque del grupo unitario  $U(2)$  o por sus siglas en inglés  $U(2)$ -UGA. Analizando la relación de conmutación entre la coordenada y el momento

$$[\hat{Q}, \hat{P}] = i\hbar \left(1 - \frac{2\hat{n}}{N}\right). \quad (1.61)$$

tiene una contribución dependiente de  $N$ , la cual tiende a cero cuando  $N$  es suficientemente grande para  $n$  fija, recuperándose el valor usual de este conmutador.

Por otro lado, considerando el mapeo:

$$\hat{q} |_{\hat{a}^\dagger(\hat{a}) \rightarrow \hat{b}^\dagger(\hat{b})} \rightarrow \hat{Q}; \quad \hat{p} |_{\hat{a}^\dagger(\hat{a}) \rightarrow \hat{b}^\dagger(\hat{b})} \rightarrow \hat{P}, \quad (1.62)$$

donde

$$\hat{b}^\dagger = \frac{\hat{a}^\dagger s}{\sqrt{N}}; \quad \hat{b} = \frac{s^\dagger \hat{a}}{\sqrt{N}}, \quad (1.63)$$

el Hamiltoniano del oscilador armónico en 1D (1.1) se traduce al espacio algebraico como:

$$\hat{H}_{alg}^{U(2)} = \frac{1}{2\mu} \hat{\mathcal{P}} + \frac{\mu\omega^2}{2} \hat{\mathcal{Q}}^2, \quad (1.64)$$

el cual mediante (1.64) puede reescribirse como:

$$\hat{H}_{alg}^{U(2)} = \frac{\hbar\omega}{N} (\hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2) = \frac{\hbar\omega}{N} (\hat{J}^2 - \hat{J}_z^2); \quad (1.65)$$

con  $\hat{J}^2 = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2$ .

Tomando en cuenta la identidad  $\hat{J}^2 = \hat{N}/2(\hat{N}/2 + 1)$ , la ecuación anterior se simplifica a:

$$\hat{H}_{alg}^{U(2)} = \hbar\omega \left( \hat{n} + \frac{1}{2} - \frac{\hat{n}^2}{N} \right). \quad (1.66)$$

La expresión (1.66) da lugar a otro resultado relevante: la cadena (1.53a) se identifica como la representación de la energía, debido a que el subgrupo  $U(1)$  provee la base  $|[N]n\rangle$  en la cual el hamiltoniano (1.66) es diagonal

$$\hat{H}_{alg}^{U(2)}|[N]n\rangle = E_n|[N]n\rangle, \quad E_n = \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} - \frac{n^2}{N} \right); \quad n = 0, 1, \dots, N. \quad (1.67)$$

Notemos que el hamiltoniano (1.64) contiene una contribución anarmónica que va como  $1/N$ , hecho que se refleja en la degeneración del espectro.

Como observamos, en el esquema del método  $U(2)$ -UGA cada cadena tiene una interpretación física evidente como se resume en la Tabla 1.1, lo cual implica que este formalismo puede ser aplicado a cualquier potencial considerando el límite de  $N$  grande para el número total de bosones. Lo anterior es la principal diferencia con el modelo vibrónico en 1D, en donde las otras dos cadenas no son relevantes y el número total de bosones está directamente relacionado con la profundidad del potencial. Algunas características del modelo vibrónico se describen en el Apéndice D.

TABLA 1.1: Identificación de las cadenas del grupo  $U(2)$  con la representación de energía, coordenadas y momento.

Cadena	Bases	Representación
$U(2) \supset U(1)$	$ [N]n\rangle$	Energía
$U(2) \supset SO(2)$	$ [N]\zeta\rangle$	Coordenadas
$U(2) \supset \overline{SO}(2)$	$ [N]\bar{\zeta}\rangle$	Momento

Las bases de la coordenada y el momento pueden ser escritas en términos de la base de la energía

$$|[N]\zeta\rangle = \sum_{n=0}^N \langle [N]n|[N]\zeta|[N]n\rangle, \quad (1.68)$$

$$|[N]\bar{\zeta}\rangle = \sum_{n=0}^N \langle [N]n|[N]\bar{\zeta}\rangle |[N]n\rangle, \quad (1.69)$$

donde los paréntesis de transformación  $\mathbf{T} \equiv ||\langle [N]n|[N]\zeta\rangle||$  y  $\mathbf{W} \equiv ||\langle [N]n|[N]\bar{\zeta}\rangle||$  se pueden obtener ya sea diagonalizando el operador invariante o de Casimir correspondiente o mediante expresiones analíticas [48]. Este último resultado indica que las tres bases en la Tabla 1.1 son equivalentes, ya que al estar conectadas vía los paréntesis de transformación se pueden usar para diagonalizar la representación matricial de cualquier operador.

Retomando el problema general de resolver la ecuación de Schrödinger asociada al Hamiltoniano (1.13), cuya representación algebraica se obtiene a través del mapeo (1.62)

$$\hat{H}_{alg}^{U(2)} = \frac{1}{2\mu} \hat{P}^2 + V(\hat{Q}). \quad (1.70)$$

En una manera similar a como se realizó en el método de HO-ADVR, es conveniente agregar y sustraer el término cuadrático  $\frac{\mu\omega^2}{2} \hat{Q}^2$  que permite identificar el Hamiltoniano del oscilador armónico, de donde obtenemos

$$H_{alg}^{U(2)} = \hbar\omega \left( \hat{n} + \frac{1}{2} - \frac{\hat{n}^2}{N} \right) + V'(\hat{Q}), \quad (1.71)$$

donde

$$V'(\hat{Q}) = -\frac{\omega^2\mu}{2} \hat{Q}^2 + V(\hat{Q}). \quad (1.72)$$

Usando los paréntesis de transformación  $\mathbf{T}$  asociados con la coordenada, el Hamiltoniano en la representación de la energía toma la forma [48, 50]

$$\mathbf{H}^{(E)} = \mathbf{\Lambda}^{(E)} + \mathbf{T}^\dagger \mathbf{\Lambda}^{(Q)} \mathbf{T}. \quad (1.73)$$

Como en los casos anteriores, la matriz  $\mathbf{T}$  se calcula una sola vez para un número total de bosones  $N$ , mientras que la matriz diagonal  $\mathbf{\Lambda}^{(Q)}$  cambia según un potencial específico.

Como se mencionó anteriormente, en el método  $U(2)$ -UGA aparece una degeneración accidental la cual debe ser removida [48, 50]. Esto se logra introduciendo un parámetro  $\epsilon$  en la representación matricial del oscilador armónico deformado

$$||\mathbf{\Lambda}^{(E)}|| = \left[ \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} - \epsilon \frac{n^2}{N} \right) \right] \delta_{n',n}, \quad (1.74)$$

donde  $\epsilon = 1$  for  $n < N/2$  and  $\epsilon = 0$  for  $n \geq N/2$ .

Con respecto al conmutador (1.22), la forma explícita de la representación matricial es diferente a los casos previos. Aunque para números cuánticos más bajos la igualdad progresivamente converge al resultado correcto, para números cuánticos altos la

contribución diagonal se duplica pasando por cero. Este comportamiento anómalo obliga a imponer la condición (1.74) con tal de eliminar los estados espurios.

En este capítulo describimos los elementos de los métodos algebraicos de representación de variable discreta (métodos ADVN) con base en los potenciales de oscilador armónico y de Morse, además del método algebraico basado en el grupo unitario  $U(2)$ . Los tres métodos tienen la característica de permitirnos diagonalizar un Hamiltoniano cuyo potencial depende de las coordenadas en forma sencilla. En el siguiente capítulo presentaremos algunas de las aplicaciones de estos métodos para sistemas en 1D.



## Capítulo 2

# Aplicaciones: potenciales interatómicos en 1D

En este capítulo aplicaremos los tres métodos algebraicos de representación de variable discreta o métodos ADVR presentados anteriormente en diferentes sistemas en 1D. Realizaremos una comparación de los resultados desde el punto de vista de la convergencia de la energía y las funciones de onda. Consideraremos los siguientes potenciales:

$$\text{Morse :} \quad V_{\text{M}}(q) = D[(1 - e^{-\beta(q-q_0)})^2 - 1], \quad (2.1a)$$

$$\text{Kratzer-Fues :} \quad V_{\text{K-F}}(q) = D\left(\frac{q_0^2}{q^2} - \frac{2q_0}{q}\right); \quad (2.1b)$$

$$\text{Deng-Fan :} \quad V_{\text{D-F}}(q) = D\left[\left(1 - \frac{e^{\beta q_0} - 1}{e^{\beta q} - 1}\right)^2 - 1\right], \quad (2.1c)$$

$$\text{Varshni :} \quad V_{\text{Var}}(q) = D\left[\left(1 - \frac{q_0}{q}e^{-\beta^2(q^2 - q_0^2)}\right)^2 - 1\right], \quad (2.1d)$$

donde  $D, q_0 > 0$ , y hemos considerado el cero de energía como el límite de disociación. Todos estos potenciales son asimétricos, la cual es una característica de los potenciales interatómicos. Para los tres primeros potenciales se conocen soluciones analíticas para las energías, lo cual no ocurre para el potencial de Varshni. A continuación presentamos dichas soluciones.

### 2.1. Potenciales interatómicos

#### Potencial de Morse

El Hamiltoniano en el espacio de configuraciones asociado al potencial de Morse es:

$$\hat{H}_{cs} = \frac{1}{2\mu}\hat{p}^2 + D[(1 - e^{-\beta(q-q_0)})^2 - 1], \quad (2.2)$$

donde  $D$  es la profundidad del potencial,  $q_0$  es la posición de equilibrio y  $\beta$  está relacionada con el alcance del potencial. Las soluciones de la correspondiente ecuación

de Schrödinger están dadas por

$$\langle q|jv\rangle = N_v^j e^{-\frac{y}{2}} y^{j-v} L_v^{2(j-v)}(y), \quad (2.3)$$

donde  $L_v^s(y)$  son los polinomios asociados de Laguerre, el argumento  $y$  está relacionado con la coordenada física  $q$  mediante  $y = (2j+1)e^{-\beta q}$ , donde  $j$  está relacionada con la profundidad del potencial y  $N_v^j$  es la constante de normalización [48], dada por:

$$N_v^j = \sqrt{\frac{2\beta(j-v)\Gamma(v+1)}{\Gamma(2j-v+1)}}. \quad (2.4)$$

Los valores propios del Hamiltoniano (2.2) son:

$$E_M(v) = \hbar\omega \left[ (v+1/2) - \frac{1}{k}(v+1/2)^2 \right] - D, \quad (2.5)$$

donde  $v = 0, 1, \dots, j-1$ ,  $k = 2j+1$  y

$$\omega = \sqrt{\frac{2D\beta^2}{\mu}}; \quad k = \sqrt{\frac{8D\mu}{\hbar^2\beta^2}}. \quad (2.6)$$

Por simplicidad tomaremos  $\hbar\omega$  como unidad de energía y  $d = \sqrt{\hbar/(\mu\omega)}$  como unidad de longitud. En este caso tenemos las relaciones:

$$\bar{D} = \frac{k}{4}; \quad \bar{\beta} = \sqrt{\frac{2}{k}}; \quad (2.7)$$

donde la notación con barra se refiere a que se encuentran expresados en unidades adimensionales.

## Potencial de Kratzer-Fues

El Hamiltoniano en el espacio de configuraciones asociado al potencial de Kratzer-Fues está dado por:

$$\hat{H}_{cs} = \frac{1}{2\mu}\hat{p}^2 + D\left(\frac{q_0^2}{q^2} - \frac{2q_0}{q}\right), \quad (2.8)$$

donde  $D$  es la profundidad del potencial y  $q_0$  se refiere a la posición de equilibrio. La ecuación de Schrödinger correspondiente al Hamiltoniano (2.8) tiene la siguiente expresión analítica para la energía [73-75]

$$E(v) = -\frac{\hbar^2}{2\mu q_0^2} \gamma^4 \left( v + \frac{1}{2} + \sqrt{\frac{1}{4} + \gamma^2} \right)^{-2}; \quad v = 0, 1, 2, \dots; \quad \gamma^2 = \frac{2\mu q_0^2}{\hbar} D. \quad (2.9)$$

Es conveniente expresar la solución en unidades de energía  $\hbar\omega$  y longitud  $d$  respectivamente, como en el caso previo. El resultado es:

$$\bar{E}(v) = \frac{E(v)}{\hbar\omega} = -2\bar{D}^2\bar{q}_0^2 \left( v + \frac{1}{2} + \sqrt{\frac{1}{4} + 2\bar{D}^2\bar{q}_0^2} \right)^{-2}, \quad (2.10)$$

donde

$$\bar{D} = \frac{D}{\hbar\omega}; \quad \bar{q}_0 = \frac{q_0}{d}; \quad \gamma^2 = 2\bar{D}\bar{q}_0^2. \quad (2.11)$$

### Potencial de Deng-Fan

Otra alternativa propuesta para describir las interacciones interatómicas es el potencial de Deng-Fan con el Hamiltoniano: [76]

$$\hat{H}_{cs} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + D \left( 1 - \frac{e^{\beta q_0} - 1}{e^{\beta q} - 1} \right)^2, \quad (2.12)$$

donde  $q_0$  es la posición de equilibrio,  $\beta$  corresponde al alcance del potencial y  $D$  es la profundidad del pozo. La solución analítica de la energía está dada por [76].

$$4\lambda(E - D) = 2b\lambda D(2 + b) - f(v) - \frac{b^2\lambda^2 D^2(2 + b)^2}{f(v)} \quad (2.13)$$

donde

$$f(v) = \left[ \left( v + \frac{1}{2} \right) \pm \sqrt{\frac{1}{4} + \lambda D b^2} \right]^2; \quad \lambda = 2\mu/\beta^2\hbar; \quad b = e^{\beta q_0} - 1. \quad (2.14)$$

Es conveniente expresar la solución en unidades de  $\hbar\omega$  y  $d$ :

$$(\bar{E} - \bar{D}) = \frac{\bar{b}}{2}\bar{D}(2 + \bar{b}) - \frac{1}{4\bar{\lambda}}\bar{f}(v) - \frac{\bar{b}^2\bar{\lambda}\bar{D}^2(2 + \bar{b})^2}{4\bar{f}(v)}, \quad (2.15)$$

donde los parámetros adimensionales están dados por

$$\bar{f}(v) = \left[ \left( v + \frac{1}{2} \right) \pm \sqrt{\frac{1}{4} + \bar{\lambda}\bar{D}\bar{b}^2} \right]^2, \quad (2.16)$$

con las identificaciones

$$\begin{aligned} \bar{E} &= \frac{E}{\hbar\omega}; & \bar{D} &= \frac{D}{\hbar\omega}; & \bar{\lambda} &= \hbar\omega\lambda = \frac{2}{\beta^2}; \\ \bar{b} &= e^{\bar{\beta}q_0} - 1; & \bar{\beta} &= \beta\lambda_0; & \bar{q}_0 &= q_0/d. \end{aligned} \quad (2.17)$$

## Potencial de Varshni

El potencial de Varshni está definido por [77]

$$V_{\text{Var}}(q) = D \left[ \left( 1 - \frac{q_0}{q} e^{-\beta^2 (q^2 - q_0^2)} \right)^2 - 1 \right], \quad (2.18)$$

donde  $D$  y  $q_0$  son la profundidad y la posición de equilibrio respectivamente. Este potencial fue el punto de partida para proponer una familia de potenciales modificando el argumento de la exponencial [78]. Las soluciones analíticas de la ecuación de Schrödinger asociadas a este potencial no se conocen [77]. Sin embargo, es interesante incluir este potencial con el objetivo de comparar la convergencia de los tres métodos métodos ADVR y su poder para obtener las energías y las funciones de onda de sistemas en 1D.

## 2.2. Análisis de resultados

En la Figura 2.1 se muestran los cuatro potenciales (2.1) en las unidades de  $\hbar\omega$  y  $d$  para la energía y la distancia, respectivamente. Como comparación, hemos considerado  $j = 20$  para fijar la profundidad de los potenciales. A continuación consideraremos la descripción de las energías y de las funciones de onda para estos potenciales en el esquema de los métodos algebraicos DVR.

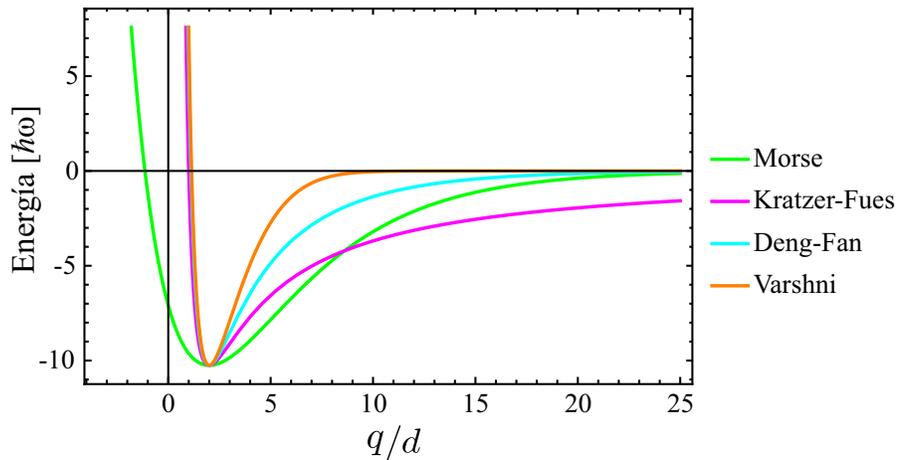


FIGURA 2.1: Los potenciales considerados para evaluar los métodos ADVR. Los parámetros utilizados en las ecuaciones (2.1) son  $j = 20$  ( $\bar{D} = 10,25$ ),  $\bar{q}_0 = 2,0$  y  $\bar{\beta} = \sqrt{1/(2\bar{D})}$ .

Cabe mencionar que el número de dígitos significativos reportados en todas las tablas es tal que permite ver las diferencias entre los métodos y no está relacionado con la precisión.

### 2.2.1. Potencial de Morse

Comenzaremos analizando las energías y las funciones de onda del potencial de Morse con  $j = 20$ . Este potencial presenta 20 estados ligados. En la Tabla 2.1 se presenta una comparación entre la energía teórica  $\bar{E}_T(v)$  calculada con (2.5) y los valores calculados  $\bar{E}_C(v)$  obtenidos con los métodos  $U(2)$ -UGA, HO-ADVR y M-ADVR. Para el método  $U(2)$ -UGA,  $N$  es el número total de bosones, mientras que para los otros métodos  $N + 1$  es la dimensión de la base. Dado que nuestros métodos describen bien la parte baja del espectro, nos enfocaremos en los 10 primeros niveles para intentar reproducir fielmente los estados propios. El criterio para establecer la dimensión de las tres bases consiste en obtener un error relativo máximo del 5 % entre las energías calculadas y el valor teórico comparadas individualmente.

Como se puede observar, la convergencia más rápida se obtiene con el método M-ADVR con  $N = 25$ . Este es un resultado esperado ya que el potencial en estudio es el mismo que el potencial que genera la base. El método HO-ADVR con  $N = 49$  provee la segunda mejor convergencia. Finalmente el método  $U(2)$ -UGA describe el espectro con errores similares pero con  $N = 908$ , un valor significativamente grande comparado con los anteriores en cuanto a la energía se refiere.

TABLA 2.1: Energías de los 10 primeros niveles del potencial de Morse considerando  $j = 20$ . El criterio de convergencia consiste en obtener errores relativos  $< 5\%$  entre el valor teórico  $\bar{E}_T(v)$  y los valores calculados  $\bar{E}_C(v)$  con los diferentes métodos ADVR.

		$U(2)$ -UGA		HO-ADVR		M-ADVR	
		$N = 908$		$N = 49$		$N = 25$	
$v$	$\bar{E}_T(v)$	$\bar{E}_C(v)$	% error	$\bar{E}_C(v)$	% error	$\bar{E}_C(v)$	% error
0	-9.7561	-9.7584	0.0234	-9.7561	0.0000	-9.7561	0.0000
1	-8.8049	-8.8137	0.1000	-8.8049	0.0000	-8.8049	0.0000
2	-7.9024	-7.9208	0.2322	-7.9024	0.0000	-7.9024	0.0000
3	-7.0488	-7.0794	0.4348	-7.0488	0.0000	-7.0488	0.0000
4	-6.2439	-6.2894	0.7282	-6.2439	0.0000	-6.2439	0.0000
5	-5.4878	-5.5503	1.1396	-5.4878	0.0001	-5.4878	0.0001
6	-4.7805	-4.8621	1.7068	-4.7802	0.0051	-4.7805	0.0007
7	-4.1220	-4.2243	2.4823	-4.1177	0.1029	-4.1220	0.0007
8	-3.5122	-3.6366	3.5415	-3.4770	1.0007	-3.5124	0.0049
9	-2.9512	-3.0986	4.9943	-2.8037	4.9978	-2.9892	1.2863

Para evaluar la efectividad de los métodos describiendo las funciones de onda, en la Figura 2.2 se presenta una comparación entre las funciones de onda analíticas (2.3), mostradas con una línea punteada (rojo), y las calculadas con los tres métodos ADVR. Para los métodos HO-ADVR y M-ADVR la buena convergencia en la energía no implica una convergencia en la función de onda, este hecho se manifiesta en los estados con  $v = 9$  en el cual se observa la mala predicción de las funciones de onda. En contraste, la función de onda obtenida mediante el método  $U(2)$ -UGA reproduce exactamente las funciones analíticas, lo cual nos indica que con este método la convergencia de la energía implica una alta calidad en las funciones de onda. Para

obtener funciones de onda comparables en los tres métodos es necesario aumentar la dimensión de la base, en particular para los métodos HO-ADVR y M-ADVR. Esto se muestra en la parte inferior de la Figura 2.2.

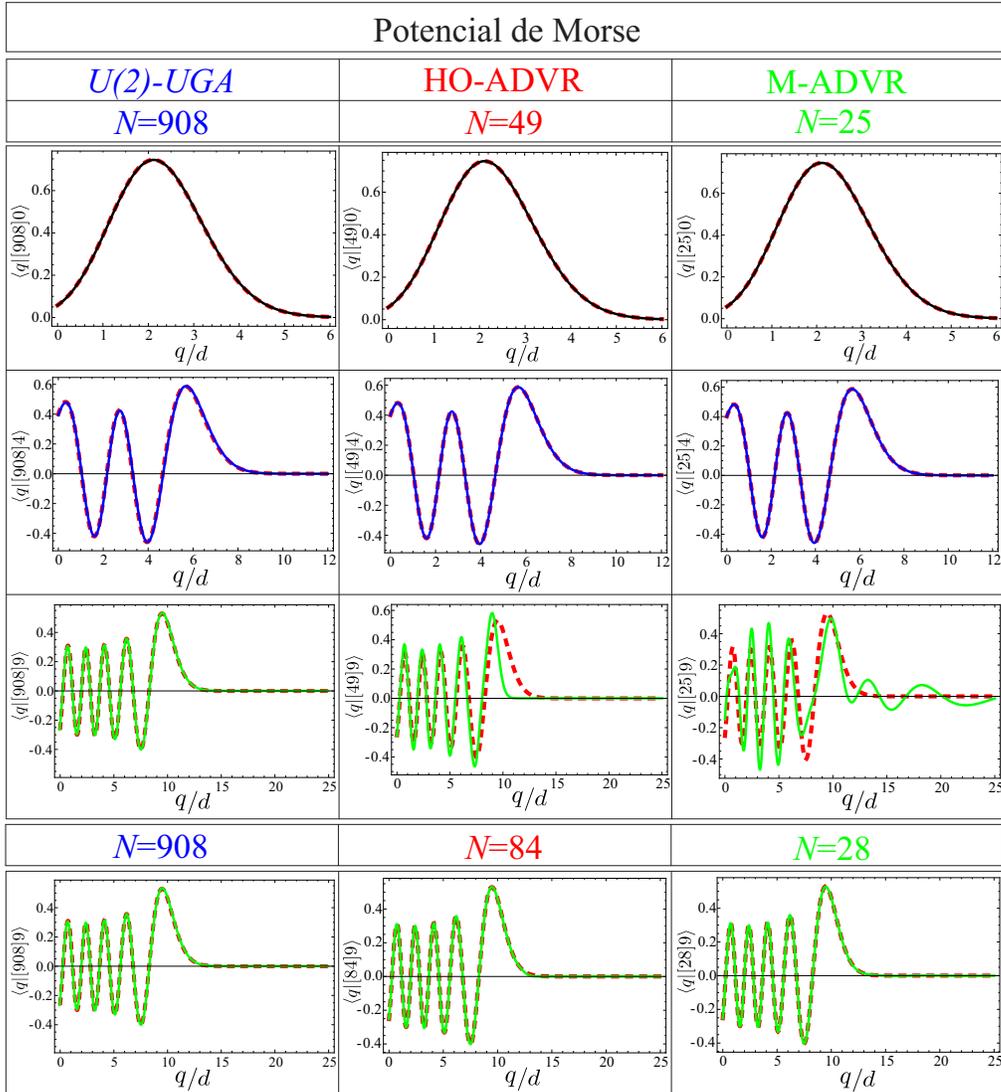


FIGURA 2.2: Funciones de onda del potencial de Morse con  $v = 0, 4, 9$  obtenidas con los tres métodos ADVR. Con la finalidad de obtener una buena convergencia en el último estado se debe incrementar las dimensiones de las bases de los métodos HO-ADVR y M-DVR.

Como se describe en la Ref. [67] el parámetro  $\sigma = 1$  en (1.30) separa los estados ligados de la parte continua del espectro. Esto significa que en el esquema del método M-ADVR los  $j$  vectores propios asociados a los estados ligados deberían de escribirse en términos de un desarrollo de dimensión  $j$  en la base QNSB. Esto contrasta con los resultados mostrados en la Tabla 2.1 así como en la Figura 2.2, donde la dimensión  $N = 28$  solamente permite describir la mitad de los estados. Este hecho se puede

explicar mediante la aproximación involucrada en el método M-ADVR al obtener las representaciones matriciales de la coordenada y el momento (1.46). Para cualquier valor de  $N > j$  la representación matricial del Hamiltoniano es tridiagonal, mientras que la matriz de los vectores propios para los estados ligados  $|\psi_v\rangle$  es diagonal en bloques con la forma

$$|N; \psi_v\rangle = \sum_{n=0}^{j-1} \langle \Phi_n^\sigma | N; \psi_v \rangle | \Phi_n^\sigma \rangle, \quad (2.19)$$

donde asumimos  $\sigma = 1$ . Se debe aclarar que para  $N > j$  los coeficientes convergen a las funciones de onda exactas (en nuestro caso  $j = 20$  y  $N = 28$ ).

### 2.2.2. Potencial de Kratzer-Fues

Consideremos el potencial de Kratzer-Fues con una profundidad  $\bar{D} = 10,25$  y el mínimo localizado en  $\bar{q}_0 = 2$  como se hizo en caso del potencial de Morse. En la Tabla 2.2 se muestra una comparación entre la energía analítica (2.10) y los valores predichos por los diferentes métodos ADVR. Al igual que en el ejemplo anterior, el método  $U(2)$ -UGA necesita una base considerablemente más grande para lograr acercarse a las energías analíticas. Como se hizo anteriormente, para analizar la convergencia de las energías de los tres métodos ADVR se consideró el criterio basado en un error relativo menor al 5 % al comparar una a una las energías analíticas  $\bar{E}_T$  y las energías calculadas  $\bar{E}_C$ . Podemos observar que existe un aumento significativo del error para el último estado con  $v = 9$  para los métodos HO-ADVR y M-ADVR.

TABLA 2.2: Energías del potencial de Kratzer-Fues, la profundidad del potencial coincide con la del potencial de Morse. El criterio de convergencia consiste en obtener errores relativos  $< 5\%$  entre el valor teórico  $\bar{E}_T(v)$  y los valores calculados  $\bar{E}_C(v)$  con los diferentes métodos ADVR.

		U(2)-UGA		HO-ADVR		M-ADVR	
		N = 1167		N = 107		N = 24	
v	$\bar{E}_T(v)$	$\bar{E}_C(v)$	% error	$\bar{E}_C(v)$	% error	$\bar{E}_C(v)$	% error
0	-9.1789	-9.1831	0.0460	-9.1789	0.0000	-9.1795	0.0068
1	-7.5241	-7.5378	0.1823	-7.5241	0.0000	-7.5255	0.0185
2	-6.2796	-6.3041	0.3897	-6.2796	0.0000	-6.2815	0.0297
3	-5.3202	-5.3560	0.6741	-5.3202	0.0000	-5.3223	0.0400
4	-4.5649	-4.6127	1.0482	-4.5649	0.0000	-4.5673	0.0534
5	-3.9597	-4.0203	1.5291	-3.9597	0.0000	-3.9628	0.0778
6	-3.4674	-3.5415	2.1374	-3.4674	0.0006	-3.4718	0.1252
7	-3.0615	-3.1502	2.8974	-3.0602	0.0427	-3.0682	0.2177
8	-2.7229	-2.8274	3.8376	-2.7012	0.7968	-2.7343	0.4186
9	-2.4375	-2.5592	4.9915	-2.3213	4.7671	-2.4639	1.0826

En la Figura 2.3 se muestra la comparación de la función de onda generada por los tres métodos algebraicos. Calculamos las funciones de onda para tres estados, con  $v = 0, 4, 9$ . Para este potencial no se muestra una gráfica de la función de onda analítica. Podemos notar la consecuencia del aumento del error a través de la calidad de la función de onda para  $v = 9$  predicha por los métodos HO-ADVR y M-ADVR

con  $N = 107$  y  $N = 24$  respectivamente. Para poder evaluar la convergencia de las funciones de onda establecimos dos criterios: el primero, cuando la función de onda no cambie al aumentar la dimensión de la base usando un sólo método ADVR; el segundo, cuando se obtiene la misma función de onda con los tres métodos. Como se muestra en la parte inferior de la Figura 2.3, fue necesario incrementar la base en los métodos HO-ADVR y M-ADVR para calcular la función de onda del estado con  $v = 9$ . Una vez más, el método M-ADVR provee la mejor descripción con  $N = 49$ . Esto se explica por el hecho de que estamos describiendo un potencial asimétrico con una base asociada un potencial con las mismas características.

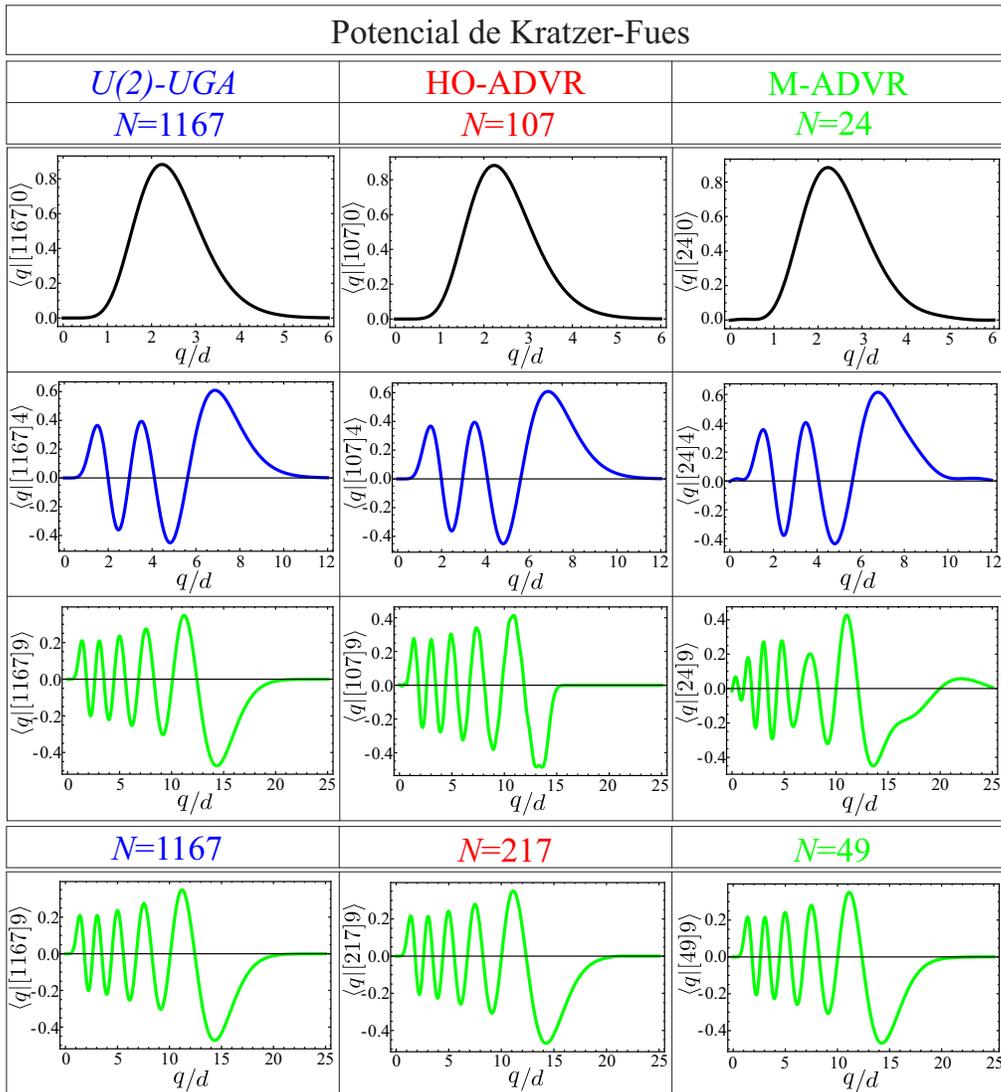


FIGURA 2.3: Funciones de onda del potencial de Kratzer-Fues con  $v = 0, 4, 9$  obtenidas con los tres métodos ADVR. Para conseguir una buena convergencia fue necesario aumentar la dimensión de la base para el último estado con los métodos HO-ADVR y M-ADVR.

### 2.2.3. Potencial de Deng-Fan

Como tercer ejemplo consideremos el potencial de Deng-Fan (2.12), con una profundidad  $\bar{D} = 10,25$  y el mínimo localizado en  $\bar{q}_0 = 2$ . Con estos parámetros del potencial y considerando el signo positivo en la ecuación (2.16) tenemos estados hasta el número cuántico  $v = 7$ . Las energías analíticas provistas por (2.15) y las energías calculadas con los tres métodos ADVR se muestran en la Tabla 2.4. El parámetro  $N$  es el número total de bosones para  $U(2)$ -UGA, mientras que para los otros métodos  $N + 1$  es la dimensión de la base. Para este potencial se usó el mismo criterio de convergencia en las energías que en los dos casos anteriores. De forma similar al potencial de Morse y de Kratzer-Fues, la mejor convergencia se obtuvo con los métodos HO-ADVR y M-ADVR a excepción del último estado el cual presenta un aumento significativo en el error relativo con ambos métodos.

TABLA 2.3: Energías del potencial de Deng-Fan, la profundidad del potencial coincide con la del potencial de Morse. El criterio de convergencia consiste en obtener errores relativos  $< 5\%$  entre el valor teórico  $\bar{E}_T(v)$  y los valores calculados  $\bar{E}_C(v)$  con los diferentes métodos ADVR.

		$U(2)$ -UGA		HO-ADVR		M-ADVR	
		$N = 2021$		$N = 69$		$N = 29$	
$v$	$\bar{E}_T(v)$	$\bar{E}_C(v)$	% error	$\bar{E}_C(v)$	% error	$\bar{E}_C(v)$	% error
0	-8.9160	-8.9191	0.0351	-8.9160	0.0000	-8.9164	0.0052
1	-6.7824	-6.7925	0.1487	-6.7824	0.0000	-6.7854	0.0442
2	-5.1363	-5.1540	0.3442	-5.1363	0.0000	-5.1450	0.1684
3	-3.8545	-3.8796	0.6516	-3.8545	0.0000	-3.8714	0.4407
4	-2.8511	-2.8832	1.1262	-2.8511	0.0000	-2.8776	0.9313
5	-2.0650	-2.1036	1.8653	-2.0650	0.0010	-2.1007	1.7274
6	-1.4518	-1.4960	3.0438	-1.4498	0.1389	-1.4948	2.9573
7	-0.9783	-1.0272	4.9955	-0.9360	4.3323	-1.0257	4.8392

No contamos con una expresión analítica para las funciones de onda del potencial de Deng-Fan, por lo tanto para analizar su convergencia utilizamos los dos criterios del caso anterior. En la Figura 2.4 se muestran los estados con  $v = 0, 3, 7$ . Una vez más, los tres primeros renglones muestran las funciones de onda calculadas con los tres métodos ADVR con el valor de  $N$  reportado en la Tabla 2.3, mientras que el último renglón muestra la función de onda del estado con  $v = 7$  que resulta al aumentar la longitud de la base para los métodos HO-ADVR y M-ADVR con la finalidad de alcanzar la convergencia de ese estado. En este ejemplo una vez más se nota que el método  $U(2)$ -UGA necesita un mayor número de bosones para alcanzar la convergencia en la energía y en las funciones de onda. Dada la simetría del potencial de Deng-Fan, el método M-ADVR resulta ser el más eficiente para su descripción.

### 2.2.4. Potencial de Varshni

El último de los potenciales interatómicos que presentamos es el de Varshni (2.1). Se tomaron los parámetros  $\bar{D} = 10,25$  y el mínimo localizado en  $\bar{q}_0 = 2$ . No se conoce una expresión analítica para las energías de este potencial, en consecuencia consideramos

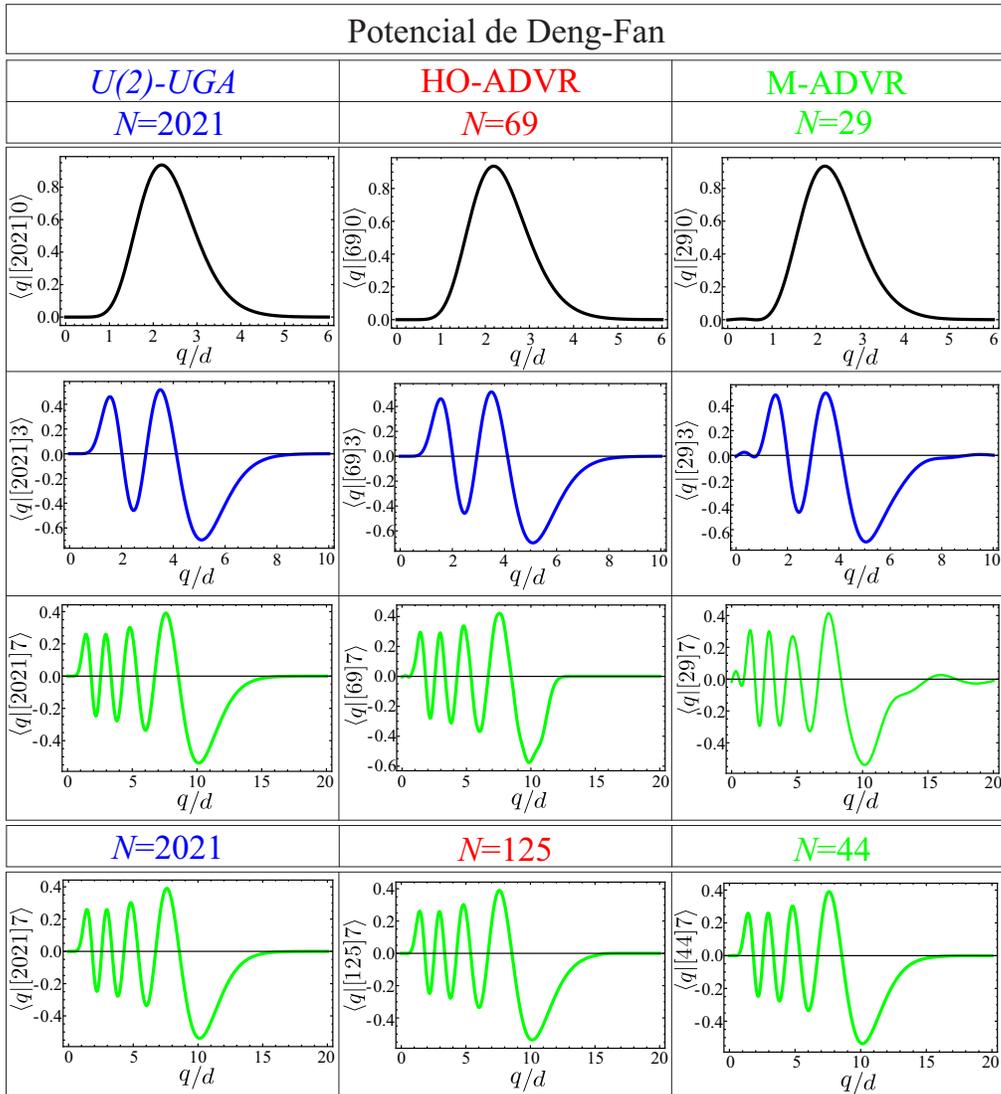


FIGURA 2.4: Funciones de onda del potencial de Deng-Fan para  $v = 0, 3, 7$  obtenidas con los tres métodos ADVR. Se aumentó la dimensión de la base en los métodos HO-ADVR y Morse-ADVR para obtener la convergencia del estado con  $v = 7$ .

como criterio de convergencia el hecho de que los estados con número cuántico hasta  $v = 5$  no cambiaran al aumentar la base y coincidieran en los métodos HO-ADVR y M-ADVR, al ser éstos los que requieren una dimensión de la base menor. Posteriormente se consideró que las energías calculadas con el método  $U(2)$ -UGA tuvieran un error relativo  $< 5\%$  respecto a los otros dos métodos. La Tabla 2.4 muestra las energías calculadas con los tres métodos. Podemos notar que los métodos HO-ADVR y M-ADVR necesitan la misma dimensión de la base para alcanzar la convergencia en las energías. Una vez más el método  $U(2)$ -UGA requiere una base mucho más grande para obtener una buena descripción. En la Figura 2.5 se muestran las funciones de onda de tres estados representativos del potencial de Varshni. Una vez más se considera

como criterio de convergencia la coincidencia de las funciones de onda al calcularlas con los tres métodos. Aunque presentamos las gráficas por separado la coincidencia entre ellas es exacta.

TABLA 2.4: Energías del potencial de Varshni. Dado que no hay una expresión analítica para la energía, se consideró como criterio de convergencia que la energía de los estados con  $v = 0$  hasta 5 coincidieran para los métodos HO-ADVR y M-ADVR mientras que para el método  $U(2)$ -UGA se obtuviera un error relativo en las energías  $< 5\%$  respecto a los otros métodos.

	$U(2)$ -UGA		HO-ADVR	M-ADVR
	$N = 1333$		$N = 133$	$N = 133$
$v$	$E_C(v)$	% error	$E_C(v)$	$E_C(v)$
0	-8.7295	0.0643	-8.7239	-8.7239
1	-6.1471	0.3074	-6.1282	-6.1282
2	-4.0391	0.8395	-4.0055	-4.0055
3	-2.3628	1.9968	-2.3166	-2.3166
4	-1.1046	4.9941	-1.0520	-1.0520
5	-0.2836	18.5540	-0.2392	-0.2392

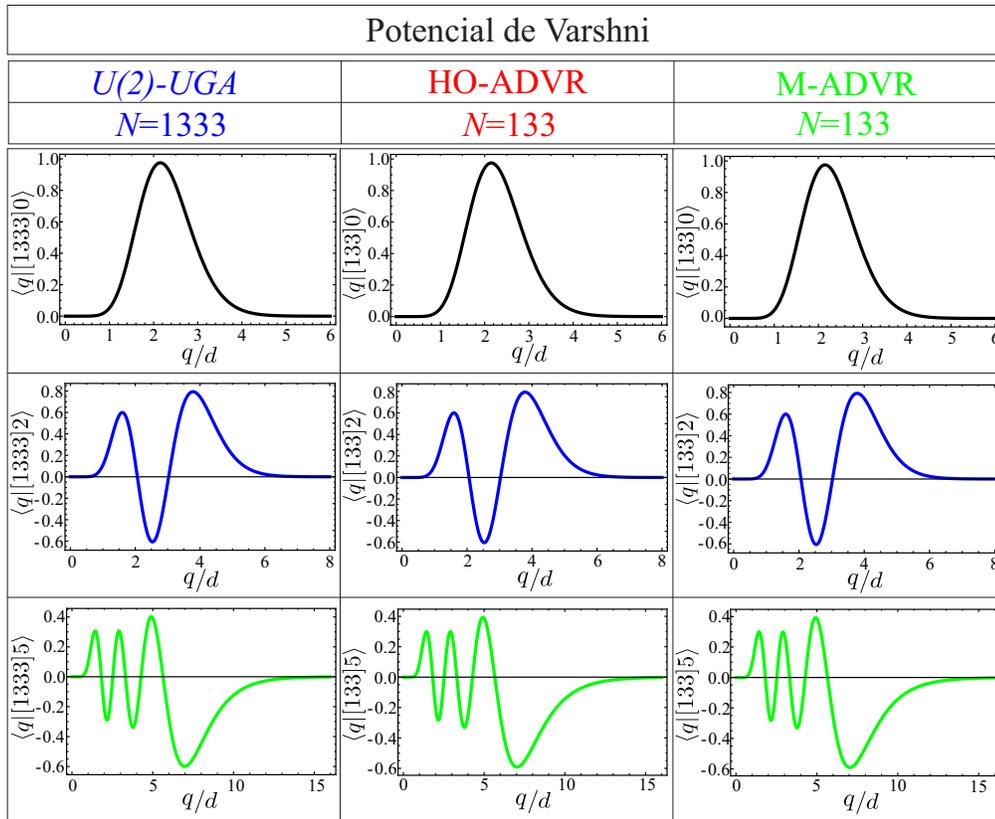


FIGURA 2.5: Funciones de onda del potencial de Varshni con  $v = 0, 2, 5$  obtenidas con los tres métodos ADVR. La convergencia se alcanza cuando las funciones de onda coinciden en los tres métodos.

### 2.2.5. Potencial de Lennard-Jones

En esta sección consideraremos el potencial de Lennard-Jones (LJ) el cual se utiliza para describir interacciones intermoleculares. La obtención de las soluciones de este potencial es particularmente difícil, por lo cual presenta un reto para probar nuestro método. El potencial de LJ está definido por

$$V_{LJ}(q) = D \left[ \left( \frac{q_0}{q} \right)^{12} - 2 \left( \frac{q_0}{q} \right)^6 \right]. \quad (2.20)$$

donde  $D$  es la profundidad del potencial con el mínimo localizado en  $q_0$ . A partir de este momento tomaremos  $D = 1$  y  $\hbar^2/\mu = 1$ . Entonces la ecuación de Schrödinger a resolver es:

$$\left\{ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dq^2} + \left[ \left( \frac{q_0}{q} \right)^{12} - 2 \left( \frac{q_0}{q} \right)^6 \right] \right\} \langle q | \Psi_n \rangle = E_n \langle q | \Psi_n \rangle. \quad (2.21)$$

Primero intentaremos atacar este problema utilizando directamente el método algebraico de representación de variable discreta basado en el potencial de Morse (M-ADVR) descrito en la sección 1.1, ya que el hecho de estar basado en un potencial asimétrico lo hace el más adecuado para tratar el potencial de LJ. Este tratamiento se presenta a continuación.

#### Aplicación directa del método M-ADVR

En el esquema del método M-ADVR las soluciones del Hamiltoniano (2.21) se obtienen a través de la representación matricial (1.46). Sin embargo, por conveniencia consideraremos los coeficientes de transformación  $\mathbf{W}$  en unidades adimensionales. Esto se logra a través de diagonalizar la matriz asociada al momento  $\bar{p} = p/(\hbar\beta/2)$ , cuyos elementos son:

$$\|\bar{p}\| = i \langle \Phi_n^\sigma | (\hat{K}_+ - \hat{K}_-) | \Phi_n^\sigma \rangle, \quad (2.22)$$

La matriz del Hamiltoniano (1.46) toma la forma

$$\mathbf{H} = \frac{\beta^2}{8} \bar{\mathbf{W}}^\dagger \mathbf{\Lambda}^{(\bar{p})} \bar{\mathbf{W}} + \mathbf{T}^\dagger \mathbf{\Lambda}^{(q)} \mathbf{T}, \quad (2.23)$$

con la matriz diagonal  $\mathbf{\Lambda}^{(\bar{p})}$  dada por

$$\|\mathbf{\Lambda}^{(\bar{p})}\| = \bar{p}_i^2 \delta_{ij}, \quad (2.24)$$

mientras que  $\mathbf{\Lambda}^{(q)}$ :

$$\|\mathbf{\Lambda}^{(q)}\| = \left[ \left( \frac{q_0}{q_i} \right)^{12} - 2 \left( \frac{q_0}{q_i} \right)^6 \right] \delta_{ij}, \quad (2.25)$$

con  $q_i$  dada por (1.45). El Hamiltoniano (2.23) se diagonaliza ajustando los parámetros  $j$  y  $\beta$  que aparecen en (1.32) considerando  $\hbar^2/\mu = 1$  y la relación:

$$D = k^2 \frac{\hbar^2 \beta^2}{8\mu} \rightarrow D = k^2 \frac{\beta^2}{8}. \quad (2.26)$$

Si se impone la condición  $D = 1$ , obtenemos la relación

$$k = \sqrt{\frac{8}{\beta^2}}. \quad (2.27)$$

Además si tomamos en cuenta que en la variable de Morse (1.32) se encuentra en la posición de equilibrio

$$\beta q_0 = 1, \quad (2.28)$$

se obtiene que  $\beta = 0,0287$  y a partir de (2.26) obtenemos  $k = 98$  ( $j \approx 50$ ). Empezando con estas condiciones iniciales y considerando la dimensión de la base  $N = 40$ , se optimizaron los parámetros  $\beta$  y  $j$ , cuyos valores finales son  $\beta = 0,027$  y  $j = 80$ .

En la Tabla 2.5 se muestra la comparación entre los resultados obtenidos a través del método de diferencias finitas por Bordoní *et al.* en la Ref. [71] y los resultados obtenidos con nuestro método M-ADVR. A pesar de que las energías calculadas con nuestro método se asemejan bastante a las reportadas en la Ref. [71], es necesario evaluar si se reproduce la física del problema para lo cual calcularemos las funciones de onda, las cuales se dan en términos de la base QNSB dada en (1.30).

TABLA 2.5: Comparación entre las energías obtenidas con el método M-ADVR y las energías de la Ref. [71]. Las energías de la segunda columna se calcularon diagonalizando el Hamiltoniano (2.23) usando (2.24) y (2.25). La dimensión de la base se considera  $N = 40$ . Se consideraron los parámetros  $j = 80$  y  $\beta = 0,027$ .

$v$	LJ [71]	$N = 40$ $j = 80; \beta = 0,027$
0	-0.8824	-0.8896
1	-0.6749	-0.6937
2	-0.5014	-0.4868
3	-0.3595	-0.3098
4	-0.2464	-0.1834
5	-0.1593	-0.1612
6	-0.0951	-0.1005
7	-0.0508	-0.0494
8	-0.0228	-0.0204
9	-0.0075	-0.0061
10	-0.0013	-0.0008

En la Figura 2.6 se muestran los tres primeros estados  $\{ \langle q | \Psi_n \rangle; n = 0, 1, 2 \}$  junto con la densidad de probabilidad  $|\langle q | \Psi_n \rangle|^2$ . Se observa que en general se reproduce la forma de la función de onda, sin embargo aparecen oscilaciones debido a la falta de

convergencia. En los potenciales analizados anteriormente, estas oscilaciones desaparecían al incrementar la dimensión de la base pero en este ejemplo no fue así, ya que al aumentar la dimensión el método fallaba. Lo anterior se puede atribuir a que las potencias involucradas en el potencial de LJ conllevan a divergencias en el método M-ADVR.

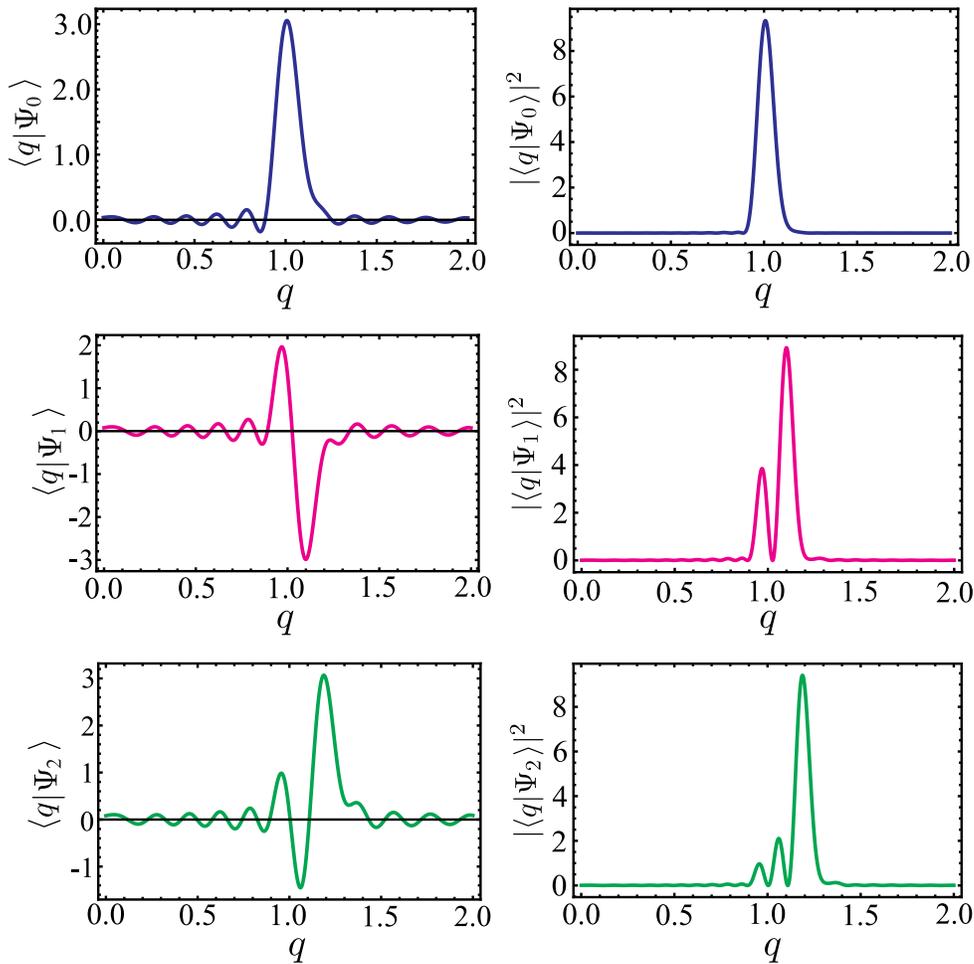


FIGURA 2.6: Funciones de onda obtenidas con el método M-ADVR. Los parámetros considerados fueron  $j = 80$  y  $\beta = 0,027$ . Aunque la función de onda presenta el comportamiento general en concordancia con el número de nodos se observan oscilaciones que no desaparecen al incrementar la dimensión de la base.

Dado que la aplicación directa del método M-ADVR para resolver el Hamiltoniano asociado al potencial de Lennard-Jones no reproduce satisfactoriamente las funciones de onda consideraremos la idea presentada en la Ref. [71], la cual consiste en expresar el potencial de LJ como una expansión en serie de potencias de la variable de Morse, aunque en nuestro caso realizaremos los cambios pertinentes para poder aplicar nuestro método M-ADVR. El planteamiento de dicha expansión se describe a continuación.

### Desarrollo en términos de la variable de Morse

Como hemos visto, los métodos ADVR permiten expresar cualquier función que dependa de las coordenadas como una matriz diagonal  $\Lambda^{(q)}$ , esto brinda la posibilidad de considerar potenciales cuya expresión está en términos de series de funciones. Dentro del esquema del método M-ADVR, exploraremos la posibilidad de estudiar un potencial objetivo  $V(q)$  expresado como un desarrollo que modifica el potencial de Morse  $V_M(q)$  a través de una corrección  $V_d(q)$  [71]:

$$V(q) = V_M(q) + V_d(q), \quad (2.29)$$

donde

$$V_d(q) = \sum_{i=3}^{N_{\max}} a_i [v(q)]^i, \quad (2.30)$$

es un desarrollo en series de la variable de Morse  $v(q) = e^{-\alpha(q-q_0)} - 1$ . El término con  $i = 2$  no aparece ya que está incluido en la contribución del potencial de Morse  $V_M(q)$ . Notemos que

$$v(q_0) = 0; \quad \lim_{q \rightarrow \infty} v(q) = -1, \quad (2.31)$$

lo cual permite que el desarrollo (2.30) no modifique la posición del mínimo del potencial determinado por el término  $V_M(q)$  y multiplicando por una constante adecuada se mantiene el comportamiento asintótico del potencial.

Consideremos el desarrollo del potencial (2.29)

$$V(\alpha, \mathbf{a}; q) = V_0 + \sum_{i=2}^{N_{\max}} a_i [v(q)]^i, \quad (2.32)$$

con  $\alpha$  y  $\mathbf{a} = \{a_i, i = 2, \dots, N_{\max} - 1\}$  parámetros por ajustar con la condición

$$V_0 + \sum_{i=2}^{N_{\max}} a_i (-1)^i = E_{\text{dis}}, \quad (2.33)$$

para la energía de disociación  $E_{\text{dis}}$  y la profundidad del potencial  $V_0$ . Los parámetros  $\{a_i; i = 2, \dots, N_{\max} - 1, \alpha\}$  se ajustan para reproducir el potencial objetivo  $V(q)$  el cual puede estar dado en forma analítica o mediante cálculos a primeros principios. En ambos casos lo importante es minimizar la función error entre el potencial objetivo  $V(q)$  y el desarrollo (2.32). Considerando un número máximo de puntos  $P_{\max}$ , dicha función está dada por:

$$\epsilon = \sum_{\alpha=1}^{P_{\max}} (V(q_\alpha) - V(\alpha, \mathbf{a}; q_\alpha))^2. \quad (2.34)$$

Tomando en cuenta la restricción (2.33) para eliminar el parámetro  $a_{N_{\max}}$ , la condición para el ajuste para una  $\alpha$  fija está dada por:

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial a_i} = 0; \quad i = 2, \dots, i - N_{\max}, \quad (2.35)$$

lo cual da lugar al siguiente conjunto de ecuaciones:

$$\sum_{i=2}^{N_{\max}-1} M_{ji} a_i = D_j, \quad (2.36)$$

donde

$$M_{ji} = \sum_{\alpha} g_{jN_{\max}}(q_{\alpha}) g_{iN_{\max}}(q_{\alpha}), \quad (2.37)$$

$$D_j = \sum_{\alpha} [V(q_{\alpha}) + V_0(E_{\text{dis}} - [v(q_{\alpha})]^{N_{\max}})] g_{jN_{\max}}(q_{\alpha}), \quad (2.38)$$

con la definición

$$g_{iN_{\max}}(q_{\alpha}) = [v(q_{\alpha})]^i - (-1)^i [v(q_{\alpha})]^{N_{\max}}. \quad (2.39)$$

El conjunto de ecuaciones (2.36) se resuelven para cada  $\alpha$ , por lo que es posible minimizar el error (2.34) respecto a  $\alpha$  y así encontrar el mejor valor que ajuste el potencial objetivo. Cabe recalcar que en este desarrollo el parámetro  $\beta$  usado en el potencial de Morse (1.32) lo llamamos  $\alpha$  por tratarse de un parámetro por ajustar. Una vez que se obtuvo un ajuste exitoso del desarrollo (2.32) para el potencial objetivo  $V(q)$  es momento de aplicar el método M-ADVR para obtener las energías y las funciones de onda del Hamiltoniano asociado, a continuación abordamos el problema del potencial de Lennard-Jones con este esquema.

### Resultados del potencial de Lennard-Jones como un desarrollo en términos de la variable de Morse

Consideraremos el potencial de Lennard-Jones (LJ) expresado en términos del desarrollo (2.32). Para lograr este objetivo realizaremos la identificación  $V(q_{\alpha}) \rightarrow V_{LJ}(q_{\alpha})$  en la ecuación (2.38) y también reescalaremos las funciones  $v(q)$  en unidades de  $q_0$ :

$$v(q) \rightarrow v(\bar{q}_{\alpha}) = e^{-\alpha q_0(\bar{q}_{\alpha}-1)} - 1. \quad (2.40)$$

Además, tomaremos  $V_0 = 0$  en el desarrollo (2.32) para satisfacer la condición de normalización en el potencial de LJ (2.20). Para resolver el conjunto de ecuaciones (2.36) es necesario establecer el número de puntos involucrados en el ajuste así como el intervalo a considerar. Para  $\bar{q} = q/q_0$  se ha considerado el intervalo  $\bar{q}[0,85, 3,0]$  con un número total de puntos  $N_p = 1000$ , la gráfica del potencial se muestra en la Figura 2.7.

Se tomaron en cuenta dos casos para realizar el ajuste del desarrollo (2.32) para el potencial de LJ, el caso donde la expansión se trunca en  $N_{\max} = 4$  y el caso donde

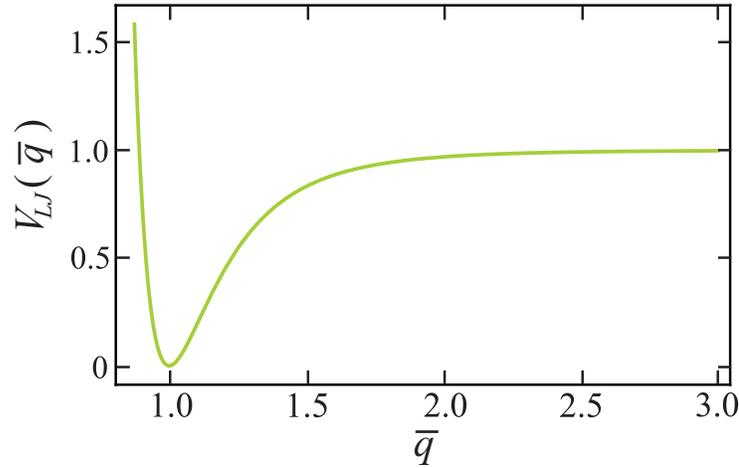


FIGURA 2.7: Potencial de Lennard-Jones en términos de la expansión (2.32). La gráfica se presenta en unidades adimensionales  $\bar{q}$  y con la normalización  $\bar{D} = 1$ , el potencial tiene como mínimo  $\bar{q} = 1$  con una profundidad igual a uno. Para el ajuste del desarrollo (2.32) se consideró el intervalo  $\bar{q}[0,85, 3]$  con 1000 puntos.

se trunca en  $N_{\max} = 6$ . Para encontrar el valor de  $\alpha$  que nos proporcione el mínimo error, se resolvió el conjunto de ecuaciones (2.36) para diferentes valores de  $\alpha$  en un intervalo  $\alpha[\alpha_1, \alpha_2]$  y evaluamos el error mediante la desviación cuadrática:

$$Q^2 = \sum_{i=1}^{N_p} (V_{LJ}(\bar{q}_i) - V(\bar{q}_i))^2. \quad (2.41)$$

El parámetro  $\alpha$  que brinde la menor desviación cuadrática  $Q^2$  junto con el conjunto de parámetros  $\{a_i, i = 2, \dots, N_{\max} - 1\}$  son los que se eligen para el desarrollo (2.32) que mejor reproduce el potencial de LJ. En la Tabla 2.6 se muestran los parámetros para ambos valores de  $N_{\max}$  donde se trunca el desarrollo. Considerando estos parámetros, aplicaremos el método M-ADVR para diagonalizar la representación matricial  $\bar{\mathbf{H}} = \mathbf{H}/(\hbar^2/\mu)$ :

$$\bar{\mathbf{H}} = \frac{\alpha^2}{8} \bar{\mathbf{W}}^\dagger \mathbf{\Lambda}^{(p)} \bar{\mathbf{W}} + \mathbf{T}^\dagger \mathbf{\Lambda}^{(q)} \mathbf{T}, \quad (2.42)$$

con  $\mathbf{\Lambda}^{(p)}$  dada por

$$\|\mathbf{\Lambda}^{(p)}\| = p_i^2 \delta_{ij}, \quad (2.43)$$

y  $\mathbf{\Lambda}^{(q)}$  de la forma

$$\|\mathbf{\Lambda}^{(q)}\| = V(y_i) \delta_{ij}, \quad (2.44)$$

con el potencial  $V(y_i)$  dado en (2.32) reescrito como

$$V(y_i) = \sum_{m=2}^{N_{\max}} a_m (y_i/y_0 - 1)^m, \quad (2.45)$$

donde

$$y_0 = (2j + 1)e^{-\alpha q_0}. \quad (2.46)$$

TABLA 2.6: Parámetros involucrados en el desarrollo (2.32) para los límites  $N_{\max} = 4$  y  $N_{\max} = 6$  considerados para reproducir el potencial de Lennard-Jones en el intervalo  $\alpha[0,85, 3]$ .

Parámetro (unidades)	$N_{\max} = 4$	$N_{\max} = 6$
$\alpha (q_0^{-1})$	0.1002	0.0699
$a_2 (\hbar^2/\mu)$	3.0300	6.1183
$a_3 (\hbar^2/\mu)$	2.9819	11.5325
$a_4 (\hbar^2/\mu)$	0.9520	10.8229
$a_5 (\hbar^2/\mu)$	-	5.8127
$a_6 (\hbar^2/\mu)$	-	1.4040

En la Tabla 2.7 se muestran los resultados de la diagonalización del Hamiltoniano (2.42) con el potencial (2.45) para el límite  $N_{\max} = 4$ . Para obtener una buena convergencia de las energías y de las funciones de onda se consideró primero una dimensión de la base de  $N = 600$ , este valor es mucho mayor al reportado en la Ref. [71] donde la dimensión de la base es de  $N = 40$ . El hecho de que necesitemos una dimensión de la base mucho mayor para describir adecuadamente las funciones de onda se puede atribuir a que en la diagonalización se considera  $q_0 = 2^{(1/6)}\Sigma$  como mínimo del potencial mientras que las funciones base (1.30) están centradas en el origen. Por lo tanto, para reducir la dimensión de la base realizaremos la diagonalización tomando  $q_0 = 0$  en (2.46) y consideraremos que las funciones base (1.30) desplazadas a  $q_0 = 1$  en (1.32), como se muestra a continuación

$$y = (2j + 1)e^{-\beta q} \rightarrow y = (2j + 1)e^{-\beta q_0(q-1)}. \quad (2.47)$$

Este procedimiento nos permite reducir la dimensión de la base de  $N = 600$  a  $N = 40$  con las mismas energías, a excepción de los últimos estados, ambos resultados se muestran en la Tabla 2.7. También se verificó que las funciones de onda coincidieran con ambas alternativas, en ambos casos se alcanzó la convergencia a excepción del último estado ligado. Esto nos permite hacer una comparación directa, al usar la misma dimensión de la base, con las energías reportadas por Bordoni en la Ref. [71].

Ahora consideraremos el análisis del desarrollo del potencial LJ truncado en  $N_{\max} = 6$ . Consideraremos una vez más  $q_0 = 0$  en (2.46) con el mínimo desplazado en la base (2.47). Los resultados se muestran en la Tabla 2.8 mientras que en la Figura 2.8 se muestran las funciones de onda para algunos estados.

TABLA 2.7: Comparación entre las energías del potencial de Lennard-Jones reportadas en la Ref. [71] y las obtenidas con el método M-ADVR al diagonalizar el Hamiltoniano (2.42) con el potencial (2.45) para el límite  $N_{\max} = 4$ . Consideramos dos casos: a)  $q_0 = 2^{1/6}\Sigma$  en (2.46) con una dimensión de la base  $N = 600$  y b)  $q_0 = 0$  en (2.46) con una dimensión de la base  $N = 600$ .

$v$	LJ [71]	$N_{\max} = 4; q_0 = 2^{1/6}\Sigma$ $N = 600; j = 14$	$N_{\max} = 4; q_0 = 0$ $N = 40; j = 14$
0	-0.8824	-0.8813	-0.8813
1	-0.6749	-0.6721	-0.6721
2	-0.5014	-0.4984	-0.4984
3	-0.3595	-0.3574	-0.3574
4	-0.2464	-0.2460	-0.2460
5	-0.1593	-0.1603	-0.1603
6	-0.0951	-0.0966	-0.0966
7	-0.0508	-0.0512	-0.0513
8	-0.0228	-0.0201	-0.0216
9	-0.0075	-0.0068	-0.0051
10	-0.0013	-	-
$\sqrt{Q^2}$	-	0.0058	0.0057

TABLA 2.8: Comparación entre las energías del potencial de Lennard-Jones reportadas en la Ref. [71], las obtenidas con el método M-ADVR al diagonalizar el Hamiltoniano (2.42) con el potencial (2.45) para el límite  $N_{\max} = 6$  considerando  $q_0 = 0$  en (2.46) y las calculadas por Bordoni *et al.* en la Ref. [71]. En los dos últimos métodos se consideró una dimensión de la base  $N = 40$ .

$v$	LJ [71]	$N_{\max} = 6; q_0 = 0$ $N = 40; j = 14$	$N_{\max} = 6$ [71] $N = 40$
0	-0.8824	-0.8822	-0.8824
1	-0.6749	-0.6746	-0.6749
2	-0.5014	-0.5013	-0.5015
3	-0.3595	-0.3595	-0.3594
4	-0.2464	-0.2464	-0.2462
5	-0.1593	-0.1592	-0.1592
6	-0.0951	-0.0950	-0.0952
7	-0.0508	-0.0508	-0.0510
8	-0.0228	-0.0229	-0.0229
9	-0.0075	-0.0075	-0.0071
10	-0.0013	-0.0009	-0.0006
$\sqrt{Q^2}$	-	0.0006	0.0019

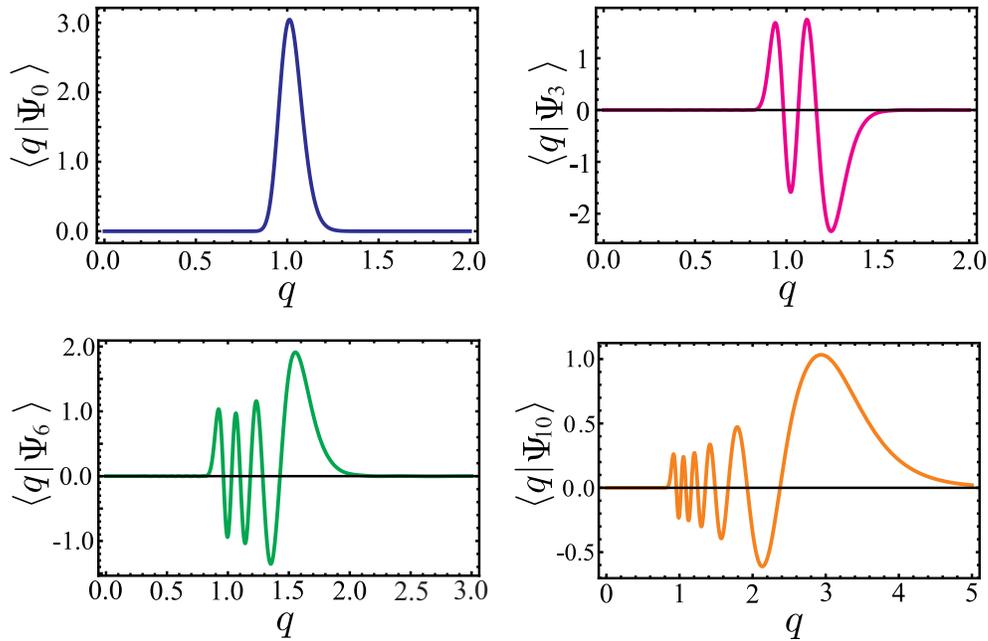


FIGURA 2.8: Funciones de onda calculadas con el método M-ADVR diagonalizando el Hamiltoniano (2.42) con el potencial (2.45) para el límite  $N_{\max} = 6$  usando los parámetros reportados (2.6).

Es conveniente recalcar las diferencias entre el método M-ADVR y el método presentado en la Ref. [71]. A pesar de que ambos métodos usan el desarrollo (2.32), la forma de obtener la representación matricial de cada término es diferente. En la Ref. [71] los elementos de matriz de cada término  $v(q)^i$  se calculan en forma analítica no trivial, lo cual hace complicada la generalización del método. En contraste con el método M-ADVR, cualquier término del desarrollo es incorporado de manera sencilla al evaluarlo en los puntos DVR, lo cual lo hace muy fácil de aplicar. A continuación veremos la aplicación del método M-ADVR para obtener las energías y las funciones de onda de la molécula de  $H_2$ .

### Molécula $H_2$

Como una aplicación real, consideraremos el estudio de la molécula de  $H_2$  mediante el ajuste de la curva de energía potencial (PEC) proporcionada en la Ref. [79] y analizada por Bordoni *et al.* en la Ref. [71]. Mediante el desarrollo en términos de la variable de Morse (2.32) presentada anteriormente, ajustamos 169 puntos de la PEC proporcionada [79] en el intervalo  $q[0, 2a_0, 15a_0]$ . En la fórmula (2.32) se consideró la profundidad del potencial  $V_0 = -0,1745$  Ha con  $E_{\text{dis}} = 0$ , mientras que el mínimo se encuentra en  $q_0 = 1,4011 a_0$  en unidades del radio de Bohr. En la Figura 2.9 se muestra el ajuste de la PEC mediante el desarrollo (2.32) con los parámetros reportados en la Tabla 2.9, esta PEC se calculó ajustando los puntos provistos en la Ref. [79]. En este caso el desarrollo en la variable de Morse se truncó en  $N_{\max}$ .

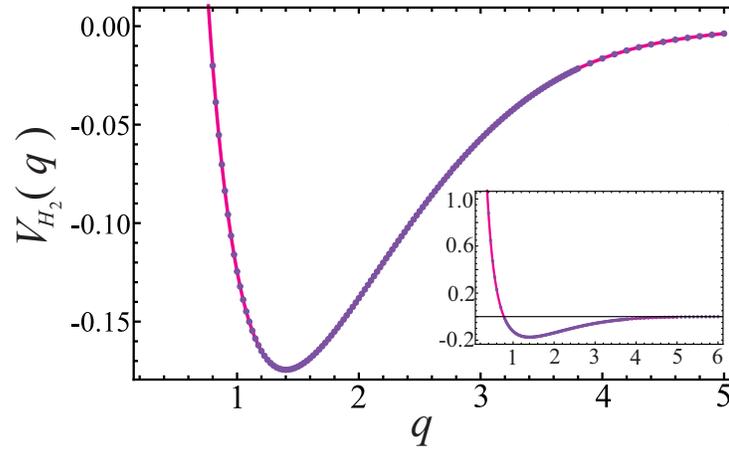


FIGURA 2.9: Curva de energía potencial (PEC) de la molécula  $H_2$  ajustada a los puntos provistos por [79] con el desarrollo (2.32) (línea continua). Para el ajuste se consideró el desarrollo hasta  $N_{\max}$  con los parámetros reportados en la Tabla 2.9. En la esquina inferior derecha se grafica la PEC completa.

TABLA 2.9: Parámetros utilizados en el ajuste de la PEC de la molécula  $H_2$  mediante el desarrollo (2.32) con el límite  $N_{\max} = 14$ .

Parámetros (unidades)	$N_{\max} = 14$
$\alpha$ ( $a_0^{-1}$ )	0.7048
$a_2$ (Ha)	0.3728
$a_3$ (Ha)	0.2335
$a_4$ (Ha)	0.1418
$a_5$ (Ha)	0.0737
$a_6$ (Ha)	0.0726
$a_7$ (Ha)	0.1355
$a_8$ (Ha)	-0.0750
$a_9$ (Ha)	-0.2018
$a_{10}$ (Ha)	0.1437
$a_{11}$ (Ha)	0.2557
$a_{12}$ (Ha)	-0.1593
$a_{13}$ (Ha)	-0.1012
$a_{14}$ (Ha)	0.0734

Dado el ajuste de la PEC de la molécula de  $H_2$  a través del desarrollo (2.32) con los parámetros dados en la Tabla 2.9, apliquemos el método M-ADVR para diagonalizar el Hamiltoniano asociado dado en unidades atómicas:

$$\bar{H} = \frac{\hbar^2 \alpha^2}{8\mu} C_{\text{JH}} \bar{W}^\dagger \Lambda^{(p)} \bar{W} + \mathbf{T}^\dagger \Lambda^{(q)} \mathbf{T}, \quad (2.48)$$

donde  $\mu$  es la masa reducida de la molécula de  $H_2$  y  $C_{\text{JH}}$  es el factor de conversión de Joules a Hartrees. Una vez más, la matriz  $\Lambda^{(p)}$  es de la forma (2.43), mientras que  $\Lambda^{(q)}$

está dada en (2.44) donde:

$$V(y_i) = V_0 + \sum_{m=2}^{N_{\max}} a_m (y_i/y_0 - 1)^m, \quad (2.49)$$

con  $y_0$  dado por (2.46), en el cual consideramos  $q_0 = 0$  para reducir la dimensión de la base de  $N_{\max} = 80$  ( $q_0 = 1,4011a_0$ ) a  $N_{\max} = 50$  ( $q_0 = 0$ ). En la primera columna de la Tabla 2.10 se muestra el número de estado, en la segunda las energías reportadas por Schwartz *et al.* en la Ref. [79], en la tercera columna se muestran las energías calculadas con el método M-ADVR en  $\text{cm}^{-1}$  mientras que en la cuarta columna se muestran los resultados de Bordoni *et al.* dados en la Ref. [71]. La desviación cuadrática respecto a las energías de la Ref. [79] se muestran en el último renglón, en donde se observa que está desviación es menor al usar el método M-ADVR.

TABLA 2.10: Comparación entre las energías de la molécula de  $\text{H}_2$  reportadas por Schwartz *et al.* en la Ref. [79], las obtenidas con el método algebraico M-ADVR a través del desarrollo (2.32) con el límite  $N_{\max} = 14$ , los parámetros de la Tabla 2.9, dimensión de la base  $N = 50$  y  $j = 40$  y las obtenidas por Bordoni *et al.*[71].

$v$	Ref.[79]	$N_{\max} = 14$	$N_{\max} = 12$ , Ref.[71]
	$\text{cm}^{-1}$	$N = 50; j = 40$	$N = 40$
0	-36118	-36113	-36113
1	-31957	-31951	-31948
2	-28031	-28024	-28020
3	-24336	-24328	-24324
4	-20868	-20859	-20856
5	-17626	-17617	-17614
6	-14612	-14603	-14599
7	-11830	-11821	-11815
8	9287	-9279	-9271
9	-6994	-6987	-6979
10	-4967	-4961	-4955
11	-3230	-3226	-3222
12	-1816	-1811	-1810
13	-766	-764	-761
14	-145	-143	-135
$\sqrt{Q^2}$		6.85	11.26

Para validar el espectro de energías obtenido con el método M-ADVR calculamos las funciones de onda para algunos estados, las cuales se muestran en la Figura 2.10. Hemos escogido las funciones  $\{\langle q|\Psi_n\rangle; v = 0, 4, 8, 14\}$ , las cuales alcanzaron la convergencia con la dimensión de la base reportada en la Tabla 2.10. Comparando con los resultados reportados en la Ref. [71], fue necesario incrementar la dimensión de la base en 10 para la obtener una mejor desviación cuadrática en las energías, también agregamos dos términos más en el desarrollo. Sin embargo, esto se hizo con la finalidad de asegurar la convergencia en las funciones de onda, las cuales no se discuten en la Ref. [71].

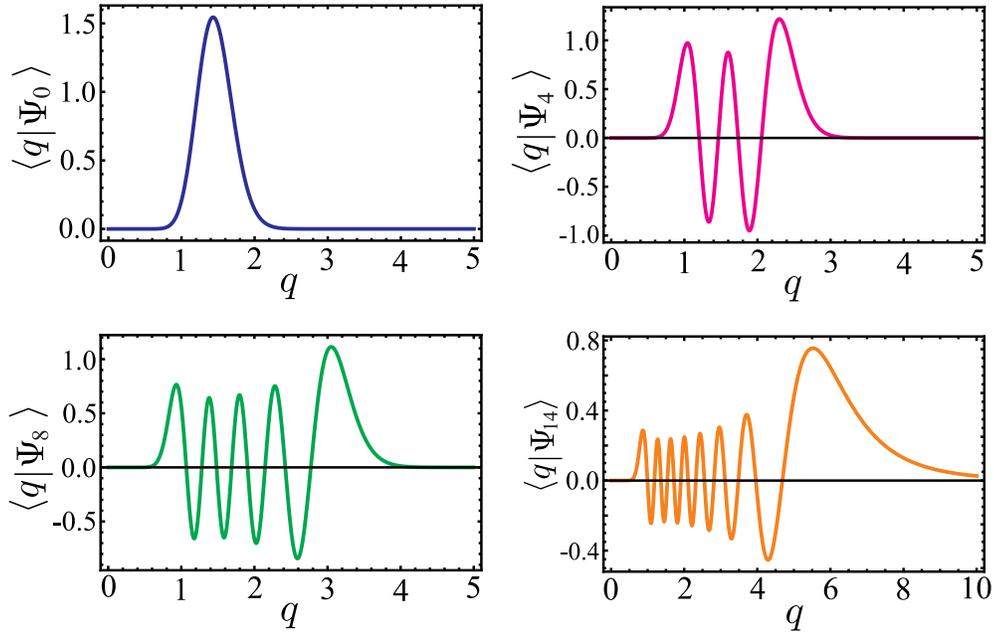


FIGURA 2.10: Funciones de onda obtenidas con el método M-ADVR diagonalizando el Hamiltoniano (2.48) con el potencial (2.49) y los parámetros reportados en la Tabla 2.9 con  $N_{max} = 14$ .

## 2.3. Potenciales simétricos: Pöschl-Teller

Debido a que muestra un comportamiento cualitativamente diferente al de los potenciales mostrados en la sección anterior, consideremos el potencial de Pöschl-Teller (PT) en 1D. Este potencial se ha usado para describir los modos fuera del plano en el esquema de coordenadas internas de algunas moléculas, tal es el caso de la molécula de trifluoruro de boro ( $\text{BF}_3$ ) [80]. Este potencial básicamente presenta el mismo espectro de energías que el potencial de Morse.

Considerando el mínimo de potencial como referencia de la energía, el potencial PT está dado por [81, 82]

$$V_{\text{PT}}(q) = D \left[ 1 - \frac{1}{\cosh^2(\alpha q)} \right] = Du^2, \quad (2.50)$$

donde  $D$  es la profundidad del potencial, mientras que  $\alpha$  es el alcance y  $q$  es la coordenada física la cual aparece en la variable natural  $u = \tanh(\alpha q)$ . La solución de la ecuación de Schrödinger asociada a este potencial toma la forma [83]

$$\Psi_v^q(u) = N_v^j (1 - u^2)^{\frac{j-v}{2}} C_v^{j+(1/2)-v}(u), \quad (2.51)$$

donde  $C_v^\lambda(u)$  son los polinomios de Gegenbauer con constante de normalización

$$N_v^j = \sqrt{\frac{\alpha v! \Gamma[j - v + 1/2]}{\pi^{1/2} \Gamma[j - v] (2j - 2v + 1)_v}}, \quad (2.52)$$

donde  $(a)_n$  son los símbolos de Pochhammer [84]. El índice  $j$  está relacionado con la profundidad del potencial a través de la expresión:

$$j(j + 1) = \frac{2D\mu}{\alpha^2 \hbar^2}. \quad (2.53)$$

El número de cuantos  $v$  toma los valores  $0, 1, 2, \dots, v_{max}$ , donde  $v_{max} = [j]$  y  $[j]$  es el entero más pequeño cercano a  $j$ . Por otro lado, la energía es similar a la energía del potencial de Morse a excepción del factor constante  $E_0$ :

$$E_v^{PT} = E_0 + \hbar\omega[(v + 1/2) - \frac{1}{\kappa}(v + 1/2)^2], \quad (2.54)$$

donde

$$\hbar\omega = \frac{\alpha^2 \hbar^2}{2\mu} \kappa; \quad E_0 = -\frac{1}{4\kappa}, \quad (2.55)$$

con

$$\kappa = 2j + 1 = 2\sqrt{\frac{1}{4} + \frac{2D\mu}{\alpha^2 \hbar^2}}. \quad (2.56)$$

La profundidad  $D$  y el alcance del potencial  $\alpha$  en unidades de energía  $\hbar\omega$  y de distancia  $d = \sqrt{\hbar/\mu\omega}$  toman la forma:

$$\bar{D} = \frac{j(j + 1)}{\kappa}; \quad \bar{\alpha} = \sqrt{\frac{2}{\kappa}}, \quad (2.57)$$

lo cual implica que el valor de  $j$  determina el sistema. Como ejemplo consideraremos el potencial PT con  $j = 9$ , el cual se muestra en la Figura 2.11.

### 2.3.1. Método ADVR basado en el potencial de Pöschl-Teller (PT-ADVR)

Como se hizo en el método M-ADVR, desarrollaremos las bases del método ADVR basado en el potencial de Pösch-Teller, al cual llamaremos método PT-ADVR. De manera similar al potencial de Morse, los estados ligados del potencial de PT (2.51) no forman una base completa, sin embargo, es posible construir una base completa a partir de polinomios ortogonales cuya función peso sea el estado base del potencial PT [68]:

$$\varphi_n^\sigma(u) = A_n^\sigma (1 - u^2)^{\frac{\sigma}{2}} C_n^{\sigma-1/2}(u); \quad n = 0, 1, 2, \dots, \quad (2.58)$$

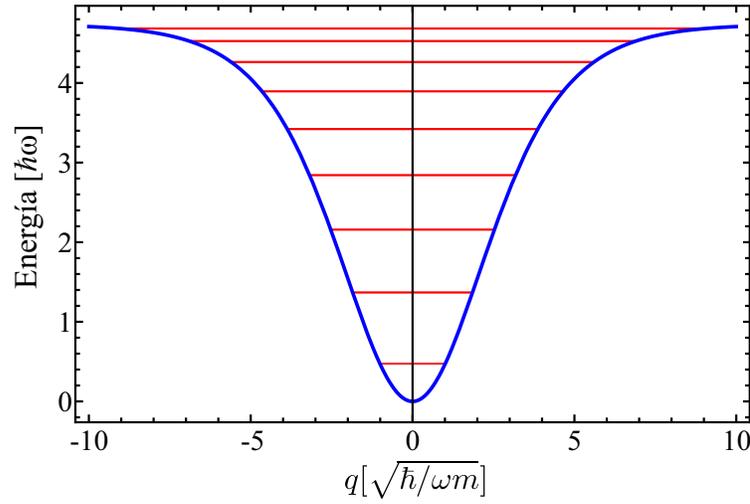


FIGURA 2.11: Potencial de Pöschl-Teller considerado para evaluar lo métodos ADVR. Le energía y la distancia están en unidades adimensionales. Los niveles de energía se muestran en el marco del potencial.

donde el índice  $\sigma$  se considera como  $\sigma = 1$  para lograr desacoplar los estados ligados de la parte continua del espectro [68]. La constante de normalización es:

$$A_n^\sigma = \sqrt{\frac{\alpha n! (\sigma + n - 1/2) (\Gamma[\sigma - 1/2])^2}{\pi 2^{2-2\sigma} \Gamma[2\sigma + n - 1]}}. \quad (2.59)$$

Mediante el método de factorización [72] es posible construir operadores escalera  $\{\hat{K}_\pm, \hat{K}_0\}$  dados por:

$$\hat{K}_+ = \left[ -\frac{i}{\hbar\alpha} \hat{p} + u(\hat{n} + \sigma - 1) \right] \sqrt{\frac{\hat{n} + \sigma + 1/2}{\hat{n} + \sigma - 1/2}}, \quad (2.60)$$

$$\hat{K}_- = \left[ \frac{i}{\hbar\alpha} \hat{p} + u(\hat{n} + \sigma) \right] \sqrt{\frac{\hat{n} + \sigma - 3/2}{\hat{n} + \sigma - 1/2}}, \quad (2.61)$$

$$\hat{K}_0 = \hat{n} + \sigma - 1/2, \quad (2.62)$$

los cuales tienen el siguiente efecto sobre la base [68]

$$\hat{K}_+ \varphi_n^\sigma(u) = k_+ \varphi_{n+1}^\sigma(u), \quad (2.63)$$

$$\hat{K}_- \varphi_n^\sigma(u) = k_- \varphi_{n-1}^\sigma(u), \quad (2.64)$$

$$\hat{K}_0 \varphi_n^\sigma(u) = k_0 \varphi_n^\sigma(u), \quad (2.65)$$

con

$$k_+ = \sqrt{(n+1)(2\sigma+n-1)}, \quad (2.66)$$

$$k_- = \sqrt{n(2\sigma+n-2)}, \quad (2.67)$$

$$k_0 = (n + \sigma - 1/2). \quad (2.68)$$

Con base en esos operadores, el momento y la variable natural  $u$  toman la siguiente forma [68]:

$$\hat{p} = \frac{i\hbar\alpha}{2}[\hat{B}_+ - \hat{B}_-]; \quad \hat{u} = \frac{1}{2}[\hat{A}_+ + \hat{A}_-]; \quad (2.69)$$

donde los operadores  $A_{\pm}$  y  $B_{\pm}$  se definen por su acción sobre la base:

$$\hat{A}_+\varphi_n^\sigma(u) = \sqrt{\frac{(n+1)(2\sigma+n-1)}{(n+\sigma-1/2)(n+\sigma+1/2)}}\varphi_{n+1}^\sigma(u), \quad (2.70)$$

$$\hat{A}_-\varphi_n^\sigma(u) = \sqrt{\frac{n(2\sigma+n-2)}{(n+\sigma-1/2)(n+\sigma-3/2)}}\varphi_{n-1}^\sigma(u), \quad (2.71)$$

$$\hat{B}_+\varphi_n^\sigma(u) = (\sigma+n)\hat{A}_+\varphi_n^\sigma(u), \quad (2.72)$$

$$\hat{B}_-\varphi_n^\sigma(u) = (\sigma+n-1)\hat{A}_-\varphi_n^\sigma(u). \quad (2.73)$$

Por medio de estas expresiones podemos obtener los elementos de matriz de la coordenada y el momento y en consecuencia los coeficientes de transformación del método PT-ADVR.

La diagonalización de las matrices (2.69) considerando el subespacio finito

$$\mathcal{L}_{N+1}^{\text{PT}} = \{|\varphi_n^\sigma\rangle, n = 0, 1, \dots, N\}, \quad (2.74)$$

da lugar a los vectores propios

$$|u_i\rangle = \sum_{n=0}^N \langle \varphi_n^\sigma | u_i \rangle |\varphi_n^\sigma\rangle, \quad (2.75a)$$

$$|p_i\rangle = \sum_{n=0}^N \langle \varphi_n^\sigma | p_i \rangle |\varphi_n^\sigma\rangle, \quad (2.75b)$$

los cuales definen la *representación algebraica de variable discreta* de la coordenada y el momento, dadas por:

$$\hat{u}|u_i\rangle = u_i|u_i\rangle, \quad \hat{p}|p_i\rangle = p_i|p_i\rangle. \quad (2.76)$$

Por lo tanto, se puede escribir cualquier función  $V(\hat{q})$  en la representación de la coordenada y cualquier función  $G(\hat{p})$  en la representación del momento como matrices diagonales de la forma:

$$\langle u_j | V(\hat{q}) | u_i \rangle = V(q_i(u_i))\delta_{ij}, \quad \langle p_j | G(\hat{p}) | p_i \rangle = G(p_i)\delta_{ij}, \quad (2.77)$$

donde

$$q_i = \frac{1}{\alpha} \tanh(u_i). \quad (2.78)$$

la cual se obtiene de la expresión  $u = \tanh(\alpha q)$ .

Estos resultados sientan las bases del método algebraico de representación de variable discreta PT-ADVR. En este esquema el Hamiltoniano asociado a un potencial  $V(q)$  toma la forma:

$$\mathbf{H} = \mathbf{W}^\dagger \mathbf{\Lambda}^{(p)} \mathbf{W} + \mathbf{T}^\dagger \mathbf{\Lambda}^{(q)} \mathbf{T}, \quad (2.79)$$

donde  $\mathbf{\Lambda}^{(p)}$  es la matriz diagonal de la energía cinética

$$\|\mathbf{\Lambda}^{(p)}\| = \frac{p_i^2}{2\mu} \delta_{ij}, \quad (2.80)$$

mientras  $\mathbf{\Lambda}^{(q)}$  es la matriz diagonal del potencial  $V(q)$  en la representación de la coordenada:

$$\|\mathbf{\Lambda}^{(q)}\| = \hbar\omega \left[ V(q_i) \right] \delta_{ij}. \quad (2.81)$$

Como en los métodos anteriores, los coeficientes de transformación se calculan una sola vez para un subespacio de dimensión  $N + 1$ . Las relaciones de conmutación entre la coordenada y el momento tienen un comportamiento similar a las del método M-ADVR.

Notemos que los valores propios de la coordenada  $u$  coinciden con los ceros de los polinomios de Gegenbauer de grado  $N + 1$ . Para ilustrar lo anterior, consideremos un subespacio con  $N = 5$  y los ceros del polinomio  $C_6^{1/2}(u) = 0$  los cuales coinciden con los valores propios:

$$u_i = \{-0.93247, -0.66121, -0.23862, 0.23862, 0.66121, 0.93247\}, \quad (2.82)$$

esto sugiere nuevamente una conexión profunda entre la base algebraica (2.58) y los estados localizados definidos por los ceros de los polinomios [64].

### 2.3.2. Hamiltoniano asociado al potencial de Pöschl-Teller

En esta sección se presenta la solución de la ecuación de Schrödinger asociada al potencial de Pöschl-Teller (PT) mediante los cuatro métodos ADVR que presentamos anteriormente. Para probar los métodos consideremos el potencial PT de la Figura 2.11 con  $j = 9$ . En la primera columna de la Tabla 2.11 se muestran los estados con su correspondiente paridad  $v^P$ , en la segunda columna se muestran las energías teóricas  $\bar{E}_T$ . Hemos dividido la tabla en dos conjuntos: el primer conjunto corresponde a los estados con  $v^P = 0^+, \dots, 6^+$ . El criterio de convergencia que determinó la dimensión de la base se fundamentó en la coincidencia de la función de onda analítica y la calculada del estado con mayor energía, es decir, con  $v = 6^+$ . Para el segundo conjunto

correspondiente a los estados con  $v^P = 7^-, 8^+$ , fue necesario incrementar la dimensión de la base para reproducir la función de onda del último estado.

TABLA 2.11: Energías del potencial de Pöschl-Teller. Se consideró una profundidad del potencial con  $j = 9$ . El criterio de convergencia se basó en la coincidencia de las funciones de onda analítica y calculada. La primera columna indica el número cuántico  $v$  y la paridad  $P$  del estado.  $\bar{E}_T(v)$  es la energía analítica mientras que  $\bar{E}_C(v)$  son las energías calculadas con los diferentes métodos ADVR. Para reproducir adecuadamente los dos últimos estados fue necesario incrementar la dimensión de la base, como se muestra en los últimos renglones.

		<i>U(2)</i> -UGA	HO-DVR	M-DVR	PT-DVR
		$N = 500$	$N = 80$	$N = 200$	$N = 50$
$v^P$	$\bar{E}_T(v)$	$\bar{E}_C(v)$	$\bar{E}_C(v)$	$\bar{E}_C(v)$	$\bar{E}_C(v)$
$0^+$	0.4737	0.4737	0.4737	0.4737	0.4737
$1^-$	1.3684	1.3669	1.3684	1.3684	1.3684
$2^+$	2.1579	2.1521	2.1579	2.1579	2.1579
$3^-$	2.8421	2.8304	2.8421	2.8421	2.8421
$4^+$	3.4311	3.4028	3.4211	3.4211	3.4311
$5^-$	3.8947	3.8704	3.8948	3.8947	3.8947
$6^+$	4.2632	4.2343	4.2632	4.2632	4.2632
		$N = 2000$	$N = 100$	$N = 400$	$N = 90$
$7^-$	4.5263	4.5190	4.5261	4.5263	4.5263
$8^+$	4.6842	4.6784	4.6896	4.6835	4.6842

Tal como se esperaba, la convergencia con el método *U(2)*-UGA es lenta pero uniforme, mientras  $N$  aumenta las energías calculadas se acercan progresivamente al valor teórico. Con los otros métodos ADVR se consigue un buen cálculo de las energías del primer conjunto con una base relativamente pequeña, sin embargo eso no garantiza que se obtengan buenos valores para los dos últimos estados por lo que es necesario aumentar la dimensión de la base, este hecho se ve reflejado en las funciones de onda mostradas en la Figura 2.12 donde se muestran únicamente los tres últimos estados. En el último renglón de la Figura 2.12 se muestra el nuevo valor de  $N$  que reproduce la función de onda analítica del último estado.

Con este ejemplo se observa mejor la importancia de la compatibilidad entre la simetría del potencial y la simetría de la base, ya que intentamos reproducir el último estado del potencial PT con el método M-ADVR, sin embargo, debido a que el potencial de Morse es asimétrico fue imposible reproducir la parte izquierda de la función de onda del potencial de PT, el cual es un potencial simétrico, incluso al aumentar la base hasta  $N = 400$ . Este comportamiento se esperaba dadas las condiciones de frontera de las funciones de Morse.

La base (2.58) también permite desacoplar los estados ligados de la parte continua del espectro para  $\sigma = 1$ . Esto significa que los estados propios  $|\Psi_v^P\rangle$  con buena paridad  $P$  toman la forma:

$$|\Psi_v^P\rangle = \sum_{n=0}^{j-1} \langle \varphi_n^\sigma | \Psi_v^P \rangle_e |\varphi_n^\sigma\rangle, \quad (2.83)$$

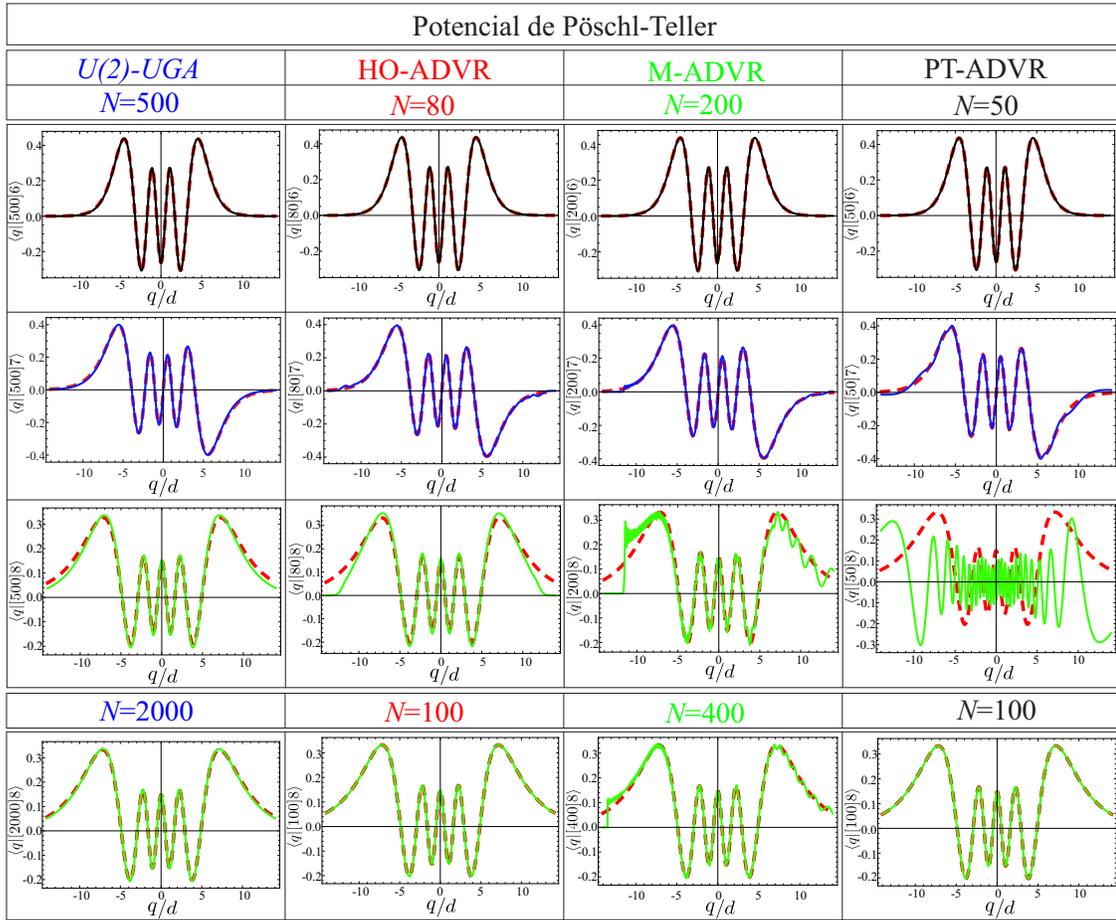


FIGURA 2.12: Funciones de onda del potencial Pöschl-Teller para  $v = 6^+, 7^+, 8^+$  obtenidas con los cuatro métodos ADVR. Para obtener una buena convergencia del último estado fue necesario incrementar la dimensión de la base para todos los métodos ADVR.

donde el subíndice  $e$  indica que se trata de la descripción exacta [68]. Sin embargo en nuestra descripción con coeficientes  $\langle \varphi_n^\sigma | \Psi_v^P \rangle$  es necesario considerar  $N = 90$  para reproducir en forma exacta el último estado, lo cual implica que  $\langle \varphi_n^\sigma | \Psi_v^P \rangle \neq \langle \varphi_n^\sigma | \Psi_v^P \rangle_e$ . Esto se explica por el hecho de que se obtuvo una representación finita de la coordenada y el momento.

### 2.3.3. Método PT-ADVR para el estudio de potenciales interatómicos

Finalmente estudiaremos los cuatro potenciales interatómicos previamente analizados usando el método PT-ADVR. Con la finalidad de describir todo el espectro, vamos a considerar los cuatro potenciales con  $j = 9$ . Los resultados se muestran en la Tabla 2.12. La dimensión de la base se eligió considerando como criterio de convergencia

el hecho de que la función de onda del último de estado no cambie al incrementar la base o en el caso del potencial de Morse que coincida exactamente con la función de onda analítica.

La base involucrada en el método PT-ADVR incluye anarmonicidades desde el principio, lo cual explica que brinda una mejor descripción comparada con el método HO-ADVR. Para el potencial de Varshni también se observaron sólo cinco estados ligados lo cual es consistente con los métodos  $U(2)$ -UGA, HO-ADVR y M-ADVR.

TABLA 2.12: Energías de los potenciales de Morse, Kratzer-Fues, Deng-Fan y Varshni obtenidas usando el método PT-ADVR. La dimensión de la base fue determinada considerando como criterio de convergencia la buena descripción de la función de onda del último estado.  $\bar{E}_T(v)$  corresponde a las energías analíticas de cada potencial en caso de existir, mientras que  $\bar{E}_C(v)$  son las energías calculadas con los diferentes métodos ADVR.

	Morse		Kratzer-Fues		Deng-Fan		Varshni
	$N = 40$		$N = 150$		$N = 100$		$N = 60$
$\nu$	$\bar{E}_T(v)$	$\bar{E}_C(v)$	$\bar{E}_T(v)$	$\bar{E}_C(v)$	$\bar{E}_T(v)$	$\bar{E}_C(v)$	$\bar{E}_C(v)$
0	-9.7561	-9.7561	-9.1789	-9.1789	-8.9160	-8.9160	-8.7239
1	-8.8049	-8.8049	-7.5241	-7.5241	-6.7824	-6.7824	-6.1282
2	-7.9024	-7.9024	-6.2796	-6.2796	-5.1363	-5.1363	-4.0055
3	-7.0488	-7.0488	-5.3202	-5.3202	-3.8545	-3.8545	-1.0520
4	-6.2439	-6.2439	-4.5649	-4.5649	-2.8511	-2.8511	-0.2392
5	-5.4878	-5.4878	-3.9598	-3.9598	-2.0650	-2.0650	-
6	-4.7805	-4.7805	-3.4674	-3.4674	-1.4518	-1.4518	-
7	-4.1220	-4.1220	-3.0615	-3.0615	-0.9783	-0.9783	-
8	-3.5122	-3.5122	-2.7230	-2.7230	-0.6196	-0.6196	-
9	-2.9512	-2.9512	-2.4375	-2.4375	-0.3565	-0.3565	-

## 2.4. Representación discreta de la coordenada en los métodos ADVR

Cada método ADVR provee de una representación para la coordenada, para observar su naturaleza, en la Figura 2.13 mostramos tres funciones propias de la representación de coordenada  $\langle q|x_i \rangle$  para cada uno de los métodos ADVR considerando  $N = 100$ . Del lado izquierdo de cada gráfica se muestran los valores propios.

Podemos notar que en las funciones asociadas a los métodos HO-ADVR, M-ADVR y PT-ADVR el máximo de las funciones está localizado en el valor propio de la representación de la coordenada  $x_i$  y todas presentan un comportamiento oscilatorio, esto es una característica que realza la conexión entre la base algebraica y la base localizada definida por los ceros de los polinomios. En contraste, este comportamiento no se

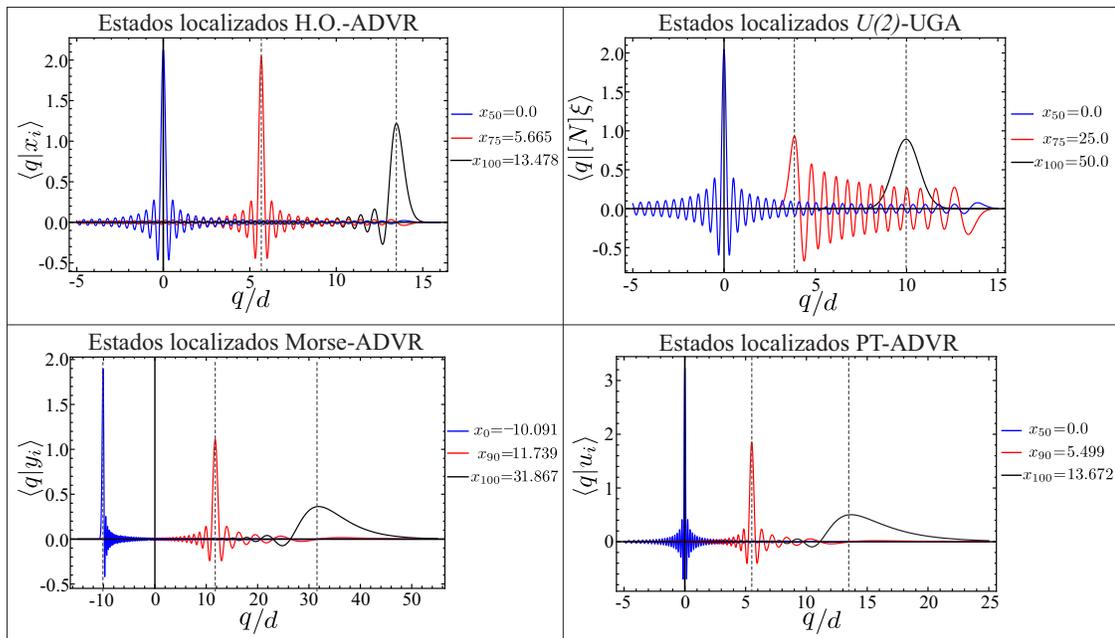


FIGURA 2.13: Funciones base asociadas a la representación de la coordenada de los cuatro métodos ADVR calculadas con  $N = 100$ .

observa en el método  $U(2)$ -UGA, donde las funciones no se encuentran localizadas en el valor propio. En este caso la función presenta un comportamiento similar a las funciones de onda ya que el número de nodos aumenta cuando el valor propio disminuye. Este hecho junto con la aparición de la degeneración hace que la convergencia del método  $U(2)$ -UGA sea más lenta respecto a los otros métodos, al menos para los potenciales en 1D que analizamos.

En la siguiente parte analizaremos la extensión de los métodos ADVR para el caso de 2D, En el Capítulo 3 plantearemos el formalismo de los métodos ADVR en 2D basados en el potencial del oscilador armónico y en grupos unitarios, mientras que en el Capítulo 4 presentaremos las aplicaciones de estos métodos a casos prácticos como el estudio del potencial de Coulomb en 2D y el potencial cuártico el cual permite la descripción de los modos de vibración de moléculas no-rígidas.



## **Parte II**

# **Representación algebraica de variable discreta en 2D**



## Capítulo 3

# Representación algebraica de variable discreta (ADVR) en 2D: descripción del método

En el Capítulo 1 se propuso la metodología de la representación algebraica de variable discreta (ADVR) con base en diferentes potenciales particulares en 1D como lo son el del oscilador armónico, el de Morse y de Pöschl-Teller. Dicha metodología se fundamenta en la construcción de los operadores escalera obtenidos a partir de la factorización del Hamiltoniano asociado a un potencial particular. Sin embargo, la generalización del método a 2D y 3D no es trivial y para mostrarlos plantearemos el caso del método basado en el oscilador armónico. Este capítulo consta de dos secciones; en la primera sección desarrollamos el método algebraico de representación de variable discreta basado en el oscilador armónico en 2D (HO-ADVR en 2D), la segunda sección presentamos el método basado en el grupo unitario  $U(3)$  para sistemas en 2D.

### 3.1. Método ADVR basado en el oscilador armónico (HO-ADVR) en 2D

Consideremos el oscilador armónico en 2D con masa reducida  $\mu$  y frecuencia  $\omega$ , su Hamiltoniano está dado por:

$$\hat{H}_{cs}^{HO} = \frac{1}{2\mu} p^2 + \frac{\mu\omega^2}{2} r^2. \quad (3.1)$$

Las correspondientes funciones propias radiales son:

$$\langle r | \Psi_{nl} \rangle = A_{nl} r^{|l|} e^{-r^2/2} L_{(n-|l|)/2}^{|l|}(r^2), \quad (3.2)$$

donde  $l$  es el momento angular y  $n$  es el número de cuantos totales. La constante de normalización está dada por:

$$A_{nl} = \sqrt{\frac{2((n-|l|)/2)!}{((n+|l|)/2)!}}. \quad (3.3)$$

Por otro lado, dadas las coordenadas cartesianas  $q_a$  y  $q_b$  en un sistema en 2D y sus correspondientes momentos conjugados  $p_a$  y  $p_b$  [51], introducimos las coordenadas polares  $Q_{\pm}$  con su correspondiente momento conjugado  $P_{\mp}$ :

$$Q_{\pm} = \mp \frac{1}{\sqrt{2}}(q_a \pm iq_b); \quad P_{\mp} = \mp \frac{1}{\sqrt{2}}(p_a \mp ip_b), \quad (3.4)$$

los cuales portan la proyección del momento angular.

La traducción del Hamiltoniano (3.1) al espacio de Fock se logra introduciendo los operadores bosónicos del oscilador armónico isotrópico  $\hat{\tau}_{\pm}^{\dagger}$  definidos por:

$$\hat{\tau}_{\pm}^{\dagger} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \sqrt{\frac{\mu\omega}{\hbar}} Q_{\pm} + i \frac{P_{\mp}}{\sqrt{\hbar\omega\mu}} \right], \quad (3.5)$$

con frecuencia  $\omega = \sqrt{f_{aa}g_{aa}^o}$ , masa reducida  $\mu = 1/g_{aa}^o$  y constantes de fuerza  $f_{aa} = f_{bb}$ . Por lo tanto, el Hamiltoniano (3.1) en el espacio de Fock toma un la forma:

$$\hat{H}_{Fock}^{HO} = \frac{\hbar\omega}{2} \sum_{\sigma} (\hat{\tau}_{\sigma}^{\dagger} \hat{\tau}_{\sigma} + \hat{\tau}_{\sigma} \hat{\tau}_{\sigma}^{\dagger}); \quad \sigma = \pm, \quad (3.6)$$

cuyos vectores propios  $|nl\rangle$  se construyen en términos del número total de bosones  $n$  y la proyección del momento angular  $l$  [51, 52, 85] con los operadores correspondientes

$$\hat{n} = \hat{\tau}_{+}^{\dagger} \hat{\tau}_{+} + \hat{\tau}_{-}^{\dagger} \hat{\tau}_{-}; \quad \hat{l} = \hat{\tau}_{+}^{\dagger} \hat{\tau}_{+} - \hat{\tau}_{-}^{\dagger} \hat{\tau}_{-}. \quad (3.7)$$

Los vectores propios del Hamiltoniano (3.6) están dados por

$$|n, l\rangle = \frac{1}{\sqrt{(\frac{n+l}{2})!(\frac{n-l}{2})!}} (\hat{\tau}_{+}^{\dagger})^{\frac{n+l}{2}} (\hat{\tau}_{-}^{\dagger})^{\frac{n-l}{2}} |0\rangle. \quad (3.8)$$

Por otro lado, el cuadrado del radio  $r$  asociado con las coordenadas polares está dado por

$$r^2 = x^2 + y^2 = -2Q_{+}Q_{-}, \quad (3.9)$$

y en la representación algebraica toma la forma

$$\hat{r}^2 = (\hat{n} + 1) - (\hat{\tau}_{+}^{\dagger} \hat{\tau}_{-}^{\dagger} + \hat{\tau}_{+} \hat{\tau}_{-}); \quad (3.10)$$

análogamente se obtiene la representación algebraica del momento

$$\hat{p}^2 = (\hat{n} + 1) + (\hat{\tau}_{+}^{\dagger} \hat{\tau}_{-}^{\dagger} + \hat{\tau}_{+} \hat{\tau}_{-}). \quad (3.11)$$

Los operadores (3.10) y (3.11) preservan la proyección del momento angular  $l$ , como se espera de un escalar.

Para un momento angular  $l$  dado, consideremos el subespacio de dimensión finita

$$\mathcal{L}_{(N-|l|+2)/2}^l = \{|n, l\rangle, n = 0, 1, \dots, N\}, \quad (3.12)$$

con la restricción  $l = \pm n, \pm(n-2), \dots, \pm 1$  ó  $0$ . Los elementos de matriz no-diagonales de los operadores  $\hat{r}^2$  y  $\hat{p}^2$  en la base (3.8) en unidades adimensionales están dados por:

$$\begin{aligned} \langle n+2, l | \hat{r}^2 | n, l \rangle &= -\langle n+2, l | \hat{p}^2 | n, l \rangle, \\ &= \frac{1}{2} \sqrt{(n+l+2)(n-l+2)}. \end{aligned} \quad (3.13)$$

Análogamente al caso en 1D, notemos que la raíz cuadrada de los correspondientes valores propios de la representación matricial de  $\hat{r}^2$  con un valor de  $N = 8$

$$\sqrt{r_i^2} = \{0.51338, 1.18887, 1.89642, 2.66192, 3.55539\}, \quad (3.14)$$

coinciden con los ceros de los polinomios de Laguerre asociados  $L_{(n-|l|+2)/2}^{|l|}(r^2) = 0$  con  $l = 0$  y  $n = 8$ .

La diagonalización de los operadores (3.10) y (3.11) en la base (3.8) da lugar a un conjunto discreto de vectores propios

$$|r_i^2, l\rangle = \sum_{n=|l|}^N \langle n, l | r_i^2 | n, l \rangle, \quad (3.15a)$$

$$|p_i^2, l\rangle = \sum_{n=|l|}^N \langle n, l | p_i^2 | n, l \rangle, \quad (3.15b)$$

los cuales proveen de la *representación algebraica de variable discreta* de la coordenada y el momento definidas por:

$$\hat{r}|r_i^2, l\rangle = \sqrt{r_i^2} |r_i^2, l\rangle, \quad \hat{p}|p_i^2, l\rangle = \sqrt{p_i^2} |p_i^2, l\rangle. \quad (3.16)$$

En consecuencia, para un momento angular  $l$  dado, cualquier función  $V(r)$  dependiente de la coordenada puede ser representada como una matriz diagonal en la base  $|r_i^2, l\rangle$  y cualquier función  $G(\hat{p})$  dependiente del momento se representa como una matriz diagonal en la base  $|p_i^2, l\rangle$ , donde sus elementos de matriz son los siguientes:

$$\langle r_j^2, l | V(r) | r_i^2, l \rangle = V\left(\sqrt{r_i^2}\right) \delta_{ij}, \quad (3.17a)$$

$$\langle p_j^2, l | G(\hat{p}) | p_i^2, l \rangle = G\left(\sqrt{p_i^2}\right) \delta_{ij}. \quad (3.17b)$$

Llamaremos a la expresión (3.17a) como "la función  $V(r)$  en la representación de la

coordenada", mientras que la expresión (3.17b) será "la función  $G(\hat{p})$  en la representación del momento".

Estos resultados dan lugar al método algebraico de representación de variable discreta con base en el potencial del oscilador armónico en 2D, HO-ADVR en 2D, en el cual la representación matricial de un Hamiltoniano general que depende de la coordenada radial

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + V(r) \quad (3.18)$$

toma la forma matricial en la base (3.8)

$$\mathbf{H} = \mathbf{W}^\dagger \mathbf{\Lambda}^{(p)} \mathbf{W} + \mathbf{T}^\dagger \mathbf{\Lambda}^{(r)} \mathbf{T}, \quad (3.19)$$

donde  $\mathbf{\Lambda}^{(p)}$  es la contribución diagonal de la energía cinética

$$\|\mathbf{\Lambda}^{(p)}\| = \frac{p_i^2}{2\mu} \delta_{ij}, \quad (3.20)$$

mientras  $\mathbf{\Lambda}^{(r)}$  es la matriz diagonal del potencial  $V(r)$  en la representación de la coordenada:

$$\|\mathbf{\Lambda}^{(r)}\| = \hbar\omega \left[ V\left(\sqrt{r_i^2}\right) \right] \delta_{ij}. \quad (3.21)$$

Notemos que los vectores propios (3.15) definen los coeficientes de transformación

$$\mathbf{W} = \|\langle n, l | p_i^2, l \rangle\|, \quad (3.22)$$

$$\mathbf{T} = \|\langle n, l | r_i^2, l \rangle\|, \quad (3.23)$$

los cuales se calculan una sola vez para un momento angular  $l$  dado. Es posible reformular la ecuación (3.19) en términos únicamente de los coeficientes de transformación  $\mathbf{T}$  sumando y restando el término  $\frac{\mu\omega^2}{2} r^2$  en el Hamiltoniano (3.18) e identificando la energía del oscilador armónico en 2D:

$$\hat{H} = \hbar\omega (\hat{n} + 1) + \mathbf{T}^\dagger \mathbf{\Lambda}^{(r)} \mathbf{T}, \quad (3.24)$$

con

$$\|\mathbf{\Lambda}^{(r)}\| = -\frac{\mu\omega^2}{2} r_i^2 \delta_{ij} + V\left(\sqrt{r_i^2}\right) \delta_{ij}. \quad (3.25)$$

Esto tiene la ventaja de evitar el uso de los coeficientes de transformación asociados al momento. A diferencia del método en 1D, la representación del Hamiltoniano con la ecuación (3.19) o con la ecuación (3.24) es completamente equivalente, sin importar la dimensión de la base. Esto se debe a que la forma matricial de los operadores  $\hat{r}^2$  y  $\hat{p}^2$  permite obtener inmediatamente la energía del oscilador armónico en 2D cuando se suman para formar el Hamiltoniano del oscilador armónico en unidades adimensionales, es decir:

$$\hat{H}^{HO} = \frac{1}{2} \hat{p}^2 + \frac{1}{2} \hat{r}^2 = \hat{n} + 1. \quad (3.26)$$

### 3.2. Método ADVR basado en el grupo unitario $U(3)$

El método algebraico basado en el grupo  $U(3)$ , o por sus siglas en inglés  $U(3)$ -UGA, consiste en agregar un bosón escalar  $\hat{s}^\dagger(\hat{s})$  al espacio del oscilador armónico en 2D [51-53] de tal forma que los generadores del grupo se escriben en términos de los productos bilineales entre los operadores  $\hat{\tau}_\pm^\dagger(\hat{\tau}_\pm)$  y  $\hat{s}^\dagger(\hat{s})$ :

$$\hat{Q}_\pm = \sqrt{2}\hat{\tau}_\pm^\dagger\hat{\tau}_\mp; \quad \hat{D}_\pm = \sqrt{2}(\pm\hat{\tau}_\pm^\dagger\hat{s} \mp \hat{s}^\dagger\hat{\tau}_\mp), \quad (3.27a)$$

$$\hat{n}_s = \hat{s}^\dagger\hat{s}; \quad \hat{R}_\pm = \sqrt{2}(\hat{\tau}_\pm^\dagger\hat{s} + \hat{s}^\dagger\hat{\tau}_\mp), \quad (3.27b)$$

estos generadores junto con los operadores  $\hat{n} = \hat{\tau}_+^\dagger\hat{\tau}_+ + \hat{\tau}_-^\dagger\hat{\tau}_-$  y  $\hat{l} = \hat{\tau}_+^\dagger\hat{\tau}_+ - \hat{\tau}_-^\dagger\hat{\tau}_-$  son los nueve elementos que conforman el grupo  $U(3)$  [24]. El método  $U(3)$ -UGA introduce la restricción de que el número total de bosones  $\hat{N} = \hat{n} + \hat{n}_s$  sea constante.

El grupo  $U(3)$  establece el espacio de Hilbert para los sistemas en 2D, ya que cualquier operador puede ser expresado como un desarrollo en términos de los generadores del grupo. A partir del método de minimización propuesto en la Ref.[47] mediante un mapeo a la base del oscilador armónico en 2D se pueden obtener las siguientes expresiones para la coordenada y el momento [51] :

$$\hat{Q}_\pm = \frac{1}{\sqrt{2}}\sqrt{\frac{\hbar}{\mu\omega}}\frac{1}{\sqrt{N}}[\hat{\tau}_\pm^\dagger\hat{s} - \hat{s}^\dagger\hat{\tau}_\mp] = \pm\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\hbar}{\mu\omega}}\frac{1}{\sqrt{N}}\hat{D}_\pm, \quad (3.28a)$$

$$\hat{P}_\pm = -\frac{i}{\sqrt{2}}\sqrt{\hbar\mu\omega}\frac{1}{\sqrt{N}}[\hat{s}^\dagger\hat{\tau}_\pm + \hat{s}\hat{\tau}_\mp^\dagger] = -\frac{i}{2}\sqrt{\hbar\mu\omega}\frac{1}{\sqrt{N}}\hat{R}_\mp. \quad (3.28b)$$

Estas expresiones son estrictamente válidas en el límite cuando el número total de bosones  $N$  es grande.

El grupo  $U(3)$  contiene tres cadenas de subgrupos que preservan la proyección del momento angular

$$U(3) \supset U(2) \supset SO(2), \quad (3.29a)$$

$$U(3) \supset SO(3) \supset SO(2), \quad (3.29b)$$

$$U(3) \supset \overline{SO}(3) \supset SO(2), \quad (3.29c)$$

el subgrupo central de cada una de estas cadenas tiene un operador invariante u operador de Casimir ( $\hat{C}$ ) asociado:

$$\hat{C}_{U(2)} = \hat{n}, \quad (3.30a)$$

$$\hat{C}_{SO(3)} = \hat{W}^2 = (1/2)(\hat{D}_+\hat{D}_- + \hat{D}_-\hat{D}_+) + \hat{l}^2, \quad (3.30b)$$

$$\hat{C}_{\overline{SO}(3)} = \hat{\overline{W}}^2 = (1/2)(\hat{R}_+\hat{R}_- + \hat{R}_-\hat{R}_+) + \hat{l}^2; \quad (3.30c)$$

cuyos vectores propios están dados por:

$$\hat{n}|[N]nl\rangle = n|[N]nl\rangle, \quad (3.31a)$$

$$\hat{W}^2|[N]\zeta l\rangle = \zeta(\zeta + 1)|[N]\zeta l\rangle, \quad (3.31b)$$

$$\hat{\bar{W}}^2|[N]\bar{\zeta} l\rangle = \bar{\zeta}(\bar{\zeta} + 1)|[N]\bar{\zeta} l\rangle. \quad (3.31c)$$

con las reglas de ramificación  $n = 0, 1, \dots, N$  y  $l = \pm n, \pm(n - 2), \dots, 1$  ó  $0$ ,  $\zeta, (\bar{\zeta}) = N, N - 2, \dots, 0$  (ó  $1$  para  $N$  impar) y  $l = \pm\zeta(\bar{\zeta}), \pm\zeta(\bar{\zeta}) - 1, \dots, 0$ .

Análogo a como se hizo en 1D, dentro del esquema del método  $U(3)$ -UGA se le puede asignar un significado físico claro a cada una de estas cadenas como veremos a continuación.

La sustitución de (3.4) por (3.28):

$$\hat{Q}_\sigma \rightarrow \hat{\mathcal{Q}}_\sigma; \quad \hat{P}_\sigma \rightarrow \hat{\mathcal{P}}_\sigma; \quad \sigma = +, - \quad (3.32)$$

en el Hamiltoniano del oscilador armónico en 2D (3.1) da lugar al correspondiente Hamiltoniano algebraico [51]:

$$\hat{H}_{alg}^{U(3)} = \hbar\omega \left[ \left(1 - \frac{1}{2N}\right) \hat{n} + 1 - \frac{\hat{n}^2}{N} \right]. \quad (3.33)$$

Dado que el Hamiltoniano (3.33) es diagonal en la base asociada a la cadena (3.29a) dada por los vectores propios  $|[N]nl\rangle$ , los estados (3.31a) se pueden identificar como la representación de la energía.

Por otro lado, los operadores invariantes  $\hat{W}^2$  y  $\hat{\bar{W}}^2$  asociados a las cadenas (3.29b) y (3.29c), se pueden reescribir en términos de la coordenada (3.28a) y el momento (3.28b) de la siguiente manera [51]:

$$\hat{W}^2 = N \frac{2\mu\omega}{\hbar} \mathcal{Q}^2 + l^2; \quad (3.34a)$$

$$\hat{\bar{W}}^2 = N \frac{2}{\hbar\mu\omega} \mathcal{P}^2 + l^2, \quad (3.34b)$$

por lo tanto, los estados (3.31b) y (3.31c) dan lugar a la representación de la coordenada y el momento respectivamente. Estos resultados se resumen en la Tabla (3.1).

Ahora consideremos un sistema 2D que preserve la proyección del momento angular, su Hamiltoniano en el espacio de configuraciones está dado por:

$$\hat{H}_{cs} = \frac{1}{2\mu} \hat{P}^2 + V\left(\sqrt{\hat{Q}^2}\right). \quad (3.35)$$

TABLA 3.1: Identificación de las cadenas del grupo  $U(3)$  con la representación de la energía, la coordenada y el momento.

Cadena	Bases	Representación
$U(3) \supset U(2) \supset SO(2)$	$ [N]nl\rangle$	Energía
$U(3) \supset SO(3) \supset SO(2)$	$ [N]\zeta l\rangle$	Coordenada
$U(3) \supset \overline{SO}(3) \supset SO(2)$	$ [N]\bar{\zeta} l\rangle$	Momento

El correspondiente Hamiltoniano algebraico se obtiene aplicando la transformación (3.32):

$$\hat{H}_{alg}^{U(3)} = \hat{H}_{cs} \Big|_{\hat{Q}_\sigma \rightarrow \hat{Q}_\sigma, \hat{P}_\sigma \rightarrow \hat{P}_\sigma} = \frac{1}{2\mu} \hat{\mathcal{P}}^2 + V\left(\sqrt{\hat{Q}^2}\right). \quad (3.36)$$

Si sumamos y restamos el término  $\frac{\mu\omega^2}{2} \hat{Q}^2$  de tal manera que podamos identificar el Hamiltoniano del oscilador armónico (3.33) obtenemos:

$$\hat{H}_{alg}^{U(3)} = \hbar\omega \left[ \left(1 - \frac{1}{2N}\right) \hat{n} + 1 - \frac{\hat{n}^2}{N} \right] + \hat{V}'\left(\sqrt{\hat{Q}^2}\right); \quad (3.37)$$

$$\hat{V}'(\hat{Q}^2) = -\frac{\mu\omega^2}{2} \hat{Q}^2 + V\left(\sqrt{\hat{Q}^2}\right). \quad (3.38)$$

Por otro lado si consideramos las expresiones (3.34a) y (3.31b) podemos obtener los elementos de matriz de  $\hat{Q}^2$  en la representación de la coordenada:

$$\langle [N]\zeta' l | \hat{Q}^2 | [N]\zeta l \rangle = \frac{d^2}{2} \frac{[\zeta(\zeta+1) - l^2]}{N} \delta_{\zeta', \zeta}, \quad (3.39)$$

donde  $d = \sqrt{\hbar/\mu\omega}$ . Análogamente, usando las ecuaciones (3.34b) y (3.31c) se puede obtener una expresión similar para  $\hat{\mathcal{P}}^2$ :

$$\langle [N]\bar{\zeta}' l | \hat{\mathcal{P}}^2 | [N]\bar{\zeta} l \rangle = \frac{\hbar\mu\omega}{2} \frac{[\bar{\zeta}(\bar{\zeta}+1) - l^2]}{N} \delta_{\bar{\zeta}', \bar{\zeta}}. \quad (3.40)$$

Las expresiones (3.39) y (3.40) son las *representaciones algebraicas de variable discreta* de la coordenada  $\mathcal{Q}$  y el momento  $\mathcal{P}$ , respectivamente en el esquema del grupo unitario  $U(3)$ .

Con lo anterior, podemos obtener la forma matricial del Hamiltoniano (para una  $l$  dada):

$$\mathbf{H}^{(E)} = \mathbf{\Lambda}^{(E)} + \mathbf{T}^\dagger \mathbf{\Lambda}^{(Q)} \mathbf{T}, \quad (3.41)$$

donde  $\mathbf{\Lambda}^{(E)}$  es la contribución diagonal del oscilador armónico:

$$\|\mathbf{\Lambda}^{(E)}\| = \hbar\omega \left[ \left(1 - \frac{1}{2N}\right) \hat{n} + 1 - \frac{\hat{n}^2}{N} \right] \delta_{n', n} \quad (3.42)$$

y  $\Lambda^{(\mathcal{Q})}$  el la matriz diagonal del potencial  $V'(\sqrt{\mathcal{Q}^2})$  en la representación de la coordenada:

$$\|\Lambda^{(\mathcal{Q})}\| = \hbar\omega \left[ -\frac{1}{2} \frac{\xi(\zeta, l)^2}{2N} + \frac{1}{\hbar\omega} V \left( d \frac{\xi(\zeta, l)}{\sqrt{2N}} \right) \right] \delta_{\zeta, \zeta'}, \quad (3.43)$$

con la definición  $\xi(\zeta, l) = \sqrt{\zeta(\zeta + 1) - l^2}$ .

Los paréntesis de transformación  $\mathbf{T}$  pueden ser obtenidos mediante la diagonalización del operador de Casimir  $\hat{W}^2$ , cuyos elementos de matriz en la base  $|[N]nl\rangle$  son:

$$\begin{aligned} \langle [N]nl | \hat{W}^2 | [N]nl \rangle &= (N - n)(n + 2) + n(N - n + 1) + l^2, \\ \langle [N]n + 2, l | \hat{W}^2 | [N]nl \rangle &= -\sqrt{(N - n)(N - n - 1)(n + l + 2)(n - l + 2)}, \end{aligned} \quad (3.44)$$

o bien, se pueden calcular usando las expresiones analíticas desarrolladas en las Ref. [26, 86].

En el método  $U(3)$ -UGA los paréntesis de transformación  $\mathbf{T}$  son calculados una vez para un número total de bosones  $N$  dado, mientras que la matriz diagonal  $\Lambda^{(\mathcal{Q})}$  es modificada de acuerdo a un potencial específico. Notemos que en el límite armónico ( $N$  grande) los elementos de matriz (3.44) se reducen a los de  $r^2$  (3.13), tal como se esperaba.

La importancia de escribir el Hamiltoniano en la forma (3.41) radica en dos aspectos. El primero es que únicamente se utilizan los paréntesis de transformación  $\mathbf{T} = \|\langle [N]\zeta l | [N]nl \rangle\|$ , ya que de otra manera sería necesario el uso de los paréntesis de transformación  $\mathbf{W} = \|\langle [N]\bar{\zeta} l | [N]nl \rangle\|$  lo cual implica el problema de fijar las fases relativas de los estados. El segundo aspecto es que la forma (3.41) permite eliminar los estados espurios como se discute a continuación.

Como vimos en el caso en 1D, el Hamiltoniano (3.41) involucra una degeneración accidental. Los estados espurios son eliminados de la región física sustituyendo el término diagonal (3.42) por

$$\hbar\omega \left[ \left( 1 - \frac{1}{2N} \right) \hat{n} + 1 - \epsilon \frac{\hat{n}^2}{N} \right], \quad (3.45)$$

con  $\epsilon = 1$  para  $n < N/2$  y  $\epsilon = 0$  para  $n \geq N/2$ .

A lo largo de este capítulo describimos los elementos de los métodos ADVR para sistemas en 2D basados en el oscilador armónico y en el grupo unitario  $U(3)$ . Las aplicaciones de estos métodos a los problemas del potencial de cuártico y al potencial de Coulomb en 2D se presentan a continuación.

## Capítulo 4

# Aplicaciones: sistemas en 2D

En este capítulo consideraremos dos problemas que pueden ser estudiados con los métodos algebraicos de representación de variable discreta en 2D o métodos ADVR en 2D. El primer problema es la descripción espectroscópica de los modos de flexión de moléculas no-rígidas, tal es el caso de la molécula de subóxido de carbono [87]. El segundo problema es el estudio del potencial de Coulomb en 2D, en particular del sistema de un electrón moviéndose alrededor de un núcleo en una trayectoria restringida en el plano al cual se le denomina como el átomo de hidrógeno en 2D cuya solución analítica se conoce [88] y nos permite verificar la validez de los métodos ADVR en 2D.

### 4.1. Potencial cuártico en 2D

Mediante cálculos a primeros principios en el espacio de configuraciones se han obtenido los espectros vibracionales de moléculas no-rígidas utilizando potenciales en 2D, como lo son el potencial cuártico y el potencial Lorentziano [89]. La aparición de monodromías es una de las características principales que surge cuando en la molécula existe una transición de una configuración lineal a una configuración no-lineal [87].

En esta sección nuestro objetivo es aplicar el modelo algebraico basado en el grupo unitario  $U(3)$ , descrito en la sección 3.2, al estudio del potencial cuártico en 2D, ya que la forma funcional de este potencial es sencilla y además nos permite estudiar a profundidad un caso particular de molécula no-rígida como lo es el del subóxido de carbono ( $C_3O_2$ ). Los resultados presentados a continuación se discuten en detalle en la Ref. [53].

Consideremos el Hamiltoniano del potencial cuártico en el espacio algebraico,

$$\hat{H}_{alg}^{U(3)} = \frac{1}{2\mu} \mathcal{P}^2 - \alpha \mathcal{Q}^2 + \beta \mathcal{Q}^4; \quad \alpha, \beta > 0. \quad (4.1)$$

considerando unidades de energía  $\hbar\omega$  y de distancia  $d = \sqrt{\hbar/\mu\omega}$  puede ser escrito en la forma matricial (3.41) tomando:

$$\|\Lambda^{(Q)}\| = \left[ -\left(\frac{1}{2} + \bar{\alpha}\right) \frac{\xi(\zeta, l)^2}{2N} + \bar{\beta} \left(\frac{\xi(\zeta, l)^2}{2N}\right)^2 \right] \delta_{\zeta, \zeta'}, \quad (4.2)$$

donde  $\bar{\alpha}$  and  $\bar{\beta}$  son parámetros adimensionales

$$\bar{\alpha} = \frac{\alpha}{\mu\omega^2}; \quad \bar{\beta} = \frac{\beta\hbar}{\mu^2\omega^3}. \quad (4.3)$$

Como un ejemplo representativo se consideró el potencial cuártico con parámetros adimensionales  $\bar{\alpha} = 4,0$ ,  $\bar{\beta} = 0,5$ , los cuales corresponden a un potencial con un mínimo ubicado en  $\bar{Q} = 2,0$  en unidades de distancia  $d$ , el cual se ilustra en la Figura 4.1. Se obtuvieron los niveles de energía de los modos de flexión a través de la diagonalización del Hamiltoniano (3.41) con matriz diagonal (4.2) tomando el número total de bosones  $N = 1500$ . Los niveles de energía también se muestran en la Figura 4.1.

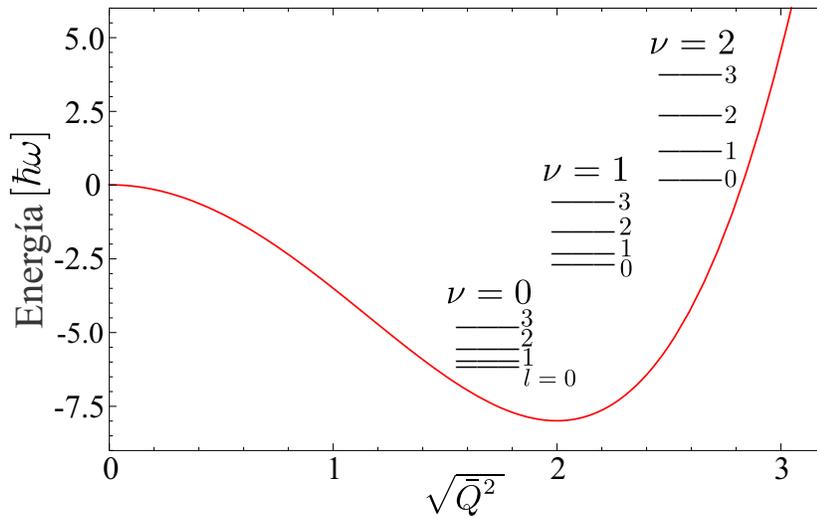


FIGURA 4.1: Niveles de energía para el potencial cuártico con parámetros  $\bar{\alpha} = 4,0$ ,  $\bar{\beta} = 0,5$  y  $N = 1500$ . Se muestran los niveles de energía para  $\nu = 0, 1, 2$  and  $l = 0, 1, 2, 3$ .

Podemos obtener el diagrama de correlación de energías entre el oscilador armónico y el potencial cuártico si se considera la ecuación (3.41) modificada por el parámetro  $\kappa$ :

$$\mathbf{H}^{(E)} = \Lambda^{(E)} + \kappa \mathbf{T}^\dagger \Lambda^{(Q)} \mathbf{T}. \quad (4.4)$$

En la Figura 4.2 se muestra el diagrama de correlación como función del parámetro  $\kappa$  de la ecuación (4.4). Cuando  $\kappa = 0$  se obtienen los niveles de energía del oscilador armónico en 2D, asociados a la configuración lineal de una molécula triatómica, con la correspondiente degeneración en el momento angular. Mientras que el valor de

$\kappa = 1$  corresponde al potencial cuártico, donde se observa la formación de bandas rotacionales características de un oscilador desplazado y asociadas a la configuración no lineal de la molécula. La correlación entre ambas configuraciones provee una etiqueta  $\nu$  para los estados vibracionales de la configuración no lineal a través de la relación  $\nu = (n - |l|)/2$  [90], donde  $l$  es el momento angular y  $n$  son los estados del oscilador armónico. Este etiquetado fue usado en la Figura 4.1 y se usará de aquí en adelante.

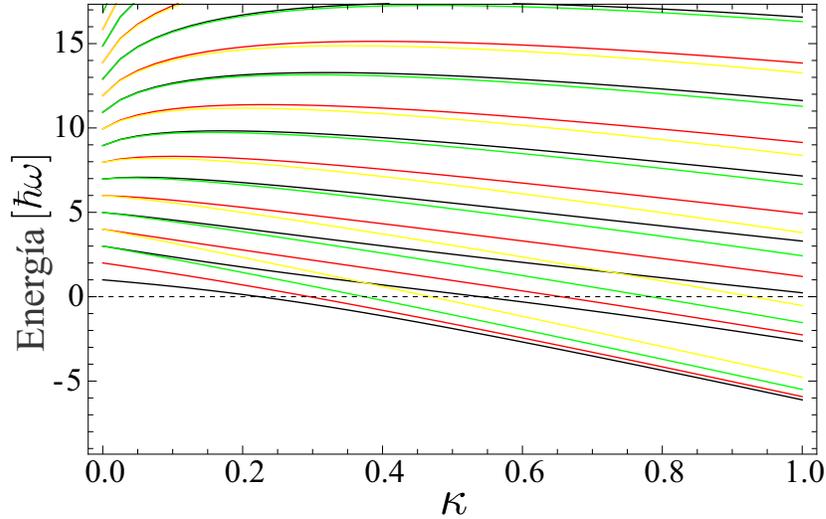


FIGURA 4.2: Diagrama de correlación de energía obtenido de la diagonalización del hamiltoniano (4.4) con (4.2). Los parámetros usados fueron  $N=1500$ ,  $\bar{\alpha}=4.0$ ,  $\bar{\beta}=0.5$ . Se muestran los niveles con  $l=0,1,2,3$ . Cuando ( $\kappa=0$ ) se obtienen las energías del oscilador armónico, mientras que para ( $\kappa=1$ ) las energías del potencial cuártico.

Una propiedad que caracteriza a las moléculas no-rígidas cuando se presenta la transición de una configuración lineal a una no-lineal es la transformación del espectro de energías como función del momento angular  $l$ , el cual se observa en un diagrama de monodromías presentado en la Figura 4.3. Se puede observar que para los estados por debajo de la barrera de potencial la dependencia con  $l$  es cuadrática, mientras que para los estados por encima de la barrera la tendencia es lineal. Este efecto ya se ha estudiado en el espacio de configuración con potenciales del tipo cuártico y Lorentziano [87] y también en métodos algebraicos como el modelo vibrónico en 2D (2DVM) [25, 26], discutido en el Apéndice A.

Las funciones de onda del Hamiltoniano (4.1), para una  $l$  dada, se pueden escribir como combinación lineal de la base de energía  $|[N]nl\rangle$

$$|\psi_{\nu,l}^N\rangle = \sum_{n=0}^N \langle [N]nl | \psi_{\nu,l}^N \rangle |[N]nl\rangle \quad (4.5)$$

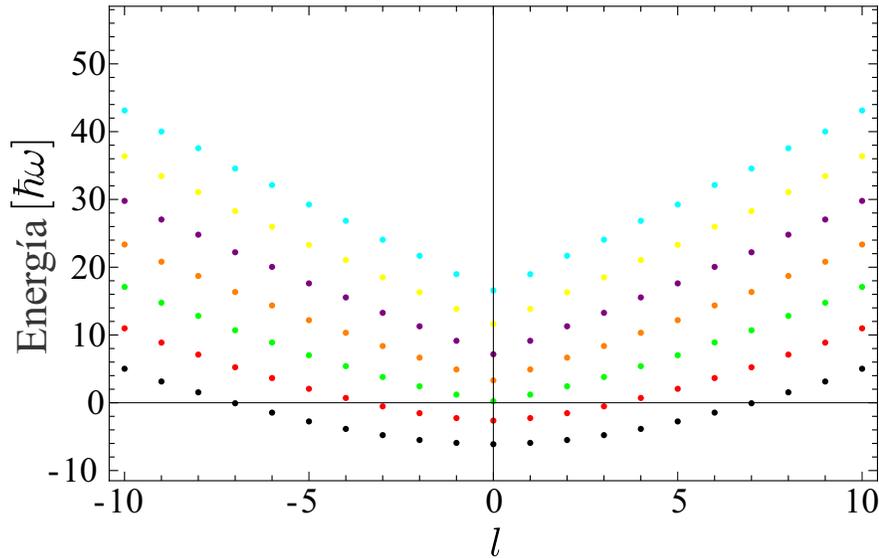


FIGURA 4.3: Energía como función del momento angular ( $l$ ), los parámetros utilizados fueron  $N=1500$ ,  $\bar{\alpha}=4.0$ ,  $\bar{\beta}=0.5$  y  $\kappa=1.0$ .

con los correspondientes valores propios  $E_{\nu,l}^N$ . En la Figura 4.4 se muestran los valores propios y las funciones de onda del hamiltoniano (4.1) en el marco de referencia del potencial, se incluyen los estados con  $\nu = 0, 1, 2, 3$  con la proyección del momento angular  $l = 0$ . Se puede observar que las funciones de onda debajo de la barrera de potencial están centradas en el mínimo del potencial.

La convergencia de las funciones de onda se calculó a través de la fidelidad  $F$ , definida como el traslape entre las funciones de onda correspondientes a diferentes números de bosones. Para una  $\nu$  y  $l$  dada la fidelidad se expresa como

$$F = \langle \psi_{\nu,l}^{N'} | \psi_{\nu,l}^N \rangle = \sum_{n=0}^N \langle [N']nl | \psi_{\nu,l}^{N'} \rangle \langle [N]nl | \psi_{\nu,l}^N \rangle; \quad N < N'. \quad (4.6)$$

En nuestro cálculo encontramos una convergencia razonable cuando pasamos de  $N = 1400$  a  $N' = 1500$ , lo cual se refleja en el hecho de que la función de onda no cambia para ambos números de bosones.

En la Figura 4.5 se ilustra el comportamiento de las funciones propias para diferentes momentos angulares. Se graficaron las funciones de onda con  $\nu=3$  y momento angular  $l=0, 2, 4, 6$ . Se puede observar el desplazamiento de la función de onda cuando el valor de  $l$  aumenta, esto se puede atribuir a los efectos centrífugos del potencial con mínimo desplazado.

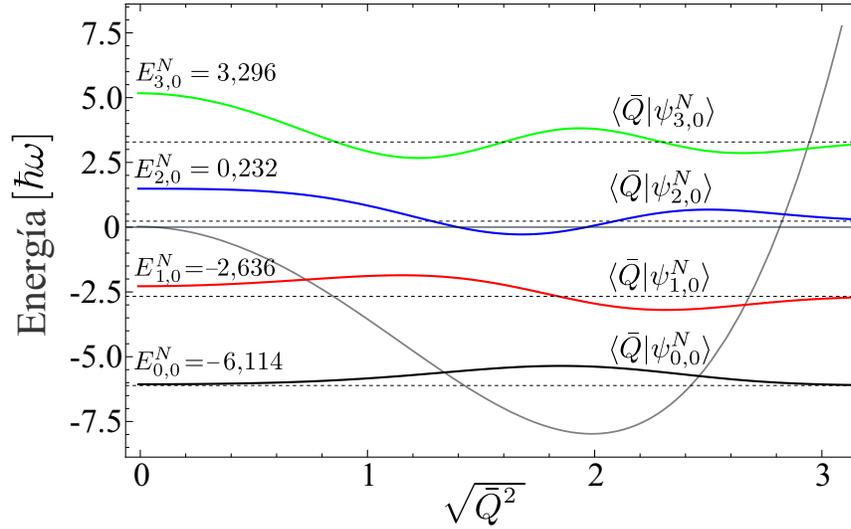


FIGURA 4.4: Funciones de onda en el marco de referencia del potencial para  $l=0$  y  $\nu=0,1,2,3$  calculadas con los parámetros  $N=1500$ ,  $\bar{\alpha}=4.0$ ,  $\bar{\beta}=0.5$  and  $\kappa=1.0$ . La escala de la derecha corresponde a la energía, mientras que la escala de la izquierda corresponde a la amplitud de la función de onda.

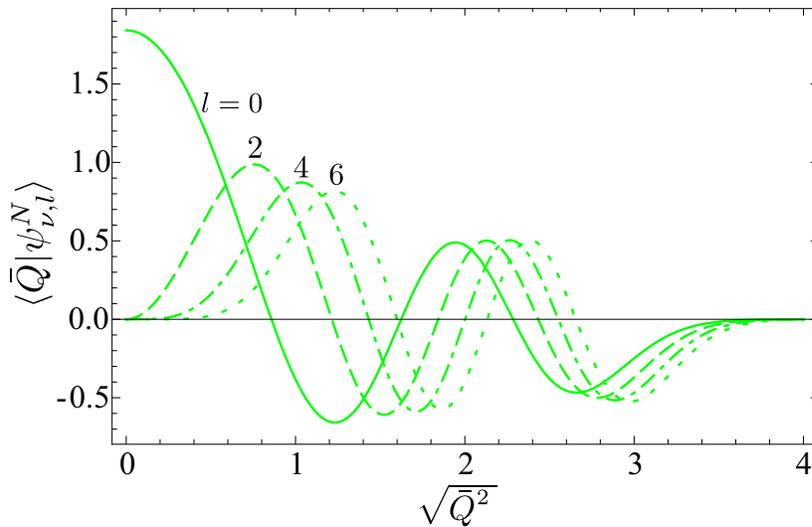


FIGURA 4.5: Funciones de onda con  $\nu=3$  y momento angular  $l=0,2,4,6$  calculadas con los parámetros  $N=1500$ ,  $\bar{\alpha}=4.0$ ,  $\bar{\beta}=0.5$  y  $\kappa=1.0$

A continuación estudiaremos los modos de flexión CCC de la molécula de subóxido de carbono ( $C_3O_2$ ) mediante el potencial cuártico en el espacio algebraico.

### 4.1.1. Modos de flexión del subóxido de carbono $C_3O_2$

El subóxido de carbono ( $C_3O_2$ ) es una de las moléculas no-rígidas cuyo espectro ha sido mejor caracterizado [91]. Esta molécula es usada en el laboratorio para la obtención de carbono atómico [92] y en síntesis orgánicas [93], además se ha encontrado se ha encontrado como constituyente de la coma del cometa Halley [94] por lo cual es una molécula de interés en el campo de la astronomía. Las energías de los modos de flexión CCC para la molécula de  $C_3O_2$  han sido estudiados a detalle mediante métodos *ab initio* por Koput[95]. Los parámetros estructurales calculados para el enlace CCC son  $r(CC)= 1.28 \text{ \AA}$  y  $\angle(CCC)= 155,9^\circ$  [95] y se ilustran en la Figura 4.6. En esta subsección se busca obtener el espectro ro-vibracional mediante el potencial cuártico analizado en la sección anterior y comparar si es posible obtener un espectro de energía con la precisión que la obtenida mediante métodos a primeros principios.

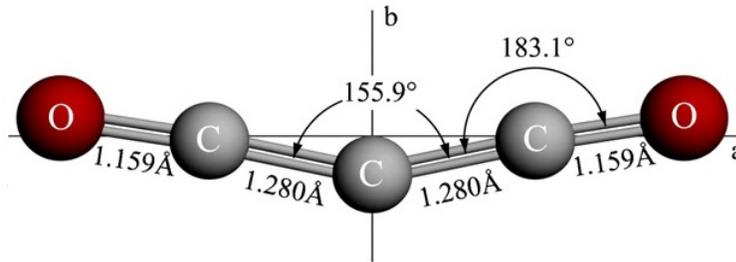


FIGURA 4.6: Molécula de subóxido de carbono y parámetros estructurales [87].

El Hamiltoniano en el espacio algebraico usado para describir los modos de vibración de CCC de la molécula  $C_3O_2$  está dado por:

$$\hat{H}_{alg}^{U(3)} = \hbar\omega \left[ \left( 1 - \frac{1}{2N} \right) \hat{n} + 1 - \epsilon \frac{\hat{n}^2}{N} \right] - \left[ \left( \frac{\mu\omega^2}{2} + \alpha \right) Q^2 + \beta Q^4 \right], \quad (4.7)$$

donde los parámetros del potencial  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\omega$  son parámetros a ajustar. La masa reducida del sistema  $g_{aa}^o = 1/\mu = 0,4855 \text{ a.m.u}^{-1}\text{\AA}^2$  se obtuvo a partir de los parámetros estructurales y de la matriz de Wilson para los modos de flexión de una molécula triatómica no lineal [96]. La matriz diagonal (4.2) es fácilmente identificada en (4.7) como el segundo término en paréntesis cuadrados.

Considerando las 15 energías experimentales disponibles, se realizó un proceso de minimización de parámetros para encontrar la mejor descripción del espectro. Los mejores parámetros fueron  $\alpha = 27,26 \pm 0,45 \text{ cm}^{-1}/\text{\AA}^2$ ,  $\beta = 17,73 \pm 0,74 \text{ cm}^{-1}/\text{\AA}^4$  y  $\omega = 5,096 \pm 0,008 \times 10^{12} \text{ Hz}$ . Tomando el parámetro  $\kappa = 1,0$  y  $N = 1500$  se obtuvo una desviación *rms* de  $2.56 \text{ cm}^{-1}$ . En la Tabla 4.1 se presenta la comparación entre los datos experimentales, los residuos obtenidos con nuestro método y la mejor descripción presentada en [95].

TABLA 4.1: Energías observadas [97, 98], residuo calculado y residuo obtenido por calculos *ab initio* [95] en unidades de ( $cm^{-1}$ ) para la molécula de  $C_3O_2$ .

Modo	Observada [97, 98]	Residuo	Residuo [95]
$0^0$	0.00	0.00	0.00
$1^1$	18.33	-3.55	-2.37
$2^2$	46.26	-4.26	-3.74
$2^0$	60.70	-0.29	-0.70
$3^3$	80.85	-2.74	-4.85
$3^1$	97.30	-1.03	-2.70
$4^4$	120.68	-1.14	-5.82
$4^2$	137.41	-2.01	-4.49
$4^0$	144.30	-1.44	-3.30
$5^5$	164.88	3.51	-6.82
$5^3$	181.25	0.23	-6.15
$5^1$	191.14	-0.29	-4.96
$6^6$	212.87	6.34	-7.73
$6^4$	228.55	0.67	-7.75
$6^2$	239.70	-1.70	-6.90
$6^0$	244.70	-1.36	-5.50
	rms=	2.56	5.14

En la Figura 4.7 se muestran las energías en el marco de referencia del potencial, la cuales se presentaron en la Tabla 4.1 y fueron calculadas con el método  $U(3)$ -UGA. En la Figura 4.8 se muestran las funciones de onda para los estados con  $l = 0$  y  $\nu = 0, 1, 2, 3$ . Se puede observar que las funciones de onda tienden a cero cuando sobrepasan la barrera de potencial, lo cual resalta el hecho de que la descripción algebraica mantiene la conexión con coordenadas. Es importante señalar que el método  $U(3)$  otorga una descripción razonable usando un potencial cuártico simple que involucra tres parámetros ajustables y la precisión de los resultados son comparables a los obtenidos en [95] en donde se realizó una descripción con un potencial Lorentziano con tres parámetros que se ajustaron al potencial obtenido a primeros principios.

En esta sección se estudió una descripción algebraica para Hamiltonianos de sistemas moleculares estableciendo una conexión con el espacio de configuración. El método algebraico basado en el grupo unitario  $U(3)$  se distingue del modelo vibrónico en 2D por el hecho de asociar la representación de la energía, de la coordenada y el momento a cada una de las cadenas del grupo unitario, además de que el mapeo a un potencial en particular deja de ser relevante cuando el número total de bosones  $N$  es suficientemente grande. El método  $U(3)$ -UGA tiene la ventaja de que, gracias a la conexión con coordenadas, permite traducir el Hamiltoniano original del problema al espacio algebraico y obtener las energías y funciones de onda en forma correcta, como se obtuvo para la molécula de  $C_3O_2$ , además de que brinda la posibilidad de corregir las energías algebraicamente agregando términos al Hamiltoniano. Cabe mencionar que también es posible realizar la descripción de este sistema con el método HO-ADVR, con el cual se espera obtener resultados similares a los del método  $U(3)$ -UGA.

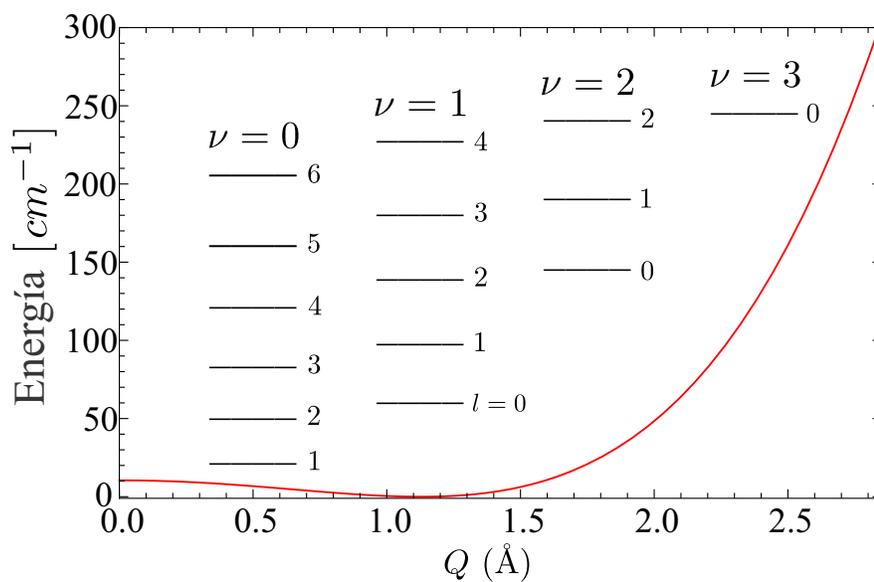


FIGURA 4.7: Niveles de energía de la molécula de  $C_3O_2$  en el marco de referencia del potencial utilizando  $N=1500$ .

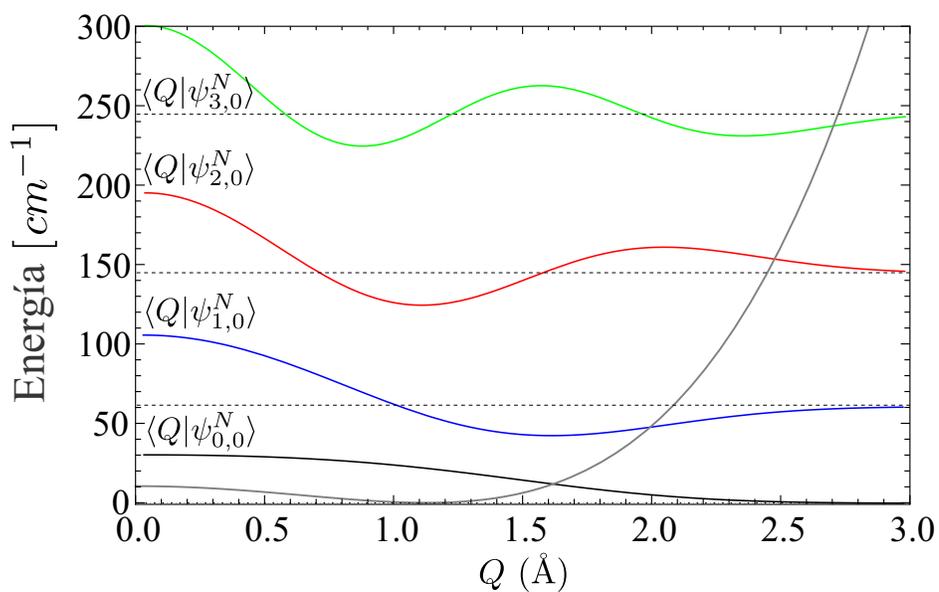


FIGURA 4.8: Funciones de onda de la molécula de  $C_3O_2$  en el marco de referencia del potencial utilizando  $N=1500$ .

## 4.2. Potencial de Coulomb en 2D

En esta sección presentamos el estudio del potencial de Coulomb en 2D con los métodos ADVR. En particular, estudiaremos el caso del átomo de hidrógeno en 2D, cuyo Hamiltoniano en unidades de energía de la primera órbita de Bohr  $E_B = \frac{1}{2}\mu e^4/\hbar^2$  toma la forma:

$$\hat{H} = \frac{\hat{H}}{E_B} = \frac{1}{2\mu E_B} p^2 - \sqrt{\frac{2\hbar^2}{\mu E_B}} \frac{1}{r}. \quad (4.8)$$

La solución radial de la ecuación de Schrödinger asociada al Hamiltoniano (4.8) para los estados ligados está dada en términos de las funciones hipergeométricas confluentes  ${}_1F_1$  por [88]

$$R_{nl}(r) = \frac{\beta_n}{(2|l|)!} \left[ \frac{(n + |l| - 1)!}{(2n - 1)(n + |l| - 1)!} \right]^{1/2} (\beta_n r)^{|l|} e^{(-\beta_n r/2)} {}_1F_1(-n + |l| + 1, 2|l| + 1, \beta_n r), \quad (4.9)$$

donde

$$\beta_n = \left( \frac{2}{n - 1/2} \right) \frac{1}{a_0}; \quad a_0 = \frac{\hbar^2}{\mu e^2}. \quad (4.10)$$

Los valores propios toman la forma

$$\bar{E}_n = \frac{E_n}{E_B} = \frac{1}{(n - 1/2)^2}. \quad (4.11)$$

Es conveniente adicionar y sustraer el potencial de oscilador armónico al Hamiltoniano (4.8) para obtener

$$\hat{H} = \frac{\hbar\omega}{E_B} \left( \frac{\bar{p}^2}{2} + \frac{\bar{r}^2}{2} \right) - \frac{\hbar\omega}{E_B} \frac{\bar{r}^2}{2} - \sqrt{\frac{\hbar\omega}{E_B}} \frac{\sqrt{2}}{\bar{r}}, \quad (4.12)$$

donde hemos introducido la coordenada adimensional  $\bar{r} = r/\sqrt{\hbar/\mu\omega}$  y el momento adimensional  $\bar{p} = p/\hbar\mu\omega$ . Si identificamos la contribución del oscilador armónico en términos del operador  $\hat{n}$ , podemos reescribir el Hamiltoniano (4.12) en la forma

$$\hat{H} = \epsilon^2(\hat{n} + 1) - \epsilon^2 \frac{1}{2} \bar{r}^2 - \epsilon \frac{\sqrt{2}}{\bar{r}}, \quad (4.13)$$

con  $\epsilon$  dada por

$$\epsilon = \sqrt{\frac{\hbar\omega}{E_B}}. \quad (4.14)$$

Aquí la frecuencia  $\omega$  es un parámetro variacional a determinar. A continuación analizaremos la solución de la ecuación de Schrödinger asociada al Hamiltoniano 4.12 utilizando los métodos algebraicos HO-ADVR y  $U(3)$ -UGA. Cabe mencionar que el número de dígitos significativos reportados en todas las tablas es tal que permite ver las diferencias entre los métodos y no está relacionado con la precisión.

## Método HO-ADVR

En el contexto del método HO-ADVR, descrito en la Sección 3.1, la matriz del potencial efectivo (3.25) en la representación de la energía está dado por

$$\|\Lambda^{(r)}\| = - \left[ \frac{1}{2} \epsilon^2 r_i^2 + \epsilon \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{r_i^2}} \right] \delta_{ij}, \quad (4.15)$$

donde  $\sqrt{r_i^2}$  es la raíz cuadrada de los valores propios del operador  $\hat{r}^2$  en su representación matricial (3.13). La diagonalización de la representación matricial del Hamiltoniano (4.13) nos da las energías para los estados ligados lo cuales se comparan con la expresión analítica 4.11, lo anterior se muestra en la Tabla 4.2. La dimensión de la base se escogió de tal manera que la descripción de la función de onda coincida con la función analítica. En este caso, el parámetro  $\omega$  es tal que  $\epsilon = 1$ . La comparación entre las funciones de onda analíticas y las calculadas con el método HO-ADVR se presenta en la Figura 4.9.

TABLA 4.2: Energías exactas del potencial de Coulomb en 2D comparadas con las energías calculadas con el método HO-ADVR, la dimensión de la base se consideró  $N = 4001$  con  $\epsilon = 1$ .

HO-ADVR			
$N = 4001$			
$E_n$	$l = 0$	$l = 1$	$l = 2$
-4.0000	-3.6278		
-0.4444	-0.4300	-0.4444	
-0.1600	-0.1569	-0.1600	-0.1600
-0.0816	-0.0805	-0.0816	-0.0816
-0.0494	-0.0488	-0.0494	-0.0494
-0.0331	-0.0328	-0.0331	-0.0331
-0.0237	-0.0235	-0.0237	-0.0237
-0.0178	-0.0173	-0.0175	-0.0175
-0.0138	-0.0111	-0.0114	-0.0116
-0.0111	-0.0032	-0.0036	-0.0040

Como notamos, la convergencia de la energía para  $l = 0$  no es particularmente buena, sin embargo, las funciones de onda parecen razonables. En contraste, la convergencia para los casos con  $l = 1, 2$  es muy buena y este hecho se refleja en las funciones de onda. Por otro lado en la Figura 4.10 se muestra la convergencia de las funciones de onda para el estado base. Escogimos los casos con  $N = 1001$  y  $N = 2001$  para observar que la función de onda radial se aproxima a la solución analítica.

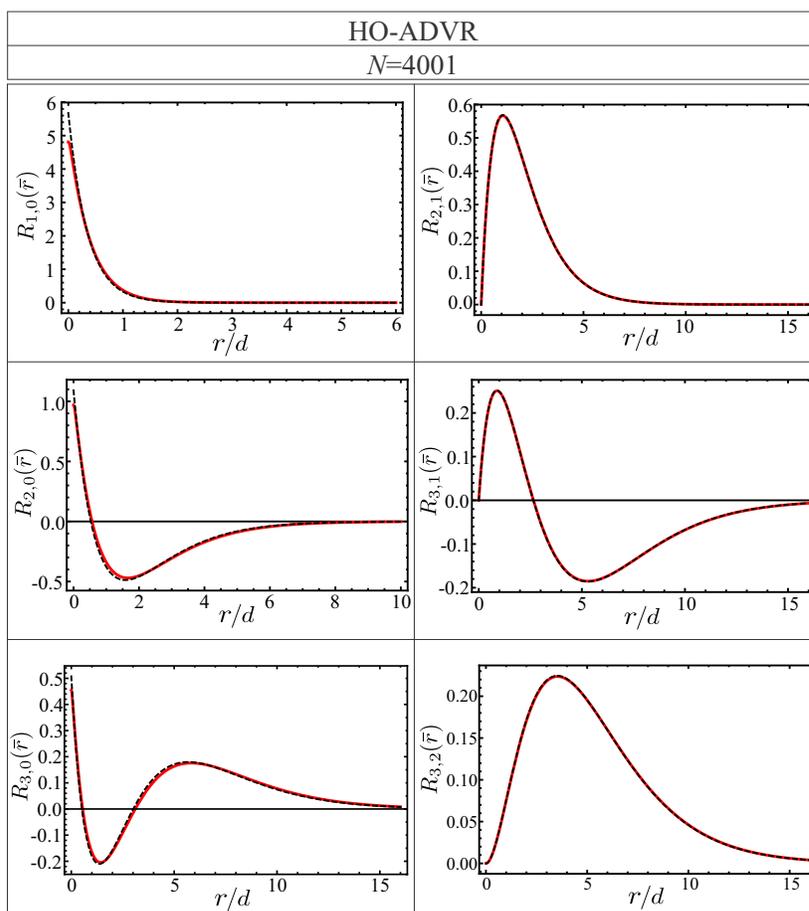


FIGURA 4.9: Comparación entre las funciones de onda analíticas (línea punteada negra) y las calculadas con el método HO-ADVR (línea continua roja) para el potencial de Coulomb en 2D. La dimensión de la base es  $N = 4001$ .

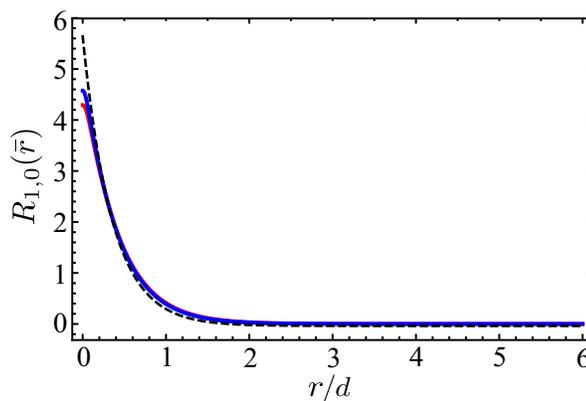


FIGURA 4.10: Comparación entre la función de onda radial  $R_{10}$  calculada con el método HO-ADVR con una dimensión de la base  $N = 1001$  (línea roja continua) y  $N = 2001$  (línea azul continua). La función de onda analítica se muestra en línea punteada negra.

## Método $U(3)$ -UGA

Consideremos ahora el método  $U(3)$ -UGA para describir el potencial de Coulomb en 2D. Al agregar y sustraer el potencial del oscilador armónico al Hamiltoniano (4.8) e introducir la realización algebraica  $U(3)$  de la coordenada (3.28a), se obtiene la siguiente expresión:

$$\frac{\hat{H}}{E_B} = \epsilon^2 \left[ \left( 1 - \frac{1}{2N} \right) \hat{n} + 1 - \frac{\hat{n}^2}{N} \right] - \left[ \frac{1}{2} \epsilon^2 \left( \frac{\hat{D}^2}{2N} \right) + \epsilon \frac{2\sqrt{N}}{\sqrt{\hat{D}^2}} \right], \quad (4.16)$$

donde  $\xi(\zeta, l) = \sqrt{\zeta(\zeta + 1) - l^2}$ . De acuerdo con (3.41), la matriz diagonal (3.43) toma la forma

$$\|\Lambda^{(\mathcal{Q})}\| = - \left[ \frac{1}{2} \epsilon^2 \left( \frac{1}{2N} \right) \xi(\zeta, l)^2 + \frac{\epsilon 2\sqrt{N}}{\xi(\zeta, l)} \right] \delta_{\zeta, \zeta'}. \quad (4.17)$$

La diagonalización del Hamiltoniano (4.16) da lugar a los niveles de energía mostrados en la Tabla 4.3, los cuales fueron comparados con la expresión analítica (4.11).

TABLA 4.3: Energías exactas del potencial de Coulomb en 2D comparadas con las energías calculadas con el método  $U(3)$ -UGA, el número total de bosones se consideró  $N = 4001$  con  $\epsilon = 1,0$ .

$U(3)$ -UGA			
$N = 4001$			
$E_n$	$l = 0$	$l = 1$	$l = 2$
-4.0000	-3.8735		
-0.4444	-0.4402	-0.4447	
-0.1600	-0.1598	-0.1608	-0.1607
-0.0816	-0.0828	-0.0832	-0.0832
-0.0494	-0.0519	-0.0520	-0.0520
-0.0331	-0.0373	-0.0373	-0.0373
-0.0237	-0.0293	-0.0294	-0.0294
-0.0178	-0.0205	-0.0207	-0.0212
-0.0138	-0.0088	-0.0091	-0.0100
-0.0111	0.0056	0.0051	0.0037

En la Figura 4.11 se muestra la comparación entre las funciones de onda calculadas con el método  $U(3)$ -UGA y las funciones analíticas. Como comparación con el método HO-ADVR hemos usado  $N = 4001$ . La mejoría de la convergencia es notable. El potencial de Coulomb en 2D se describe mejor con el método  $U(3)$ -UGA, en contraste con los potenciales analizados en 1D, donde el método UGA necesitaba una dimensión de la base mayor para obtener la misma precisión que los otros métodos algebraicos.

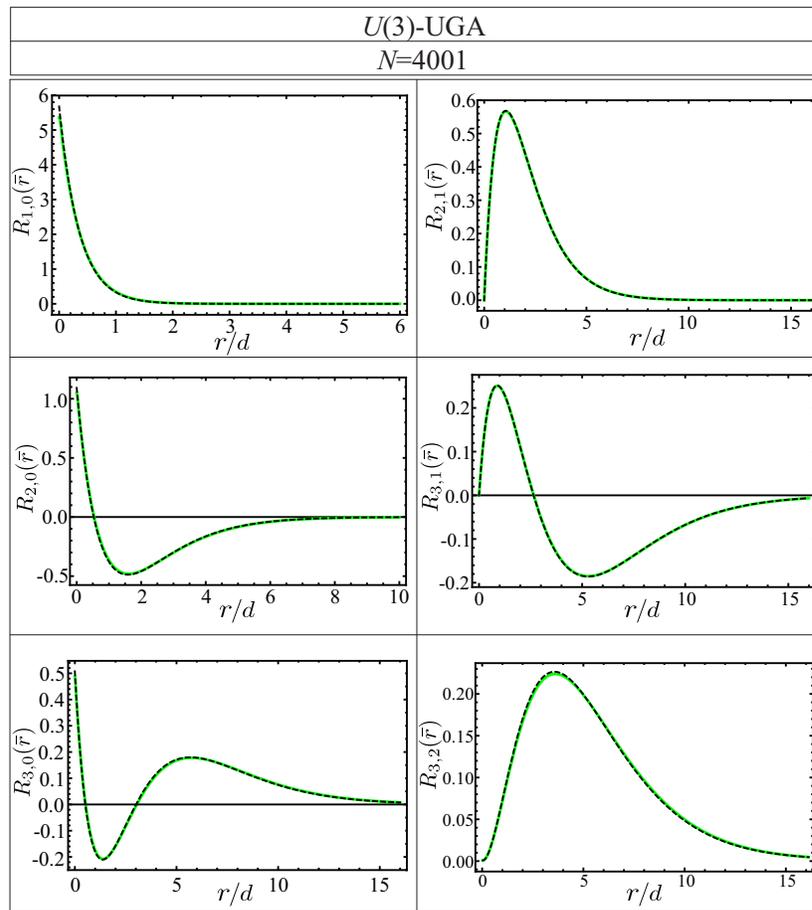


FIGURA 4.11: Comparación entre las funciones de onda analíticas (línea punteada negra) y las calculadas con el método  $U(3)$ -UGA (línea continua verde) para el potencial de Coulomb en 2D. El número total de bosones es  $N = 4001$ .

En la Figura 4.12 se muestra la convergencia de la función de onda radial  $R_{1,0}(\bar{r})$  con ambos métodos algebraicos. Del lado derecho de la Figura 4.12 se calculó la función de onda con  $N = 1001$  para ambos métodos y se puede observar que la función calculada con el método  $U(3)$ -UGA (línea continua verde) se asemeja mucho más a la función analítica (línea punteada negra) que la función calculada con el método HO-ADVR (línea continua roja). Del lado izquierdo de la Figura 4.12 se muestra la comparación con  $N = 4001$ , valor para el cual la función de onda calculada con el método  $U(3)$ -UGA es casi igual a la función analítica.

Con los resultados anteriores podemos notar que para el caso del potencial de Coulomb en 2D, el método  $U(3)$ -UGA presenta una ventaja considerable sobre el método HO-ADVR en la convergencia de la energía y de la función de onda del estado base, a diferencia de lo que pudimos notar para los potenciales en 1D. Es necesario estudiar otro tipo de potenciales diferentes al potencial de Coulomb para poder concluir que el método basado en el grupo unitario  $U(3)$  sea el más adecuado para estudiar sistemas en 2D.

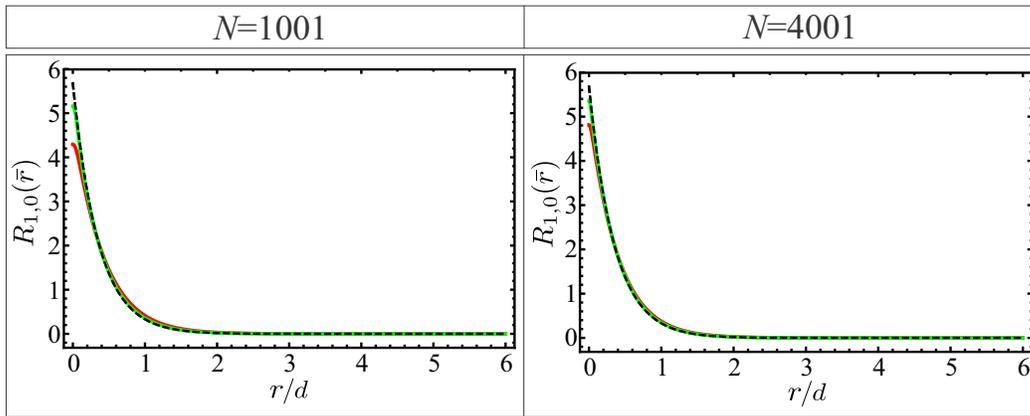


FIGURA 4.12: Comparación entre la función de onda radial  $R_{10}$  calculada con el método  $U(3)$ -UGA (línea continua verde) y el método HO-ADVR (línea continua roja). Del lado derecho se muestran ambos cálculos hechos con  $N = 1001$ , del lado izquierdo se muestran los cálculos hechos con  $N = 4001$ . La función de onda analítica se presenta con una línea punteada negra.

En este capítulo presentamos dos aplicaciones de los métodos ADVR a sistemas moleculares, tales fueron los casos de la molécula de subóxido de carbono  $C_3O_2$  y el átomo de hidrógeno en 2D. Para la molécula  $C_3O_2$  se estudió la descripción de sus modos de flexión usando el método  $U(3)$ -UGA únicamente, ya que éste fue de los primeros intentos que se realizaron en la línea de los métodos algebraicos con conexión al espacio de configuraciones. Posteriormente se desarrolló el método HO-ADVR y junto con el método  $U(3)$ -UGA se pusieron a prueba con un sistema con soluciones analíticas conocidas como lo es el átomo de hidrógeno en 2D. En la siguiente parte de esta tesis se presenta la generalización de los métodos ADVR a 3D con aplicaciones a distintos potenciales interatómicos como lo son el potencial de Morse, de Pöschl-Teller, el de Varshni en 3D y el potencial de Coulomb en 3D, además del estudio del efecto Stark en el átomo de hidrógeno.

## **Parte III**

# **Representación algebraica de variable discreta en 3D**



## Capítulo 5

# Representación algebraica de variable discreta (ADVR) en 3D: descripción del método

En el Capítulo 3 se plantearon las generalizaciones a 2D de los métodos algebraicos de representación de variable discreta basados en el oscilador armónico (método HO-ADVR en 2D) y en el grupo unitario  $U(3)$ . En este capítulo procederemos de manera análoga al caso en 2D para obtener la generalización del método HO-ADVR en 3D, lo cual se presenta en la Sección 5.1. En la Sección 5.2 consideramos el correspondiente método basado en el grupo unitario  $U(4)$ .

### 5.1. Método ADVR basado en el oscilador armónico (HO-ADVR) en 3D

Consideremos el oscilador armónico isotrópico en 3D con masa reducida  $\mu$  y frecuencia  $\omega = \sqrt{f_{aa}/\mu}$ , donde  $f_{aa}$  es la constante de fuerza. En el espacio de Fock el Hamiltoniano del oscilador armónico toma la forma

$$\hat{H}_{Fock}^{HO} = \hbar\omega(\hat{n} + 3/2) \quad (5.1)$$

donde  $\hat{n} = \sqrt{3}[a^\dagger \times \tilde{a}]_0^{(0)}$  es el operador de número dado en términos del acoplamiento de los operadores bosónicos

$$a_\sigma^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \frac{1}{d} q_\sigma - i \frac{d}{\hbar} (-1)^\sigma p_{-\sigma} \right); \quad (5.2a)$$

$$\tilde{a}_\sigma = -\frac{1}{\sqrt{2}} \left( \frac{1}{d} q_\sigma + i \frac{d}{\hbar} (-1)^\sigma p_{-\sigma} \right); \quad (5.2b)$$

con  $d = \sqrt{\hbar/\mu\omega}$  la unidad de longitud del oscilador armónico y  $q_\sigma$  ( $\sigma = 1, 0, -1$ ) son las componentes de la coordenada en la base esférica, dichas componentes están dadas por:

$$q_\pm = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} (x \pm iy); \quad q_0 = z, \quad (5.3)$$

con sus correspondientes momentos  $p_\sigma = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q_\sigma}$ , con  $\tilde{a}_\sigma = (-1)^{1-\sigma} a_{-\sigma}$ . Los vectores propios asociados al Hamiltoniano (5.1) son [99]:

$$|n, l, m\rangle = B_{nl} (\mathbf{a}^\dagger \cdot \hat{\mathbf{a}}^\dagger)^{(n-l)/2} \mathcal{Y}_m^l(\hat{\mathbf{a}}^\dagger) |0\rangle, \quad (5.4)$$

donde  $\mathcal{Y}_m^l(\hat{\mathbf{a}}^\dagger) = 2^{-l/2} (\hat{\mathbf{a}}^\dagger \cdot \hat{\mathbf{a}}^\dagger)^{l/2} Y_m^l(\hat{\mathbf{a}}^\dagger)$  son los armónicos esféricos sólidos cuya constante de normalización es

$$B_{nl} = (-1)^{(n-l)/2} \sqrt{\frac{4\pi}{(n-l)!!(n+l+1)!!}}. \quad (5.5)$$

Por otro lado, el cuadrado del radio  $r$  asociado a la base esférica está dado por

$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2 = \sum_{\sigma} (-1)^{\sigma} q_{\sigma} q_{-\sigma}, \quad (5.6)$$

e introduciendo (5.2), la representación algebraica de  $r^2$  toma la forma

$$\hat{r}^2 = \frac{1}{2} (\mathbf{a}^\dagger \cdot \mathbf{a}^\dagger + \mathbf{a} \cdot \mathbf{a}) + (\hat{n} + 3/2). \quad (5.7)$$

Un tratamiento similar, provee la representación algebraica del momento

$$\hat{p}^2 = -\frac{1}{2} (\mathbf{a}^\dagger \cdot \mathbf{a}^\dagger + \mathbf{a} \cdot \mathbf{a}) + (\hat{n} + 3/2). \quad (5.8)$$

Es posible obtener la representación matricial de ambos operadores (5.7) y (5.8) para un momento angular  $l$  y su proyección  $m$  dados. Consideremos el subespacio de dimensión finita

$$\mathcal{L}_{(N-l+2)/2}^l = \{|n, l, m\rangle, n = 0, 1, \dots, N\}, \quad (5.9)$$

en el cual momento angular puede obtener los valores  $l = n, n-2, \dots, 1$  ó  $0$  y su proyección  $m = -l, \dots, l$ . Los elementos de matriz del cuadrado de la coordenada y el momento,  $\hat{r}^2$  y  $\hat{p}^2$ , en la base (5.4), están dados en unidades adimensionales por:

$$\begin{aligned} \langle n, l, m | \hat{r}^2 | n, l, m \rangle &= \langle n, l, m | \hat{p}^2 | n, l, m \rangle, \\ &= n + \frac{3}{2}, \end{aligned} \quad (5.10)$$

$$\begin{aligned} \langle n+2, l, m | \hat{r}^2 | n, l, m \rangle &= -\langle n+2, l, m | \hat{p}^2 | n, l, m \rangle \\ &= \frac{1}{2} \sqrt{(n+l+2)(n-l+3)}. \end{aligned} \quad (5.11)$$

La diagonalización de la representación matricial de  $\hat{r}^2$  y  $\hat{p}^2$  brinda los vectores propios

$$|r_i^2, l, m\rangle = \sum_{n=0}^N \langle n, l, m | r_i^2, l, m \rangle |n, l, m\rangle, \quad (5.12a)$$

$$|p_i^2, l, m\rangle = \sum_{n=0}^N \langle n, l, m | p_i^2, l, m \rangle |n, l, m\rangle, \quad (5.12b)$$

de donde se obtiene la *representación algebraica de variable discreta* de la coordenada y el momento, caracterizadas por los eigensistemas:

$$\hat{r}|r_i^2, l, m\rangle = \sqrt{r_i^2} |r_i^2, l, m\rangle, \quad \hat{p}|p_i^2, l, m\rangle = \sqrt{p_i^2} |p_i^2, l, m\rangle. \quad (5.13)$$

Consecuentemente, para un momento angular  $l$  y su proyección  $m$  dados, cualquier función  $V(r)$  dependiente de la coordenada puede ser representada como una matriz diagonal en la base  $|r_i^2, l, m\rangle$ ; así mismo, cualquier función  $G(\hat{p})$  dependiente del momento puede ser representada como una función diagonal en la base  $|p_i^2, l, m\rangle$ , cuyos elementos de matriz están dados por:

$$\langle r_j^2, l, m | V(r) | r_i^2, l, m \rangle = V\left(\sqrt{r_i^2}\right) \delta_{ij}, \quad (5.14a)$$

$$\langle p_j^2, l, m | G(\hat{p}) | p_i^2, l, m \rangle = G\left(\sqrt{p_i^2}\right) \delta_{ij}. \quad (5.14b)$$

Como en los casos en 1D y 2D, llamaremos a la expresión (5.14a) como "la función  $V(r)$  en la representación de la coordenada", mientras que la expresión (5.14b) es "la función  $G(\hat{p})$  en la representación del momento".

Estos resultados dan lugar al método algebraico de representación de variable discreta con base en el potencial del oscilador armónico en 3D, HO-ADVR en 3D. En este método la representación matricial de un Hamiltoniano general en 3D, cuyo potencial dependa de la coordenada radial

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + V(r), \quad (5.15)$$

se puede escribir en forma matricial en la base (5.4) de la forma:

$$\mathbf{H} = \mathbf{W}^\dagger \mathbf{\Lambda}^{(p)} \mathbf{W} + \mathbf{T}^\dagger \mathbf{\Lambda}^{(r)} \mathbf{T}, \quad (5.16)$$

donde  $\mathbf{\Lambda}^{(p)}$  es la matriz diagonal de la energía cinética en la representación del momento

$$||\mathbf{\Lambda}^{(p)}|| = \frac{p_i^2}{2\mu} \delta_{ij}, \quad (5.17)$$

mientras que  $\Lambda^{(r)}$  es la matriz diagonal del potencial  $V(r)$  en la representación de la coordenada:

$$\|\Lambda^{(r)}\| = \hbar\omega \left[ V \left( \sqrt{r_i^2} \right) \right] \delta_{ij}. \quad (5.18)$$

Los vectores propios (5.12) definen los coeficientes de transformación

$$\mathbf{W} = \|\langle n, l, m | p_i^2, l, m \rangle\|, \quad (5.19)$$

$$\mathbf{T} = \|\langle n, l, m | r_i^2, l, m \rangle\|, \quad (5.20)$$

los cuales se calculan una vez para un momento angular  $l$  y su proyección  $m$  dados .

Es posible reformular la ecuación (5.16) únicamente en términos de los coeficientes de transformación  $\mathbf{T}$ , esto se logra sumando y restando el término cuadrático  $\frac{\mu\omega^2}{2}r^2$  en el Hamiltoniano (5.15) e identificando la energía del oscilador armónico en 3D:

$$\mathbf{H} = \hbar\omega(\hat{n} + 3/2) + \mathbf{T}^\dagger \Lambda^{(r)} \mathbf{T}, \quad (5.21)$$

con

$$\|\Lambda^{(r)}\| = -\frac{\mu\omega^2}{2}r_i^2\delta_{ij} + V \left( \sqrt{r_i^2} \right) \delta_{ij}. \quad (5.22)$$

Análogamente al caso en 2D, la representación del Hamiltoniano con la ecuación (5.16) y con (5.21) son equivalentes sin importar la dimensión de la base.

## 5.2. Método ADVR basado en el grupo unitario $U(4)$

El método algebraico basado en el grupo unitario  $U(4)$ , o por sus siglas en inglés  $U(4)$ -UGA consiste en la adición de un bosón escalar  $s^\dagger(s)$  al espacio del oscilador armónico en 3D ( $a_\mu^\dagger, \tilde{a}_\sigma$ ). Los generadores del grupo  $U(4)$  se escriben en términos de los productos bilineales de los operadores  $a_\sigma^\dagger, \tilde{a}_\sigma$  y  $s^\dagger(s)$  de la siguiente forma [17]:

$$\hat{n}_a = \sqrt{3}[a^\dagger \times \tilde{a}]_0^{(0)}; \quad \hat{n}_s = s^\dagger s, \quad (5.23a)$$

$$\hat{L}_\sigma = \sqrt{2}[a^\dagger \times \tilde{a}]_\sigma^{(1)}; \quad \hat{D}_\sigma = a_\sigma^\dagger s - s^\dagger \tilde{a}_\sigma, \quad (5.23b)$$

$$\hat{Q}_\sigma = [a^\dagger \times \tilde{a}]_\sigma^{(2)}; \quad \hat{R}_\sigma = i(a_\sigma^\dagger s + s^\dagger \tilde{a}_\sigma), \quad (5.23c)$$

considerando la restricción de que el número total de bosones  $\hat{N} = \hat{n}_a + \hat{n}_s$  se mantiene constante y establece la dimensión del espacio.

El grupo  $U(4)$  contiene las siguientes tres cadenas de subgrupos

$$U(4) \supset U(3) \supset SO(3) \supset SO(2), \quad (5.24a)$$

$$U(4) \supset SO(4) \supset SO(3) \supset O(2), \quad (5.24b)$$

$$U(4) \supset \overline{SO}(4) \supset SO(3) \supset SO(2). \quad (5.24c)$$

A cada una de estas cadenas la identifica un subgrupo central cuyos generadores están dados por:

$$G_{U(3)} = \{\hat{n}_a, \hat{L}_\sigma, \hat{Q}_\sigma\}, \quad (5.25a)$$

$$G_{SO(4)} = \{\hat{D}_\sigma, \hat{L}_\sigma\}, \quad (5.25b)$$

$$G_{\overline{SO}(4)} = \{\hat{R}_\sigma, \hat{L}_\sigma\}. \quad (5.25c)$$

Además, cada subgrupo central tiene un operador invariante u operador de Casimir ( $\hat{C}$ ) asociado:

$$\hat{C}_{U(4)} = \hat{n}_a, \quad (5.26a)$$

$$\hat{C}_{SO(4)} = \hat{W}^2 = \hat{D}^2 + \hat{L}^2, \quad (5.26b)$$

$$\hat{C}_{\overline{SO}(4)} = \hat{\overline{W}}^2 = \hat{R}^2 + \hat{L}^2, \quad (5.26c)$$

cuyos vectores y valores propios están dados por:

$$\hat{n}_a|[N]n_aLM\rangle = n_a|[N]n_aLM\rangle, \quad (5.27a)$$

$$\hat{W}^2|[N]\zeta LM\rangle = \zeta(\zeta + 2)|[N]\zeta LM\rangle, \quad (5.27b)$$

$$\hat{\overline{W}}^2|[N]\bar{\zeta} LM\rangle = \bar{\zeta}(\bar{\zeta} + 2)|[N]\bar{\zeta} LM\rangle, \quad (5.27c)$$

con las reglas de ramificación  $n_a = 0, 1, \dots, N$  y  $L = n_a, n_a - 2, \dots, 1$  or  $0$ ; además  $\zeta, \bar{\zeta} = N, N - 2, \dots, 1$  or  $0$ , y  $L = 0, 1, \dots, \zeta(\bar{\zeta})$ .

Estos elementos serán importantes para darles una interpretación física a cada una de las cadenas de subgrupos del grupo  $U(4)$  como veremos a continuación.

El grupo  $U(4)$  establece el espacio de Hilbert para los sistemas en 3D, ya que al adicionar el bosón escalar al espacio del oscilador armónico, el grupo  $U(4)$  se convierte en un grupo dinámico, es decir, cualquier operador puede ser expresado como un desarrollo en términos de los generadores del grupo (5.25). A partir del método de minimización propuesto en la Ref.[47] mediante un mapeo a la base del oscilador armónico en 3D se pueden obtener las siguientes expresiones para la coordenada y el momento:

$$\hat{Q}_\mu = \frac{d}{\sqrt{2N}}(a_\mu^\dagger s - s^\dagger \tilde{a}_\mu) = \frac{d}{\sqrt{2N}}\hat{D}_\mu, \quad (5.28a)$$

$$\begin{aligned} \hat{P}_{-\mu} &= -i(-)^{1-\mu} \frac{\hbar}{d} \frac{1}{\sqrt{2N}}(a_\mu^\dagger s + s^\dagger \tilde{a}_\mu) \\ &= -(-)^{1-\mu} \frac{\hbar}{d} \frac{1}{\sqrt{2N}}\hat{R}_\mu, \end{aligned} \quad (5.28b)$$

donde hemos identificado los generadores de los grupos  $SO(4)$  y  $\overline{SO}(4)$  dados en (5.25). Las expresiones (5.28) sugieren la introducción de los operadores normalizados

$$b_\mu^\dagger \equiv \frac{a_\mu^\dagger s}{\sqrt{N}}; \quad \tilde{b}_\mu \equiv \frac{\tilde{a}_\mu s^\dagger}{\sqrt{N}}, \quad (5.29)$$

de tal forma la coordenada y el momento algebraico toma la forma

$$\mathcal{Q}_\mu = \frac{d}{\sqrt{2}}(b_\mu^\dagger - \tilde{b}_\mu); \quad \mathcal{P}_{-\mu} = -\frac{i(-)^{-\mu} \hbar}{\sqrt{2}} \frac{1}{d}(b_\mu^\dagger + \tilde{b}_\mu). \quad (5.30)$$

Los elementos de matriz de la coordenada y el momento se obtienen a partir de los elementos básicos de matriz

$$\begin{aligned} \langle [N]n_a + 1, L + 1, \mu + M | b_\mu^\dagger | [N]n_a LM \rangle = \\ \sqrt{\left(1 - \frac{n_a}{N}\right)} \sqrt{\frac{(n_a + L + 3)(L + 1)}{(2L + 3)}} \langle LM1\mu | L + 1, M + \mu \rangle, \end{aligned} \quad (5.31a)$$

$$\begin{aligned} \langle [N]n_a + 1, L - 1, \mu + M | b_\mu^\dagger | [N]n_a LM \rangle = \\ \sqrt{\left(1 - \frac{n_a}{N}\right)} \sqrt{\frac{(n_a - L + 2)L}{(2L - 1)}} \langle LM1\mu | L - 1, M + \mu \rangle, \end{aligned} \quad (5.31b)$$

donde  $\langle LM1\mu | L', M + \mu \rangle$  son los coeficientes de acoplamiento [100]. Hemos encontrado un resultado notable en el cual la coordenada y el momento pueden ser identificados con los generadores de los grupos ortogonales, por lo tanto se le puede dar una interpretación física a la cadenas de subgrupos: la cadena (5.24b) se identifica con la representación de la coordenada, mientras que la cadena (5.24c) se identifica con la representación del momento.

Además, la cadena (5.24a) está asociada con la representación de la energía debido a que la representación algebraica del Hamiltoniano del oscilador armónico es:

$$\hat{H}_{alg}^{U(4)} = \hbar\omega \left[ \left(1 - \frac{1}{N}\right) \hat{n}_a + \frac{3}{2} - \frac{\hat{n}_a^2}{N} \right]. \quad (5.32)$$

la cual es diagonal en la base  $|[N]n_a LM\rangle$  caracterizada por (5.27a). Así mismo, los vectores propios de operadores invariantes (5.27) proveen de bases para cada representación. Los resultados anteriores se resumen en la Tabla 5.1

TABLA 5.1: Identificación de las cadenas del grupo  $U(4)$  con la representación de la energía, la coordenada y el momento.

Cadena	Bases	Representación
$U(4) \supset U(3) \supset SO(3) \supset SO(2)$	$ [N]n_a LM\rangle$	Energía
$U(4) \supset SO(4) \supset SO(3) \supset SO(2)$	$ [N]\zeta LM\rangle$	Coordenada
$U(4) \supset \overline{SO}(4) \supset SO(3) \supset SO(2)$	$ [N]\bar{\zeta} LM\rangle$	Momento

Ahora bien, consideremos un Hamiltoniano en 3D en el espacio de configuraciones, cuyo potencial asociado depende de la coordenada:

$$\hat{H} = \frac{1}{2\mu} \hat{p}^2 + V(\sqrt{\hat{q}^2}). \quad (5.33)$$

El correspondiente Hamiltoniano algebraico se obtiene a través de la identificación

$$q_\mu \rightarrow \mathcal{Q}_\mu; \quad p_\mu \rightarrow \mathcal{P}_\mu, \quad (5.34)$$

de donde se deriva

$$H_{alg}^{U(4)} = \hat{H} \Big|_{\hat{q} \rightarrow \mathcal{Q}, \hat{p} \rightarrow \mathcal{P}} = \frac{1}{2m} \mathcal{P}^2 + V(\sqrt{\mathcal{Q}^2}). \quad (5.35)$$

Como en los casos previos una forma conveniente de expresar este Hamiltoniano es la de sumar y restar el término cuadrático con el propósito de identificar el Hamiltoniano del oscilador armónico:

$$H_{alg}^{U(4)} = \hbar\omega \left[ \left(1 - \frac{1}{N}\right) \hat{n}_a + \frac{3}{2} - \frac{\hat{n}_a^2}{N} \right] + V'(\sqrt{\mathcal{Q}^2}). \quad (5.36)$$

donde

$$V'(\sqrt{\mathcal{Q}^2}) = -\frac{m\omega^2}{2} \mathcal{Q}^2 + V(\sqrt{\mathcal{Q}^2}), \quad (5.37)$$

Tomando en cuenta la expresión (5.28a) para  $\mathcal{Q}^2$ , así como (5.26b) y (5.27b) obtenemos los elementos de matriz de  $\mathcal{Q}^2$  en la representación de la coordenada:

$$\langle [N] \zeta' LM | \mathcal{Q}^2 | [N] \zeta LM \rangle = \frac{d^2 [\zeta(\zeta + 2) - L(L + 1)]}{2N} \delta_{\zeta', \zeta}. \quad (5.38)$$

Se puede obtener una expresión análoga para los elementos de matriz del momento  $\mathcal{P}^2$  (5.28b) a partir del operador  $\hat{W}$  (5.26c) y sus valores y vectores propios (5.27c):

$$\langle [N] \bar{\zeta}' LM | \mathcal{P}^2 | [N] \bar{\zeta} LM \rangle = \frac{\hbar\mu\omega}{2} \frac{[\bar{\zeta}(\bar{\zeta} + 2) - L(L + 1)]}{N} \delta_{\bar{\zeta}', \bar{\zeta}}. \quad (5.39)$$

Las expresiones (5.38) y (5.39) son las *representaciones algebraicas de variable discreta* de la coordenada  $\mathcal{Q}^2$  y el momento  $\mathcal{P}^2$ , respectivamente en el esquema del grupo unitario  $U(4)$ .

Como consecuencia, la representación del Hamiltoniano en la base de la energía toma la forma [54]

$$\mathbf{H}^{(E)} = \mathbf{\Lambda}^{(E)} + \mathbf{T}^\dagger \mathbf{\Lambda}^{(Q)} \mathbf{T}, \quad (5.40)$$

donde  $\mathbf{\Lambda}^{(E)}$  es la contribución del oscilador armónico deformado

$$\|\mathbf{\Lambda}^{(E)}\| = \hbar\omega \left[ \left(1 - \frac{1}{N}\right) \hat{n}_a + \frac{3}{2} - \frac{\hat{n}_a^2}{N} \right] \delta_{n'_a, n_a}, \quad (5.41)$$

mientras que  $\Lambda^{(Q)}$  es la matriz diagonal del potencial  $V'(\sqrt{Q^2})$  en la representación de la coordenada:

$$\|\Lambda^{(Q)}\| = \hbar\omega \left[ -\frac{1}{2} \frac{\xi(\zeta, L)^2}{2N} + \frac{1}{\hbar\omega} V\left(\lambda_0 \frac{\xi(\zeta, L)}{\sqrt{2N}}\right) \right] \delta_{\zeta, \zeta'}, \quad (5.42)$$

con  $\xi(\zeta, L) = \sqrt{\zeta(\zeta + 2) - L(L + 1)}$ . La matriz  $\mathbf{T}$  son los paréntesis de transformación:  $\mathbf{T} = \|\langle [N]\zeta LM | [N]n_a LM \rangle\|$ , los cuales se obtienen de la diagonalización de la representación matricial del operador de Casimir  $\hat{W}^2$ :

$$\begin{aligned} \langle [N]n_a LM | \hat{W}^2 | [N]n_a LM \rangle &= N(2n_a + 3) - 2n_a(n_a + 1) + L(L + 1), \\ \langle [N]n_a + 2, LM | \hat{W}^2 | [N]n_a LM \rangle &= -\sqrt{(N - n_a - 1)(N - n_a)(n_a - L + 2)(n_a + L + 3)}, \end{aligned}$$

En la práctica, los paréntesis de transformación son calculado una única vez en forma numérica.

El Hamiltoniano (5.40) presenta degeneración para los estados ligados en el límite de  $N$  grande. Es posible remover esta degeneración sustituyendo el término diagonal (5.41) por:

$$\left[ \left(1 - \frac{1}{N}\right) \hat{n}_a + \frac{3}{2} - \delta \frac{\hat{n}_a^2}{N} \right], \quad (5.44)$$

con  $\delta = 1$  for  $n_a < N/2$  and  $\delta = 0$  for  $n_a \geq N/2$ .

Las expresiones (1.73),(3.41),(5.40) contienen los principales elementos del método UGA. La información física del sistema se encuentra en la matriz diagonal  $\Lambda^{(Q)}$ . En este casos únicamente son necesarios los paréntesis de transformación que conectan la base de la energía y de la coordenada, ya que se identificó la contribución del oscilador armónico deformado.

En el siguiente capítulo probaremos el alcance de nuestros métodos algebraicos con diferentes potenciales en 3D. Algunos de éstos cuentan con soluciones analíticas con las cuales podemos comparar nuestros resultados como el potencial de Morse y el el Pöschl-Teller, pero también consideramos el potencial de Varshni en 3D cuya solución analítica no conocemos. Además, aplicamos nuestros métodos a casos realistas, como son, la obtención de los niveles de vibración y rotación de las moléculas de oxígeno  $O_2$  y de berilio  $Be_2$  además de la descripción del efecto Stark en el átomo de Hidrógeno.

## Capítulo 6

# Aplicaciones: sistemas en 3D

En este capítulo presentaremos algunos ejemplos en cuales los métodos algebraicos de representación de variable discreta en 3D (métodos ADVR en 3D) funcionaron exitosamente para resolver algunos Hamiltonianos asociados a diferentes potenciales, entre ellos se presentan algunas aplicaciones a casos realistas.

### 6.1. Potencial de Morse

Para probar el alcance de los métodos ADVR estudiaremos el potencial de Morse en 3D para el cual se conocen soluciones analíticas únicamente para momento angular  $L = 0$ , para otros valores del momento angular se han obtenido soluciones aproximadas a través de un tratamiento perturbativo [101].

Consideremos la ecuación de Schrödinger asociada al potencial de Morse [69]

$$\hat{H}_M \Psi(\mathbf{r}) = E \Psi(\mathbf{r}), \quad (6.1)$$

cuyo Hamiltoniano está dado por

$$\hat{H}_M = \frac{1}{2\mu} \hat{p}^2 + D(1 - e^{-\beta(r-r_0)})^2, \quad (6.2)$$

donde  $r = \sqrt{\hat{q}^2}$ ,  $D$  es la profundidad del potencial,  $r_0$  es la posición de equilibrio y  $\beta$  es el alcance del potencial. El análisis de la ecuación diferencial asociada al Hamiltoniano (6.2) da lugar a las siguientes soluciones aproximadas [102]

$$\Psi(\mathbf{r}) \rightarrow \langle \mathbf{r} | vLM \rangle = \mathcal{N}_v \frac{1}{r} e^{\frac{y}{2}} y^{\frac{b}{2}} L_v^b(y) Y_M^L(\theta, \phi), \quad (6.3)$$

con la constante de normalización

$$\mathcal{N}_v = \sqrt{\frac{\beta b \Gamma[v+1]}{\Gamma[b+v+1]}}, \quad (6.4)$$

y

$$y = 2d e^{-\beta(r-r_e)}, \quad (6.5)$$

donde  $b$  y  $d$  son funciones del momento angular y las constantes de equilibrio [102]. Las soluciones (6.3) involucran un tratamiento perturbativo en la contribución centrífuga, dando lugar a correcciones dependientes del momento angular en la energía. Para obtener las soluciones (6.3) se consideraron los límites

$$r \rightarrow \infty, \quad y \rightarrow 0; \quad r \rightarrow -\infty, \quad y \rightarrow \infty, \quad (6.6)$$

los cuales introducen errores en la función de onda para  $r$  pequeños ya que  $r \geq 0$ .

Para las soluciones particulares con  $L = 0$ , se tiene que:

$$b^2 = -\frac{8\mu}{\hbar^2\beta^2}(E - D); \quad d^2 = \frac{2\mu}{\hbar^2\beta^2}D. \quad (6.7)$$

considerando  $2d = \kappa = 2j + 1$ ,  $b = 2(j - v)$ , y  $j$  el número de estados ligados

$$j = v_{max} = \frac{\sqrt{2\mu D}}{\hbar\beta} - \frac{1}{2}. \quad (6.8)$$

En este caso la energía toma la forma simple:

$$E_M(v) = \hbar\omega[(v + 1/2) - \frac{1}{\kappa}(v + 1/2)^2]. \quad (6.9)$$

Primero resolveremos la ecuación de Schrödinger asociada al Hamiltoniano (6.2) con el método algebraico  $U(4)$ -UGA para el potencial:

$$V'(Q) = -\frac{\mu\omega^2}{2}Q^2 + D(1 - \exp[-\beta(\sqrt{Q^2} - r_0)])^2. \quad (6.10)$$

Considerando la representación matricial del Hamiltoniano (5.40), la matriz diagonal (5.42) en la representación de la coordenada toma la forma:

$$\|\Lambda^{(Q)}\| = \left[ -\frac{1}{2} \frac{\xi(\zeta, L)^2}{2N} + \bar{D} \left( 1 - e^{-\bar{\beta}(\sqrt{\frac{1}{2N}\xi(\zeta, L)} - \bar{r}_0)} \right)^2 \right] \delta_{\zeta, \zeta'}. \quad (6.11)$$

en donde se consideraron las unidades de energía  $\hbar\omega$  y de distancia  $d = \sqrt{\hbar/(\mu\omega)}$ . En dichas unidades, los parámetros del potencial son:

$$\bar{\beta} = \sqrt{\frac{1}{2\bar{D}}}; \quad \kappa = 2j + 1 = 4\bar{D}. \quad (6.12)$$

Como caso particular consideremos los siguientes valores de los parámetros:

$$j = 9; \quad \bar{D} = 4,75; \quad \bar{\beta} = \sqrt{\frac{1}{2 \times 4,75}}. \quad (6.13)$$

En la Figura 6.1 se muestra el diagrama de correlación de energías del oscilador

armónico en 3D al del potencial de Morse en 3D considerando la ecuación (5.40) modificada por el parámetro  $\kappa$ :

$$\mathbf{H}^{(E)} = \mathbf{\Lambda}^{(E)} + \kappa \mathbf{T}^\dagger \mathbf{\Lambda}^{(Q)} \mathbf{T}, \quad (6.14)$$

con los parámetros (6.13), una posición de equilibrio  $\bar{r}_0 = 3$  y un número total de bosones  $N = 2500$ .

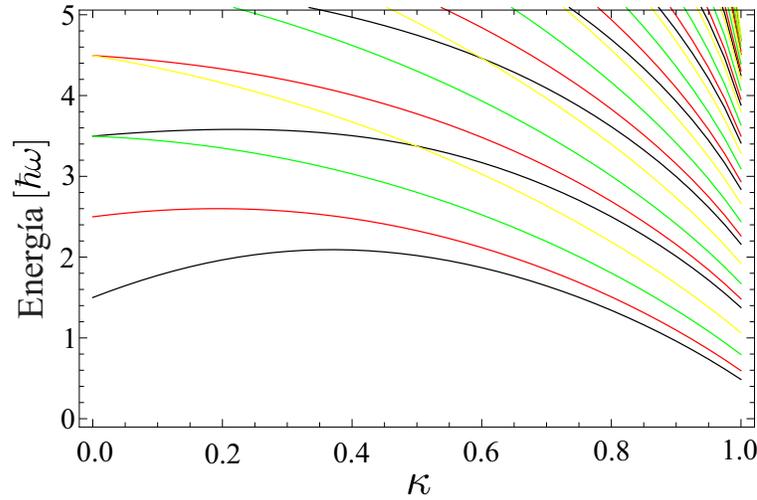


FIGURA 6.1: Diagrama de correlación de energías del oscilador armónico ( $\kappa = 0$ ) al potencial de Morse ( $\kappa = 1$ ). Se consideraron únicamente los niveles con  $L = 0, 1, 2, 3$  para mostrar la aparición de bandas rotacionales debido al efecto del potencial con mínimo desplazado. Los parámetros considerados fueron  $j = 9$  y  $N = 2500$

Como se mencionó anteriormente, conocemos soluciones exactas para el caso  $L = 0$ . Para mostrar la convergencia del método  $U(4)$ -UGA se realizó la comparación entre las energías exactas  $E_M(v)$  y las calculadas con  $N = 900$  y  $N = 2500$  para el caso con  $L = 0$  usando los parámetros (6.13). Los resultados se muestran en la Tabla 6.1, mientras que en la Tabla 6.2 se muestran las predicciones de las energías que brinda el método  $U(4)$ -UGA para momentos angulares  $L = 1, 2, 3, 4$  calculados con  $N = 2500$ .

TABLA 6.1: Comparación entre las energías analíticas del potencial de Morse  $E_M(v)$  y las calculadas con el método  $U(4)$ -UGA para  $L = 0$ . Se consideraron los parámetros (6.13) con  $N = 900$  y  $N = 2500$ .

$v$	0	1	2	3	4	5	6	7	8
$E_M(v)$	0.4868	1.3816	2.1711	2.8553	3.4342	3.9079	4.2763	4.5395	4.6974
$N = 900$	0.4821	1.3657	2.1415	2.8106	3.3743	3.8342	4.1926	4.4530	4.6215
$N = 2500$	0.4851	1.3759	2.1605	2.8395	3.4131	3.8822	4.2474	4.5104	4.6737

TABLA 6.2: Energías del potencial de Morse en 3D obtenidas a partir de la diagonalización de (5.40) con (6.11). Se consideraron los parámetros (6.13) con  $N = 2500$ .  $E_M(v)$  corresponde a la energía exacta con  $L = 0$ .

$E_M(v)$	Número total de bosones $N$				
	2500				
	$L = 0$	$L = 1$	$L = 2$	$L = 3$	$L = 4$
0.4868	0.4851	0.5940	0.7944	1.0631	1.3792
1.3816	1.3759	1.4828	1.6734	1.9219	2.2076
2.1711	2.1605	2.2631	2.4397	2.6634	2.9152
2.8553	2.8395	2.9349	3.0934	3.2888	3.5039
3.4342	3.4131	3.4986	3.6355	3.7996	3.9761
3.9079	3.8822	3.9549	4.0672	4.1978	4.3343
4.2763	4.2474	4.3050	4.3905	4.4862	4.5816
4.5395	4.5104	4.5509	4.6082	4.6682	4.7214
4.6974	4.6737	4.6963	4.7248	4.7482	4.7576

En la Figura 6.2, se muestran los niveles de energía de la Tabla 6.2 en referencia a la gráfica del potencial. Es clara la aparición de bandas rotacionales debido al efecto del potencial con mínimo desplazado.

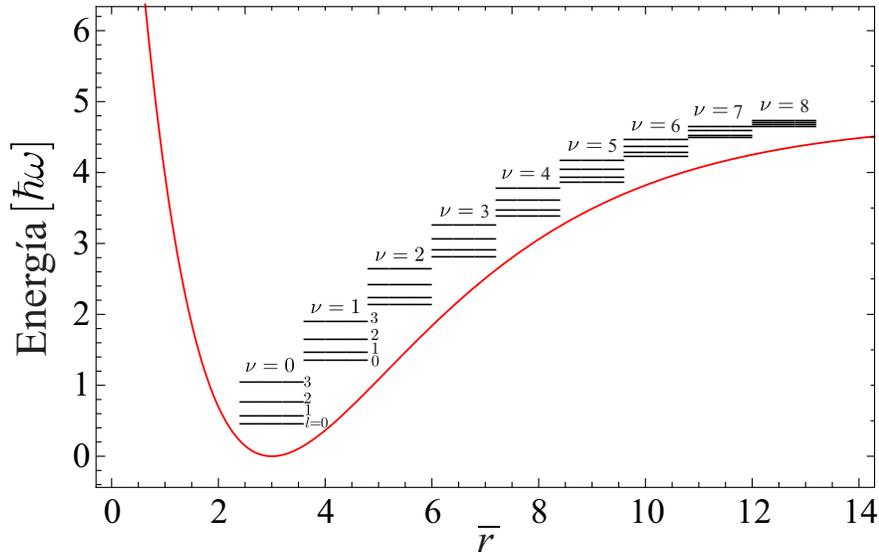


FIGURA 6.2: Espectro de energías del potencial de Morse calculado con los parámetros (6.13) con  $N = 2500$ . Se muestran los estados con  $L = 0, 1, 2, 3$ . Es evidente la aparición de bandas rotacionales debido al efecto del potencial con mínimo desplazado.

Los detalles de la convergencia del método también se pueden medir a través de la fidelidad  $F$ , la cual se define como el traslape de un estado  $|\psi_{v,LM}^N\rangle$  calculado con diferentes  $N$ , es decir,  $F = |\langle\psi_{v,LM}^{N'}|\psi_{v,LM}^N\rangle|$  con  $N' \neq N$ . Se dice que se ha alcanzado la convergencia cuando  $F$  tiende a la unidad para un paso  $\Delta = N' - N$  [48]. Ya que conocemos las expresiones analíticas de la función de onda para  $L = 0$  (6.3) podemos realizar la comparación con la función de onda obtenida con el método  $U(4)$ -UGA.

En nuestro método, el estado propio  $|\psi_{v,LM}^N\rangle$  toma la forma:

$$|\psi_{v,LM}^N\rangle = \sum_{n_a=0}^N \langle [N]n_aLM | \psi_{v,LM}^N \rangle |[N]n_aLM\rangle, \quad (6.15)$$

con  $v = 0, 1, \dots, j-1$ , cuya contribución radial se obtiene a partir del mapeo a los estados del oscilador armónico  $|[N]n_aLM\rangle \rightarrow |n, l, m\rangle$ . Integrando sobre las coordenadas angulares y proyectando sobre la representación de posición obtenemos  $\langle \bar{r} | \psi_{v,L}^N \rangle$  con

$$\langle \bar{r} | [N]n_aL \rangle = A_{n_aL} \bar{r}^L e^{-\bar{r}^2/2} L_{(n_a-L)/2}^{L+1/2}(\bar{r}^2), \quad (6.16)$$

donde  $\bar{r} = r/d$  y  $A_{n_aL} = \sqrt{2(1/d)^3((n_a - L)/2)!/((n_a + L + 1)/2)!}$ .

En la Figura 6.3 se muestra la contribución radial de los estados propios  $|\psi_{5,0}^{2500}\rangle$  y  $|\psi_{8,0}^{2500}\rangle$  comparados con la respectiva solución analítica dada por (6.3). Es evidente la coincidencia entre la función de onda analítica y la calculada, lo cual prueba la validez del método  $U(4)$ -UGA. En esta figura se hacen evidentes los errores en las soluciones analíticas para  $\bar{r} \ll 1$ . Se puede observar que cuando el estado tiene una mayor energía se hace más difícil alcanzar la convergencia, esto se nota en la gráfica correspondiente al estado  $|\psi_{8,0}^{2500}\rangle$ , en donde no se reproduce exactamente el primer máximo de la función de onda ni su comportamiento a distancias grandes. En la Figura 6.4 se muestran las predicciones de los estados con  $v = 5$  y  $v = 8$  calculados con los momentos angulares  $L = 0, 1, 2, 3$ . Se puede observar que conforme el momento angular aumenta el desplazamiento de las funciones de onda se incrementa, lo cual es más evidente para la función de onda con el número de cuantos mayor.

Hasta ahora hemos descrito las soluciones del potencial de Morse en 3D mediante el método  $U(4)$ -UGA [54]. Sin embargo, es interesante comparar estos resultados con los que brinda el método HO-ADVR en 3D. Una vez más consideraremos como ejemplo un potencial de Morse con los parámetros (6.13). En la Tabla 6.3 se muestra la comparación de las energías para el momento angular  $L = 0$  calculadas con los métodos  $U(4)$ -UGA y HO-ADVR. El criterio de convergencia para establecer la dimensión de la base en ambos métodos consiste en obtener diferencias menores al  $< 5\%$  entre los valores teóricos conocidos y los calculados para  $L = 0$ . La columna  $\bar{E}_T(v, 0)$  corresponde a los valores teóricos de la energía dados por (6.9). A partir de estos valores se observa que el método HO-ADVR tiene ventaja considerable sobre el método  $U(4)$ -UGA ya que para una dimensión menor de la base se logra un menor porcentaje de error. Es interesante notar que para  $L = 0$  el error aumenta uniformemente hasta

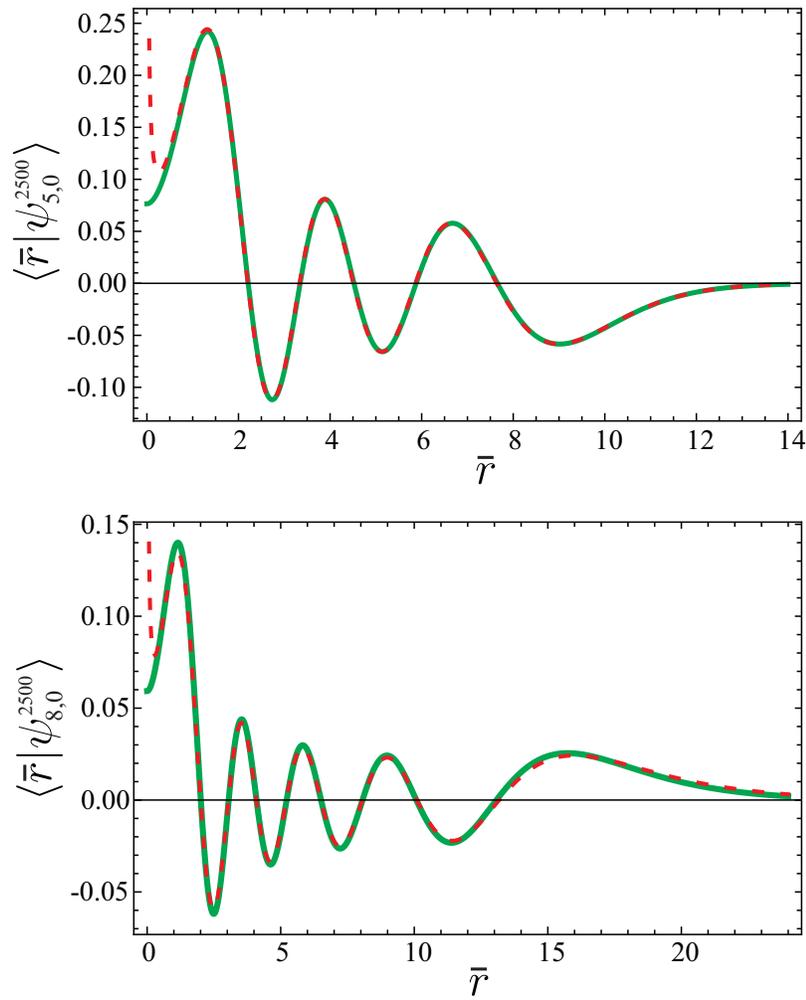


FIGURA 6.3: Comparación entre las funciones de onda analíticas (línea punteada) y las calculadas con el método  $U(4)$ -UGA (línea continua). Se muestran las funciones de onda radiales  $\langle \bar{r} | \Psi_{5,0}^{N=2500} \rangle$  y  $\langle \bar{r} | \Psi_{8,0}^{N=2500} \rangle$ . Como se esperaba cuando  $r$  es pequeño la solución analítica presenta errores.

el último estado. En contraste, en el método HO-ADVR los errores son pequeños para todos los estados a excepción del último en el cual se presenta un cambio abrupto.

En la Figura 6.5 se presenta la comparación entre las funciones de onda analíticas (línea punteada) y las calculadas (línea continua) para números cuánticos  $v = 0, 4, 8$  y  $L = 0$ . El cambio abrupto en el error porcentual presentado en el último estado cuando se considera el método HO-ADVR se refleja en la función de onda, este comportamiento contrasta con lo visto en el método  $U(4)$ -UGA en el cual la función de onda sí describe el comportamiento general. En ambos casos la mejora del último estado con  $v = 8$  requiere un incremento en la base a  $N = 2591$  y  $N = 506$  para el método  $U(4)$ -UGA y el método HO-ADVR respectivamente.

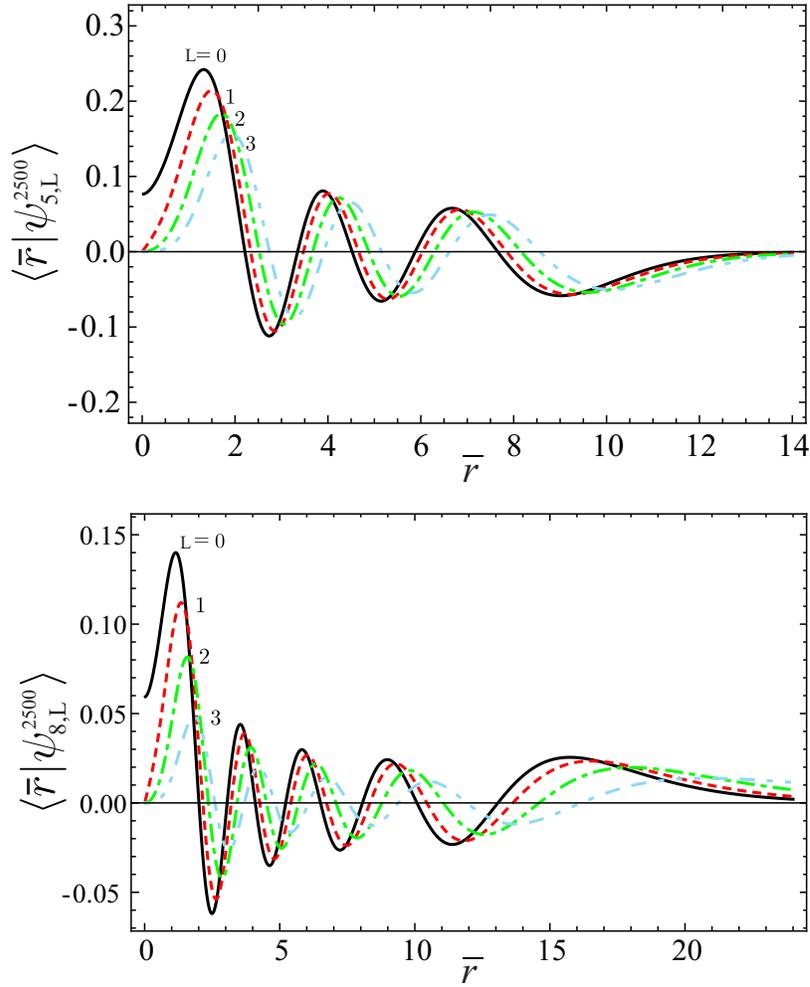


FIGURA 6.4: Funciones de onda radiales  $\langle \bar{r} | \psi_{5,L}^{N=2500} \rangle$  y  $\langle \bar{r} | \psi_{8,L}^{N=2500} \rangle$  para el potencial de Morse. Las funciones se calcularon usando los parámetros (6.13) con  $N = 2500$  y momentos angulares  $L = 0, 1, 2, 3$ .

En la Tabla 6.4 se presenta la predicción de las energías con momentos angulares  $L = 1, 2$  usando ambos métodos ADVR. La dimensión de la base que se consideró fue la reportada en la Tabla 6.3. Se espera que las predicciones que brinda el método HO-ADVR de las funciones de onda con diferentes momentos angulares presenten un comportamiento similar al de las funciones de onda calculadas con el método  $U(4)$ -UGA presentadas en la Figura 6.4.

TABLA 6.3: Energías del potencial de Morse 3D considerando  $j = 9$ . El criterio de convergencia consiste en obtener un error  $< 5\%$  entre el valor teórico y el calculado para un momento angular  $L = 0$ . La columna  $\bar{E}_T(v, 0)$  corresponde a los valores exactos con  $L = 0$ , mientras que  $\bar{E}_C(v, 0)$  se refiere a las energías calculadas con los diferentes métodos ADVR. Para el método  $U(4)$ -UGA,  $N$  se refiere al número total de bosones, mientras que para el método HO-ADVR se refiere a la dimensión de la base.

		$U(4)$ -UGA		HO-DVR	
		$N = 391$		$N = 106$	
$v$	$\bar{E}_T(v, 0)$	$\bar{E}_C(v, 0)$	% error	$\bar{E}_C(v, 0)$	% error
0	0.4868	0.4758	2.2676	0.4868	0.0006
1	1.3816	1.3445	2.6829	1.3816	0.0013
2	2.1711	2.1018	3.1897	2.1711	0.0029
3	2.8553	2.7499	3.6901	2.8554	0.0052
4	3.4342	3.2914	4.1589	3.4345	0.0076
5	3.9079	3.7294	4.5668	3.9083	0.0101
6	4.2763	4.0681	4.8691	4.2796	0.0763
7	4.5395	4.3125	4.9999	4.5884	1.0779
8	4.6974	4.4721	4.7956	4.9300	4.9533

TABLA 6.4: Niveles de energía para el potencial de Morse 3D, considerando  $j = 9$  y los momentos angulares  $L = 0, 1, 2$ . Para el método  $U(4)$ -UGA se consideró el número total de bosones  $N = 391$ , mientras que en el caso HO-ADVR la dimensión de la base es  $N = 106$ .

		$U(4)$ -UGA	HO-DVR	$U(4)$ -UGA	HO-DVR	$U(4)$ -UGA	HO-DVR
$v$	$\bar{E}_T(v, 0)$	$L = 0$	$L = 0$	$L = 1$	$L = 1$	$L = 2$	$L = 2$
0	0.4868	0.4758	0.4868	0.5827	0.5961	0.7789	0.7972
1	1.3816	1.3445	1.3816	1.4481	1.4891	1.6323	1.6809
2	2.1711	2.1018	2.1711	2.1997	2.2745	2.3679	2.4526
3	2.8553	2.7499	2.8554	2.8396	2.9519	2.9884	3.1121
4	3.4342	3.2914	3.4345	3.3705	3.5211	3.4970	3.6596
5	3.9079	3.7294	3.9083	3.7957	3.9821	3.8982	4.0959
6	4.2763	4.0681	4.2796	4.1201	4.3407	4.1976	4.4332
7	4.5395	4.3125	4.5884	4.3493	4.6530	4.4020	4.7483
8	4.6974	4.4721	4.9300	4.4968	5.0138	4.5360	5.1248

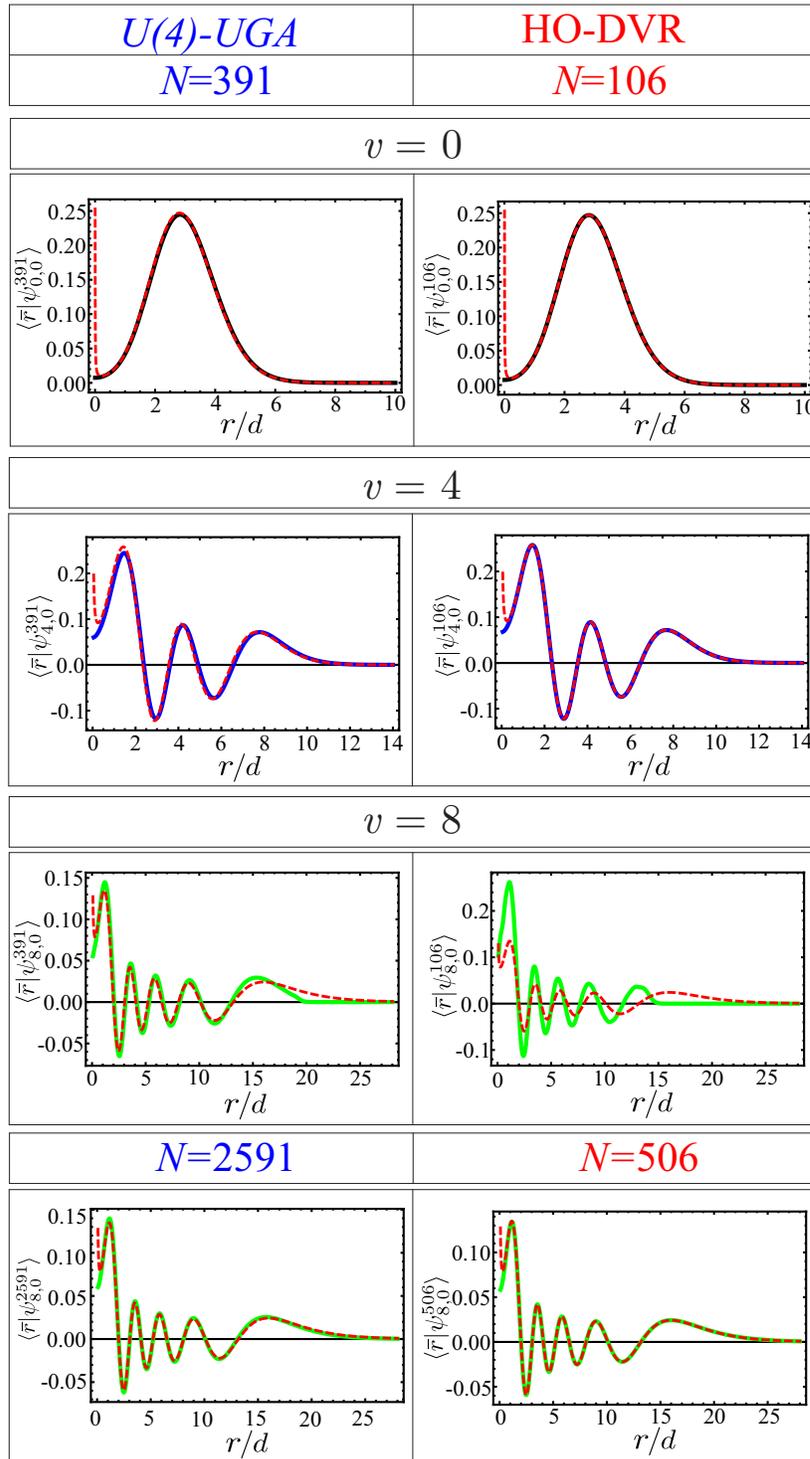


FIGURA 6.5: Comparación entre la función de onda radial analítica (línea punteada) y función de onda radial calculada (línea continua) para el potencial de Morse. Se muestran las funciones de onda con  $v = 0, 4, 8$  y  $L = 0$  las cuales se obtienen con los métodos  $U(4)$ -UGA y HO-ADVR. Con el objetivo de obtener una buena convergencia del último estado, fue necesario incrementar la dimensión de la base para el método HO-ADVR.

### 6.1.1. Momentos de inercia

Consideremos como una aplicación del potencial de Morse el estudio de los momentos de inercia de las bandas rotacionales. Consideraremos el momento de inercia dinámico y el estático los cuales serán estudiados mediante el método  $U(4)$ -UGA.

El momento de inercia dinámico  $I_d$  se obtiene a partir de la aproximación de rotor rígido, en la cual los niveles de energía del potencial de Morse son función del momento angular  $L$  de la forma:

$$E(v, L) = E_M(v) + \frac{\hbar^2 L(L+1)}{2I_d}, \quad (6.17)$$

de donde se despeja:

$$I_d(v, L) \approx \frac{\hbar}{\omega} \frac{L(L+1)}{2[\bar{E}(v, L) - \bar{E}_M(v, 0)]}; \quad L = 1, 2, \dots, \quad (6.18)$$

donde las energías  $\bar{E}$  se encuentran en unidades de  $\hbar\omega$ .

Por otro lado, la definición del momento de inercia estático  $I_s$  se realiza a través del valor esperado del operador  $r^2$  calculado con las funciones de onda  $|\psi_{v,L,M}^N\rangle$  (6.15):

$$I_s = \frac{\hbar}{\omega} \langle \psi_{v,L,M}^N | \bar{r}^2 | \psi_{v,L,M}^N \rangle. \quad (6.19)$$

Esta formula nos recuerda a la definición del momento de inercia clásico.

En la Tabla 6.5 se muestra el cálculo de los momentos de inercia dinámico  $I_d$  y estático  $I_s$  para los estados con  $v = 0, \dots, 8$  y con momentos angulares  $L = 0, \dots, 4$ . Se observa que cuando el número de cuantos  $v$  y el momento angular  $L$  aumentan los momentos de inercia estáticos  $I_s$  son mayores que los dinámicos  $I_d$  los cuales involucran la aproximación de rotor rígido. La fórmula (6.18) no provee de momentos de inercia para  $L = 0$ .

Como en los casos anteriores, el número de dígitos significativos reportados en todas las tablas es tal que permite ver las diferencias entre los métodos y no está relacionado con la precisión.

En el último renglón de la Tabla 6.5 se incluye el momento de inercia estático equivalente a (6.19) pero calculado usando las funciones de onda exactas del potencial de Morse (6.3), es decir:

$$I_{se} = \frac{\hbar}{\omega} \langle v, L, M | \bar{r}^2 | v, L, M \rangle. \quad (6.20)$$

TABLA 6.5: Momentos de inercia dinámico  $I_d$  y estático  $I_s$  del potencial de Morse (en unidades de  $\hbar/\omega$ ) calculados con el método  $U(4)$ -UGA con un número total de bosones  $N = 2500$ . Se muestran  $\sqrt{I_d}$  y  $\sqrt{I_s}$  para observar fácilmente las tendencias.

Momento de inercia dinámico $\sqrt{I_d}$									
$v$	0	1	2	3	4	5	6	7	8
$L = 1$	3.0307	3.0586	3.1229	3.2366	3.4199	3.7073	4.1676	4.9661	6.6614
$L = 2$	3.1148	3.1754	3.2782	3.4368	3.6731	4.0268	4.5797	5.5381	7.6624
$L = 3$	3.2220	3.3150	3.4541	3.6542	3.9405	4.3599	5.0127	6.1671	8.9764
$L = 4$	3.3443	3.4674	3.6402	3.8794	4.2148	4.7030	5.4701	6.8836	10.920
Momento de inercia estático $\sqrt{I_s}$									
$v$	0	1	2	3	4	5	6	7	8
$L = 0$	3.3387	4.0320	4.7908	5.6500	6.6570	7.8866	9.4722	11.696	15.352
$L = 1$	3.1573	3.9272	4.7470	5.6631	6.7316	8.0373	9.7338	12.160	16.360
$L = 2$	3.0612	3.9094	4.7952	5.7789	6.9278	8.3443	10.221	13.016	18.496
$L = 3$	3.0337	3.9554	4.9090	5.9687	7.2167	8.7816	10.923	14.357	24.080
$L = 4$	3.0612	4.0526	5.0778	6.2255	7.5971	9.3631	11.909	16.647	35.669
Momento de inercia estático $\sqrt{I_{se}}$ ; Exacto usando (6.3)									
$L = 0$	3.3354	4.0250	4.7799	5.6352	6.6396	7.8715	9.4770	11.787	15.919

### 6.1.2. Momento dipolar

Un vez que se calcularon las energías y las funciones de onda se pueden estudiar las transiciones electromagnéticas, en particular las transiciones dipolares entre estados  $|\psi_{vL}\rangle \rightarrow |\psi_{v'L'}\rangle$  [103, 104]. Además de estar determinadas por la distribución termodinámica de las moléculas, las intensidades de transición dipolares  $I(vL \rightarrow v'L')$  tienen una contribución proporcional al cuadrado del dipolo eléctrico sumada sobre todas las posibles proyecciones del momento angular  $M$ [85]:

$$\begin{aligned}
 I(vL \rightarrow v'L') &\approx \sum_{MM'\lambda} |\langle \Psi_{v'L'M'} | \hat{T}_\lambda^{(1)} | \Psi_{vLM} \rangle|^2 \\
 &= (2L' + 1) |\langle \Psi_{v'L'} | \hat{T}^{(1)} | \Psi_{vL} \rangle|^2,
 \end{aligned} \tag{6.21}$$

en donde se aplicó el teorema de Wigner-Eckart para obtener los elementos de matriz reducidos de  $\hat{T}_\lambda^{(1)}$ . La forma explícita del operador dipolar es

$$\hat{T}_\lambda^{(1)} = Q_\lambda^{(1)} \mu_e(r), \tag{6.22}$$

donde  $\mu_e(r)$  es un tensor escalar considerado como una función dependiente de la distancia entre los átomos, la cual comúnmente se propone como una exponencial decreciente basándose en la observación del decaimiento de las intensidades [105]

$$\mu_e(r) = e^{-\gamma r}, \tag{6.23}$$

donde el parámetro  $\gamma$  se ajusta de acuerdo a las intensidades experimentales.

Los elementos de matriz reducidos del operador  $\hat{T}_\lambda^{(1)}$  entre dos estados de la forma (6.15) están dados por:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{v'L'} | \hat{T}^{(1)} | \Psi_{vL} \rangle &= \sum_{n'=0}^N \sum_{n''=0}^N C_{n'v'}^{L'} \langle [N]n'L' | Q^{(1)} | [N]n''L \rangle \\ &\times \langle [N]n''L | \mu_e(r) | [N]nL \rangle C_{nv}^L \end{aligned} \quad (6.24)$$

en donde:

$$C_{nv}^L = \langle [N]n_a LM | \Psi_{v,LM}^N \rangle, \quad (6.25)$$

los cuales son independientes de  $M$  debido a la simetría esférica del potencial.

En el esquema del método algebraico  $U(4)$ -UGA se forma la matriz:

$$\langle \Psi_{v'L'} | \hat{T}^{(1)} | \Psi_{vL} \rangle = \mathbf{C}_{\mathbf{v}'}^{L'} \mathbf{Q} \mathbf{T}^\dagger \mathbf{\Lambda}^{(\mu_e)} \mathbf{T} (\mathbf{C}_{\mathbf{v}}^L)^\dagger, \quad (6.26)$$

donde  $\mathbf{T}$  son los paréntesis de transformación entre las bases  $U(3)$ - $SO(4)$ ,  $\mathbf{\Lambda}^{(\mu_e)}$  es la matriz diagonal en la representación de la coordenada de la función (6.23):

$$\|\mathbf{\Lambda}^{(\mu_e)}\| = \left[ e^{-\bar{\gamma} \left( \sqrt{\frac{1}{2N}} \xi(\zeta, L) \right)} \right] \delta_{\zeta, \zeta'}. \quad (6.27)$$

La matriz  $\mathbf{Q}$  corresponde a

$$\mathbf{Q} = \|\langle [N]n'L' | Q^{(1)} | [N]n''L \rangle\|, \quad (6.28)$$

la cual se calcula utilizando el mapeo (5.34) y la expresión para la coordenada en el método  $U(4)$ -UGA (5.28a), donde son necesarios los elementos de matriz reducidos del operador  $\hat{D}_\mu$  de la forma [85]:

$$\langle [N]n_a - 1, L - 1 | \hat{D} | [N]n_a L \rangle = -\sqrt{\frac{(N - n_a + 1)(n_a + L + 1)L}{2L - 1}}, \quad (6.29a)$$

$$\langle [N]n_a - 1, L + 1 | \hat{D} | [N]n_a L \rangle = -\sqrt{\frac{(N - n_a + 1)(n_a - L)(L + 1)}{2L + 3}}, \quad (6.29b)$$

$$\langle [N]n_a + 1, L - 1 | \hat{D} | [N]n_a L \rangle = \sqrt{\frac{(N - n_a)(n_a - L + 2)L}{2L - 1}}, \quad (6.29c)$$

$$\langle [N]n_a + 1, L + 1 | \hat{D} | [N]n_a L \rangle = \sqrt{\frac{(N - n_a)(n_a + L + 3)(L + 1)}{2L + 3}}. \quad (6.29d)$$

En la Figura 6.6 se muestran las intensidades de transición (6.21) entre los estados del potencial de Morse calculados con el método algebraico  $U(4)$ -UGA presentados en la s Sección 6.1. Consideramos tres transiciones con la regla de selección en el momento angular  $L' = L + 1$  con  $L = 0, 1, 2$  y el número cuántico vibracional  $0 \rightarrow v$ . La

Figura 6.6 corresponde a la gráfica  $\log(I(0L \rightarrow vL + 1))$  vs  $v$  para  $L = 0, 1, 2$ . En todos los casos se consideró como ejemplo el parámetro adimensional  $\bar{\gamma} = \gamma\sqrt{\hbar/\mu\omega} = 1$ . Como se esperaba de (6.23), las pendientes de las gráficas correspondientes a cada momento angular  $L$  son cercanas a la unidad. Es una prueba de que el método algebraico  $U(4)$ -UGA reproduce el comportamiento exponencial de las intensidades predicho con métodos en el espacio de configuraciones.

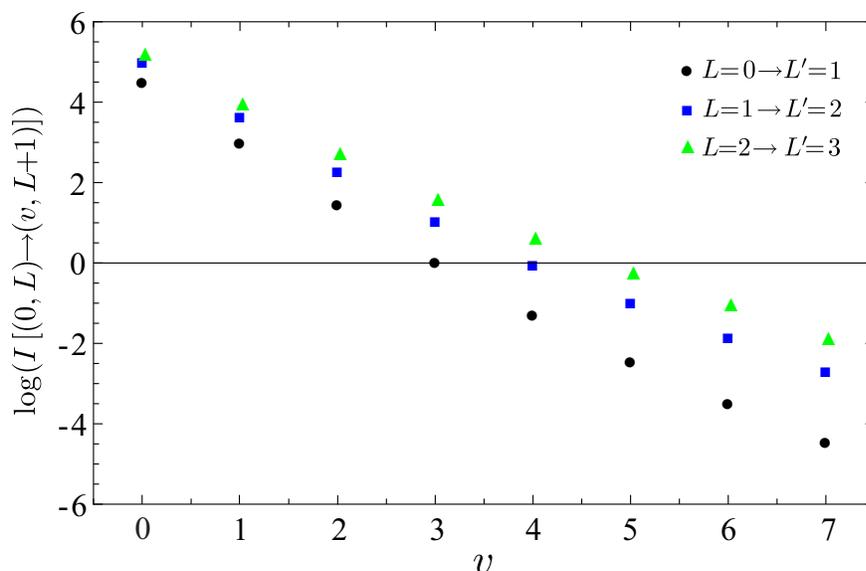


FIGURA 6.6: Gráfica de las intensidades de transición dipolares correspondiente a  $\log(I(0L \rightarrow vL + 1))$  vs  $v$  para los casos  $L = 0, 1, 2$ . En la función dipolar  $\mu_e$  (6.23) se consideró  $\bar{\gamma} = 1$ .

Como una verificación más del alcance que tiene el método  $U(4)$ -UGA, consideremos el espectro rotacional del potencial de Morse. Como ejemplo consideremos las transiciones  $I(0, L \rightarrow 1, L')$ , con  $\Delta L = \pm 1$  únicamente para los estados  $^1\Sigma$ . Las transiciones  $I(0, L \rightarrow 1, L + 1)$  dan lugar a las ramas  $R(L)$ , mientras que las transiciones  $I(0, L \rightarrow 1, L - 1)$  corresponden a las ramas  $P(L)$ . En la Figura 6.7 se muestra el espectro rotacional para el potencial de Morse calculado con los parámetros (6.13) usando la fórmula de la intensidad de transición (6.21). La rama  $P$  mostrada a la izquierda de la Figura 6.7 toma la forma de “ala de mariposa” característica de este tipo de espectros [103, 104]. En contraste, en la rama  $R$  las intensidades tienen la forma usual, sin embargo, debido al valor de las energías aparece un punto de retorno que genera una cabeza de banda [103, 104]. La pronta aparición de la cabeza de banda se puede atribuir a los parámetros del potencial de Morse, los cuales ocasionan un traslape en el espectro rotacional.

Este análisis del potencial de Morse en 3D puede ser de utilidad para estudiar la estructura rotacional de moléculas diatómicas ya que esta herramienta es particularmente útil para estudiar las poblaciones moleculares en el medio interestelar [106].

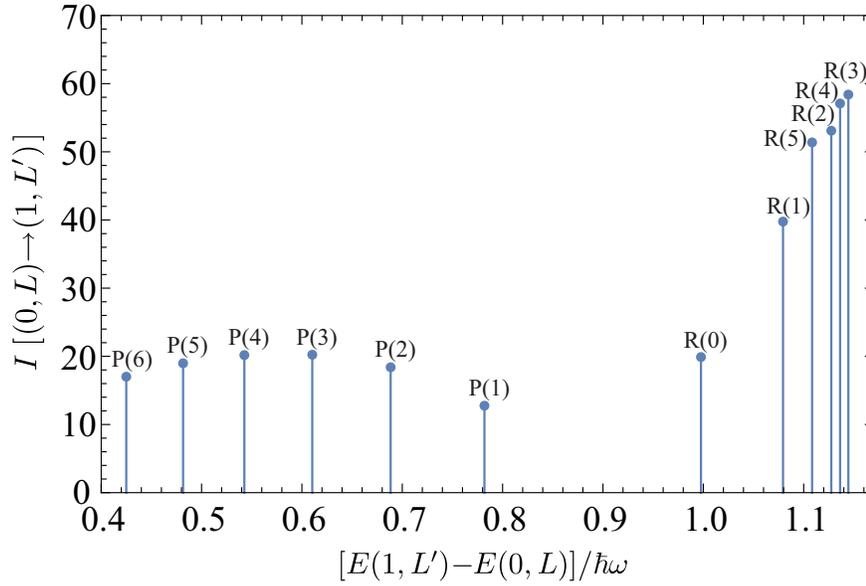


FIGURA 6.7: Espectro rotacional asociado al potencial de Morse. Se muestran las bandas  $P$  y  $R$  correspondientes a la transición vibracional  $v = 0 \rightarrow 1$ . La banda  $R$  muestra un punto de retorno del espectro, al cual se le conoce como cabeza de banda.

## 6.2. Potencial de Pöschl-Teller

Es interesante considerar el potencial del Pöschl-Teller (PT) en 3D ya que se obtienen resultados cualitativamente diferentes del caso en 1D. En el caso en 1D las soluciones del potencial tienen buena paridad pero no ocurre así en 3D ya que la coordenada radial está limitada a valores positivos. Este hecho se manifiesta en la ausencia de estados pares en la expresión analítica de la energía (2.54).

En el marco del método HO-ADVR, la contribución del potencial a través de la matriz diagonal  $\Lambda^{(r)}$  (5.18) toma la forma:

$$\|\Lambda^{(r)}\| = \left[ -\frac{1}{2}r_\zeta^2 - \left( \frac{\bar{D}}{\cosh[\bar{\alpha}\sqrt{r_\zeta^2}]^2} \right) + \bar{D} \right] \delta_{\zeta,\zeta'}, \quad (6.30)$$

mientras que en el método  $U(4)$ -UGA la correspondiente matriz diagonal  $\Lambda^{(Q)}$  (5.42) toma la forma

$$\|\Lambda^{(Q)}\| = \left[ -\frac{1}{2} \frac{\xi(\zeta, L)^2}{2N} - \left( \frac{\bar{D}}{\cosh[\bar{\alpha}\sqrt{\frac{\xi(\zeta, L)}{\sqrt{2N}}}]^2} \right) + \bar{D} \right] \delta_{\zeta,\zeta'}, \quad (6.31)$$

donde los parámetros  $\bar{D}$  y  $\bar{\alpha}$  están en unidades de  $\hbar\omega$  y  $1/d$ , donde  $d = \sqrt{\hbar/\mu\omega}$  es la distancia del oscilador armónico.

Como ejemplo, consideramos la profundidad del potencial con  $j = 9$  como en el caso en 1D. En la Tabla 6.6 se muestran los resultados obtenidos con el método  $U(4)$ -UGA, se calcularon las energías con momento angular  $L = 0$  para diferente número de bosones  $N = 100, 500, 600, 700$  y  $2500$ . En la columna  $\bar{E}_T(v)$  se muestran las energías analíticas en unidades adimensionales. Consideramos como criterio de convergencia cuando se logra que la función de onda no cambie cuando el número total de bosones aumenta. Tal como se esperaba, la convergencia es lenta para los últimos estados pero con  $N = 2500$  todos los estados se acercan con buena precisión al valor teórico. A pesar de que la paridad no es un buen número cuántico hemos decidido conservar la etiqueta en la Tabla 6.6 para recalcar que los estados pares desaparecen en el caso en 3D.

TABLA 6.6: Energías del potencial Pöschl-Teller en 3D calculadas con el método  $U(4)$ -UGA, se consideró  $j = 9$  y  $L = 0$ . La primera columna indica el número cuántico  $v$  y su paridad asociada  $P$  como en el caso 1D.  $\bar{E}_T(v)$  es la energía analítica para  $L = 0$ , mientras que  $\bar{E}_C(v)$  son las energías calculadas.

		$N = 100$	$N = 500$	$N = 600$	$N = 700$	$N = 2500$
$v^P$	$\bar{E}_T(v)$	$\bar{E}_C(v)$	$\bar{E}_C(v)$	$\bar{E}_C(v)$	$\bar{E}_C(v)$	$\bar{E}_C(v)$
$1^-$	1.3684	1.3686	1.3685	1.3685	1.3684	1.3684
$3^-$	2.8421	2.8014	2.8340	2.8354	2.8364	2.8405
$5^-$	3.8947	3.7898	3.8744	3.8778	3.8802	3.8907
$7^-$	4.5263	4.3724	4.4990	4.5037	4.5070	4.5210
$9^-$	4.7368	4.6574	4.7309	4.7327	4.7338	4.7367

En la Tabla 6.7 presentamos las energías calculadas con el método  $U(4)$ -UGA para los momentos angulares  $L = 0, 1, 2, 3, 4$ , la convergencia de la energía se logra con un número total de bosones  $N = 2500$ . Usando estos resultados en la Figura 6.8 se muestran las bandas rotacionales en el marco del potencial.

TABLA 6.7: Energías obtenidas con el método  $U(4)$ -UGA para el potencial de Pöschl-Teller en 3D con los parámetros  $N = 2500$ , y  $j = 9$  para  $L = 0, 1, 2, 3, 4$ .

		Número total de bosones $N$				
		2500				
$v^P$	$\bar{E}_T(v, L = 0)$	$L = 0$	$L = 1$	$L = 2$	$L = 3$	$L = 4$
$1^-$	1.3684	1.3684	2.1901	2.9353	3.5993	4.1746
$3^-$	2.8421	2.8405	3.4481	3.9746	4.4106	4.7348
$5^-$	3.8947	3.8907	4.2833	4.5854	4.7439	4.7463
$7^-$	4.5263	4.5210	4.6955	4.7417	4.7532	4.7576
$9^-$	4.7368	4.7367	4.7400	4.7492	4.7627	4.7719

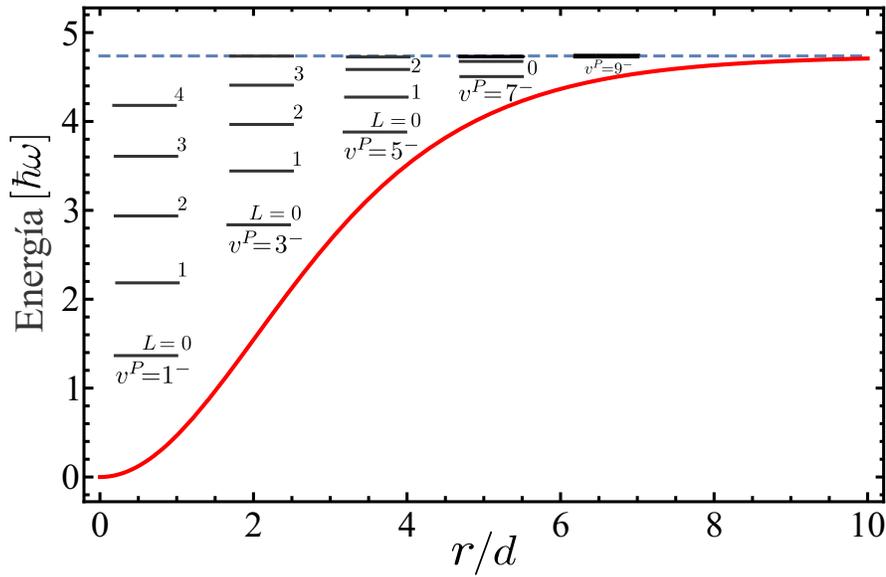


FIGURA 6.8: Bandas rotacionales del potencial de Pöschl-Teller en 3D. Se muestran los niveles de energía con  $j = 9$ ,  $v^P = 1^-, 3^-, 5^-, 7^-, 9^-$  y  $L = 0, 1, 2, 3, 4$ .

A continuación, compararemos los métodos HO-ADVR y  $U(4)$ -UGA en la resolución del potencial de Pöschl-Teller (PT). En la Tabla 6.8 se muestra la comparación de las energías con  $L = 0$  calculadas con ambos métodos y el valor teórico  $E_T(v, 0)$ . El criterio de convergencia consiste en tener errores relativos menores al  $< 5\%$  entre el valor teórico y el calculado. Para este potencial se obtuvo que la convergencia se alcanza cuando la dimensión de la base para el método  $U(4)$ -UGA es de  $N = 71$  y para el método HO-ADVR es de  $N = 38$ . El hecho de que la diferencia entre ambos valores no sea muy grande se puede atribuir a que la simetría del potencial de PT es la misma que la del oscilador armónico. Aunque la convergencia en el método HO-ADVR se alcanza más rápido, se nota un incremento en el error para el último nivel.

Las energías con momento angular  $L = 0, 1, 2$  se muestran en la Tabla 6.9, mientras que en la Figura 6.9 se muestra la función de onda radial para  $v = 1^-, 5^-, 9^-$  con  $L = 0, 1, 2, 3, 4$ , las cuales se calcularon con ambos métodos. Se consideró que las funciones de onda habían alcanzado la convergencia cuando ambas coinciden exactamente al ser calculadas con uno u otro método, aunque para esto fue necesario incrementar las dimensiones de la base hasta  $N = 2500$  para el método  $U(4)$ -UGA y hasta  $N = 200$  para el método HO-DVR.

TABLA 6.8: Energías del potencial de Pöschl-Teller en 3D para  $L = 0$  considerando  $j = 9$ . La columna  $\bar{E}_T(v, 0)$  corresponde a los valores teóricos con  $L = 0$ , mientras que  $\bar{E}_C(v, 0)$  es la energía calculada con los dos métodos ADVR. Para el método  $U(4)$ -UGA  $N$  es el número total de bosones, mientras que para el método HO-ADVR es la dimensión de la base.

		$U(4)$ -UGA		HO-DVR	
		$N = 71$		$N = 38$	
$v^P$	$\bar{E}_T(v, 0)$	$\bar{E}_C(v, 0)$	% error	$\bar{E}_C(v, 0)$	% error
1 <sup>-</sup>	1.3684	1.3688	0.0267	1.3684	0.0000
3 <sup>-</sup>	2.8421	2.7846	2.0244	2.8421	0.0000
5 <sup>-</sup>	3.8947	3.7443	3.8619	3.8948	0.0003
7 <sup>-</sup>	4.5263	4.3006	4.9865	4.5360	0.2135
9 <sup>-</sup>	4.7368	4.6611	1.5982	4.9701	4.9243

TABLA 6.9: Energías del potencial de Pöschl-Teller calculadas con  $j = 9$  y  $L = 0, 1, 2$ . Para el método  $U(4)$ -UGA se consideró el número total de bosones  $N = 71$ , mientras que para el método HO-ADVR la dimensión de la base  $N = 38$ .

		$U(4)$ -UGA	HO-DVR	$U(4)$ -UGA	HO-DVR	$U(4)$ -UGA	HO-DVR
$v^P$	$\bar{E}_T(v, 0)$	$L = 0$	$L = 0$	$L = 1$	$L = 1$	$L = 2$	$L = 2$
1 <sup>-</sup>	1.3684	1.3688	1.3684	2.1692	2.1907	2.8754	2.9370
3 <sup>-</sup>	2.8421	2.7846	2.8421	3.3461	3.4510	3.8187	3.9789
5 <sup>-</sup>	3.8947	3.7443	3.8948	4.0890	4.2892	4.3522	4.6021
7 <sup>-</sup>	4.5263	4.3006	4.5360	4.4871	4.7750	4.6979	5.0206
9 <sup>-</sup>	4.7368	4.6611	4.9701	4.8660	5.2683	5.1613	5.5784

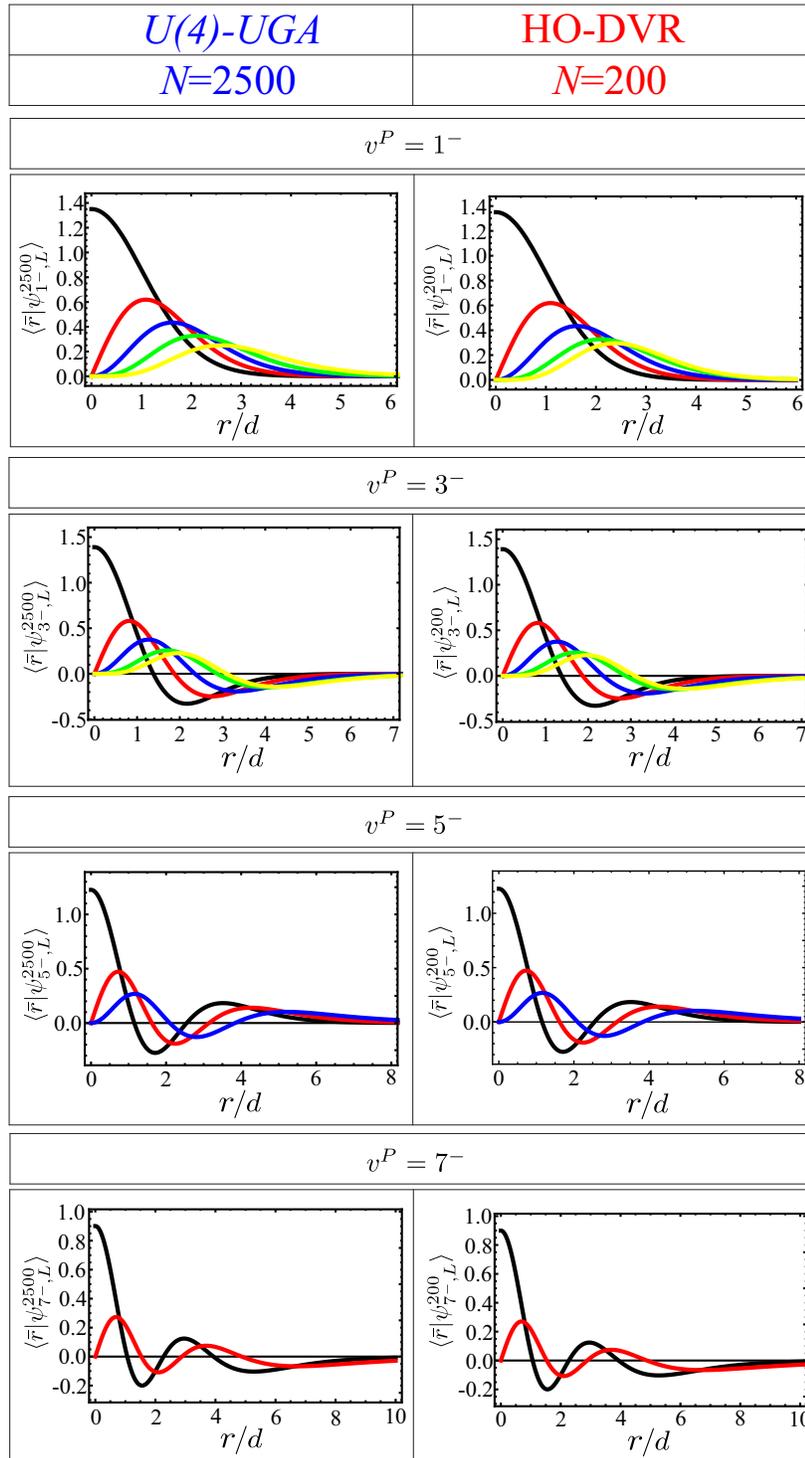


FIGURA 6.9: Función de onda radial de potencial de Pöschl-Teller. Se muestran las funciones de onda con  $v^P = 1^-, 3^-, 5^-, 7^-$  y  $L = 0$  (línea negra),  $L = 1$  (línea roja),  $L = 2$  (línea azul),  $L = 3$  (línea verde) y  $L = 4$  (línea amarilla) las cuales se calculan con los métodos  $U(4)$ -UGA y HO-ADVR. El valor de  $N$  en cada caso permite la convergencia del nivel más alto de energía.

### 6.3. Potencial de Varshni

En esta sección estudiaremos el potencial de Varshni en 3D por dos razones principales: la primera es que al tomar valores negativos de la coordenada el potencial no tiene sentido físico; la segunda es que no se conocen soluciones analíticas para este potencial. La ecuación del potencial de Varshni en 3D es:

$$V_{\text{var}}(q) = D \left( 1 - \frac{r_0}{r} e^{-\beta^2(r^2 - r_0^2)} \right)^2. \quad (6.32)$$

De acuerdo con el método  $U(4)$ -UGA la matriz diagonal del potencial  $\Lambda^{(Q)}$  (5.42) toma la forma

$$\|\Lambda^{(Q)}\| = \left[ -\frac{1}{2} \frac{\xi(\zeta, L)^2}{2N} + \bar{D} \left( 1 - \frac{\bar{r}_0}{\sqrt{\frac{\xi(\zeta, L)}{\sqrt{2N}}}} e^{-\bar{\beta}^2 \left( \frac{\xi(\zeta, L)}{\sqrt{2N}} - \bar{r}_0^2 \right)} \right)^2 \right] \delta_{\zeta, \zeta'}, \quad (6.33)$$

con la expresión equivalente para el método HO-ADVR  $\Lambda^{(r)}$  (5.18):

$$\|\Lambda^{(r)}\| = \left[ -\frac{1}{2} r_i^2 + \bar{D} \left( 1 - \frac{\bar{r}_0}{\sqrt{r_i^2}} e^{-\bar{\beta}^2(r_i^2 - \bar{r}_0^2)} \right)^2 \right] \delta_{i,j}, \quad (6.34)$$

donde  $\bar{D}$  es la profundidad del potencial en unidades de  $\hbar\omega$ ,  $\bar{\beta}$  es el alcance del potencial en unidades de  $1/d$ , donde  $d = \sqrt{\hbar/\mu\omega}$  es la distancia del oscilador armónico y  $\bar{r}_0$  es el mínimo del potencial en unidades de  $d$ .

TABLA 6.10: Niveles de energía para el potencial de Varshni en 3D considerando una profundidad de  $D = 10,25$  y  $L = 0$ . Se presenta el cálculo con el método  $U(4)$ -UGA y el método HO-DVR. Se incrementó el número total de bosones y la dimensión de la base para poder observar la convergencia en la energía.

$\nu$	$U(4)$ -UGA			HO-DVR		
	$N = 2501$	$N = 3001$	$N = 4001$	$N = 25$	$N = 100$	$N = 500$
	$L = 0$	$L = 0$	$L = 0$	$L = 0$	$L = 0$	$L = 0$
0	1.5237	1.5241	1.5246	1.5262	1.5262	1.5262
1	4.1132	4.1146	4.1164	4.1219	4.1218	4.1218
2	6.2286	6.2312	6.2346	6.2451	6.2445	6.2445
3	7.9109	7.9147	7.9194	7.9349	7.9334	7.9334
4	9.1720	9.1764	9.1818	9.2285	9.1980	9.1980
5	9.9887	9.9925	9.9971	10.3979	10.0108	10.0108

En la Tabla 6.10 se muestran las energías del potencial de Varshni para  $L = 0$  calculadas con los métodos  $U(4)$ -UGA y HO-ADVR. Se consideraron los parámetros  $\bar{D} = 10,25$ ,  $\bar{r}_0 = 2,0$  y  $\bar{\beta} = \sqrt{1/2\bar{D}}$ . En el caso del método  $U(4)$ -UGA se realizaron los cálculos con  $N = 2501$ ,  $3001$  y  $4001$ , notemos que se tomaron valores impares y para

evitar la indeterminación de la fórmula (6.33). Para el caso del método HO-ADVR se consideró  $N = 25, 100$  y  $500$  para la dimensión de la base. Es evidente la ventaja del método HO-ADVR ya que la convergencia se alcanza con un cuarto de la dimensión de la base usada en el método  $U(4)$ -UGA. En la Tabla 6.11 se muestran las energías para los momentos angulares  $L = 0, 1, 2$  calculadas con ambos métodos considerando una profundidad del potencial de  $\bar{D} = 10,25$ . Las bandas rotacionales del potencial de Varshni se muestran en la Figura 6.10. Finalmente en la Figura 6.11 se muestran las funciones de onda para  $v = 0, 2, 4$  con  $L = 0, 1, 2, 3, 4$  calculadas con ambos métodos. El método  $U(4)$ -UGA necesita de 2501 bosones, mientras que el método HO-ADVR necesita solamente  $N = 100$  para reproducir las mismas funciones de onda.

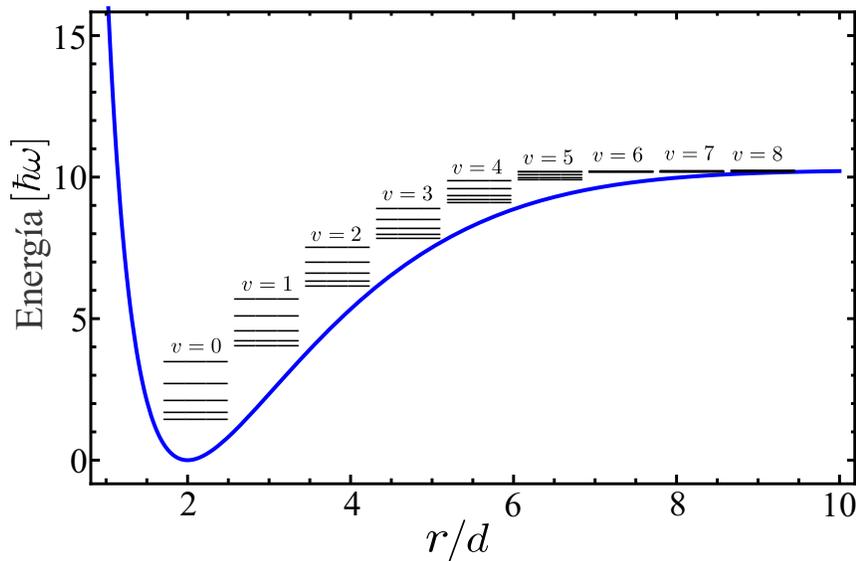


FIGURA 6.10: Bandas rotacionales del potencial de Varshni en 3D con una profundidad de  $D_e = 10,25$ . La energía mostrada corresponde a los niveles de energía con  $v=0$  a  $8$  y  $L=0, 1, 2, 3, 4$ .

TABLA 6.11: Niveles de energía del potencial de Varshni en 3D considerando una profundidad de  $D = 10,25$  y  $L = 0, 1, 2$ . Para el método  $U(4)$ -UGA se consideró un número total de bosones  $N = 2501$ , mientras que para el caso HO-ADVR se tomó una dimensión de la base de  $N = 100$ .

	$U(4)$ -UGA	HO-DVR	$U(4)$ -UGA	HO-DVR	$U(4)$ -UGA	HO-DVR
	$L = 0$	$L = 0$	$L = 1$	$L = 1$	$L = 2$	$L = 2$
0	1.5237	1.5262	1.7467	1.7494	2.1767	2.1801
1	4.1132	4.1218	4.2969	4.3059	4.6513	4.6615
2	6.2286	6.2445	6.3785	6.3950	6.6676	6.6852
3	7.9109	7.9334	8.0299	8.0528	8.2583	8.2821
4	9.1720	9.1980	9.2600	9.2861	9.4270	9.4534
5	9.9887	10.0108	10.0413	10.0628	10.1358	10.1557

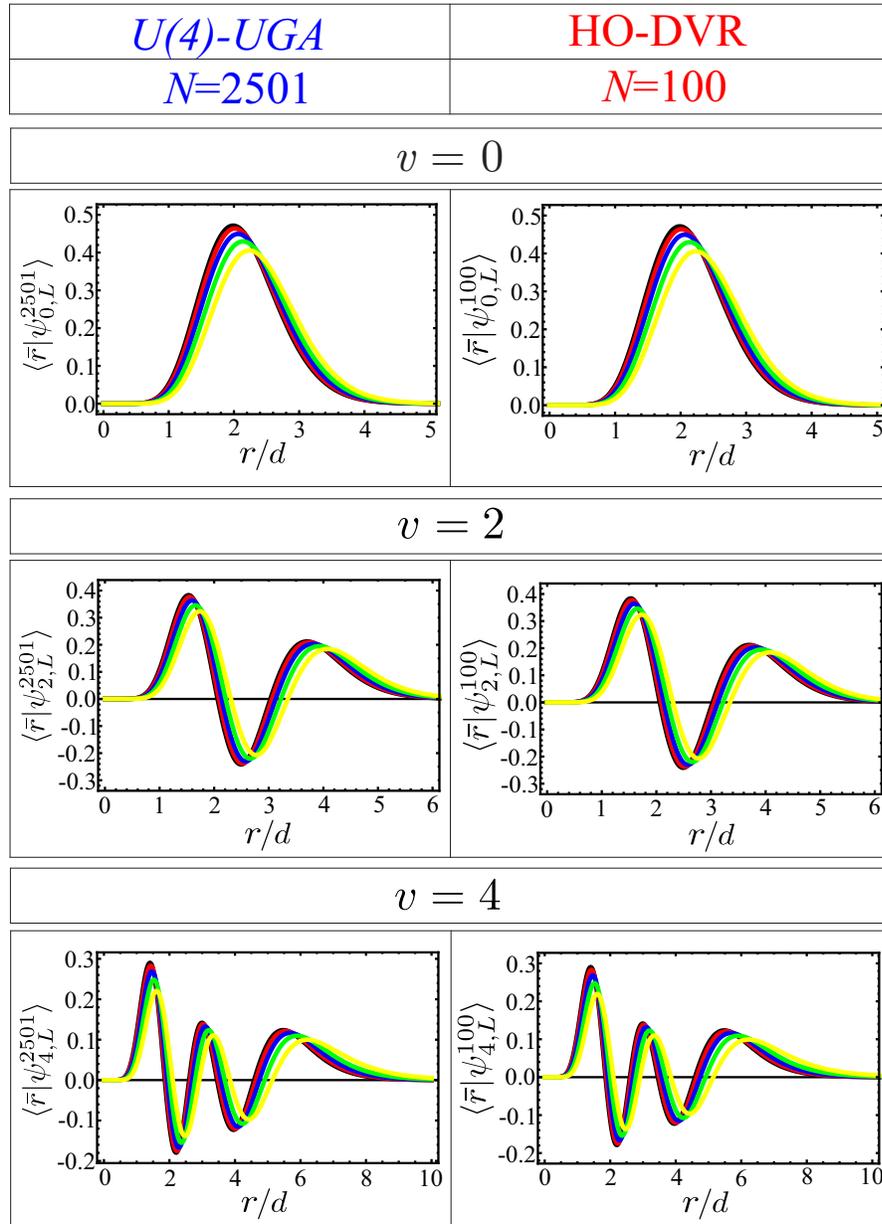


FIGURA 6.11: Funciones de onda radiales del potencial de Varshni. Se muestran las funciones de onda con  $v = 0, 2, 4$  y  $L = 0$  (línea negra),  $L = 1$  (línea roja),  $L = 2$  (línea azul),  $L = 3$  (línea verde) y  $L = 4$  (línea amarilla) las cuales se obtuvieron con los métodos  $U(4)$ -UGA y HO-ADVR. En cada caso se escogió el valor de  $N$  que permitiera la convergencia del estado con energía más alta.

## 6.4. Estados vibracionales y rotacionales del O<sub>2</sub>

Para probar el alcance del método  $U(4)$ -UGA en esta sección consideraremos el caso realista del cálculo de los estados vibracionales y rotacionales de la molécula de O<sub>2</sub>. Esta molécula se ha estudiado en detalle mediante métodos *ab-initio* por Bytautas *et al.* en Ref. [107], en donde se presentan más de 40 estados vibracionales y las correspondientes bandas rotacionales. En Ref. [107] se calcula la curva de energía potencial (PEC) a través de un desarrollo en términos de funciones Gaussianas:

$$V(r) = \sum_{k=0}^7 a_k \exp[-\alpha\beta^k r^2], \quad (6.35)$$

donde los parámetros se muestran en la Tabla 6.12. La gráfica de la PEC se muestra en la Figura 6.12.

TABLA 6.12: Parámetros de la curva de energía potencial de la molécula de O<sub>2</sub> tomada de Ref. [107] y calculada con (6.35). Las unidades consideradas son:  $\alpha$  en  $\text{\AA}^{-2}$ ,  $\beta$  adimensional y  $a_k$  en miliHartree.

$\alpha$	$\beta$	$a_0$	$a_1$	$a_2$	$a_3$
0.785	1.307	-2388.564	18086.977	-71760.198	154738.092
		$a_4$	$a_5$	$a_6$	$a_7$
		-215074.856	214799.546	-148395.429	73310.781

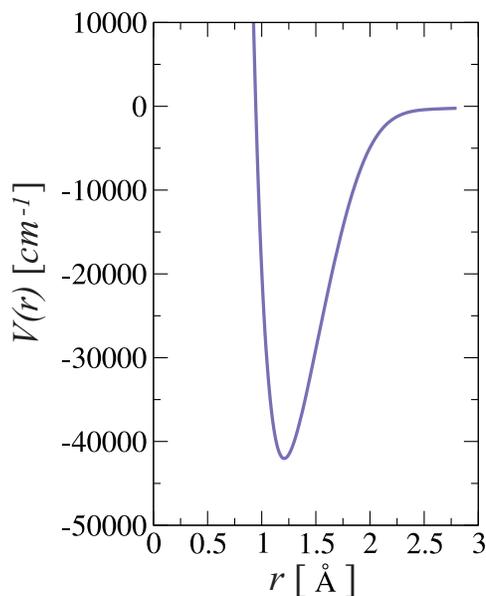


FIGURA 6.12: Curva de energía potencial de la molécula de O<sub>2</sub> obtenida usando (6.35) con los parámetros reportados en la Tabla 6.12.

El objetivo de esta sección es mostrar que con el método algebraico  $U(4)$ -UGA es posible obtener buena calidad en los resultados espectroscópicos para una PEC compleja como la que se muestra en (6.35). A continuación se muestran los resultados obtenidos para los estados vibracionales y rotacionales de la molécula de  $O_2$ .

### 6.4.1. Estados vibracionales

En la Tabla VIII de la Ref. [107], se muestran los valores del término vibracional ( $G_v - G_0 = E_{v,0} - E_{0,0}$ ) y los espaciamientos entre las energías vibracionales ( $G_{v+1} - G_v = E_{v+1,0} - E_{v,0}$ ) de la molécula de  $O_2$  para el número cuántico  $v$  de 0 a 41, los cuales se obtuvieron resolviendo la correspondiente ecuación de Schrödinger asociada al potencial (6.35) en el espacio de configuraciones, considerando la masa reducida del  $O_2$ ,  $\mu = 15,995/2$  amu. Todas las energías están dadas en  $\text{cm}^{-1}$ . El mismo cálculo se realizó con el método  $U(4)$ -UGA, para lo cual únicamente fue necesario construir la matriz diagonal (5.42) con el potencial (6.35), esta vez considerando una base más grande para obtener la calidad necesaria para los resultados espectroscópicos y ajustando como parámetro la frecuencia del oscilador armónico  $\omega$ . Los cálculos se realizaron con un número total de bosones  $N = 15001$  y  $\hbar\omega = 200 \text{ cm}^{-1}$ . Los resultados obtenidos para los valores del término vibracional se muestran en la Figura 6.13, mientras que los resultados para los espaciamientos entre las energías vibracionales se muestran en la Figura 6.14. En ambos casos se puede observar nuestros resultados tienen muy buena concordancia tanto con los datos experimentales (puntos rojos) como con los resultados obtenidos por Bytautas *et al.* en Ref. [107] (línea negra). A continuación presentaremos el alcance del método  $U(4)$ -UGA para los estados rotacionales de la molécula de  $O_2$ .

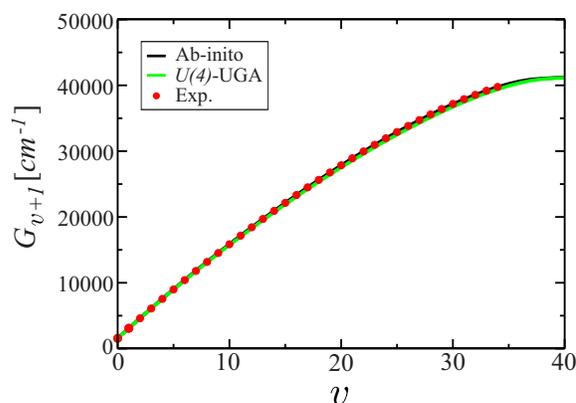


FIGURA 6.13: Valores del término vibracional  $G_{v+1} - G_0$  (en  $\text{cm}^{-1}$ ) para la molécula de  $O_2$  obtenidos por: i) Ref. [107] (línea negra), ii) el método  $U(4)$ -UGA (línea verde) y iii) los datos experimentales reportados en Ref. [107] (puntos rojos).

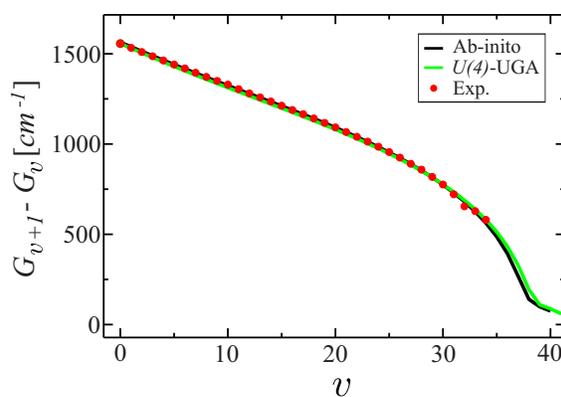


FIGURA 6.14: Espaciamientos entre las energías vibracionales  $G_{v+1} - G_v$  (en  $\text{cm}^{-1}$ ) para la molécula  $O_2$  obtenidos por: i) Ref. [107] (línea negra), ii) el método  $U(4)$ -UGA (línea verde) y iii) los datos experimentales reportados en Ref. [107] (puntos rojos).

### 6.4.2. Estados rotacionales

Adicionalmente a los estados vibracionales, en la Ref. [107] se calculó la constante rotacional  $B_v$  y la constante de distorsión centrífuga  $D_v$ , las cuales se compararon con datos experimentales. Estos factores se obtuvieron mediante una regresión lineal de la gráfica  $\frac{F_v}{L(L+1)}$  vs  $L(L+1)$  para momentos angulares  $L$  de 0 a 10 para cada valor el número cuántico  $v$ , mediante la fórmula:

$$\frac{F_v}{L(L+1)} = \frac{E_{v,L} - E_{v,0}}{L(L+1)} = B_v - D_v L(L+1). \quad (6.36)$$

En la Tabla IX de la Ref. [107], se muestran los términos espectroscópicos rotacionales  $B_v$  (en  $\text{cm}^{-1}$ ) y  $D_v$  (en  $10^{-6} \text{cm}^{-1}$ ) en comparación con datos experimentales conocidos. La comparación de estos resultados con los obtenidos con el método  $U(4)$ -UGA se muestran en la Figuras 6.15 y 6.16.

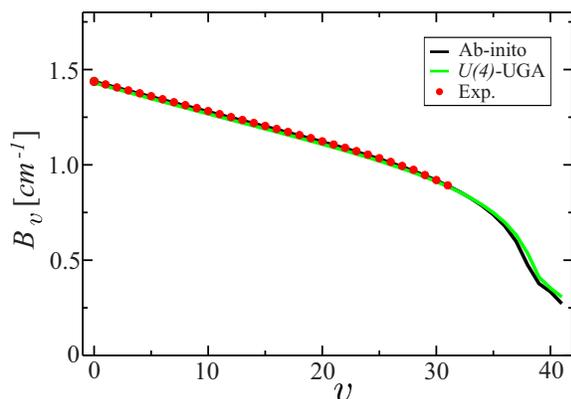


FIGURA 6.15: Constante rotacional  $B_v$  (en  $\text{cm}^{-1}$ ) como función del número cuántico  $v$  para la molécula de  $\text{O}_2$ : i) datos experimentales (puntos rojos), ii) cálculo en la Ref. [107] (línea negra) y iii) cálculo con el método  $U(4)$ -UGA (línea roja).

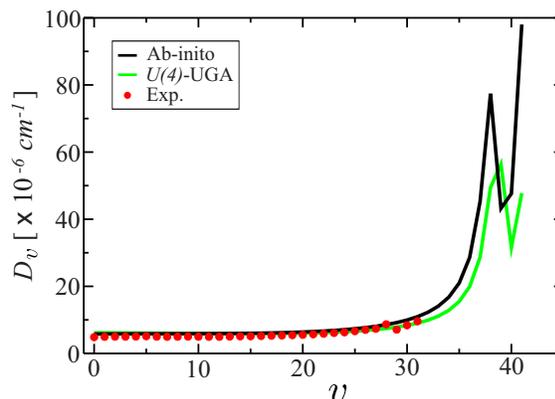


FIGURA 6.16: Constante de distorsión centrífuga  $D_v$  (en  $10^{-6} \text{cm}^{-1}$ ) como función del número cuántico  $v$  para la molécula de  $\text{O}_2$ : i) datos experimentales (puntos rojos), ii) cálculo en la Ref. [107] (línea negra) y iii) cálculo con el método  $U(4)$ -UGA (línea roja).

Ambas figuras muestran que nuestro método, una vez más, tiene buena concordancia con los resultados reportados en Ref. [107], algunas discrepancias son observadas para valores de  $v$  grandes, especialmente en el caso de la constante  $D_v$ , sin embargo hay que considerar que la escala de la gráfica es de  $10^{-6} \text{cm}^{-1}$ . La aplicación del método algebraico  $U(4)$ -UGA a un caso realista como los estados vibracionales y rotacionales de la molécula de  $\text{O}_2$  nos permitió comprobar que nuestro método es capaz de reproducir, con buena precisión y un bajo costo computacional, los resultados obtenidos con métodos más sofisticados y computacionalmente más costosos.

## 6.5. Curva de potencial del estado base del Be<sub>2</sub>

En esta sección consideraremos la aplicación de los métodos algebraicos de representación de variable discreta en 3D a otro caso realista como lo es la obtención de los niveles de energía a partir de la curva de potencial de la molécula de Be<sub>2</sub>. Esta molécula fue estudiada con métodos *ab-initio* por Lesiuk [108] y presentó la siguiente expresión analítica del potencial para las interacciones átomo-átomo:

$$V(R) = e^{-aR-bR^2} \sum_{k=0}^{N_p} c_k R^k - \sum_{k=3}^{N_s} f_{2n}(\eta R) \frac{C_{2n}}{R^{2n}}; \quad (6.37)$$

donde las funciones  $f_{2n}(\eta R)$  son las funciones de amortiguación Tang-Toennies dadas por [109]:

$$f_{2n}(\eta R) = 1 - \left( \sum_{k=0}^{2n} \frac{(\eta R)^k}{k!} \right) e^{-\eta R}. \quad (6.38)$$

La curva de energía potencial bajo la aproximación de Born-Oppenheimer se calculó con (6.37) usando los parámetros mostrados en la Tabla 6.13.

TABLA 6.13: Parámetros optimizados en el ajuste de (6.37) para la aproximación de Born-Oppenheimer no relativista de la curva de energía potencial [ $V^{BO}(R)$ ], los datos fueron tomados de la Ref. [108] y están reportados en unidades atómicas: Hartree ( $H$ ) y radios de Bohr ( $a_0$ ).

	$V^{BO}(R)$		$V^{BO}(R)$
$a$	$+6.45\ 300 \times 10^{-01}$	$C_6$	$+2.14\ 000 \times 10^{+02}$
$b$	$+5.12\ 300 \times 10^{-02}$	$C_8$	$+1.02\ 300 \times 10^{+04}$
$\eta$	$+6.05\ 200 \times 10^{-01}$	$C_{10}$	$+5.16\ 500 \times 10^{+05}$
$c_0$	$+1.17\ 127 \times 10^{+06}$	$c_9$	$-3.34\ 851 \times 10^{+02}$
$c_1$	$-2.83\ 926 \times 10^{+06}$	$c_{10}$	$+3.11\ 079 \times 10^{+01}$
$c_2$	$+3.18\ 131 \times 10^{+06}$	$c_{11}$	$-2.21\ 776 \times 10^{+00}$
$c_3$	$-2.18\ 661 \times 10^{+06}$	$c_{12}$	$+1.18\ 942 \times 10^{-01}$
$c_4$	$+1.03\ 168 \times 10^{+05}$	$c_{13}$	$-4.63\ 903 \times 10^{-03}$
$c_5$	$-3.54\ 240 \times 10^{+05}$	$c_{14}$	$+1.24\ 089 \times 10^{-04}$
$c_6$	$+9.15\ 511 \times 10^{+04}$	$c_{15}$	$-2.03\ 390 \times 10^{-06}$
$c_7$	$-1.81\ 639 \times 10^{+04}$	$c_{16}$	$+1.53\ 894 \times 10^{-08}$
$c_8$	$+2.79\ 558 \times 10^{+03}$		

Las unidades de la Tabla 6.13 son unidades atómicas: Hartree ( $H$ ) y radios de Bohr ( $a_0$ ). Con esta convención, las unidades consideradas en las fórmulas (6.37) y (6.38) son las siguientes:

$$[a] = a_0^{-1}; \quad [b] = a_0^{-2}; \quad [\eta] = a_0^{-1}; \quad [c_k] = H a_0^{-k}; \quad [C_{2n}] = H a_0^{2n}. \quad (6.39)$$

En la Ref. [108] se realizan correcciones relativistas a la curva de energía potencial calculada bajo la aproximación de Born-Oppenheimer  $V^{BO}(R)$  usando la fórmula

analítica (6.37) con los parámetros reportados en las Tablas (6.14) y (6.15), según la siguiente expresión:

$$V_{\text{PEC}}(R) = V^{BO}(R) - [V^{P4}(R) + V^{D1}(R) + V^{D2}(R) + V^B(R)] - \frac{8\alpha}{3\pi} \left( \frac{19}{30} - 2\text{Ln}(\alpha) - \text{Ln}(k_0) \right) V^{D1}(R) \quad (6.40)$$

donde  $\alpha = 1/137,035999$  es la constante de estructura fina y  $\text{Ln}(k_0)$  es una constante conocida como logarimo de Bethe, el cual toma un valor  $\text{Ln}(k_0) = 5,75034$  para la molécula de  $\text{Be}_2$  [108].

TABLA 6.14: Parámetros optimizados en el ajuste de (6.37) para las correcciones relativistas de la aproximación de Born-Oppenheimer, los datos se tomaron de la Ref. [108] en unidades atómicas: Hartree ( $H$ ) y radios de Bohr ( $a_0$ ).

parameter	$V^{P4}(R)$	$V^{D1}(R)$
$a$	$+1.63\ 807 \times 10^{+00}$	$+6.56\ 857 \times 10^{-01}$
$b$	$+1.12\ 806 \times 10^{-02}$	$+2.26\ 840 \times 10^{-01}$
$\eta$	$+2.92\ 470 \times 10^{+00}$	$+9.61\ 860 \times 10^{-01}$
$c_0$	$-1.88\ 872 \times 10^{+01}$	$-8.13\ 393 \times 10^{+01}$
$c_1$	$+1.43\ 236 \times 10^{+01}$	$+9.03\ 888 \times 10^{+01}$
$c_2$	$-4.48\ 334 \times 10^{+00}$	$-4.02\ 218 \times 10^{+01}$
$c_3$	$+7.00\ 101 \times 10^{-01}$	$+8.97\ 213 \times 10^{+00}$
$c_4$	$-5.51\ 024 \times 10^{-02}$	$-1.00\ 583 \times 10^{+00}$
$c_5$	$+1.80\ 442 \times 10^{-03}$	$+4.55\ 484 \times 10^{-02}$
$C_6$	$+4.10\ 578 \times 10^{-01}$	$-2.71\ 691 \times 10^{-01}$
$C_8$	$+6.40\ 639 \times 10^{+01}$	$-4.37\ 072 \times 10^{+01}$
$C_{10}$	$-2.90\ 822 \times 10^{+03}$	$+1.78\ 582 \times 10^{+03}$

En la Figura 6.17 se muestra la gráfica de la curva de energía potencial (6.40) con los parámetros reportados en las Tablas 6.13, 6.14 y 6.15. Las unidades utilizadas son unidades atómicas y para la gráfica se consideró el factor de conversión  $1 H = 219\ 474.63\ \text{cm}^{-1}$ .

Como vimos en el Capítulo 5 el Hamiltoniano asociado a la curva de potencial 6.40 en el esquema del método  $U(4)$ -UGA se obtiene con la ecuación 5.40 a través de la matriz

$$\|\mathbf{\Lambda}^{(\mathcal{Q})}\| = \hbar\omega \left[ -\frac{1}{2} \frac{\xi(\zeta, L)^2}{2N} + \frac{1}{\hbar\omega} V_{\text{PEC}} \left( d \frac{\xi(\zeta, L)}{\sqrt{2N}} \right) \right] \delta_{\zeta, \zeta'}, \quad (6.41)$$

con  $\xi(\zeta, L) = \sqrt{\zeta(\zeta + 2) - L(L + 1)}$ . La matriz  $\mathbf{T}$  son paréntesis de transformación:  $\mathbf{T} = \|\langle [N]\zeta LM | [N]n_a LM \rangle\|$ .

En el esquema del método HO-ADVR se consideró la representación matricial del Hamiltoniano (5.16) con la matriz

$$\|\mathbf{\Lambda}^{(r)}\| = \hbar\omega \left[ V_{\text{PEC}} \left( d \sqrt{r_i^2} \right) \right] \delta_{ij}. \quad (6.42)$$

TABLA 6.15: Parámetros optimizados en el ajuste de (6.37) para las correcciones relativistas de la aproximación de Born-Oppenheimer, los datos fueron tomados de la Ref. [108] en unidades atómicas: Hartree ( $H$ ) y radios de Bohr ( $a_0$ ).

parameter	$V^{D^2}(R)$	$V^B(R)$
$a$	$+4.75\ 920 \times 10^{-01}$	$-8.76\ 705 \times 10^{-01}$
$b$	$+6.98\ 017 \times 10^{-02}$	$+1.40\ 691 \times 10^{-01}$
$\eta$	$+2.05\ 826 \times 10^{+00}$	$+2.14\ 134 \times 10^{+00}$
$c_0$	$-5.82\ 268 \times 10^{-03}$	$-2.18\ 466 \times 10^{-05}$
$c_1$	$+1.92\ 091 \times 10^{-03}$	$+1.01\ 409 \times 10^{-05}$
$c_2$	$-8.87\ 504 \times 10^{-05}$	$-1.81\ 401 \times 10^{-06}$
$c_3$	$-4.31\ 420 \times 10^{-05}$	$+1.45\ 050 \times 10^{-07}$
$c_4$	$+6.65\ 920 \times 10^{-06}$	$-4.15\ 548 \times 10^{-09}$
$c_5$	$-3.00\ 032 \times 10^{-07}$	$-2.44\ 429 \times 10^{-11}$
$C_4$	—	$+1.83\ 924 \times 10^{-04}$
$C_6$	$-1.58\ 165 \times 10^{-02}$	$-3.63\ 613 \times 10^{-03}$
$C_8$	$-7.30\ 340 \times 10^{-01}$	$-3.76\ 238 \times 10^{-02}$
$C_{10}$	$-2.01\ 510 \times 10^{+02}$	—

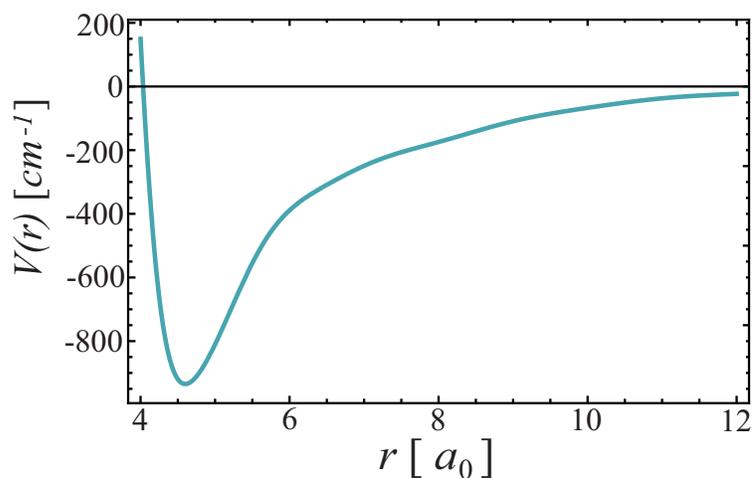


FIGURA 6.17: Curva de energía potencial (6.40) para el estado  $X^1\Sigma_g^+$  calculada con los parámetros de las Tablas 6.13, 6.14 y 6.15. La profundidad de potencial es  $934.62 \text{ cm}^{-1}$  y el mínimo se localiza en  $4.60024 a_0$ .

En la matrices (6.41) y (6.42) es necesario expresar las unidades de energía  $\hbar\omega$  y  $d$  la distancia del oscilador armónico en las unidades adecuadas. Consideramos  $\hbar\omega$  en unidades  $\text{cm}^{-1}$  y  $d$  en unidades del radio de Bohr  $a_0$  considerando la siguiente conversión:

$$d^2 = \frac{\hbar}{\mu\omega} = \frac{\hbar^2 c^2}{\mu\hbar\omega}, \quad (6.43)$$

con los valores:

$$\hbar c = 1973,2697 \text{ eV}/\text{Å} \quad \mu = 4,1974 \times 10^9 \text{ eV}/c^2, \quad (6.44)$$

donde  $\mu$  es la masa reducida de la molécula de  $\text{Be}_2$  (4.5060915 amu). Para este caso hemos considerado los factores de conversión:

$$1 \text{ Ha} = 219474,6314 \text{ cm}^{-1} \quad 1 \text{ cm}^{-1} = 1,23984 \times 10^{-4} \text{ eV}$$

$$a_0 = 0,52918 \text{ Å} \quad 1 \text{ uma} = 931,4940954 \times 10^6 \text{ eV}/c^2.$$

En la Tabla 6.16 se muestran los energías  $E(v) - E(0)$  obtenidas con los métodos  $U(4)$ -UGA y HO-ADVR, los cuales se comparan con datos experimentales y con los datos obtenidos por Lesiuk en Ref. [108]. Para establecer la dimensión de la base se consideró como criterio de convergencia el hecho de que todos los estados calculados tuvieran un erro absoluto respecto al valor experimental por debajo de  $3 \text{ cm}^{-1}$ . Se observa que para el método HO-ADVR se necesita una base de dimensión  $N = 250$  para alcanzar la convergencia, mientras que para el método  $U(4)$ -UGA fue necesaria una base de dimensión  $N = 10001$ . El estado con  $v = 11$  no cuenta con energía experimental disponible, sin embargo, los resultados obtenidos con ambos métodos ADVR se asemejan al reportado por Lesiuk. Para obtener estos valores fue necesario un valor de  $\hbar\omega = 20 \text{ cm}^{-1}$ .

TABLA 6.16: Energías del estado  $X^1\Sigma_g^+$  de la molécula de  $\text{Be}_2$ , calculadas con el potencial 6.40 con los parámetros 6.13, 6.14 y 6.15. Se muestran los resultados obtenidos con los métodos HO-ADVR con  $N = 250$  y  $U(4)$ -UGA con  $N = 10001$ , los cuales se comparan con datos experimentales y con los obtenidos por Lesiuk en la Ref. [108]. Para los cálculos se utilizó un valor de  $\hbar\omega = 20 \text{ cm}^{-1}$ .

$v$	Energía Exp.	Lesiuk [108]	HO-ADVR	error	$U(4)$ -UGA	error
	$E(v) - E(0)$		$N = 250$		$N = 10001$	
1	222.6	223.4	222.3	0.3	221.8	0.8
2	397.1	400.1	400.0	2.9	399.2	2.1
3	518.1	517.3	517.2	0.9	516.4	1.7
4	594.8	595.1	595.0	0.2	594.3	0.6
5	651.5	651.7	651.6	0.1	650.9	0.6
6	698.8	698.7	698.7	0.1	697.8	1.0
7	737.7	738.0	738.0	0.3	737.2	0.6
8	768.2	768.3	768.2	0.0	767.4	0.8
9	789.9	790.1	790.1	0.2	789.6	0.3
10	802.6	802.6	802.6	0.0	802.3	0.3
11	—	807.5	807.6	—	807.5	—

Se obtuvieron las funciones de onda radiales para  $v = 0, 6, 10$  con  $L = 0$ , las cuales se muestran en la Figura 6.18 y fueron calculadas con el método HO-ADVR con  $N = 250$ . Cabe mencionar que para reproducir las mismas funciones de onda el método  $U(4)$ -UGA necesita de  $N = 10001$  bosones, esta fue la razón por la cual la función de

onda radial con  $v = 11$  no se presenta en la gráfica, ya que ni siquiera aumentando el número total de bosones al doble se lograba obtener una coincidencia con la misma función de onda obtenida con el método HO-ADVR.

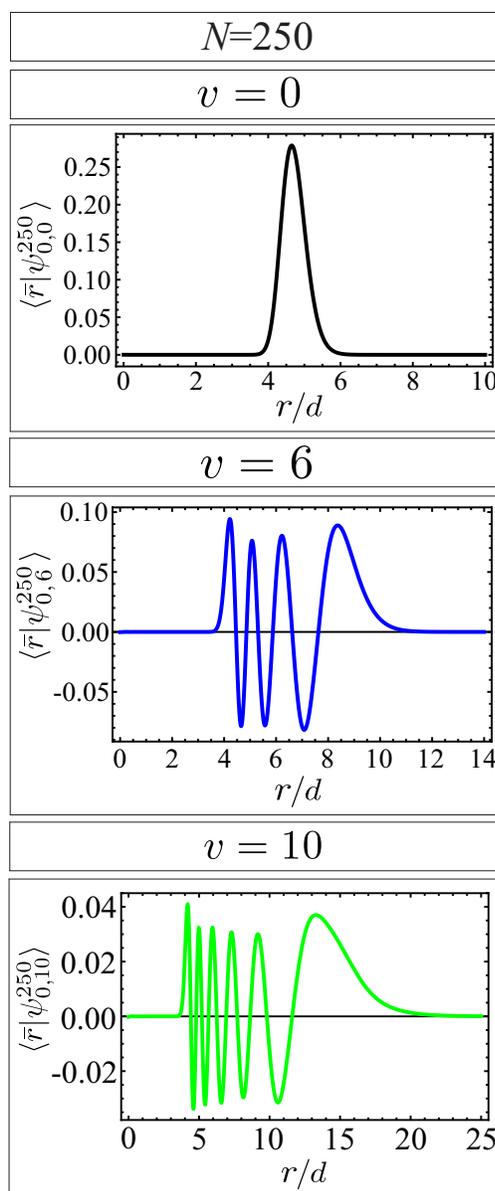


FIGURA 6.18: Funciones de onda radiales para la molécula de  $\text{Be}_2$  para los estados con  $v = 0, 6, 10$  con  $L = 0$ . Se calcularon con el método HO-ADVR con  $N = 250$  considerando un valor  $\hbar\omega = 20 \text{ cm}^{-1}$ .

En la Tabla 6.17 se muestran las predicciones para las energías asociadas a momentos angulares con  $L = 1, 2, 3, 4$  calculadas con el método HO-ADVR con  $N = 250$ . Con estos valores fue posible obtener las bandas rotacionales de la molécula de  $\text{Be}_2$ , las cuales se muestran en la Figura 6.19.

TABLA 6.17: Energías del estado  $X^1\Sigma_g^+$  de la molécula de  $\text{Be}_2$  con momentos angulares  $L = 0, 1, 2, 3, 4$ , calculadas con el potencial 6.40 con los parámetros 6.13, 6.14 y 6.15. Se muestran los resultados obtenidos con los métodos HO-ADVR con  $N = 250$ . Para los cálculos se utilizó un valor de  $\hbar\omega = 20 \text{ cm}^{-1}$ .

$v$	$L = 0$	$L = 1$	$L = 2$	$L = 3$	$L = 4$
1	222.3	223.5	225.7	229.0	233.5
2	400.0	401.0	403.0	406.0	410.0
3	517.2	518.0	519.7	522.2	525.5
4	595.0	595.7	597.2	599.3	602.1
5	651.6	652.3	653.5	655.3	657.7
6	698.7	699.2	700.3	701.9	704.1
7	738.0	738.4	739.4	740.8	742.6
8	768.2	768.6	769.4	770.6	772.2
9	790.1	790.4	791.0	791.9	793.1
10	802.6	802.8	803.2	803.8	804.6
11	807.6	807.7	808.0	808.3	808.8

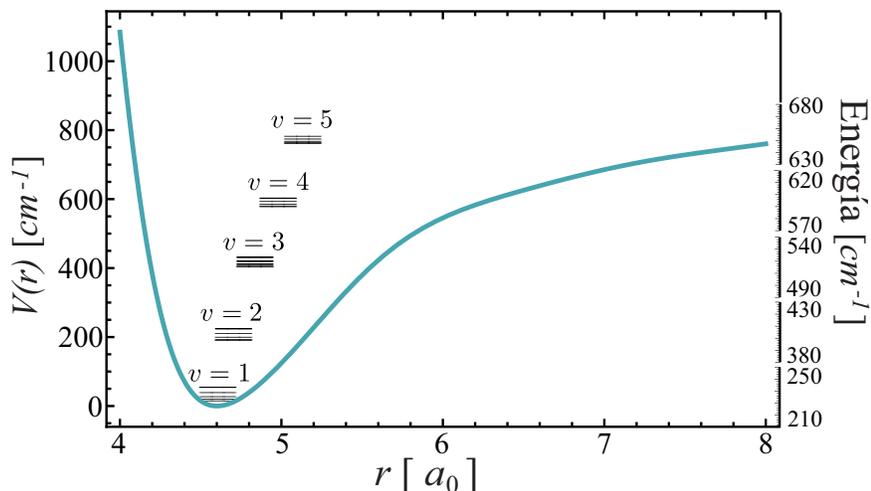


FIGURA 6.19: Bandas rotacionales de la molécula de  $\text{Be}_2$ . Se muestran los niveles de energía con  $v = 1, 2, 3, 4, 5$  y  $L = 0, 1, 2, 3, 4$ . Se modificó la escala del lado derecho para poder observar las bandas rotacionales.

Para observar el efecto centrífugo sobre las funciones de onda radiales, en la Figura 6.20 se muestran las funciones de onda radiales para el estado con  $v = 10$  con  $L = 0, 1, 2, 3, 4$ . Es importante hacer notar que para el estado base este efecto era casi imperceptible por tal motivo únicamente se muestra el estado de mayor energía, para el cual fue necesario hacer una ampliación de la gráfica para observar el desplazamiento de la función de onda cuando el momento angular aumenta.

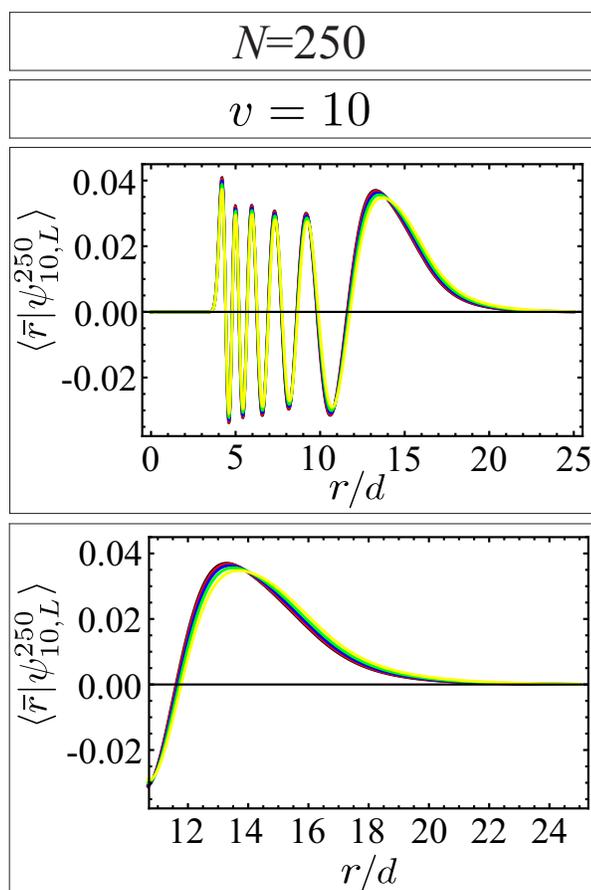


FIGURA 6.20: Funciones de onda radiales para la molécula de  $\text{Be}_2$  para los estados con  $v = 10$  con  $L = 0$  (línea negra),  $L = 1$  (línea roja),  $L = 2$  (línea azul),  $L = 3$  (línea verde) y  $L = 4$  (línea amarilla). Se calcularon con el método HO-ADVR con  $N = 250$  considerando un valor  $\hbar\omega = 20 \text{ cm}^{-1}$  y  $d = a_0$ .

## 6.6. Átomo de Hidrógeno

Dada su importancia en el estudio de sistemas moleculares consideraremos el potencial de Coulomb el cual merece especial atención. Tomaremos como ejemplo el estudio del átomo de Hidrógeno no relativista haciendo uso de los métodos ADVR descritos anteriormente. Empezaremos con el Hamiltoniano del átomo de hidrógeno, siguiendo a M. Moshinsky [99]. En unidades de energía del primera órbita de Bohr  $E_B = \frac{1}{2}\mu e^4/\hbar^2$ , el Hamiltoniano toma la forma

$$\frac{\hat{H}}{E_B} = \frac{1}{2\mu E_B} p^2 - \sqrt{\frac{2\hbar^2}{\mu E_B}} \frac{1}{r}, \quad (6.45)$$

donde identificamos la masa asociada al oscilador armónico con la masa reducida del átomo de hidrógeno. Sumando y restando el potencial del oscilador armónico a (6.45)

obtenemos:

$$\frac{\hat{H}}{E_B} = \epsilon^2 \hat{H}^{\text{HO}} - \left[ \frac{\epsilon^2}{2} \bar{r}^2 + \epsilon \sqrt{2} \frac{1}{\bar{r}} \right], \quad (6.46)$$

donde  $\bar{r}$  es la distancia en unidades de  $d = \sqrt{\hbar/\mu\omega}$ , el término  $\hat{H}^{\text{HO}}$  es el Hamiltoniano del oscilador armónico en unidades de  $\hbar\omega$  y  $\epsilon$  es parámetro adimensional dado por:

$$\epsilon = \sqrt{\frac{\hbar\omega}{E_B}}, \quad (6.47)$$

con  $\omega$  la frecuencia, considerada como un parámetro variacional a determinar.

Consideremos la representación del Hamiltoniano en el esquema del método HO-ADVR, en la cual la matriz (6.48) en unidades de  $\hbar\omega$  toma la forma:

$$\mathbf{H} = \epsilon^2 \mathbf{\Lambda}^{(n)} - \kappa \mathbf{T}^\dagger \mathbf{\Lambda}'^{(r)} \mathbf{T}, \quad (6.48)$$

donde la matriz diagonal  $\mathbf{\Lambda}^{(n)}$  en la representación de la energía es

$$\|\mathbf{\Lambda}^{(n)}\| = (n + 3/2) \delta_{n'n}, \quad (6.49)$$

el parámetro  $\kappa$  correlaciona las energías del oscilador armónico y el las del átomo de hidrógeno, mientras que la matriz diagonal en  $\mathbf{\Lambda}'^{(r)}$  en la representación de la coordenada toma la forma

$$\|\mathbf{\Lambda}'^{(r)}\| = \left[ \frac{\epsilon^2}{2} \bar{r}_i^2 + \epsilon \sqrt{2} \frac{1}{\sqrt{\bar{r}_i^2}} \right] \delta_{ij}. \quad (6.50)$$

Por otro lado, en el esquema del método  $U(4)$ -DVR, introduciendo la realización de la coordenada (5.28a) y el momento (5.28b) en el Hamiltoniano (6.46) se obtiene:

$$\frac{\hat{H}}{E_B} = \epsilon^2 \left[ \left( 1 - \frac{1}{N} \right) \hat{n}_a + \frac{3}{2} - \frac{\hat{n}_a^2}{N} \right] - \left[ \frac{1}{2} \epsilon^2 \left( \frac{\hat{D}^2}{2N} \right) + \epsilon \frac{2\sqrt{N}}{\sqrt{\hat{D}^2}} \right]. \quad (6.51)$$

La correspondiente representación matricial toma la forma:

$$\mathbf{H}^{(E)} = \mathbf{\Lambda}^{(E)} - \kappa \mathbf{T}^\dagger \mathbf{\Lambda}^{(\mathcal{Q})} \mathbf{T}, \quad (6.52)$$

donde  $\mathbf{\Lambda}^{(E)}$  es como en (5.41). Mientras que la matriz diagonal  $\mathbf{\Lambda}^{(\mathcal{Q})}$  del potencial toma la forma:

$$\|\mathbf{\Lambda}^{(\mathcal{Q})}\| = \left[ \frac{1}{2} \epsilon^2 \left( \frac{1}{2N} \right) \xi(\zeta, L)^2 + \frac{\epsilon 2\sqrt{N}}{\xi(\zeta, L)} \right] \delta_{\zeta, \zeta'}, \quad (6.53)$$

con  $\xi(\zeta, L) = \sqrt{\zeta(\zeta + 2) - L(L + 1)}$  y  $\kappa$  es el parámetro de correlación de energías. Es importante notar que debido a las reglas de ramificación  $\zeta = N, N - 2, \dots, 1$  or  $0$ , el número total de bosones  $N$  debe ser considerado impar para evitar la singularidad cuando  $\xi = 0$ .

La diagonalización de las matrices del Hamiltoniano (6.48) y (6.52) dan lugar a

los diagramas de correlación de energías mostrados en la Figura 6.21 como función del parámetro  $\kappa$ , considerando el parámetro  $\epsilon = 1$ . A pesar de que el diagrama de correlación es el mismo para ambos métodos la correspondiente dimensión de la base es diferente para alcanzar la convergencia. En este diagrama se hace evidente la degeneración de  $n^2$  característica del átomo de hidrógeno, donde para simplificar la gráfica, únicamente mostramos los momentos angulares  $L = 0, 1, 2$ . La degeneración  $2L + 1 = 2l + 1$  asociada a la proyección del momento angular  $(M, m)$  no se muestra debido a la independencia de  $(M, m)$  del Hamiltoniano. Los estados por encima del cero de energía corresponden a una discretización del continuo obtenida con los métodos ADVR. Este tipo de descripción del continuo también se observa en los potenciales de Morse y Pöschl-Teller [67, 68, 110].

La comparación entre las energías exactas del átomo de hidrógeno  $E_n = -1/n^2$  y las obtenidas con los métodos ADVR se muestra en la Tabla 6.18, los cálculos con el método HO-ADVR se realizaron con una dimensión de la base  $N = 2001$  y los realizados con el método  $U(4)$ -UGA con un número total de bosones  $N = 4001$ . Como criterio de convergencia se consideró que los cambios en las energías de cada estado al ser calculadas con diferentes  $N \pm 50$  fueran menores a  $10^{-3} \hbar\omega$ , estas diferencias se muestran en la Tabla 6.19. Al observar las Tablas 6.18 y 6.19 se observa que el método  $U(4)$ -UGA presenta una desventaja notable respecto al método HO-ADVR, ya que requiere un base de mayor dimensión para alcanzar el criterio de convergencia y eso se puede atribuir a la degeneración accidental involucrada en (5.44) propia del método  $U(4)$ -UGA. Sin embargo, con ambos métodos la dimensión del espacio es suficientemente grande para converger al valor teórico conocido de las energías.

TABLA 6.18: Energías exactas del átomo de hidrógeno  $E_n$  comparadas con las obtenidas por el método HO-ADVR considerando la dimensión de la base  $N = 2001$  y por el método  $U(4)$ -UGA con un número de bosones  $N = 2001$ .

$E_n$	HO-ADVR			$U(4)$ -UGA		
	$L = 0$	$L = 1$	$L = 2$	$L = 0$	$L = 1$	$L = 2$
-1.0000	-0.9969			-1.0033		
-0.2500	-0.2496	-0.2500		-0.2509	-0.2504	
-0.1111	-0.1111	-0.1111	-0.1111	-0.1124	-0.1122	-0.1122
-0.0625	-0.0625	-0.0625	-0.0625	-0.0646	-0.0646	-0.0646
-0.0400	-0.0400	-0.0400	-0.0400	-0.0434	-0.0434	-0.0434
-0.0278	-0.0275	-0.0276	-0.0276	-0.0330	-0.0330	-0.0330
-0.0204	-0.0173	-0.0175	-0.0180	-0.0254	-0.0256	-0.0259

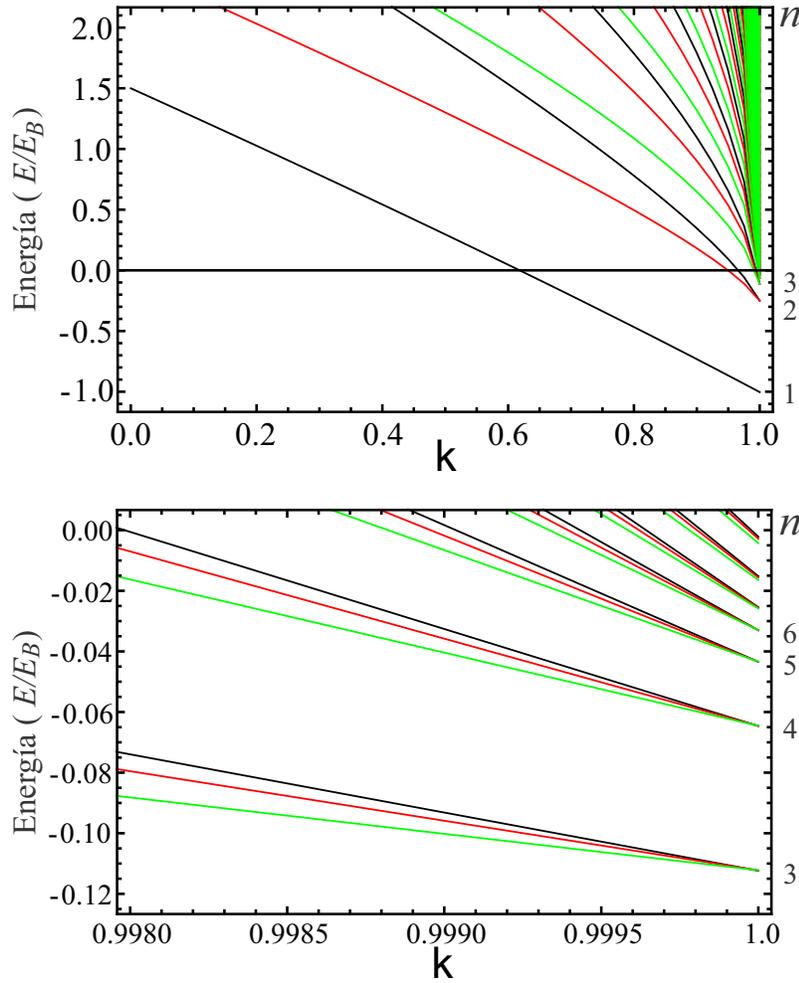


FIGURA 6.21: Diagrama de correlación de energías entre las energías del oscilador armónico ( $\kappa = 0$ ) y las del átomo de hidrógeno ( $\kappa = 1$ ) correspondiente a los Hamiltonianos (6.48) y (6.52), con (6.50) y (6.53), respectivamente. A la derecha de ambas figuras se muestra el número cuántico principal  $n$  del átomo de hidrógeno. Se muestran los niveles con  $L, l = 0$  (línea negra),  $L, l = 1$  (línea roja) y  $L, l = 2$  (línea verde). Los parámetros considerados fueron  $\epsilon = 1$  y  $N = 4001$  en el caso del método  $U(4)$ -UGA, mientras que de  $N = 2001$  para el método HO-ADVR. El panel inferior muestra un zoom a los estados ubicados por debajo del cero de energía.

Ahora consideremos el análisis de las funciones de onda del átomo de hidrógeno. En el esquema del método HO-ADVR, el estado  $\alpha$ -ésimo toma la forma:

$$|\psi_{\alpha, l, m}^N\rangle = \sum_{n=0}^N \langle n, l, m | \psi_{\alpha, l, m}^N \rangle |n, l, m\rangle, \quad (6.54)$$

TABLA 6.19: Diferencias entre las energías de cada estado calculadas con diferentes  $N$  para los métodos HO-ADVR y  $U(4)$ -UGA. Se consideró como criterio de convergencia que las diferencias fueran menores a  $10^{-3} \hbar\omega$ .

HO-ADVR			$U(4)$ -UGA		
$ E(N = 2051) - E(N = 1951) $			$ E(N = 4051) - E(N = 3951) $		
$L = 0$	$L = 1$	$L = 2$	$L = 0$	$L = 1$	$L = 2$
$1 \times 10^{-4}$			$7 \times 10^{-5}$		
$2 \times 10^{-5}$	$9 \times 10^{-9}$		$2 \times 10^{-5}$	$1 \times 10^{-5}$	
$5 \times 10^{-6}$	$3 \times 10^{-9}$	$8 \times 10^{-13}$	$3 \times 10^{-5}$	$3 \times 10^{-5}$	$3 \times 10^{-5}$
$2 \times 10^{-6}$	$1 \times 10^{-9}$	$1 \times 10^{-11}$	$5 \times 10^{-5}$	$5 \times 10^{-5}$	$5 \times 10^{-5}$
$2 \times 10^{-6}$	$5 \times 10^{-7}$	$3 \times 10^{-7}$	$9 \times 10^{-5}$	$9 \times 10^{-5}$	$9 \times 10^{-5}$
$8 \times 10^{-5}$	$7 \times 10^{-5}$	$5 \times 10^{-5}$	$1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-4}$
$6 \times 10^{-4}$	$5 \times 10^{-4}$	$5 \times 10^{-4}$	$8 \times 10^{-5}$	$6 \times 10^{-5}$	$3 \times 10^{-5}$

mientras que para el método  $U(4)$ -UGA tenemos:

$$|\psi_{\alpha LM}^N\rangle = \sum_{n_a=0}^N \langle [N]n_a LM | \psi_{\alpha LM}^N \rangle |[N]n_a LM\rangle. \quad (6.55)$$

Las proyecciones radiales  $\langle r | \psi_{\alpha L}^N \rangle$  y  $\langle r | \psi_{\alpha, l}^N \rangle$  se obtienen integrando sobre las variables angulares y proyectando sobre la coordenada  $r$  con:

$$\langle r | n, l \rangle = \langle r | [N]n_a L \rangle = A_{nl} r^l e^{r^2/2} L_{(n-l)/2}^{l+1/2}(r^2), \quad (6.56)$$

donde  $A_{nl} = \sqrt{(2^{l+2}(n-l)!)/(\sqrt{\pi}(n+l+1)!)}$  es la constante de normalización y  $r$  está en unidades de  $d = \sqrt{\hbar/\mu\omega}$ .

Las proyecciones  $\langle r | \psi_{\alpha L}^N \rangle$  or  $\langle r | \psi_{\alpha, l}^N \rangle$  se pueden comparar directamente con las soluciones analíticas conocidas del átomo de hidrógeno  $R_{nl}(r)$ , dadas por:

$$R_{nl}(r) = \sqrt{\left(\frac{2}{na_0}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[n+l]!^3}} e^{-r/na_0} \left(\frac{2r}{na_0}\right)^l L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2r}{na_0}\right), \quad (6.57)$$

donde  $a_0$  es el radio de Bohr dado por  $a_0 = 4\pi\epsilon_0\hbar^2/me^2 = 0,529 \text{ \AA}$ .

En la Figura 6.22 se muestran las gráficas de las proyecciones radiales  $\langle r | \psi_{\alpha L}^N \rangle$  y  $\langle r | \psi_{\alpha, l}^N \rangle$  calculadas con los dos métodos ADVR en comparación de las soluciones exactas para los orbitales  $1s, 2s, 3s, 2p, 3p$  and  $3d$ . Se consideró  $\epsilon = 1$  y por lo tanto  $\hbar\omega = E_B$ , lo cual permite obtener las unidades de distancia  $d = \sqrt{\hbar/\mu\omega}$  en el sistema MKS. A pesar de la diferencia en la convergencia y la dimensión de la base utilizada,  $N = 2001$  para el método HO-ADVR y  $N = 4001$  para el método  $U(4)$ -UGA, las funciones radiales coinciden exactamente con las funciones teóricas (6.57). Además el traslape entre las funciones radiales calculadas con uno y otro método también es exacto, lo reafirma

la validez de los métodos ADVR para resolver problemas en 3D.

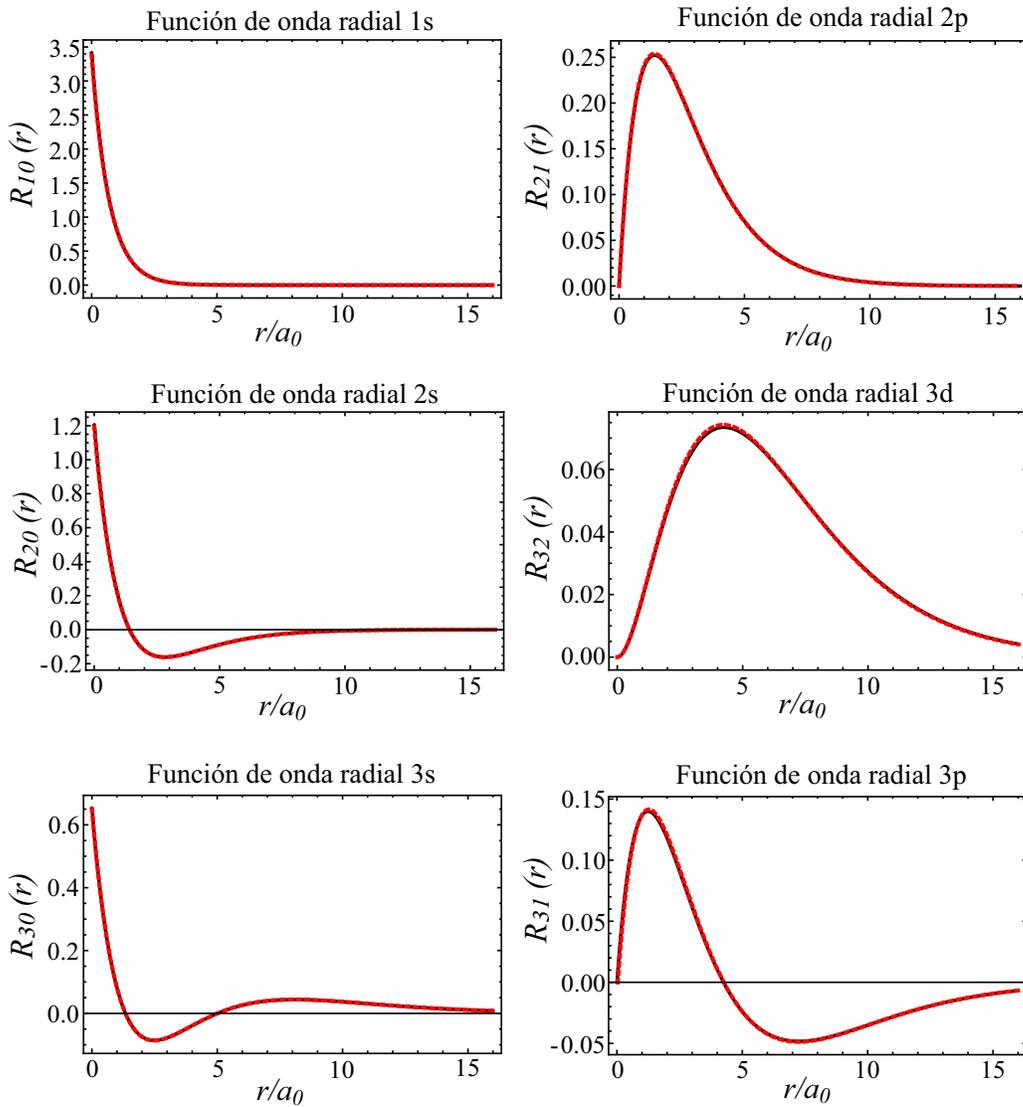


FIGURA 6.22: Comparación entre las funciones radiales calculadas con los métodos HO-ADVR y  $U(4)$ -UGA y las funciones radiales exactas  $R_{n0}(r)$ ;  $n = 1, 2, 3$  y  $R_{21}(r)$ ,  $R_{31}(r)$ ,  $R_{32}(r)$  para el átomo de hidrógeno. Con el método HO-ADVR se utilizó  $N = 2001$  y con el método  $U(4)$ -UGA se usó  $N = 4001$  con  $\epsilon = 1$ . Las soluciones exactas se muestran en línea punteada.

### 6.6.1. Efecto Stark

En esta sección consideraremos el efecto de un campo eléctrico externo sobre el espectro de energías del átomo de hidrógeno. El campo eléctrico interactúa a través del dipolo produciendo un espaciamiento de las líneas espectrales, el cual se conoce como

efecto Stark, descubierto en 1913 [111]. Anteriormente, mostramos que los métodos ADVR permiten resolver el Hamiltoniano del átomo de hidrógeno libre con diferente grado de convergencia, el método HO-ADVR necesitó la mitad de la dimensión de la base en comparación con el  $U(4)$ -UGA para describir con buena precisión la energía y las funciones de onda radiales. En esta sección pondremos a prueba ambos métodos para estudiar el efecto Stark en el átomo de hidrógeno.

El Hamiltoniano del átomo de hidrógeno en presencia de campo eléctrico toma la forma:

$$\hat{H}^S = \hat{H} + \hat{V}(E), \quad (6.58)$$

donde  $\hat{H}$  es el Hamiltoniano del átomo de hidrógeno libre (6.45) y  $\hat{V}(E)$  es la energía potencial asociada a la interacción del electrón con el campo eléctrico externo  $|\mathbf{E}|$  a lo largo del eje  $z$ :

$$\hat{V}(E) = -e|\mathbf{E}|z, \quad (6.59)$$

el cual, en términos de  $E_B$  y  $\epsilon$ , se reescribe:

$$\frac{\hat{V}(E)}{E_B} = -\frac{\bar{z}}{\epsilon} 2\sqrt{2}|\bar{\mathbf{E}}|, \quad (6.60)$$

con  $\bar{z}$  en unidades de  $d$  y  $\bar{\mathbf{E}}$  en unidades atómicas  $e/a_0^2 \approx 5 \times 10^9$  V/cm.

Consideremos la realización algebraica del término  $\hat{V}(E)$  de acuerdo con los dos métodos ADVR presentados en el Capítulo 5. En el esquema del método HO-ADVR, de acuerdo a las expresiones (5.2), la componente  $z$  está dada por:

$$\bar{z} = \frac{1}{2}(a_0^\dagger + a_0), \quad (6.61)$$

cuyos elementos de matriz del operador  $a_0^\dagger$  en la base (5.4) son:

$$\langle n+1, l+1, m | a_0^\dagger | n, l, m \rangle = \sqrt{(n+l+3)} \sqrt{\frac{(l+1)}{(2l+3)}} \sqrt{\frac{(l+m+1)(l-m+1)}{(2l+1)(l+1)}}, \quad (6.62a)$$

$$\langle n+1, l-1, m | a_0^\dagger | n, l, m \rangle = -\sqrt{(n-l+2)} \sqrt{\frac{l}{(2l-1)}} \sqrt{\frac{(l+m)(l-m)}{l(2l+1)}}. \quad (6.62b)$$

Por otro lado, en el método  $U(4)$ -UGA, tomando en cuenta las expresiones (5.28a) y (5.28b) con la correspondencia  $\bar{z} \rightarrow \hat{Q}/d$ , tenemos:

$$\bar{z} = \frac{1}{\sqrt{2N}} \hat{D}_0. \quad (6.63)$$

Usando el teorema de Wigner-Eckart, los elementos de matriz toman la forma:

$$\langle [N]n'_a L' M | \hat{D} | [N]n_a L M \rangle = \langle LM; 10 | L' M \rangle \langle [N]n'_a L' || \hat{D} || [N]n_a L \rangle, \quad (6.64)$$

con los elementos de matriz reducidos dados en (6.29).

Considerando estos elementos, podemos diagonalizar el Hamiltoniano (6.58) considerando ambos métodos ADVR. En la Figura 6.23 se muestran los niveles de energía asociados al subespacio con  $n = 2$  como función del campo eléctrico. Los círculos negros corresponden al espectro obtenido con el método  $U(4)$ -UGA, donde se consideró un número total de bosones  $N = 3501$  hasta  $L = 16$ , mientras que los triángulos azules corresponden a los cálculos realizados con el método HO-ADVR considerando  $N = 3001$  hasta  $l = 11$ . Las líneas continuas corresponden al desdoblamiento de las energías obtenidas por Menchero en la Ref. [112], cuya tendencia corresponde a la obtenida con la teoría perturbativa. Dado que con cada método, la convergencia en las energías obtenidas sin campo eléctrico es diferente, las líneas continuas se colocaron de tal forma que se pudiera seguir el desdoblamiento de los niveles.

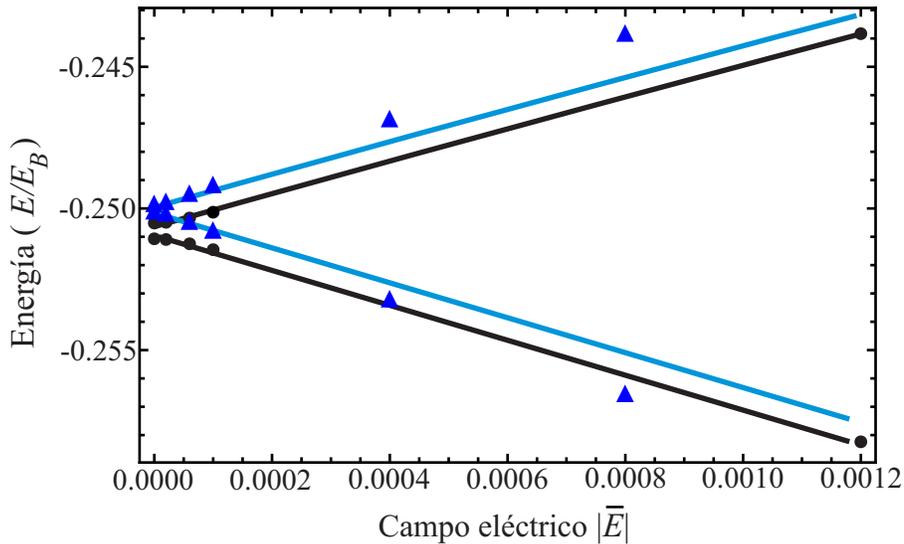


FIGURA 6.23: Efecto del campo eléctrico sobre las energías del subespacio con  $n = 2$  con  $m = M = 0$  en el átomo de hidrógeno. Los círculos negros corresponden al espectro obtenido con el método  $U(4)$ -UGA tomando  $N = 3501$  hasta  $L = 16$ , mientras que los triángulos azules corresponden al método HO-ADVR considerando  $N = 3001$  hasta  $l = 11$ . Las líneas continuas corresponden a los cálculos realizados por Menchero en la Ref. [112].  $|\vec{E}|$  es el campo eléctrico en unidades atómicas.

En la Figura 6.23 se observa que el método  $U(4)$ -UGA describe bien el desdoblamiento de los niveles, mientras que el método HO-ADVR tiende a sobrestimarlo conforme el campo eléctrico aumenta. Este hecho se puede atribuir a que la dimensión de la base usada con el método  $U(4)$ -UGA es mayor. Para observar con mayor detalle lo que ocurre a campos eléctricos pequeños consideramos la Figura 6.24, donde se muestran las intensidades en el intervalo  $[0, 10^{-4}]$ . En los cálculos realizados con ambos métodos ADVR, al principio se observa que el desdoblamiento en los niveles

tiene una forma plana a diferencia de la linealidad predicha por el la teoría perturbativa. Esto se puede atribuir a que la dimensión de la base usada en ambos métodos no es la suficiente para reproducir este comportamiento. Para analizar este último punto, consideremos la Figura 6.25 en donde se analizan los resultados obtenidos con el método HO-ADVR con diferente dimensión de la base. Los triángulos negros corresponden a  $N = 3001$ , mientras que los triángulos rojos corresponden a  $N = 1501$ . En esta gráfica se nota que cuando la dimensión de la base aumenta la tendencia en los desdoblamiento de los niveles de energía tienden a la linealidad como se esperaba.

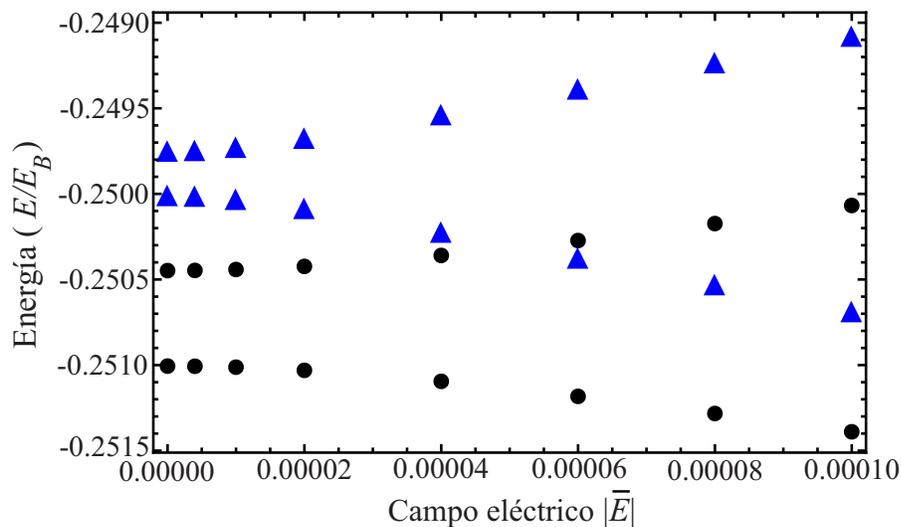


FIGURA 6.24: Efecto del campo eléctrico sobre los niveles de energía con  $n = 2$  del átomo de hidrógeno para  $M = m = 0$  en el intervalo  $[0, 10^{-4}]$  en unidades de  $|\bar{E}|$  correspondiente a la Figura 6.23. Los círculos negros corresponden a los resultados obtenidos con el método  $U(4)$ -UGA considerando  $N = 3501$  hasta  $L = 16$ . Los triángulos azules corresponden a los resultados obtenidos con el método HO-ADVR considerando  $N = 3001$  hasta  $l = 11$ .

Consideremos ahora el efecto del campo eléctrico sobre el subespacio de energías con  $n = 3$ , los resultados obtenidos con los dos métodos ADVR se muestran en la Figura 6.26 para  $M = m = 0$ . Se obtiene el mismo comportamiento que en el caso anterior en comparación con el resultado obtenido por Menchero en la Ref. [112]. También se observa que el método  $U(4)$ -UGA reproduce correctamente el desdoblamiento de los niveles, mientras que el método HO-ADVR tiende a sobrestimarlo.

El tratamiento convencional del efecto Stark se realiza mediante la teoría de perturbaciones. Consideremos el caso para  $n = 2$  en el átomo de hidrógeno para el cual

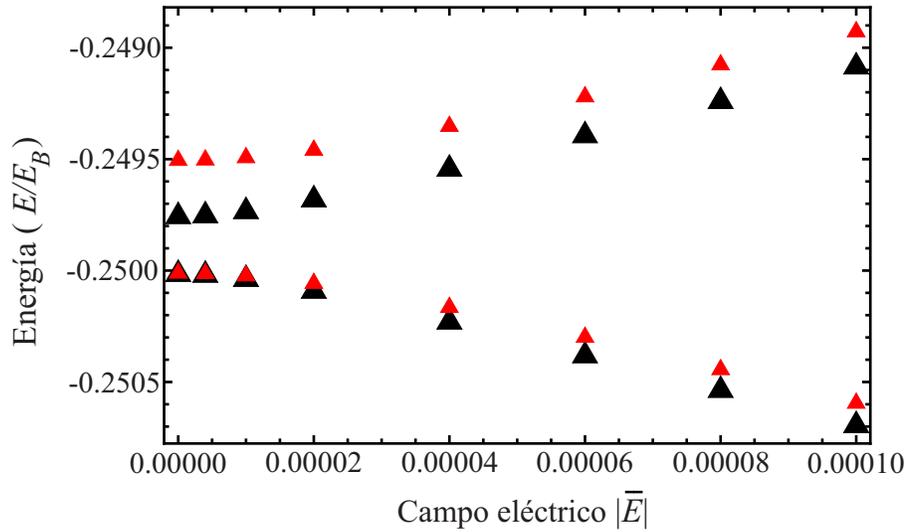


FIGURA 6.25: Efecto del campo eléctrico sobre los niveles de energía con  $n = 2$  del átomo de hidrógeno con  $m = M = 0$  obtenidas con el método HO-ADVR para  $N = 1501$  (triángulos rojos) y  $N = 3001$  (triángulos negros). Se consideró el intervalo  $[0, 10^{-4}]$  en unidades de  $|\bar{E}|$ .

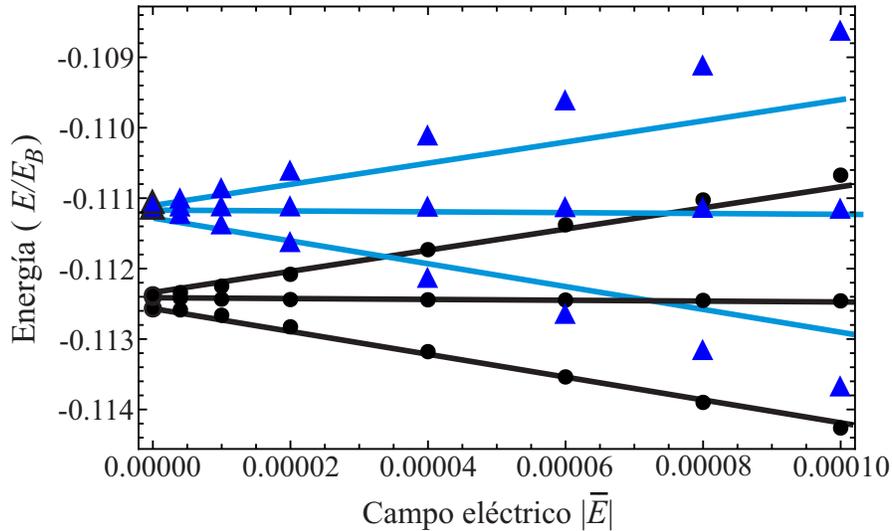


FIGURA 6.26: Efecto del campo eléctrico sobre las energías del subespacio con  $n = 3$  con  $m = M = 0$  en el átomo de hidrógeno. Los círculos negros corresponden al espectro obtenido con el método  $U(4)$ -UGA tomando  $N = 3501$  hasta  $L = 16$ , mientras que los triángulos azules corresponden al método HO-ADVR considerando  $N = 3001$  hasta  $l = 11$ . Las líneas continuas corresponden a los cálculos realizados por Menchero en la Ref. [112].  $|\bar{E}|$  es el campo eléctrico en unidades atómicas.

existen cuatro estados con la misma energía los cuales son  $|\psi_{200}\rangle$ ,  $|\psi_{210}\rangle$  y  $|\psi_{21\pm 1}\rangle$ , dados por:

$$\psi_{200} = \frac{(1 - r/2a_0)}{\sqrt{2a_0^3}} e^{-r/2a_0} Y_{00} \quad (6.65a)$$

$$\psi_{210} = \frac{r/2a_0}{\sqrt{6a_0^3}} e^{-r/2a_0} Y_{10} \quad (6.65b)$$

$$\psi_{21\pm 1} = \frac{r/2a_0}{\sqrt{6a_0^3}} e^{-r/2a_0} Y_{1\pm 1} \quad (6.65c)$$

En este contexto, considerando que la dirección del campo eléctrico es en la dirección  $z$ , el potencial (6.59) toma la forma  $\hat{V}(E) = -ez|\mathbf{E}| = -e|E|r\sqrt{4\pi/3}Y_{10}$ . De lo anterior se puede ver que solamente los estados  $|\psi_{200}\rangle$  y  $|\psi_{210}\rangle$  interactúan a través del potencial (6.59), ya que la proyección del momento angular se preserva y los integrandos involucrados en los elementos de matriz de la perturbación son funciones impares en el espacio de la coordenada. Por lo tanto, las energías de los niveles perturbados dan como resultado [113]:

$$E_{\pm} = E_2 \pm 6|\bar{\mathbf{E}}|, \quad (6.66)$$

donde la energía está dada en unidades de  $\hbar\omega$  y el campo eléctrico en unidades atómicas. La magnitud del desdoblamiento de los niveles es proporcional al campo eléctrico, dando lugar al efecto Stark lineal. Las líneas obtenidas con la ecuación (6.66) coinciden exactamente con las líneas continuas mostradas en la Figura (6.23), en donde la desviación de la tendencia lineal se da alrededor de  $0.0004|E|$ .

Cabe mencionar que en el caso del análisis del Efecto Stark con los métodos ADVR, el rompimiento de la simetría esférica trajo consigo una demanda computacional mucho mayor respecto a los otros ejemplos analizados en este capítulo. Fue necesario fijar un valor para el momento angular para cortar la dimensión de la base, ya que en caso de no hacerlo habría que diagonalizar matrices de  $(3,067,752)^2$  elementos, lo cual con nuestra capacidad de computo era imposible. Esta restricción en el momento angular considerada en nuestros cálculos es válida ya que el desdoblamiento de los niveles de energía que analizamos en esta sección no presentaron cruces ni se mezclaron entre sí. La mezcla de los niveles de energía con  $n = 2$  y  $n = 3$  con diferentes momentos angulares se presentó hasta  $L, l = 5$ .

En este capítulo presentamos las aplicaciones de los métodos ADVR para resolver potenciales en 3D tal fue caso del potencial de Morse, Pöschl-Teller y Varshni, en el caso del potencial de Morse se presentaron aplicaciones prácticas como el cálculo de los momentos de inercia y el estudio de transiciones dipolares. También se consideraron aplicaciones reales como la obtención del espectro de vibración y de rotación de la molécula de  $O_2$ , la obtención de las energías del estado base de la molécula de  $Be_2$  y el estudio del átomo de hidrógeno y del efecto Stark.



## Conclusiones

En este trabajo se planteó la metodología general para obtener la representación de variable discreta de la coordenada y el momento a través del álgebra compuesta por los operadores escalera cuyos elementos de matriz están dados en términos de una base completa. Esta idea se implementó para resolver distintos problemas en 1D, 2D y 3D. Dicha metodología sigue los siguientes pasos. Primero partimos de un sistema cuyo Hamiltoniano tenga solución analítica, el segundo paso consiste en construir una base completa a partir de polinomios ortogonales cuya función peso sea el estado base del Hamiltoniano inicial, en el tercer paso se obtiene la representación matricial de la coordenada y el momento en términos de los operadores escalera obtenidos a partir de la factorización del Hamiltoniano inicial y de la base completa del paso dos, como cuarto y último paso se diagonaliza la representación matricial de la coordenada y el momento del paso tres. De este último paso, los valores propios obtenidos son los puntos DVR de la variable en cuestión (coordenada o momento), mientras que los vectores propios forman una base en la cual la variable (coordenada o momento) es diagonal. Con lo anterior, cualquier función de la coordenada o el momento tendrá una representación de matriz diagonal en la correspondiente base. A este método lo denominamos *método algebraico de representación de variable discreta (método ADVR)* y su principal ventaja es que al ser puramente algebraico evitamos la integración de funciones.

Se ha establecido el método ADVR en 1D partiendo de los Hamiltonianos con soluciones conocidas asociados a los siguientes potenciales: el de oscilador armónico (HO-ADVR), el de Morse (M-ADVR) y el potencial de Pöschl-Teller (PT-ADVR). También se planteó el método algebraico basado en el grupo unitario  $U(2)$  ( $U(2)$ -UGA), el cual consiste en adicionar un bosón escalar al espacio del oscilador armónico, con lo cual, el grupo  $U(2)$  se convierte en un grupo dinámico y es posible expresar la coordenada y el momento en términos de sus operadores invariantes. El método  $U(2)$ -UGA es considerado como un método ADVR, ya que la coordenada y el momento toman sus valores discretos a través de los valores propios de los operadores invariantes del grupo. Todos estos métodos se caracterizan por la identificación de bases discretas asociadas a la coordenada (o al momento) y en todos ellos las bases están localizadas en los valores propios de la coordenada (o del momento), a excepción del método  $U(2)$ -UGA donde no ocurre esto. Esta característica establece la diferencia entre los métodos HO-ADVR y  $U(2)$ -UGA, que al estar ambos basados en el oscilador armónico pueden parecer equivalentes, el análisis de la convergencia es considerablemente más lento para el método  $U(2)$ -UGA debido posiblemente a que existe una degeneración involucrada por el tipo de base.

Las aplicaciones en 1D consideradas en este trabajo consisten en el análisis del potencial de Morse, el de Kratzer-Fues, Deng-Fan y el potencial de Varshni. Estos potenciales tienen la característica de ser asimétricos y todos son usados para describir interacciones entre átomos en moléculas. Entre los métodos HO-ADVR,  $U(2)$ -UGA y M-ADVR, sólo el último presenta una base asociada a un potencial asimétrico. Este hecho hace que el método M-ADVR sea el más adecuado para describir este tipo de potenciales con una dimensión de la base relativamente pequeña. Con la finalidad de describir un potencial simétrico se consideró el caso del potencial de Pöschl-Teller y el método algebraico basado en este potencial (PT-ADVR), el cual presenta algunas analogías con el método M-ADVR como el hecho de que la representación matricial del Hamiltoniano es tridiagonal. Con este ejemplo queda claro que la mejor descripción se da en términos de una base con la misma simetría del potencial a estudiar. Dentro de los potenciales interatómicos, como caso especial consideramos el estudio del potencial de Lennard-Jones (LJ), el cual representó un reto debido a que la coordenada aparece elevada a potencias altas. Guiados en la simetría de este potencial decidimos implementar directamente el método M-ADVR para su estudio. A pesar de obtener energías razonables, la convergencia en las funciones de onda no fue satisfactoria y es el único ejemplo en donde dicha convergencia no se pudo alcanzar al aumentar la dimensión de la base. Por tal razón, fue necesario expresar el potencial LJ como un desarrollo en términos de la variable de Morse. Este acercamiento al problema nos permitió obtener una correcta descripción de las energías y de las funciones de onda del potencial de LJ pero sobre todo marcó la pauta para poder estudiar potenciales más complicados, como es el caso de los potenciales obtenidos mediante métodos *ab initio*. Para ejemplificar este último punto consideramos la obtención de los niveles de energía de la molécula de  $H_2$ .

Es posible realizar la extensión de los métodos ADVR a 2D, en particular, en el marco de los métodos HO-ADVR y  $U(3)$ -UGA. En el caso del método HO-ADVR, la construcción de los operadores escalera a partir del Hamiltoniano de oscilador armónico en 2D es considerablemente más complicada que su contraparte en 1D, sin embargo, una vez que se conocen los elementos de matriz de la coordenada y el momento en términos de estos operadores la metodología es la misma. Por otro lado, el método  $U(3)$ -UGA es análogo al caso en 1D. Como aplicación hemos considerado el estudio de moléculas no-rígidas, como el subóxido de carbono  $C_3O_2$ , mediante el potencial cuártico. Con nuestros métodos fue posible reproducir una de las características principales de este tipo de moléculas la cual es la aparición de monodromías, este resultado nos da la confianza de que nuestros métodos mantienen la conexión con el espacio de configuraciones. También consideramos como aplicación resolver el Hamiltoniano asociado al potencial de Coulomb en 2D el cual cuenta con soluciones analíticas conocidas. Para este caso, el método que resultó más eficiente para la descripción de las energías y las funciones de onda fue el método  $U(3)$ -UGA, en contraste con los casos estudiados en 1D donde el método HO-ADVR brindó la mejor descripción.

En el mismo sentido, el método HO-ADVR fue extendido al caso en 3D y los resultados fueron comparados con los del método  $U(4)$ -UGA. Tal como ocurrió en 2D, para el método HO-ADVR la construcción de los operadores escalera del oscilador armónico en 3D no es trivial. Como aplicación se analizaron los potenciales de Morse, de Pöschl-Teller y de Varshni en 3D. En el caso de potencial de Morse se conocen soluciones analíticas exactas para momento angular nulo. En el caso del potencial de Pöschl-Teller es interesante notar que la paridad se conserva, ya que la mitad de los estados desaparecen debido a la barrera del potencial en el origen. En estos potenciales el método HO-ADVR resulta ser más eficiente en comparación con el  $U(4)$ -UGA. Como aplicaciones prácticas, calculamos los momentos de inercia y las transiciones dipolares en el caso del potencial de Morse y logramos reproducir satisfactoriamente la estructura de bandas rotacionales y la interacción vibración-rotación de moléculas diatómicas. También como ejemplos prácticos estudiamos los estados vibracionales y rotacionales de la molécula de  $O_2$  y  $Be_2$  reproduciendo satisfactoriamente los datos experimentales disponibles. Por último analizamos el átomo de hidrógeno y el efecto Stark, en donde el método HO-ADVR mostró una mejor eficiencia para reproducir las energías y las funciones de onda, mientras que el método  $U(4)$ -UGA resultó ser más adecuado para describir el desdoblamiento de los niveles de energía en el efecto Stark, a pesar de que el rompimiento de simetría hacía que la dimensión de las matrices involucradas fuera muy grande.

En este trabajo hemos presentado en detalle un método sistemático para la construcción algebraica de una representación de variable discreta de la coordenada y el momento. En el caso del método en 1D, se presentaron los métodos HO-ADVR, M-ADVR, PT-ADVR y  $U(2)$ -UGA. En 2D y 3D solamente se obtuvieron las extensiones para los métodos HO-ADVR y  $U(4)$ -UGA. La principal ventaja de este enfoque es que a través de manipulaciones puramente algebraicas podemos obtener una representación matricial simple de la coordenada y el momento. Como posibles extensiones del trabajo se encuentra la descripción de los factores de Frank-Condon con los métodos ADVR, la aplicación al estudio de potenciales periódicos y el estudio de la colisión entre un átomo y una molécula diatómica en la aproximación semi-clásica.



# Apéndice A. Efecto de la dimension de la base en el método HO-ADVR

En el esquema del método HO-ADVR, se puede obtener la solución de la ecuación de Schrödinger mediante las representaciones matriciales del Hamiltoniano (1.14) y (1.19). Ambas expresiones son equivalentes siempre y cuando la dimensión del espacio sea suficientemente grande para el caso en 1D. Para mostrar lo anterior consideraremos el caso del potencial de Morse en 1D, como se hizo en la Subsección 2.2.1. Como se puede ver en la Tabla I, para una dimensión de la base de  $N = 49$  los niveles de energía más altos cambian al calcularse con la fórmula (1.14) o (1.19), sin embargo, al aumentar la dimensión de la base a  $N = 84$  se obtienen las mismas energías usando ambas fórmulas. Este comportamiento se repite en para los potenciales de Kratzer-Fues y Deng-Fan. En contraste, para el potencial de Varshni se obtienen los mismos niveles de energía usando ambas fórmulas como se observa en la Tabla II, esto se puede atribuir a que la dimensión de la base es lo suficientemente grande para la alcanzar la convergencia.

TABLA I: Comparación entre los niveles de energía del potencial de Morse en 1D calculados con la fórmula (1.14) y (1.19) dentro del esquema del método HO-ADVR.

		$\mathbf{H} = \mathbf{W}^\dagger \mathbf{\Lambda}^{(p)} \mathbf{W} + \mathbf{T}^\dagger \mathbf{\Lambda}^{(q)} \mathbf{T}$		$\mathbf{H} = \mathbf{\Lambda}^{(E)} + \mathbf{T}^\dagger \mathbf{\Lambda}^{(q)} \mathbf{T}$	
		$N = 49$		$N = 49$	
$v$	$\bar{E}_T(v)$	$\bar{E}_C(v)$	error %	$\bar{E}_C(v)$	error %
0	-9.7561	-9.7561	0.0000	-9.7561	0.0000
1	-8.8049	-8.8049	0.0000	-8.8049	0.0000
2	-7.9024	-7.9024	0.0000	-7.9024	0.0000
3	-7.0488	-7.0488	0.0000	-7.0488	0.0000
4	-6.2439	-6.2439	0.0000	-6.2439	0.0000
5	-5.4878	-5.4878	0.0001	-5.4878	0.0003
6	-4.7805	-4.7803	0.0051	-4.7800	0.0096
7	-4.1220	-4.1177	0.1029	-4.1151	0.1672
8	-3.5122	-3.4771	1.0007	-3.4628	1.4079
9	-2.9512	-2.8037	4.9978	-2.7655	6.2925
		$N = 84$		$N = 84$	
5	-5.4878	-5.4878	0.0000	-5.4878	0.0000
6	-4.7805	-4.7805	0.0000	-4.7805	0.0000
7	-4.1220	-4.1220	0.0000	-4.1220	0.0000
8	-3.5122	-3.5122	0.0001	-3.5122	0.0002
9	-2.9512	-2.9511	0.0047	-2.9510	0.0067

TABLA II: Comparación entre los niveles de energía del potencial de Varshni en 1D calculados con la fórmula (1.14) y (1.19) dentro del esquema del método HO-ADVR.

	$\mathbf{H} = \mathbf{W}^\dagger \mathbf{\Lambda}^{(p)} \mathbf{W} + \mathbf{T}^\dagger \mathbf{\Lambda}^{(q)} \mathbf{T}$	$\mathbf{H} = \mathbf{\Lambda}^{(E)} + \mathbf{T}^\dagger \mathbf{\Lambda}^{(q)} \mathbf{T}$
	$N = 133$	$N = 133$
$v$	$\bar{E}_C(v)$	$\bar{E}_C(v)$
0	-8.7239	-8.7239
1	-6.1282	-6.1282
2	-4.0055	-4.0055
3	-2.3166	-2.3166
4	-1.0520	-1.0520
5	-0.2392	-0.2392

# Apéndice B. Grupos y álgebras de Lie

## Propiedades de los grupos y álgebras de Lie

Un grupo abstracto  $G$  está definido como un conjunto de elementos  $X_i (i = 1, \dots, n)$ , los cuales bajo una regla de composición satisfacen las condiciones [85]:

- *Cierre.* Si  $X_i$  y  $X_j$  pertenecen a  $G$ , entonces el producto  $X_i X_j$  está en  $G$ .
- *Asociatividad.* La siguiente propiedad es válida:

$$X_i(X_j X_k) = (X_i X_j) X_k$$

- *Identidad.* Existe un elemento  $E$  tal que

$$E X_i = X_i E = X_i$$

- *Inverso.* Para cada  $X_i$  existe un elemento  $X_i^{-1}$  tal que

$$X_i X_i^{-1} = X_i^{-1} X_i = E$$

El número de elementos  $n$  del grupo se le conoce como el orden del grupo. En los grupos de Lie todos los elementos se pueden obtener mediante las potencias de un conjunto de operadores  $x_i, i = 1, \dots, m$ , llamados generadores.

Los generadores definen el *álgebra de Lie* si se cumple la condición,

$$[x_i, x_j] = \sum_k c_{ij}^k x_k \tag{B.1}$$

y satisfacen la identidad de Jacobi

$$[x_i, [x_j, x_k]] + [x_k, [x_i, x_j]] + [x_j, [x_k, x_i]] = 0. \tag{B.2}$$

El conjunto de constantes  $c_{ij}^k$  se conocen como constantes de estructura y su valor determina las propiedades del álgebra y el grupo de Lie. Se conoce como orden  $m$  del álgebra al número de operadores  $x_i, i = 1, \dots, m$ .

Se dice que un subconjunto  $y_p, p = 1, \dots, h$  del conjunto de generadores  $x_i$  forma una subálgebra de  $G'$  del álgebra  $G$  si se cumple

$$[y_p, y_q] = \sum_r c_{pq}^r y_r, \quad (\text{B.3})$$

y se designa como

$$x_i \in G, \quad y_p \in G', \quad G \supset G'. \quad (\text{B.4})$$

También se dice que dos álgebras son isomórfas si tienen las mismas reglas de conmutación, por ejemplo los álgebras  $U(1)$  y  $SO(2)$  son isomórfas [8].

Normalmente las álgebras se designan con letras minúsculas mientras que los grupos con mayúsculas. Por ejemplo, el álgebra  $su(2)$  designa el álgebra de transformaciones unitarias ( $u$ ) especiales ( $s$ ) en 2D (2), mientras que el grupo asociado es el grupo  $SU(2)$ . En algunos textos se usan mayúsculas para representar el álgebra y el grupo. La letra  $u$  se usa para transformaciones unitarias y la letra  $o$  para transformaciones ortogonales, las cuales pueden tener determinante  $\pm 1$ . La letra  $s$  designa transformaciones especiales, es decir, transformaciones con determinante  $+1$  [8]. A continuación se describirán las propiedades de las álgebras unitarias y ortogonales.

## Álgebras unitarias y ortogonales

Para definir el grupo  $U(n)$  consideremos el espacio de  $n$  dimensiones en el campo de los números complejos, donde los vectores  $(z_1, \dots, z_n)$  se transforman como [10]

$$z'_i = \sum_{j=1}^n U_{ij} z_j, \quad \text{donde} \quad \sum_{j=1}^n U_{ij} U_{kj}^* = \delta_{ik}, \quad \text{o} \quad \mathbf{U} \mathbf{U}^\dagger = \mathbf{I}. \quad (\text{B.5})$$

Es posible expresar las transformaciones unitarias infinitesimales como

$$\mathbf{U} = \mathbf{I} + i\epsilon \mathbf{S}, \quad (\text{B.6})$$

con  $\epsilon$  un parámetro real pequeño y  $\mathbf{S}$  una matriz hermitiana, es decir  $\mathbf{S} = \mathbf{S}^\dagger$ , por lo cual

$$\mathbf{U} \mathbf{U}^\dagger \approx (\mathbf{I} + i\epsilon \mathbf{S})(\mathbf{I} - i\epsilon \mathbf{S}^\dagger) \approx \mathbf{I} + i\epsilon(\mathbf{S} - \mathbf{S}^\dagger) = \mathbf{I}. \quad (\text{B.7})$$

Consideramos la acción de una transformación unitaria infinitesimal que actúa sobre una función arbitraria en este espacio  $f(z_i)$

$$\hat{U} f(z_i) = f(z'_i) = f(z_i + i\epsilon \sum_{j=1}^n S_{ij} z_j) = f(z_i) + i\epsilon \sum_{j=1}^n S_{ij} z_j \frac{\partial f}{\partial z_i} + \dots, \quad (\text{B.8})$$

lo que significa que, a primer orden en  $\epsilon$ , la transformación unitaria infinitesimal es generada por el operador

$$i\epsilon \sum_{ij} S_{ij} \mathcal{G}_i^j, \quad \text{donde} \quad \mathcal{G}_i^j \equiv z_i \frac{\partial}{\partial z_j}. \quad (\text{B.9})$$

Dado que  $\mathbf{S}$  es una matriz hermitiana, podemos ver que hay  $n^2$  expresiones linealmente independientes del tipo (B.9) que pueden ser considerados como los generadores de la transformación infinitesimal unitaria. Como se cumple que  $[\partial/\partial z_i, z_j] = \delta_{ij}$ , se satisfacen las relaciones de conmutación

$$[\mathcal{G}_i^j, \mathcal{G}_k^l] = \mathcal{G}_i^l \delta_{jk} - \mathcal{G}_k^j \delta_{il}; \quad i, j, k, l = 1, 2, \dots, n \quad (\text{B.10})$$

esta relación define el álgebra de Lie  $U(n)$ . Por ejemplo, el grupo unitario  $U(n)$  está relacionado con el problema de fermiones [10].

Análogamente, consideremos las transformaciones ortogonales en el espacio  $n$ -dimensional

$$z'_i = \sum_{j=1}^n R_{ij} z_j, \quad \text{donde} \quad \sum_{j=1}^n R_{ij} R_{kj} = \delta_{ik} \quad \text{o} \quad \mathbf{R}\tilde{\mathbf{R}} = \mathbf{I}, \quad (\text{B.11})$$

es decir,  $\tilde{\mathbf{R}}$  es la transpuesta de  $\mathbf{R}$ . La transformación infinitesimal ortogonal puede ser expresada como

$$\mathbf{R} = \mathbf{I} + \epsilon \mathbf{T}, \quad (\text{B.12})$$

con  $\epsilon$  un parámetro real pequeño y  $\mathbf{T}$  una matriz antisimétrica y real, es decir  $T_{ji} = -T_{ij}$ , por lo cual [10]

$$\mathbf{R}\tilde{\mathbf{R}} \approx (\mathbf{I} + \epsilon \mathbf{T})(\mathbf{I} + \epsilon \tilde{\mathbf{T}}) \approx \mathbf{I} + \epsilon(\mathbf{T} + \tilde{\mathbf{T}}) = \mathbf{I}. \quad (\text{B.13})$$

Una función arbitraria  $g(z_i)$  sobre la cual actúe una transformación infinitesimal ortogonal

$$\begin{aligned} \hat{R}g(z_i) &= g(z'_i) = g\left(z_i + \epsilon \sum_{j=1}^n T_{ij} z_j\right) \\ &= g(z_i) + \epsilon \sum_{i,j=1}^n T_{ij} z_j \frac{\partial g}{\partial z_i} + \dots \\ &= g(z_i) + \epsilon \sum_{i < j=1}^n T_{ij} \left( z_j \frac{\partial g}{\partial z_i} - z_i \frac{\partial g}{\partial z_j} \right) + \dots, \end{aligned} \quad (\text{B.14})$$

de donde se identifican los operadores

$$\Lambda_{ij} \equiv \mathcal{G}_i^j - \mathcal{G}_j^i \quad \text{donde} \quad \mathcal{G}_i^j \equiv z_i \frac{\partial}{\partial z_j}. \quad (\text{B.15})$$

como los generadores de las transformaciones ortogonales, de la ecuación (B.15) se tiene que hay  $n(n-1)/2$  generadores independientes, usando la ecuación (B.10) se obtiene la relación de conmutación

$$[\Lambda_i^j, \Lambda_k^l] = \Lambda_{il}\delta_{jk} + \Lambda_{jk}\delta_{il} + \Lambda_{lj}\delta_{ik} + \Lambda_{ki}\delta_{jl} \quad (\text{B.16})$$

la cual define el álgebra de Lie  $SO(n)$  [85].

## Operadores de Casimir

Para cualquier álgebra de Lie  $G$ , se puede construir un conjunto de operadores invariantes u operadores de *Casimir*,  $\hat{C}$ , tales que

$$[\hat{C}, x_i] = 0 \quad \forall x_i \in G; \quad (\text{B.17})$$

es decir, los operadores  $\hat{C}$ , conmutan con todos los elementos del álgebra, por lo cual se conocen como invariantes. Los operadores  $\hat{C}$  pueden ser lineales, cuadráticos, cúbicos, etc., en los  $x'_i$ s.

$$\hat{C}_p = \sum_{\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_p} f_{\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_p} x_{\alpha_1} x_{\alpha_2} \dots x_{\alpha_p}. \quad (\text{B.18})$$

Un operador de Casimir  $\hat{C}$  que contiene  $p$  operadores  $x$  se le conoce como operador de Casimir de orden  $p$ . Sólo las álgebras  $U(n)$  tienen operadores de Casimir lineales. Si el operador  $\hat{C}$  es invariante, también lo son sus potencias y  $\alpha\hat{C}$ , donde  $\alpha$  es una constante. Al número de operadores Casimir independientes se le llama rango del álgebra [8].

El ejemplo más simple de un álgebra de Lie es el álgebra del momento angular, tiene una realización  $SO(3)$  con tres componentes  $G = J_x, J_y, J_z$  que cumplen las relaciones de conmutación  $[J_x, J_y] = iJ_z$ ,  $[J_z, J_x] = iJ_y$ ,  $[J_y, J_z] = iJ_x$ . El álgebra  $SO(3)$  tiene como subálgebra  $SO(2)$ , con un componente  $G' = J_z$ , que satisface la relación de conmutación trivial  $[J_z, J_z] = 0$ . El álgebra  $SO(3)$  tiene un sólo operador de Casimir  $C[SO(3)] = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2 = \mathbf{J}^2$ . Las álgebras  $SO(3)$  y  $SU(2)$  son isomorfas, es decir,  $SO(3) \approx SU(2)$ .

## Apéndice C. Conexión entre el espacio algebraico y el de configuraciones

La conexión entre el espacio de configuraciones y el espacio de coordenadas se realiza a través de un mapeo con la base de oscilador armónico, cuyo esquema general es presentado a detalle en [47]. En esta sección se describirá el método de minimización que permite la conexión entre ambos espacios, tomaremos como ejemplo el caso en 1D.

Consideremos el Hamiltoniano del oscilador armónico en el espacio de configuraciones  $\hat{H}_{cs}(q, p)$  dado por (1.1), cuya ecuación de Schrödinger asociada es

$$\hat{H}_{cs}(q, p)\psi_n(q) = E_n\psi_n(q). \quad (\text{C.1})$$

Haciendo uso de los operadores de creación y aniquilación (1.4) la ecuación (C.1) puede escribirse en el espacio de Fock como

$$\hat{H}_{Fock}|n\rangle = E_n|n\rangle \quad (\text{C.2})$$

donde  $|n\rangle$  tiene la forma (1.6). El objetivo es encontrar una expresión equivalente a (C.2) en el espacio algebraico  $U(2)$  que satisfaga

$$\hat{H}_{alg}^{U(2)}|[N]n\rangle = E_n|[N]n\rangle \quad (\text{C.3})$$

donde  $|[N]n\rangle$  es la base (1.58). La comparación de la ecuación (C.2) y (C.3) sugiere el mapeo

$$|n\rangle \approx |[N]n\rangle; \quad n = 0, 1, \dots, N. \quad (\text{C.4})$$

es decir, se establece un mapeo entre la base del subgrupo  $U(1)$  y la base del oscilador armónico en 1D. Ahora bien, un operador arbitrario en el espacio de configuraciones  $\hat{\mathcal{F}}_{cs}$  tiene una representación algebraica  $\hat{\mathcal{F}}_{alg}$  dada por el desarrollo [47]

$$\hat{\mathcal{F}}_{alg} \approx \sum_{s,m} \alpha_s^{(m)}(\mathcal{F}_{cs}) \hat{Y}_s \hat{P}_m, \quad (\text{C.5})$$

donde  $|m\rangle$  designa un estado arbitrario  $|[N]n\rangle$ ,  $\hat{Y}_s$  son los generadores del grupo  $U(2)$ ,  $\hat{P}_m = |[N]n\rangle\langle[N]n|$  es el operador de proyección en la base algebraica y los coeficientes  $\alpha_s^{(m)}(\mathcal{F}_{cs})$  son determinados minimizando el error de la aproximación (C.5) como se describe a continuación. En (C.5) se ha supuesto por conveniencia una aproximación

lineal, pero el tratamiento es más general.

Introducimos ahora el operador  $\hat{\Delta}$  como la diferencia entre  $\hat{\mathcal{F}}_{cs}$  y su aproximación algebraica

$$\hat{\Delta} = \hat{\mathcal{F}}_{cs} - \sum_{s,m} \alpha_s^{(m)} (\mathcal{F}_{cs}) \hat{Y}_s \hat{P}_m. \quad (\text{C.6})$$

El error de la aproximación ( $\epsilon$ ) es calculado mediante el promedio de  $\hat{\Delta} \hat{\Delta}^\dagger$ :

$$\epsilon = \text{Tr}(\hat{\rho} \hat{\Delta} \hat{\Delta}^\dagger), \quad (\text{C.7})$$

donde  $\hat{\rho}$  es el operador de densidad

$$\hat{\rho} = \sum_{n=0}^N p_n |n\rangle \langle n| \approx \sum_{n=0}^N p_n |[N]n\rangle \langle [N]n|, \quad \text{donde} \quad \sum_{n=0}^N p_n = 1. \quad (\text{C.8})$$

Los coeficientes  $\alpha_s^{(m)}$  se obtienen minimizando el error  $\epsilon$

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial \alpha_s^{(m)}} = 0 \quad \forall s, m, \quad (\text{C.9})$$

lo cual conduce al sistema de ecuaciones

$$\sum_s \alpha_s^{(m)} (\mathcal{F}_{cs}) \langle m | \hat{Y}_r^\dagger \hat{\rho} \hat{Y}_s | m \rangle = \langle m | \hat{Y}_r^\dagger \hat{\rho} \hat{\mathcal{F}}_{cs} | m \rangle, \quad (\text{C.10})$$

donde los coeficientes  $\alpha_s^{(m)} (\mathcal{F}_{cs})$  son dependientes del estado. Podemos obtener la representación algebraica de la coordenada  $q$  y el momento  $p$  identificándolos con el operador  $\hat{\mathcal{F}}_{cs}$  mientras que  $\hat{Q}$  y  $\hat{P}$  con  $\hat{\mathcal{F}}_{alg}$ , considerando los generadores de  $U(2)$

$$Y_1 = a^\dagger s, \quad Y_2 = s^\dagger a. \quad (\text{C.11})$$

Esta identificación es apropiada y suficiente debido al mapeo (C.4). Tomando en cuenta el sistema de ecuaciones (C.10) y los elementos de matriz de los generadores del grupo  $U(2)$  en la base  $|[N]n\rangle$  descritos en (1.59a) se tiene:

$$\langle m | \hat{Y}_r^\dagger \hat{\rho} \hat{Y}_s | m \rangle = \delta_{r,s} \sum_n p_n |\langle n | \hat{Y}_r | m \rangle|^2, \quad (\text{C.12})$$

$$\langle m | \hat{Y}_r^\dagger \hat{\rho} \hat{\mathcal{F}}_{cs} | m \rangle = \sum_n p_n \langle n | \hat{Y}_r | m \rangle^* \langle n | \hat{\mathcal{F}}_{cs} | m \rangle. \quad (\text{C.13})$$

Los resultados (C.12) y (C.13) permiten obtener los coeficientes  $\alpha_r^m$  en forma cerrada

$$\alpha_r^m = \frac{\langle [N]m | \hat{Y}_r^\dagger | [N]n \rangle \langle n | \hat{\mathcal{F}}_{cs} | m \rangle}{|\langle [N]n | \hat{Y}_r | [N]m \rangle|^2}. \quad (\text{C.14})$$

Sustituyendo los correspondientes elementos de matriz en (C.14) se obtiene

$$\hat{Q} = \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega}} \sum_m \left[ \frac{1}{\sqrt{N-n}} a^\dagger s + \frac{1}{\sqrt{N-n+1}} s^\dagger a \right] \hat{P}_m, \quad (\text{C.15})$$

$$\hat{P} = \frac{i}{\sqrt{2}} \sqrt{\hbar\mu\omega} \sum_m \left[ \frac{1}{\sqrt{N-n}} a^\dagger s + \frac{1}{\sqrt{N-n+1}} s^\dagger a \right] \hat{P}_m. \quad (\text{C.16})$$

Los coeficientes dependientes del estado  $\alpha_r^{(m)}$  son los mejores para reproducir los elementos de matriz en el espacio de configuraciones usando el mapeo (C.4) en la aproximación lineal, donde los operadores (C.15) y (C.16) están dados en la base (1.58). Esto, sin embargo, no representan una mejora a la aproximación armónica. Un método alternativo consiste en considerar un desarrollo independiente del estado como a continuación se explica.

Consideremos la aproximación lineal con coeficientes independientes del estado

$$\hat{\mathcal{F}}_{alg} \approx \sum_s \alpha_s(\mathcal{F}_{cs}) \hat{Y}_s, \quad (\text{C.17})$$

usando el método de minimización descrito anteriormente obtenemos el sistema de ecuaciones

$$\sum_s \alpha_s(\mathcal{F}_{cs}) Tr(\hat{\rho} \hat{Y}_s \hat{Y}_q^\dagger) = Tr(\hat{\rho} \hat{\mathcal{F}}_{cs} \hat{Y}_q^\dagger). \quad (\text{C.18})$$

Tomemos en cuenta el caso físico en el que el estado base domina en la distribución de estados, es decir,

$$p_0 = 1 - \epsilon; \quad p_1 = \epsilon, \quad (\text{C.19})$$

considerando el límite  $\epsilon \rightarrow 0$ . El resultado es

$$\hat{Q} = \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega}} \left[ \frac{a^\dagger s + s^\dagger a}{\sqrt{N}} \right], \quad (\text{C.20})$$

$$\hat{P} = \frac{i}{\sqrt{2}} \sqrt{\hbar\mu\omega} \left[ \frac{a^\dagger s - s^\dagger a}{\sqrt{N}} \right]. \quad (\text{C.21})$$

Las expresiones (C.20) y (C.21) son la realización algebraica de la coordenada y el momento que presentamos en el Capítulo 1 en la ecuación 1.60.



## Apéndice D. Características del modelo vibrónico

En esta sección presentaremos las principales características del modelo vibrónico  $U(n+1)$  para describir los grados de libertad ro-vibracionales de las moléculas. El objetivo es identificar las condiciones que definen el modelo vibrónico para establecer las diferencias con los métodos algebraicos de representación de variable discreta (métodos ADVR).

El primer ingrediente del modelo vibrónico consiste en agregar un bosón escalar  $s^\dagger(s)$  al espacio de los operadores bosónicos  $a_\mu^\dagger(\tilde{a}_\mu)$  asociadas con el oscilador armónico en  $n$  dimensiones. Los productos bilineales de estos operadores satisfacen las relaciones de conmutación de los generadores del grupo  $U(n+1)$ . Para cada dimensión tenemos las siguientes componentes de los operadores  $a_\mu^\dagger(\tilde{a}_\mu)$ :

$$\begin{aligned} n = 1; & \quad \mu = 0, , \\ n = 2; & \quad \mu = \pm 1, , \\ n = 3; & \quad \mu = 0, \pm 1, , \end{aligned}$$

con  $\tilde{a}_\mu = (-1)^{1-\mu} a_{-\mu}$ . Cualquier variable dinámica puede ser expresada como un desarrollo en términos de los generadores del grupo  $U(n+1)$ , el cual presenta la siguientes cadenas:

$$U(n+1) \supset U(n) \supset SO(n) \supset SO(n-1), \quad (\text{D.1a})$$

$$U(n+1) \supset SO(n+1) \supset SO(n) \supset SO(n-1), \quad (\text{D.1b})$$

$$U(n+1) \supset \overline{SO}(n+1) \supset SO(n) \supset SO(n-1), \quad (\text{D.1c})$$

cuando la condición  $SO(m); m > 1$  no se satisface la cadena se corta. Por lo tanto, el último grupo ortogonal  $SO(n-1)$  aparece únicamente para  $n = 3$ , mientras que el grupo ortogonal  $SO(n)$  no aparece para  $n = 1$ . Cada grupo de las cadenas (D.1) tiene un operador invariante u operador de Casimir y el conjunto de los operadores de Casimir asociados a cada cadena constituyen un conjunto completo de operadores que conmutan, por sus siglas en inglés CSCO, el cual permite etiquetar una base completa.

En el esquema del modelo vibrónico, la cadena asociada al grupo  $SO(n+1)$  se mapea a las funciones de un oscilador con mínimo desplazado de tal forma que la simetría dinámica presenta un espectro tipo Morse. En esta dirección el Hamiltoniano a orden cero del oscilador con mínimo desplazado toma la forma de un desarrollo

lineal en términos de los operadores de Casimir:

$$\hat{H}_{SO(n+1)} = E_0 + \alpha \hat{C}_{SO(n+1)} + \beta \hat{C}_{SO(n)}. \quad (\text{D.2})$$

La característica principal es que el espectro del Hamiltoniano (D.2) provee de un espectro tipo Morse con bandas rotacionales propias del oscilador con mínimo desplazado para  $n = 2, 3$  [35, 85].

Por lo tanto, de acuerdo a los fundamentos del modelo vibrónico  $SU(n + 1)$  los siguientes elementos están presentes:

- Se introduce el bosón escalar al espacio del oscilador armónico en  $n$  dimensiones para obtener el grupo unitario  $U(n + 1)$  como grupo dinámico del sistema. Esto significa que cada variable dinámica puede ser expresada en términos de los generadores de la correspondiente álgebra  $u(n + 1)$ .
- La adición del bosón escalar enriquece el espacio con bases completas asociadas a las diferentes cadenas.
- Cada cadena provee de una simetría dinámica, que en principio puede ser usada para describir un sistema físico a orden cero.
- Se propone un mapeo entre los estados propios de la simetría dinámica  $SO(n + 1)$  y las funciones tipo Morse. Este es un punto crucial ya que establece las reglas de ramificación en correspondencia con el espectro.
- La cadena asociada al grupo  $\overline{SO}(n + 1)$  no juega un papel fundamental en la descripción del modelo.

El primer ingrediente del modelo vibrónico es usado para introducir el método algebraico basado en grupos unitarios o método UGA como se mencionó en la descripción de los métodos ADVR.

## Referencias

- <sup>1</sup>S. Flodmark, «Group Theory in Solid State Physics», en *Group Theory and its Applications*, ed. por E. M. LoebI (Academic Press, 1968), págs. 265 -337.
- <sup>2</sup>A. Frank y P. Van Isacker, *Algebraic Methods in Molecular and Nuclear Structure Physics* (Wiley, New York, 1994).
- <sup>3</sup>F. Iachello y A. Arima, *The Interacting Boson Model* (Cambridge University Press, Cambridge, 1987).
- <sup>4</sup>F. Stancu, *Group Theory in Subnuclear Physics* (Oxford Science Publications, Oxford, UK, 1996).
- <sup>5</sup>B. G. Wybourne, *Classical Groups for Physicists* (John Wiley y Sons, New York, 1974).
- <sup>6</sup>J. Ed. Hinze, *The Unitary Group for the Evaluation of Electronic Energy Matrix Elements* (Unitary Group Workshop, Oxford, UK, 1979).
- <sup>7</sup>F. A. Matsen y R. Pauncz, *The Unitary Group in Quantum Chemistry, Studies in Physical and Theoretical Chemistry* (Elsevier, Amsterdam, 1986).
- <sup>8</sup>F. Iachello y R. D. Levine, *Algebraic Theory of Molecules* (Oxford University Press, New York, 1995).
- <sup>9</sup>M. E. Kellman, «Algebraic methods in spectroscopy», *Annual Review of Physical Chemistry* **46**, 395-422 (1995).
- <sup>10</sup>M. Moshinsky, *Group Theory and the Many Body Problem* (Gordon y Breach, New York, 1967).
- <sup>11</sup>C. Cohen-Tannoudji, B. Diu y F. Laloë, *Quantum Mechanics, Vol I* (John Wiley y Sons. New York., 1977).
- <sup>12</sup>H. Feshbach y F. Iachello, «The interacting boson model structure of  $^{16}\text{O}$ », *Physics Letters B* **45**, 7 -11 (1973).
- <sup>13</sup>H Feshbach y F Iachello, «The interacting boson model», *Annals of Physics* **84**, 211 -231 (1974).
- <sup>14</sup>D. Janssen, R. Jolos y F. DönaU, «An algebraic treatment of the nuclear quadrupole degree of freedom», *Nuclear Physics A* **224**, 93 -115 (1974).
- <sup>15</sup>A. Arima y F. Iachello, «Collective Nuclear States as Representations of a  $SU(6)$  Group», *Phys. Rev. Lett.* **35**, 1069-1072 (1975).
- <sup>16</sup>I. F. y V. I. P., *The Interacting Boson-Fermion Model* (Cambridge University Press, 1991).
- <sup>17</sup>F. Iachello y R. D. Levine, «Algebraic approach to molecular rotation-vibration spectra. I. Diatomic molecules», *Journal of Chemical Physics* **77**, 3046-3055 (1982).

- <sup>18</sup>O. S. Van Roosmalen, *Algebraic description of nuclear and molecular rotation-vibration spectra* (PhD Thesis, University of Groningen, Netherlands, 1982).
- <sup>19</sup>O. S. Van Roosmalen, F. Iachello, R. D. Levine y A. E. L. Dieperink, «Algebraic approach to molecular rotation-vibration spectra. II. Triatomic molecules », *Journal of Chemical Physics* **79**, 2515 (1983).
- <sup>20</sup>S. Ding e Y. Zheng, «Lie algebraic approach to potential energy surface for symmetric triatomic molecules», *The Journal of Chemical Physics* **111**, 4466-4471 (1999).
- <sup>21</sup>O. van Roosmalen, R. Levine y A. Dieperink, «The geometrical-classical limit of algebraic Hamiltonians for molecular vibrotational spectra», *Chemical Physics Letters* **101**, 512 -517 (1983).
- <sup>22</sup>A. Leviatan y M. W. Kirson, «Intrinsic and collective structure of an algebraic model of molecular rotation-vibration spectra», *Annals of Physics* **188**, 142 -185 (1988).
- <sup>23</sup>O. Castaños y R. Lemus, «Potential energy surfaces in algebraic molecular models using coherent states», *Molecular Physics* **108**, 597-610 (2010).
- <sup>24</sup>F. Iachello y S. Oss, «Algebraic approach to molecular spectra: Two-dimensional problems», *Journal of Chemical Physics* **104**, 6956 (1996).
- <sup>25</sup>F. Iachello, F. Pérez-Bernal y P. H. Vaccaro, «A novel algebraic scheme for describing nonrigid molecules», *Chemical Physics Letters* **375**, 309 -320 (2003).
- <sup>26</sup>F. Pérez-Bernal y F. Iachello, «Algebraic approach to two-dimensional systems: Shape phase transitions, monodromy, and thermodynamic quantities», *Physical Review A - Atomic, Molecular, and Optical Physics* **77**, 1-21 (2008).
- <sup>27</sup>D. Larese y F. Iachello, «A study of quantum phase transitions and quantum monodromy in the bending motion of non-rigid molecules», *Journal of Molecular Structure* **1006**, 611-628 (2011).
- <sup>28</sup>D. Larese, F. Pérez-Bernal y F. Iachello, «Signatures of quantum phase transitions and excited state quantum phase transitions in the vibrational bending dynamics of triatomic molecules», *Journal of Molecular Structure* **1051**, 310 -327 (2013).
- <sup>29</sup>R. Gilmore, «The classical limit of quantum nonspin systems», *Journal of Mathematical Physics* **20**, 891-893 (1979).
- <sup>30</sup>A. Bohr y B. R. Mottelson, «Features of Nuclear Deformations Produced by the Alignment of Individual Particles or Pairs», *Physica Scripta* **22**, 468-474 (1980).
- <sup>31</sup>J. N. Ginocchio y M. W. Kirson, «Relationship between the Bohr Collective Hamiltonian and the Interacting-Boson Model», *Phys. Rev. Lett.* **44**, 1744-1747 (1980).
- <sup>32</sup>A. E. L. Dieperink, O. Scholten y F. Iachello, «Classical Limit of the Interacting-Boson Model», *Phys. Rev. Lett.* **44**, 1747-1750 (1980).
- <sup>33</sup>R. Levine y C. Wulfman, «Energy transfer to a morse oscillator», *Chemical Physics Letters* **60**, 372 -376 (1979).
- <sup>34</sup>O. S. Van Roosmalen, I. Benjamin y R. D. Levine, «A unified algebraic model description for interacting vibrational modes in ABA molecules», *Journal of Chemical Physics* **81**, 5986 (1984).

- <sup>35</sup>F. Iachello y S. Oss, «Model of  $n$  coupled anharmonic oscillators and applications to octahedral molecules», *Physical Review Letters* **66**, 2976-2979 (1991).
- <sup>36</sup>A. Frank, R. Lemus, M. Carvajal, C. Jung y E. Ziemniak, « $SU(2)$  approximation to the coupling of Morse oscillators», *Chemical Physics Letters* **308**, 91 -98 (1999).
- <sup>37</sup>M. Carvajal, R. Lemus, A. Frank, C. Jung y E. Ziemniak, «An extended  $SU(2)$  model for coupled Morse oscillators», *Chemical Physics* **260**, 105-123 (2000).
- <sup>38</sup>S. H. Dong, R. Lemus y A. Frank, «Ladder operators for the Morse potential», *International Journal of Quantum Chemistry* **86**, 433-439 (2002).
- <sup>39</sup>R. Lemus y R. Bernal, «Connection of the vibron model with the modified Pöschl–Teller potential in configuration space», *Chemical Physics* **283**, 401-417 (2002).
- <sup>40</sup>R. Lemus, M. Carvajal, J. López-V y A. Frank, «Spectroscopic Description of  $H_2O$  in the  $su(2)$  Vibron Model Approximation», *Journal of Molecular Spectroscopy* **214**, 52 -68 (2002).
- <sup>41</sup>R. Lemus, «Vibrational excitations in  $H_2O$  in the framework of a local model», *Journal of Molecular Spectroscopy* **225**, 73 -92 (2004).
- <sup>42</sup>R. Bernal y R. Lemus, «Algebraic local vibrational spectroscopic description of formaldehyde», *Journal of Molecular Spectroscopy* **235**, 218 -234 (2006).
- <sup>43</sup>M. Sánchez-Castellanos, C. Amezcua-Eccius, O. Álvarez Bajo y R. Lemus, «A local–normal description of vibrational excitations of pyramidal molecules in terms of Morse oscillators», *Journal of Molecular Spectroscopy* **247**, 140 -159 (2008).
- <sup>44</sup>M. Sánchez-Castellanos y R. Lemus, «Force field constants for Formaldehyde obtained from an algebraic approach», *Journal of Molecular Spectroscopy* **266**, 1 -11 (2011).
- <sup>45</sup>R. Lemus, «Potential energy surfaces using algebraic methods based on unitary groups», *Advances in Physical Chemistry* **2011**, 10 . 1155/2011/593872 (2011).
- <sup>46</sup>M. Sánchez-Castellanos, R. Lemus, M. Carvajal y F. Pérez-Bernal, «A novel connection between algebraic spectroscopic parameters and force constants in the description of vibrational excitations of linear triatomic molecules», *Journal of Molecular Spectroscopy* **253**, 1-15 (2009).
- <sup>47</sup>R. D. Santiago, J. M. Arias, J. Gómez-Camacho y R. Lemus, «An approach to establish the connection between configuration and  $su(n + 1)$  algebraic spaces in molecular physics: application to ammonia», *Molecular Physics* **115**, 3206-3223 (2017).
- <sup>48</sup>R. Lemus, «Unitary group approach for effective molecular potentials: 1D systems», *Molecular Physics* **117**, 167-188 (2019).
- <sup>49</sup>R. Lemus, «An algebraic approach to calculate Franck–Condon factors», *Journal of Mathematical Chemistry* **58**, 29-55 (2020).
- <sup>50</sup>R. Lemus, «A simple approach to solve the time independent Schrödinger equation for 1D systems», *Journal of Physics Communications* **3**, 025012 (2019).

- <sup>51</sup>M. M. Estévez-Fregoso, J. M. Arias, J. Gómez-Camacho y R. Lemus, «An approach to establish a connection between algebraic and configuration spaces:  $su(\nu + 1)$  algebraic model for vibrational excitations», *Molecular Physics* **116**, 2254-2269 (2018).
- <sup>52</sup>M. M. Estévez-Fregoso y R. Lemus, «Connection between the  $su(3)$  algebraic and configuration spaces: bending modes of linear molecules», *Molecular Physics* **8976**, 1-22 (2018).
- <sup>53</sup>M. Rodríguez-Arcos y R. Lemus, «Unitary group approach for effective potentials in 2D systems: Application to carbon suboxide  $C_3O_2$ », *Chemical Physics Letters* **713**, 266 -271 (2018).
- <sup>54</sup>M. Rodríguez-Arcos, R. Lemus, J. M. Arias y J. Gómez-Camacho, «Unitary group approach to describe interatomic potentials in 3D systems», *Molecular Physics* **118**, e1662959 (2020).
- <sup>55</sup>J. C. Light y T. Carrington Jr., «Discrete-Variable Representations and their utilization», *Advances in Chemical Physics* **114**, 263-310 (2000).
- <sup>56</sup>X.-G. Wang y T. Carrington, «A discrete variable representation method for studying the rovibrational quantum dynamics of molecules with more than three atoms», *The Journal of Chemical Physics* **130**, 094101 (2009).
- <sup>57</sup>J. C. Light, I. P. Hamilton y J. V. Lill, «Generalized discrete variable approximation in quantum mechanics», *The Journal of Chemical Physics* **82**, 1400-1409 (1985).
- <sup>58</sup>R. G. Littlejohn, M. Cargo, T. Carrington, K. A. Mitchell y B. Poirier, «A general framework for discrete variable representation basis sets», *The Journal of Chemical Physics* **116**, 8691-8703 (2002).
- <sup>59</sup>B Shizgal y R Blackmore, «A discrete ordinate method of solution of linear boundary value and eigenvalue problems», *Journal of Computational Physics* **55**, 313 -327 (1984).
- <sup>60</sup>B. D. Shizgal y H. Chen, «The quadrature discretization method (QDM) in the solution of the Schrödinger equation with nonclassical basis functions», *The Journal of Chemical Physics* **104**, 4137-4150 (1996).
- <sup>61</sup>D Baye y P. H. Heenen, «Generalised meshes for quantum mechanical problems», *Journal of Physics A: Mathematical and General* **19**, 2041-2059 (1986).
- <sup>62</sup>D. Baye, «Lagrange-mesh method for quantum-mechanical problems», *physica status solidi (b)* **243**, 1095-1109 (2006).
- <sup>63</sup>D. Baye, «The Lagrange-mesh method», *Physics Reports* **565**, The Lagrange-mesh method, 1 -107 (2015).
- <sup>64</sup>F. Pérez-Bernal, J. M. Arias, M. Carvajal y J. Gómez-Camacho, «Configuration localized wave functions: General formalism and applications to vibrational spectroscopy of diatomic molecules», *Phys. Rev. A* **61**, 042504 (2000).
- <sup>65</sup>M. G. Benedict y B. Molnár, «Algebraic construction of the coherent states of the Morse potential based on supersymmetric quantum mechanics», *Phys. Rev. A* **60**, R1737-R1740 (1999).

- <sup>66</sup>B Molnár, P Földi, M. G Benedict y F Bartha, «Time evolution in the Morse potential using supersymmetry: Dissociation of the NO molecule», *Europhysics Letters (EPL)* **61**, 445-451 (2003).
- <sup>67</sup>R Lemus, J. M. Arias y J Gómez-Camacho, «An  $su(1, 1)$  dynamical algebra for the Morse potential», *Journal of Physics A: Mathematical and General* **37**, 1805-1820 (2004).
- <sup>68</sup>J. M. Arias, J Gómez-Camacho y R Lemus, «An  $su(1, 1)$  dynamical algebra for the Pöschl–Teller potential», *Journal of Physics A: Mathematical and General* **37**, 877-893 (2004).
- <sup>69</sup>P. Morse, «Diatomic Molecules According to the Wave Mechanics. II. Vibrational Levels», *Physical Review Letters* **151-168**, 57-64 (1929).
- <sup>70</sup>J. S. Dehesa, «Lanczos method of tridiagonalization, Jacobi matrices and physics», *Journal of Computational and Applied Mathematics* **7**, 249-259 (1981).
- <sup>71</sup>A. Bordoni y N. Manini, «Systematic calculation of molecular vibrational spectra through a complete morse expansion», *International Journal of Quantum Chemistry* **107**, 782-797 (2007).
- <sup>72</sup>E. Schrödinger, «A Method of Determining Quantum-Mechanical Eigenvalues and Eigenfunctions», *Proceedings of the Royal Irish Academy. Section A: Mathematical and Physical Sciences* **46**, 9-16 (1940).
- <sup>73</sup>M. R. Setare y E. Karimi, «Algebraic approach to the Kratzer potential», *Physica Scripta* **75**, 90-93 (2006).
- <sup>74</sup>M. De Llano, *Mecánica Cuántica* (La prensa de Ciencias, 2015).
- <sup>75</sup>S. Flugge, *Practical Quantum Mechanics* (Springer Verlag, 1994).
- <sup>76</sup>Z. H Deng e Y. P. Fan, «A potential function of diatomic molecules», *J. Shangdong Univ. (Nat. Sci.)* **1**, 162-166 (1957).
- <sup>77</sup>Y. P. Varshni y R. C. Shukla, «On a Potential-Energy Function», *The Journal of Chemical Physics* **40**, 250-250 (1964).
- <sup>78</sup>I. N. Levine, «Accurate Potential-Energy Function for Diatomic Molecules», *The Journal of Chemical Physics* **45**, 827-828 (1966).
- <sup>79</sup>«Nonadiabatic eigenvalues and adiabatic matrix elements for all isotopes of diatomic hydrogen», *Journal of Molecular Spectroscopy* **121**, 420-439 (1987).
- <sup>80</sup>C. A. Amezcua-Eccius y R. Lemus, «An approach for the description of vibrational excitations: Application to  $^{11}\text{BF}_3$ », *Journal of Molecular Spectroscopy* **260**, 36-49 (2010).
- <sup>81</sup>G. Pöschl y E. Teller, «Bemerkungen zur Quantenmechanik des anharmonischen Oszillators», *Zeitschrift für Physik* **83**, 143-151 (1933).
- <sup>82</sup>N. Rosen y P. M. Morse, «On the Vibrations of Polyatomic Molecules», *Phys. Rev.* **42**, 210-217 (1932).
- <sup>83</sup>L. Landau y E. M. Lifshitz, *Quantum Mechanics, non relativistic theory* (Pergamon, Oxford, 1997).

- <sup>84</sup>I. Gradshteyn e I. Rizhik, *Tables of Integrals, Series and Products* (Academic Press, New York., 1994).
- <sup>85</sup>A. Frank y P. Van Isacker, *Symmetry Methods in Molecules and Nuclei* (S y G editores, México, 2005).
- <sup>86</sup>E. Santopinto, R. Bijker y F. Iachello, «Transformation brackets between  $U(\nu + 1) \supset U(\nu) \supset SO(\nu)$  and  $U(\nu+1) \supset SO(\nu+1) \supset SO(\nu)$ », *Journal of Mathematical Physics* **37**, 2674-2681 (1996).
- <sup>87</sup>M. Winnewisser, B. P. Winnewisser, I. R. Medvedev, F. C. De Lucia, S. C. Ross y L. M. Bates, «The hidden kernel of molecular quasi-linearity: Quantum monodromy», *Journal of Molecular Structure* **798**, 1-26 (2006).
- <sup>88</sup>X. L. Yang, S. H. Guo, F. T. Chan, K. W. Wong y W. Y. Ching, «Analytic solution of a two-dimensional hydrogen atom. I. Nonrelativistic theory», *Phys. Rev. A* **43**, 1186-1196 (1991).
- <sup>89</sup>T. Barrow, R. Dixon y G. Duxbury, «The Renner effect in a bent triatomic molecule executing a large amplitude bending vibration», *Molecular Physics* **27**, 1217-1234 (1974).
- <sup>90</sup>P. Bunker y P. Jensen, *Molecular Symmetry and Spectroscopy* (National Research Council of Canada, Canada, 1998).
- <sup>91</sup>B. P. Winnewisser, *Molecular Spectroscopy: Modern Research, vol. 3* (Academic Press, Orlando, FL, 1985).
- <sup>92</sup>P. A. Gerakines y M. H. Moore, «Carbon suboxide in astrophysical ice analogs», *Icarus* **154**, 372-380 (2001).
- <sup>93</sup>L. B. Dashkevich y V. G. Beilin, «Carbon suboxide in organic synthesis», *Russian Chemical Reviews* **36**, 391-400 (1967).
- <sup>94</sup>W. T. J. Huntress, M. Allen y M. Delitsky, «Carbon suboxide in comet Halley?», *Nature* **352**, 316-318 (1991).
- <sup>95</sup>J. Koput, «An ab initio study on the equilibrium structure and CCC bending energy levels of carbon suboxide», *Chemical Physics Letters* **320**, 237-244 (2000).
- <sup>96</sup>E. B. J. Wilson, J. C. Decius y P. C. Cross, *Molecular Vibrations. The theory of infrared and Raman vibrational spectra* (Dover Publications, Inc., New York, 1955).
- <sup>97</sup>L. Fusina e I. M. Mills, «Carbon suboxide: The vibrational dependence of the  $\nu_7$  bending potential function», *Journal of Molecular Spectroscopy* **79**, 123 -131 (1980).
- <sup>98</sup>J. Vander Auwera, J. W. C. Johns y O. L. Polyansky, «The far infrared spectrum of  $C_3O_2$ », *Journal of Chemical Physics* **95**, 2299 -2316 (1991).
- <sup>99</sup>M. Moshinsky, *The Harmonic Oscillator in Modern Physics: From Atoms to Quarks* (Gordon y Breach, New York, 1969).
- <sup>100</sup>D. Brink y G. Sachtler, *Angular Momentum* ().
- <sup>101</sup>J. N. Huffaker, «Diatomic molecules as perturbed Morse oscillators. I. Energy levels», *The Journal of Chemical Physics* **64**, 3175-3181 (1976).

- <sup>102</sup>L. Pauling y E. B. J. Wilson, *Introduction to Quantum Mechanics with Applications to Chemistry* (Dover, New York, 1963).
- <sup>103</sup>G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure I. Spectra of Diatomic Molecules* (Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1950).
- <sup>104</sup>A. Requena y J. Zúñiga, *Espectroscopía* (Pearson. Prentice Hall, Madrid, 2004).
- <sup>105</sup>M. L. Sage, «Morse oscillator transition probabilities for molecular bond modes», *Chemical Physics* **35**, 375-380 (1978).
- <sup>106</sup>E. Herbst, «Chemistry in the Interstellar Medium», *Annual Review of Physical Chemistry* **46**, 27-54 (1995).
- <sup>107</sup>L. Bytautas, N. Matsunaga y K. Ruedenberg, «Accurate ab initio potential energy curve of O<sub>2</sub>. II. Core-valence correlations, relativistic contributions, and vibration-rotation spectrum», *The Journal of Chemical Physics* **132**, 074307 (2010).
- <sup>108</sup>Lesiuk, Michał and Przybytek, Michał and Balcerzak, Justyna G. and Musiał, Monika and Moszynski, Robert, «Ab initio Potential Energy Curve for the Ground State of Beryllium Dimer», *Journal of Chemical Theory and Computation* **15**, PMID: 30821965, 2470-2480 (2019).
- <sup>109</sup>K. T. Tang y J. P. Toennies, «An improved simple model for the van der Waals potential based on universal damping functions for the dispersion coefficients», *The Journal of Chemical Physics* **80**, 3726-3741 (1984).
- <sup>110</sup>O. Alvarez-Bajo, J. M. Arias, J. Gomez-Camacho y R. Lemus, «An approach to the study of the continuum effects in systems of interacting Morse oscillators», *Molecular Physics* **106**, 1275-1289 (2008).
- <sup>111</sup>E. Condon y G. Shortley, *The Theory of Atomic Spectra* (Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1951).
- <sup>112</sup>L. Fernández-Menchero y H. P. Summers, «Stark effect in neutral hydrogen by direct integration of the Hamiltonian in parabolic coordinates», *Phys. Rev. A* **88**, 022509 (2013).
- <sup>113</sup>W. Greiner, *Quantum Mechanics: An Introduction* (Springer Science, Berlin, Germany, 1994).