



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

Métodos algebraicos de variable
discreta aplicados a potenciales
escalón

T E S I S
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE
QUÍMICO

PRESENTA:

Eduardo Alberto Suárez Pérez



Ciudad de México, 2022



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado asignado:

PRESIDENTE: Dr. Francisco Miguel de Jesús Castro Martínez

VOCAL: Dr. Fernando Colmenares Landín

SECRETARIO: Dr. Renato Lemus Casillas

1er. SUPLENTE: Dr. Luis Emilio Orgaz Baqué

2do. SUPLENTE: Dra. Martha Magdalena Flores Leonar

Departamento de Estructura de la Materia

Instituto de Ciencias Nucleares - UNAM

Asesor del tema:

Dr. Renato Lemus Casillas

Sustentante:

Eduardo Alberto Suárez Pérez

Agradecimientos

Agradezco al Dr. Renato Lemus por compartir su tiempo y conocimientos conmigo.

Resumen

Recientemente se introdujeron nuevos métodos de aproximación en mecánica cuántica en los que una base discreta se obtiene a partir de la diagonalización de las representaciones matriciales de la coordenada y el momento. Estos métodos algebraicos de representación por variable discreta (ADVR) han sido utilizados en la descripción espectroscópica de moléculas, de potenciales moleculares efectivos, entre otros casos. Ahora, estos nuevos métodos de cálculo se aplican a la solución de potenciales escalonados 1D y 2D. Con el fin anterior, primero se demostró su utilidad en la descripción de sistemas 1D tal como una partícula sujeta a un pozo de potencial, o los potenciales de Pöschl-Teller y Morse en una representación por escalones. Se obtuvo que estos métodos reproducen el espectro energético y funciones de onda de manera adecuada. En los casos bidimensionales se estudiaron los pozos de potencial cuadrado y rectangular, lo cuales, para el caso infinito presentan degeneración accidental sistemática en ciertos estados. Para estudiar dicha degeneración se propuso generar la base discreta mediante el producto directo, además, haciendo uso de la teoría de representaciones de grupos se obtuvo una base adaptada por simetría, con lo que se simplificó de forma significativa el cálculo computacional. Adicionalmente, se identificaron las simetrías dinámicas que explican la degeneración accidental en los casos 2D, y particularmente, para el pozo cuadrado se obtuvieron sus representaciones irreducibles a través del método de inducción. Por último, estudiando el rompimiento de la simetría, se probó que la degeneración accidental sistemática desaparece para los casos finitos del potencial.

Índice general

Introducción	1
Objetivos	5
I Antecedentes	6
1. Métodos algebraicos de representación por variable discreta	7
1.1. Método de oscilador armónico (HO-DVR)	7
1.2. Método de grupo unitario ($U(2)$ -UGA-DVR)	9
1.3. Método de Pöschl-Teller (PT-DVR)	12
1.4. Método de Morse (M-DVR)	14
1.5. Métodos ADVR en sistemas m -dimensionales	16
1.5.1. Producto directo para sistemas bidimensionales	19
2. Teoría de representaciones de grupos	23
2.1. Teoría abstracta de grupos	23
2.1.1. Definición de grupo	23
2.1.2. Subgrupo	24
2.1.3. Clases laterales	25
2.1.4. Clases de conjugación	25
2.1.5. Subgrupo invariante y grupo factor	26
2.1.6. Producto semidirecto	26
2.2. Representaciones de grupos	26
2.2.1. Representaciones vectoriales lineales	27
2.2.2. Análisis de representaciones	28
2.2.3. Representación subducida	28
2.3. Proyección de funciones	29
2.3.1. Álgebra de clases de conjugación	30

2.3.2.	Método de funciones propias	31
2.4.	Inducción de representaciones irreducibles	33
2.4.1.	Representación basal	34
2.4.2.	Representación inducida	34
2.4.3.	Representación conjugada	36
2.4.4.	Superórbita, grupo pequeño y órbita	37
2.4.5.	Representación pequeña permitida	38
2.4.6.	Irreducibilidad y completéz de las representaciones inducidas	38
3.	Pozos de potencial	40
3.1.	Potenciales 1D	40
3.1.1.	Pozo de potencial infinito	40
3.1.2.	Pozo de potencial finito	41
3.1.3.	Pozo de potencial finito asimétrico	42
3.2.	Potenciales 2D	43
3.2.1.	Pozo de potencial cuadrado	44
3.2.2.	Pozo de potencial rectangular	47
II	Resultados y discusión	51
4.	Potenciales escalonados en 1D	52
4.1.	Pozo de potencial 1D	52
4.2.	Potenciales multipasos	58
4.2.1.	Potencial de Pöschl-Teller	59
4.2.2.	Potencial de Morse	60
5.	Potenciales escalonados en 2D	63
5.1.	Pozo de potencial cuadrado 2D	63
5.1.1.	Base adaptada por simetría	63
5.1.2.	Identificación del grupo $\mathcal{T} \wedge \mathcal{C}_{4v}$ e inducción de representaciones irreducibles	66
5.1.3.	Análisis de las soluciones ADVR	75
5.2.	Pozo de potencial rectangular 2D	82
5.2.1.	Base adaptada por simetría	83
5.2.2.	Análisis de las soluciones ADVR	85

ÍNDICE GENERAL

6. Conclusiones	93
Referencias	95

Índice de tablas

3.1. Representaciones irreducibles de los estados propios (3.18) del potencial cuadrado en términos de la paridad de los índices (n_1, n_2)	45
3.2. Representaciones irreducibles de los estados propios (3.23) del potencial rectangular en términos de la paridad de los índices (n_1, n_2)	49
4.1. Descripción del pozo de potencial 1D con altura infinita con tres métodos ADVR: $U(2)$ -UGA, HO-DVR y PT-DVR. Los parámetros del potencial son $V_0 = 10^8$ cm^{-1} , $\ell = 4$ Å y $\mu = 1.672\,621\,9 \times 10^{-27}$ kg. Los parámetros ajustados para los métodos ADVR son $\omega = 1.6 \times 10^{12}$ cm^{-1} para $U(2)$ -UGA, $\omega = 2.0 \times 10^{13}$ cm^{-1} para HO-DVR y $\alpha = 4.5 \times 10^9 \text{m}^{-1}$ para PT-DVR. E_c corresponde a las energías calculadas en cm^{-1} mediante el método correspondiente. La dimensión de la base utilizada N se muestra en la parte superior de la tabla para cada uno de los métodos.	54
4.2. Descripción del pozo de potencial 1D con altura finita con tres métodos ADVR: $U(2)$ -UGA, HO-DVR y PT-DVR. Los parámetros del potencial son $V_0 = 1000$ cm^{-1} , $\ell = 4$ Å y $\mu = 1.672\,621\,9 \times 10^{-27}$ kg. Los parámetros ajustados para los métodos ADVR los mismos que en el caso de altura infinita. E_c corresponde a las energías calculadas en cm^{-1} mediante el método correspondiente. La dimensión de la base utilizada N se muestra en la parte superior de la tabla para cada uno de los métodos.	55
5.1. Tabla de caracteres del grupo \mathcal{C}_{4v}	68
5.2. Subelementos $h_\lambda(g)$ definidos en (5.51) mediante el desarrollo (5.47).	72
5.3. Tabla de caracteres del grupo \mathcal{C}_{2v}	73
5.4. Identificación de las representaciones irreducibles del co-grupo pequeño \mathcal{C}_{2v} de acuerdo a su paridad.	73
5.5. Subducción ${}^{\mu}_k \mathcal{G} \downarrow \mathcal{C}_{4v}$	75
5.6. Descripción del pozo de potencial cuadrado 2D con altura infinita con dos métodos ADVR: HO-DVR y PT-DVR. Los parámetros del potencial son $V_0 = 10^8$ cm^{-1} , $L = 4$ Å y $\mu = 1.672\,621\,9 \times 10^{-27}$ kg. Los parámetros ajustados para los métodos ADVR son $\omega = 2.0 \times 10^{13}$ cm^{-1} para HO-DVR y $\alpha = 4.5 \times 10^9$ m^{-1} para PT-DVR. E_c corresponde a las energías calculadas en cm^{-1} mediante el método correspondiente. La dimensión de la base utilizada N^2 se muestra en la parte superior de la tabla para cada uno de los métodos.	76

5.7. Descripción del pozo de potencial rectangular 2D con altura infinita con dos métodos ADVR: HO-DVR y PT-DVR. Los parámetros del potencial son $V_0 = 10^8 \text{ cm}^{-1}$, $L_1 = 2 \text{ \AA}$, $L_2 = 4 \text{ \AA}$ y $\mu = 1.672\,621\,9 \times 10^{-27} \text{ kg}$. Los parámetros ajustados para los métodos ADVR son $\omega_x = 2.0 \times 10^{13} \text{ cm}^{-1}$ y $\omega_y = 4.0 \times 10^{13} \text{ cm}^{-1}$ para HO-DVR y $\alpha_x = 9.0 \times 10^9 \text{ m}^{-1}$ y $\alpha_y = 4.5 \times 10^9 \text{ m}^{-1}$ para PT-DVR. E_c corresponde a las energías calculadas en cm^{-1} mediante el método correspondiente. La dimensión de la base utilizada N^2 se muestra en la parte superior de la tabla para cada uno de los métodos.	85
5.8. Subducción $\mathcal{C}_{4v} \downarrow \mathcal{C}_{2v}$	91

Índice de figuras

3.1. Esquematización de un pozo de potencial simétrico en 1D. La altura del potencial está dada por V_0	41
3.2. Esquematización de un pozo de potencial asimétrico en 1D. La profundidad del potencial está dada por $-V_0$	43
3.3. Esquematización de un pozo de potencial cuadrado en 2D. La altura del potencial está dada por V_0	44
3.4. Representaciones irreducibles asociadas a los estados propios del potencial cuadrado bidimensional. Los estados con degeneración accidental sistemática se remarcan en color rojo. Los paréntesis (n_1n_2) corresponden a las etiquetas de los estados ligados.	46
3.5. Esquematización de un pozo de potencial rectangular en 2D. La altura del potencial está dada por V_0	48
3.6. Representaciones irreducibles asociadas a los estados propios del potencial rectangular bidimensional con $n = 2$ y $m = 1$. Los estados con degeneración accidental sistemática se remarcan en color rojo. Los paréntesis (n_1n_2) corresponden a las etiquetas de los estados ligados.	49
4.1. Comparación de los métodos HO-DVR y PT-DVR de acuerdo a los errores porcentuales en la energías de la Tabla 4.2.	56
4.2. Fidelidad de las funciones de onda determinadas mediante el cálculo mostrado en la Tabla 4.2. Se utilizó un $\Delta N = 20$ para el cálculo de la fidelidad.	56
4.3. Funciones de onda generadas con los métodos HO-DVR y PT-DVR para el pozo de potencial 1D finito con $V_0 = 1000 \text{ cm}^{-1}$. La línea sólida anaranjada corresponde a la función ADVR mientras que la línea rayada negra a la función analítica. La fidelidad para cada estado se muestra sobre cada función. Para cada método se muestra la diferencia absoluta de las funciones de onda analíticas con las generadas con las aproximaciones ADVR.	57
4.4. Errores asociados al estado $ \Psi_5\rangle$ del pozo 1D como función de la dimensión de la base N . La fila inferior corresponde a un acercamiento de las gráficas superiores.	58
4.5. Potencial de Pöschl-Teller multipasos. La línea roja corresponde a la aproximación multipasos del potencial, mientras que la línea azul corresponde al potencial analítico.	59

4.6.	Diagramas de correlación para la transición de un pozo de potencial simétrico finito a un potencial de PT. En el borde izquierdo de cada diagrama se muestran los estados propios analíticos del pozo de potencial, mientras que en el borde derecho se muestra el espectro exacto generado por el potencial de PT. La correlación de los estados que permanecen ligados se representa por líneas sólidas de distintos colores, mientras que los estados que pasan al continuo corresponden a las líneas grises rayadas.	60
4.7.	Gráficos de Birge-Sponer obtenidos mediante la aproximación PT-DVR para tres potenciales multipasos distintos. Se observa la transición hacia un espectro de energías anarmónico caracterizado por su pendiente negativa.	60
4.8.	Potencial de Morse multipasos. La línea roja corresponde a la aproximación multipasos del potencial, mientras que la línea azul corresponde al potencial analítico.	61
4.9.	Diagramas de correlación para la transición de un pozo de potencial asimétrico finito a un potencial de Morse. En el borde izquierdo de cada diagrama se muestran los estados propios analíticos del pozo de potencial, mientras que en el borde derecho se muestra el espectro exacto generado por el potencial de Morse. La correlación de los estados que permanecen ligados se representa por líneas sólidas de distintos colores, mientras que los estados que pasan al continuo corresponden a las líneas grises rayadas.	62
4.10.	Gráficos de Birge-Sponer obtenidos mediante la aproximación M-DVR y $N = 2500$ para tres potenciales multipasos distintos. Se observa la transición hacia un espectro de energías anarmónico caracterizado por su pendiente negativa.	62
5.1.	Elementos de simetría del potencial cuadrado en 2D. El origen se encuentra en el centro del potencial.	64
5.2.	Representaciones irreducibles del grupo \mathcal{T} asociadas a distintos co-grupos. Dos co-grupos pequeños han sido identificados: $\mathcal{K}(k\mathcal{T})$ esta asociado a un vector general k , mientras que $\mathcal{K}(k_0\mathcal{T})$ al punto especial $k_0 = 0$	72
5.3.	Funciones de onda adaptadas por simetría de una partícula sujeta a un potencial cuadrado en 2D. Los métodos HO-DVR y PT-DVR generan la misma calidad de funciones al graficarlas a este nivel de resolución y utilizando los parámetros mostrados en la Tabla 5.6. Las funciones están agrupadas de acuerdo con (a) su degeneración accidental con representaciones irreducibles (A_1, B_1) , (b) degeneración natural con componentes $(E_{A'}, E_{A''})$, (c) degeneración accidental con representaciones (A_2, B_2) y (d) estado totalmente simétrico.	78
5.4.	Valor absoluto de la diferencia entre la función de onda exacta y la calculada del pozo cuadrado. Las diferencias muestran que la aproximación PT-DVR es más apropiada para describir este sistema. Las respectivas dimensiones de la base utilizadas para el cálculo de cada función se muestran en la parte superior y son las mismas que se emplearon para el cálculo mostrado en la Tabla 5.6.	79

5.5. Media cuadrática (RMS) como función de la dimensión de la base N para las aproximaciones HO-DVR y PT-DVR para el pozo de potencial cuadrado 2D. En los paneles superiores la línea roja corresponde al promedio tomando del RMS obtenido tomando siete puntos a cada lado. Además, la dimensión N^2 que genera los resultados de la Tabla 5.6 fue señalada. Por otra parte, en los paneles inferiores se muestran acercamientos de las gráficas globales del RMS, en donde se efectúa el análisis correspondiente al porcentaje de puntos definido en la ecuación (5.71). Las líneas punteadas señalan la relación entre el mínimo en el RMS y el porcentaje de puntos.	81
5.6. Diagrama de correlación de los niveles de energía como función de la altura V_0 del potencial cuadrado. Los parámetros de cálculo y la dimensión N^2 utilizados son los presentados en la Tabla 5.6.	81
5.7. (a) Acercamiento a los niveles (A_1, B_1) y (A_2, B_2) del diagrama de correlación en la Figura 5.6. (b) El parámetro ζ , en conjunto con el desdoblamiento energético en los estados con degeneración accidental muestran el fenómeno de rompimiento de la simetría del potencial de pozo cuadrado 2D.	82
5.8. Elementos de simetría del potencial rectangular en 2D. El origen se encuentra en el centro del potencial.	83
5.9. Media cuadrática (RMS) como función de la dimensión de la base N para las aproximaciones HO-DVR y PT-DVR para el pozo de potencial rectangular 2D. En los paneles superiores la línea roja corresponde al promedio tomando del RMS obtenido tomando siete puntos a cada lado. Además, la dimensión N^2 que genera los resultados de la Tabla 5.7 fue señalada. Por otra parte, en los paneles inferiores se muestran acercamientos de las gráficas globales del RMS, en donde se efectúa el análisis correspondiente al porcentaje de puntos definido en la ecuación (5.71). Las líneas punteadas señalan la relación entre el mínimo en el RMS y el porcentaje de puntos.	86
5.10. Funciones de onda de los estados degenerados y calculadas con el método PT-DVR, $N = 60$ y asociadas a una partícula sujeta al pozo de potencial rectangular descrito en la Tabla 5.7.	87
5.11. Valor absoluto de la diferencia entre la función de onda exacta y la calculada del pozo rectangular. Las zonas más claras implican un mayor error en la función. Las respectivas dimensiones de la base utilizadas para el cálculo de cada función se muestran en la parte superior y son las mismas que se emplearon para el cálculo mostrado en la Tabla 5.7.	88
5.12. Acción de la reflexión σ_d^a (cuyo elemento de simetría es representado con la línea roja) sobre las funciones propias con degeneración accidental sistemática del potencial rectangular. En la columna derecha se muestran traslapadas la función de onda original y la resultante. Se observa que es posible conectar ambos estados, aunque el espacio debe ser extendido mediante cierta condición periódica.	89
5.13. Diagrama de correlación de los niveles de energía como función de la altura V_0 del potencial rectangular. Los parámetros de cálculo y la dimensión N^2 utilizados son los presentados en la Tabla 5.7.	90

- 5.14. **(a)** Acercamiento a los niveles (B_2, A_2) y (B_2, B_2) del diagrama de correlación en la Figura 5.13. **(b)** El parámetro ζ , en conjunto con el desdoblamiento energético en los estados con degeneración accidental muestran el fenómeno de rompimiento de la simetría del potencial de pozo rectangular 2D. 92
- 5.15. Diagrama de correlación de los niveles de energía de un potencial con $V_0 = 10^8 \text{ cm}^{-1}$ como función del parámetro τ definido en (5.82). La aproximación utilizada fue PT-DVR con los mismos parámetros que en la Tabla 5.7. Los estados degenerados se indican con círculos. Para $\tau = 4$, a pesar de haber identificado la degeneración de forma exacta, esta no es evidente bajo las aproximaciones ADVR por falta de convergencia. La líneas verticales indican los casos conmensurables. 92

Introducción

En muchos casos, considerar las simetrías de un sistema físico o químico será fundamental para la solución y entendimiento de cierto problema. La simetría, al considerar invarianzas no únicamente en el sentido geométrico, podrá tornarse en un concepto abstracto. Es en este contexto que surge la teoría de representaciones de grupos como el lenguaje matemático que establece la conexión entre la simetría y una teoría física, tal como lo es la mecánica cuántica. La teoría de representación de grupos se aplica en el estudio de los grados de libertad electrónicos en la química cuántica [1, 2], la física del estado sólido [3, 4] y los grados de libertad rovibracionales en moléculas [5, 6], por dar algunos ejemplos. Considerar la simetría al establecer la solución de un problema en mecánica cuántica tiene dos ventajas. Una es que dichas consideraciones permiten simplificar en gran medida los cálculos, por lo que desde el punto de vista computacional esto es relevante. En otro sentido, tomar en cuenta la simetría permitirá analizar el problema desde otra perspectiva, lo que podrá conducir a un mayor entendimiento del mismo.

Uno de los problemas más simples a resolver en mecánica cuántica es el pozo de potencial infinito en 1D. Este problema suele utilizarse para ejemplificar los postulados de la mecánica cuántica, además de la solución de la ecuación de Schrödinger. A partir de la solución unidimensional de este potencial es posible obtener la solución de pozos de potencial del mismo tipo en 2D y 3D mediante el uso del producto directo de estados propios unidimensionales. Mediante dicha propuesta se observa que existen distintos estados degenerados en los potenciales 2D y 3D. Al identificar el grupo de simetría geométrico de los potenciales, es posible clasificar los estados propios de acuerdo a la representación irreducible que porten. En el caso de un potencial cuadrado 2D se identifica al grupo puntual \mathcal{C}_{4v} como un candidato, mientras que para el potencial cúbico 3D el grupo \mathcal{O}_h deja invariante al potencial. De acuerdo a la clasificación de estados propios mediante los grupos puntuales antes mencionados, se ha determinado que el patrón de degeneración no corresponde a la degeneración que dictan los grupos puntuales \mathcal{C}_{4v} y \mathcal{O}_h , sino que existen estados con degeneración natural y accidental.

La existencia de una degeneración se presenta por una simetría en el sistema. En el caso de los estados con degeneración natural, la dimensión de la representación irreducible corresponde al grado de degeneración en el estado, y además, un elemento del grupo debe conectar los estados degenerados. Por el contrario, los estados con degeneración accidental no es posible conectarlos mediante un elemento del grupo de simetría. Por lo anterior, es que se ha identificado la presencia de una degeneración accidental como la posible existencia de una simetría oculta [7]. Esto dará origen a la tarea de hallar el grupo completo de simetría de un sistema, a partir del cual las degeneraciones accidentales aparezcan como normales. El caso más conocido en donde surge este

problema es el átomo de hidrógeno no relativista. En dicho sistema la simetría geométrica se asocia al grupo de rotaciones tridimensionales $SO(3)$. En términos de dicho grupo surge un patrón de degeneración accidental sistemático, por lo que la simetría debe ser extendida a través del grupo $SO(4)$, cuyos generadores son los operadores de momento angular y el vector de Runge-Lenz [7-9].

Retomando la degeneración accidental que se presenta en los pozos de potencial infinito, en el caso cuadrado se ha identificado que \mathcal{C}_{4v} corresponde a un subgrupo del grupo completo de simetría. Este nuevo grupo posee una parte dinámica, dada por el grupo continuo unidimensional compacto \mathcal{T} , y puede ser expresado en términos del producto semidirecto $\mathcal{T} \wedge \mathcal{C}_{4v}$ [10]. En el caso tridimensional cúbico, el grupo completo de simetría se identifica como el producto semidirecto $\mathcal{T} \wedge \mathcal{O}_h$, en donde \mathcal{T} corresponde a un grupo continuo bidimensional compacto y da cuenta de una simetría dinámica [11]. Puesto que los grupos dados por el producto semidirecto poseen una parte discreta y otra continua, la construcción de sus representaciones irreducibles se torna hasta cierto punto, una tarea compleja. La teoría de inducción ha sido útil al resolver dicho problema, especialmente en la construcción de las representaciones irreducibles de grupos espaciales [12]. Adicionalmente, otro caso en el que se presenta un problema de degeneración accidental es un pozo de potencial infinito rectangular y conmensurable en 2D, cuyo comportamiento es similar al caso cuadrado [13].

Además de servir como problemas introductorios en mecánica cuántica, los pozos de potencial o potenciales escalonados han encontrado diversas aplicaciones en distintos sistemas físicos o químicos. Uno de los casos en donde es más evidente o inmediata su aplicación es en aquellos sistemas en donde se observa el fenómeno de confinamiento cuántico. Este fenómeno surge de la observación para algunos materiales nanocristalinos en donde los portadores de carga pueden ser descritos con un espectro de energía discreto, a diferencia de los electrones de bulto. Esta observación se explica en términos del confinamiento espacial para estas partículas [14, 15]. La propuesta de confinamiento puede ser tratada en términos de partículas sujetas a pozos de potencial. El caso en el que el confinamiento se extiende a través de una sola dimensión es llamado pozo cuántico, el caso 2D hilo cuántico, mientras que para el confinamiento en 3D recibe el nombre de punto cuántico. Para los hilos cuánticos ha sido demostrada la aplicación de la solución de una partícula confinada a un pozo de potencial infinito en 2D [16]. Esta solución puede ser vista como una primera aproximación a este tipo de sistemas, aunque posteriormente, fue demostrado a través de los conceptos antes tratados de degeneración, que un sistema con potencial infinito 2D o 3D presentaría ciertos niveles degenerados, los cuales no son observados [17, 18]. Es a través de la introducción de modelos más finos, en donde se hace uso de potenciales finitos y partículas interactuantes que se logra mejorar el modelo.

En la búsqueda de mejores aproximaciones para tratar con los sistemas antes mencionados se han hecho distintas propuestas. Desde realizar el tratamiento con pozos de potencial finitos [19], proponer la solución analítica para potenciales escalonados más complejos [20] y considerar interacciones coulómbicas para el confinamiento de múltiples partículas [21]. Incluso la influencia de campos electromagnéticos externos han sido evaluadas para estos sistemas [22, 23]. En vista de la inherente complicación que se presenta en la descripción mecánico cuántica de este tipo de sistemas, será fundamental proponer métodos de aproximación que sean válidos para una gran variedad de casos. Esta característica la cumple cierto conjunto de métodos de representación por variable discreta (DVR).

Los métodos de representación por variable discreta pertenecen a un conjunto de métodos numéricos para resolver ecuaciones diferenciales. Este conjunto recibe el nombre de métodos espectrales, y han sido aplicados ampliamente al área de la fisicoquímica [24]. La característica común de los métodos DVR es el proceso de discretización. Este consiste en obtener una base en la que la coordenada es diagonal, con lo que la representación del potencial es diagonal, y por tanto, la representación matricial del Hamiltoniano se simplifica [25]. Una de las principales aplicaciones de los métodos DVR en el área de la física molecular, particularmente en el estudio rovibracional de moléculas ha sido efectuada a través de la formulación de Light *et. al.* [26, 27]. El éxito de estas aproximaciones es evidente al observar su constante reformulación, pues han sido desarrolladas y aplicadas bajo distintos nombres. Algunas de sus formas son el método de discretización por cuadraturas [28], el método de malla de Lagrange [29] y la configuración de estados localizados [30]. La particularidad de este tipo de métodos es que generan la base discreta haciendo uso de los puntos dados por la cuadratura Gaussiana de polinomios ortogonales, lo que establece un conjunto de puntos que se asocian a los ceros de dichos polinomios. Adicionalmente, una de las ventajas de este tipo de estas aproximaciones es que pueden ser extendidos fácilmente a sistemas multidimensionales a través del producto directo [31].

En años recientes se ha introducido una nueva propuesta para generar un método DVR con base en los grupos dinámicos $U(n+1)$. Dichos grupos unitarios han sido ampliamente aplicados en la descripción vibracional de moléculas [5]. En este contexto el formalismo de segunda cuantización establece la conexión entre el problema de muchos cuerpos y la teoría algebraica. En vista de lo anterior es que se ha introducido la aproximación del grupo unitario $U(n+1)$ -UGA para problemas en nD [32-35]. El uso de los grupos unitarios implica añadir un bosón escalar $\hat{s}^\dagger(\hat{s})$ al espacio físico dado por los operadores bosónicos de oscilador armónico $\hat{a}^\dagger(\hat{a})$. Lo anterior se efectúa bajo la condición de que el número de bosones $\hat{N} = \hat{n} + \hat{s}^\dagger\hat{s}$ se conserve, lo que define un espacio de Hilbert N -dimensional. Los productos bilineales de los bosones escalares y físicos generan un grupo $SU(n+1)$, en donde se identifican tres cadenas de subgrupos relevantes. Dado lo anterior y estableciendo cierta conexión entre el espacio algebraico generado y el espacio de configuración es que se encuentra el significado físico de las tres cadenas: una está asociada a la representación de la energía, otra a la de la coordenada y una última a la del momento. Esta interpretación es la que permite generar una representación matricial de la coordenada y el momento, cuya diagonalización genera la base discreta en la que el Hamiltoniano se simplifica.

En vista del nuevo DVR algebraico que se genera bajo la aproximación del grupo unitario se han dado otras propuestas. La primera de estas consiste en proyectar la base de oscilador armónico a un subespacio de representación finito. Esto se hace a través de los elementos de matriz de los operadores bosónicos de creación y aniquilación, lo que permite generar representaciones de la coordenada y el momento. La diagonalización de estas matrices genera una base en la que la coordenada y el momento son diagonales, lo que da origen a una representación de variable discreta. Este método recibe el nombre HO-DVR, y ha sido aplicado en la descripción del efecto Stark en el átomo de hidrógeno no relativista [36], en la solución de diversos potenciales interatómicos [37] y la descripción vibracional de moléculas diatómicas [38]. Cabe mencionar que los métodos $U(n+1)$ -UGA y HO-DVR se definen con base en el oscilador armónico, aunque su diferencia radica en que el primero no posee estados localizados, mientras que el segundo sí, incluso coincidiendo dichos estados con los ceros de los polinomios ortogonales asociados a las soluciones del oscilador armónico en la representación de la coordenada.

Puesto que la definición de los dos métodos algebraicos DVR antes expuestos tiene como base el oscilador armónico, no puede esperarse que sean los más apropiados para la solución de cualquier potencial. Así como sucede en la descripción de vibraciones en moléculas, considerar la simetría del potencial, la existencia de anarmonicidad y la influencia del continuo, será fundamental para la descripción apropiada de un sistema. Bajo esta observación se han propuesto dos métodos algebraicos DVR distintos. Uno con base en el potencial de Morse, el cual recibe el nombre M-DVR; y otro con base en el potencial de Pöschl-Teller, nombrado PT-DVR. Puesto que contar con una base completa es necesario para definir un DVR, y los potenciales antes mencionados poseen únicamente soluciones para sus estados ligados, se hizo uso de ciertas bases asociadas al grupo dinámico no compacto $U(1, 1)$. Con esta propuesta es que se generan las representaciones matriciales de la coordenada y el momento, las cuales dan origen a la representación por variable discreta. Estos métodos han sido utilizados con éxito en la solución de diversos potenciales interatómicos [37], y en particular, el método M-DVR demostró su aplicación en la descripción vibracional de la molécula de H_2 y el potencial de Lennard-Jones [39]. Cabe mencionar que estas nuevas propuestas generan la base discreta en términos puramente algebraicos, siendo esta su mayor diferencia y ventaja en comparación con el resto de métodos DVR.

El propósito principal de este trabajo es hacer uso de los métodos DVR algebraicos en la descripción de los potenciales escalonados en 1D y 2D. Lo anterior, en conjunto con la teoría de representaciones de grupos permitirá estudiar la degeneración de los estados ligados en potenciales bidimensionales. En el capítulo 1 de este trabajo se presentan en detalle los cuatro métodos algebraicos de variable discreta. En el capítulo 2 se introducen los conceptos clave de la teoría de representaciones necesarios para generar una base adaptada por simetría y para inducir las representaciones de los grupos completos de simetría en potenciales bidimensionales. Posteriormente, en el capítulo 3 se presentarán las soluciones analíticas de diversos pozos de potencial en 1D y 2D, lo que permite introducir los conceptos de degeneración normal y accidental. Después, en el capítulo 4 se exhiben los resultados obtenidos para los problemas unidimensionales, mientras que en el capítulo 5 se presentan los casos bidimensionales evaluados. Finalmente, en el capítulo 6 se resumen los resultados y se exponen las conclusiones de este trabajo así como sus perspectivas.

Objetivos

Los objetivos particulares de este trabajo son los siguientes:

- Establecer la solución de potenciales escalonados en 1D mediante los métodos DVR algebraicos.
- Estudiar la convergencia de los métodos DVR algebraicos en el caso 1D.
- Una vez que se cuente con una descripción apropiada del pozo de potencial cuadrado 1D, generar potenciales multipasos con el fin de describir la sensibilidad de un potencial para reproducir un espectro de energías anarmónico.
- Generar las representaciones del grupo completo de simetría $\mathcal{T} \wedge \mathcal{C}_{4v}$ del pozo de cuadrado infinito en 2D haciendo uso de la teoría de inducción.
- Establecer la solución de distintos pozos de potencial cuadrado y rectangular a partir de los métodos DVR algebraicos haciendo uso del producto directo de soluciones unidimensionales y una base adaptada por simetría.
- Estudiar la convergencia de la base del producto directo en distintos potenciales bidimensionales.
- Analizar el fenómeno de rompimiento de simetría que se presenta al pasar de un pozo bidimensional con altura infinita a uno de altura finita.
- Identificar la degeneración de un pozo de potencial rectangular en 2D en términos de su conmensurabilidad, es decir, la razón entre el ancho y largo del potencial.

Parte I

Antecedentes

Métodos algebraicos de representación por variable discreta

En este capítulo se describirán cuatro métodos algebraicos de representación por variable discreta (ADVR) que serán utilizados posteriormente para establecer las soluciones de distintos potenciales escalonados. Dos de los métodos ADVR presentados toman base en el potencial de oscilador armónico, aunque su formalismo y deducción son sumamente distintos; mientras que los otros dos se establecen con ciertas bases asociadas a los potenciales de Pöschl-Teller y de Morse. La idea fundamental de estas aproximaciones consiste en diagonalizar las representaciones matriciales de la coordenada y el momento con el fin de generar una base discreta que permita obtener la representación matricial del Hamiltoniano en términos de dos matrices diagonales asociadas a la energía cinética y potencial. Lo anterior permite establecer la solución de la ecuación de Schrödinger para un potencial general: En el caso de este trabajo los distintos potenciales escalón.

1.1. Método de oscilador armónico (HO-DVR)

El método ADVR basado en el oscilador armónico 1D ha sido propuesto y desarrollado en la referencia [37]. Se considera el Hamiltoniano de un oscilador armónico 1D en el espacio de configuración con masa reducida μ

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

cuyas funciones propias son [40]

$$\psi_n(q) = N_n e^{-\frac{q^2}{2\lambda_0^2}} H_n(q/\lambda_0), \quad (1.2)$$

en donde N_n es la constante de normalización con definición

$$N_n = (n! 2^n \lambda_0 \sqrt{\pi})^{1/2}, \quad (1.3)$$

H_n son los polinomios de Hermite y $\lambda_0 = \sqrt{\hbar/(\omega\mu)}$ como unidad de longitud. Al introducir los operadores bosónicos de creación y aniquilación

$$\hat{a}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{1}{\lambda_0} \hat{q} - i \frac{\lambda_0}{\hbar} \hat{p} \right); \quad \hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{1}{\lambda_0} \hat{q} + i \frac{\lambda_0}{\hbar} \hat{p} \right), \quad (1.4)$$

el Hamiltoniano se puede reescribir como

$$H_{alg}^{h.o.} = \hbar\omega(\hat{n} + 1/2) \quad (1.5)$$

con la definición del operador de número $\hat{n} = \hat{a}^\dagger \hat{a}$. A partir de lo anterior, los estados propios del oscilador armónico estarán dados por

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

A partir de la representación algebraica del Hamiltoniano, los elementos de matriz de los operadores de momento y coordenada son

$$\langle n' | \hat{p} | n \rangle = \frac{i}{2} \frac{\hbar}{\lambda_0} (\sqrt{n+1} \delta_{n',n+1} - \sqrt{n} \delta_{n',n-1}); \quad (1.7a)$$

$$\langle n' | \hat{q} | n \rangle = \frac{\lambda_0}{\sqrt{2}} (\sqrt{n+1} \delta_{n',n+1} + \sqrt{n} \delta_{n',n-1}). \quad (1.7b)$$

Si ahora se proyecta en un subespacio finito $\mathcal{L}_N^{h.o.}$

$$\mathcal{L}_N^{h.o.} = \{|n\rangle; n = 0, 1, \dots, N-1\}, \quad (1.8)$$

al efectuar su diagonalización se generan las bases discretas de la coordenada y el momento dadas por los siguientes vectores propios

$$|q_i\rangle = \sum_{n=0}^{N-1} \langle n | q_i \rangle |n\rangle; \quad (1.9a)$$

$$|p_i\rangle = \sum_{n=0}^{N-1} \langle n | p_i \rangle |n\rangle, \quad (1.9b)$$

para lo que se definen las matrices $\mathbf{T} = || \langle n | q_i \rangle ||$ y $\mathbf{W} = || \langle n | p_i \rangle ||$, que establecen los coeficientes para el cambio de base en (1.9) en donde las representaciones de la coordenada y el momento son diagonales

$$\hat{q} |q_i\rangle = q_i |q_i\rangle; \quad \hat{p} |p_i\rangle = p_i |p_i\rangle. \quad (1.10)$$

Las ecuaciones en (1.10) establecen la representación por variable discreta para la coordenada y el momento. Por lo que para cualquier función que dependa de la coordenada $V(\hat{q})$ o el momento $G(\hat{p})$ se obtendrán las siguientes representaciones diagonales

$$\langle q_j | V(\hat{q}) | q_i \rangle = V(q_i) \delta_{i,j}; \quad \langle p_j | G(\hat{p}) | p_i \rangle = G(p_i) \delta_{i,j}. \quad (1.11)$$

Considerando un Hamiltoniano para un potencial general $V(\hat{q})$ en el espacio de configuración

$$\hat{H} = \frac{1}{2\mu}\hat{p}^2 + V(\hat{q}), \quad (1.12)$$

la representación del Hamiltoniano dada por la base discreta establecida en (1.10) es

$$\mathbf{H} = \mathbf{W}^\dagger \mathbf{\Lambda}^{(p)} \mathbf{W} + \mathbf{T}^\dagger \mathbf{\Lambda}^{(q)} \mathbf{T}, \quad (1.13)$$

en donde se definen las matrices diagonales en la representación del momento

$$\|\mathbf{\Lambda}^{(p)}\| = \left(\frac{p_i^2}{2\mu} \right) \delta_{ij}, \quad (1.14)$$

y de la coordenada

$$\|\mathbf{\Lambda}^{(q)}\| = V(q_i) \delta_{ij}. \quad (1.15)$$

1.2. Método de grupo unitario ($U(2)$ -UGA-DVR)

Para una dimensión, el método de aproximación por grupo unitario ha sido propuesto y desarrollado en las referencias [32, 33]. Al considerar el Hamiltoniano de oscilador armónico en el espacio de configuración (1.1) el problema se puede trasladar a un espacio algebraico al introducir los operadores bosónicos de creación y aniquilación (1.4); tal como pudo apreciarse en la sección anterior. Si ahora se introduce un bosón escalar $\hat{s}^\dagger(\hat{s})$ al espacio de operadores bosónicos físicos $\hat{a}^\dagger(\hat{a})$ se tendrá establecido un espacio algebraico $U(2)$. Los productos bilineales $\hat{a}^\dagger(\hat{a})$ y $\hat{s}^\dagger(\hat{s})$ satisfacen las relaciones de conmutación del grupo $U(2)$ con la condición de que el número total de bosones $\hat{N} = \hat{a}^\dagger\hat{a} + \hat{s}^\dagger\hat{s} = \hat{n} + \hat{n}_s$ se conserve. Los generadores de este nuevo espacio se pueden expresar como

$$G_{U(2)} = \left\{ \hat{N}, \hat{J}_x, \hat{J}_y, \hat{J}_z \right\}, \quad (1.16)$$

en donde se definen los operadores

$$\hat{J}_x = \frac{1}{2}(\hat{a}^\dagger\hat{s} + \hat{s}^\dagger\hat{a}); \quad \hat{J}_y = -\frac{i}{2}(\hat{a}^\dagger\hat{s} - \hat{s}^\dagger\hat{a}); \quad \hat{J}_z = \frac{1}{2}(\hat{a}^\dagger\hat{a} + \hat{s}^\dagger\hat{s}). \quad (1.17)$$

Puesto que el grupo $U(2)$ es un grupo dinámico, cualquier variable dinámica en un sistema 1D puede ser descrita en términos de un desarrollo de los generadores (1.16). Considerando los operadores (1.17), que son generadores del subgrupo $SU(2)$, se pueden establecer tres cadenas asociadas a dicho subgrupo:

$$SU(2) \supset U(1), \quad (1.18a)$$

$$SU(2) \supset SO(2), \quad (1.18b)$$

$$SU(2) \supset S\bar{O}(2), \quad (1.18c)$$

y cada una de estas tiene asociados los operadores \hat{J}_z , \hat{J}_x y \hat{J}_y , respectivamente; con los siguientes estados propios

$$\hat{J}_z |[N]\mu\rangle = \mu |[N]\mu\rangle, \quad (1.19a)$$

$$\hat{J}_x |[N]\zeta\rangle = \zeta |[N]\zeta\rangle, \quad (1.19b)$$

$$\hat{J}_y |[N]\bar{\zeta}\rangle = \bar{\zeta} |[N]\bar{\zeta}\rangle, \quad (1.19c)$$

con valores propios

$$\mu, \zeta, \bar{\zeta} = -\frac{N}{2}, -\frac{N}{2} + 1, \dots, \frac{N}{2}, \quad (1.20)$$

y con la siguiente relación entre μ y el número cuántico n

$$n = j + \mu; \quad N - n = j - \mu, \quad (1.21)$$

en donde j es el momento angular asociado al grupo $SU(2)$. Adicionalmente se define la base $|[N]n\rangle$ como

$$|[N]n\rangle = \frac{1}{\sqrt{(N-n)!n!}} (\hat{s}^\dagger)^{N-n} (\hat{a}^\dagger)^n |0\rangle, \quad (1.22)$$

que satisface las siguientes ecuaciones de valores propios

$$\hat{J}^2 |[N]n\rangle = \frac{N}{2} \left(\frac{N}{2} + 1 \right) |[N]n\rangle, \quad (1.23a)$$

$$\hat{J}_z |[N]n\rangle = \left(n - \frac{N}{2} \right) |[N]n\rangle, \quad (1.23b)$$

con los elementos de matriz de los generadores del grupo $U(2)$

$$\hat{N} |[N]n\rangle = N |[N]n\rangle, \quad (1.24a)$$

$$\hat{n} |[N]n\rangle = n |[N]n\rangle, \quad (1.24b)$$

$$\hat{a}^\dagger \hat{s} |[N]n\rangle = \sqrt{(N-n)(n+1)} |[N]n+1\rangle, \quad (1.24c)$$

$$\hat{s}^\dagger \hat{a} |[N]n\rangle = \sqrt{(N-n+1)n} |[N]n-1\rangle. \quad (1.24d)$$

Puesto que la introducción del bosón escalar $\hat{s}^\dagger(\hat{s})$ impide que la conexión entre el espacio algebraico y el espacio de configuración sea inmediata, deberá considerarse un método para establecer dicha conexión. Esto ha sido descrito de manera formal en las referencias [41, 42]. La realización de la coordenada y el momento será la siguiente

$$q \rightarrow \hat{Q} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{\hbar}{\omega\mu}} \frac{2\hat{J}_x}{\sqrt{N}}; \quad p \rightarrow \hat{P} = -\frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\hbar\omega\mu} \frac{2\hat{J}_y}{\sqrt{N}}, \quad (1.25)$$

con lo que se puede escribir el Hamiltoniano en el espacio algebraico $U(2)$

$$\hat{H}_{alg}^{U(2)} = \frac{1}{2\mu} \hat{P}^2 + \frac{\omega^2\mu}{2} \hat{Q}^2 \quad (1.26)$$

y sustituyendo (1.25) en el Hamiltoniano este se reescribe como

$$\hat{H}_{alg}^{U(2)} = \frac{\hbar\omega}{N}(\hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2) = \frac{\hbar\omega}{N}(\hat{J}^2 - \hat{J}_z^2), \quad (1.27)$$

en donde se usó la relación $\hat{J}^2 = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2$. Por lo que a partir de las relaciones (1.23), el Hamiltoniano tomará la forma

$$\hat{H}_{alg}^{U(2)} = \hbar\omega \left(\hat{n} + \frac{1}{2} - \frac{\hat{n}^2}{N} \right). \quad (1.28)$$

Como consecuencia, el Hamiltoniano será diagonal en la base del espacio $U(1)$ (1.22)

$$\hat{H}_{alg}^{U(2)} |[N]n\rangle = E_n |[N]n\rangle \quad (1.29)$$

con valores propios

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} - \frac{n}{N} \right). \quad (1.30)$$

Para cada uno de los operadores antes definidos y sus respectivas cadenas, se ha asociado una interpretación física clara. La cadena (1.18a), como pudo observarse en la representación algebraica del Hamiltoniano, se relaciona con la representación de la energía en la base de oscilador armónico, mientras que la cadena (1.18b) provee de una base en la que la coordenada es diagonal, y de manera análoga, la cadena (1.18c) una representación en la que el momento es diagonal. Entonces, las bases $|[N]\zeta\rangle$ y $|[N]\bar{\zeta}\rangle$ son las representaciones de la coordenada y el momento, respectivamente. Siguiendo un procedimiento similar al del método HO-DVR presentado en la sección anterior, las bases de la coordenada y el momento pueden expresarse en términos de la base de la energía

$$|[N]\zeta\rangle = \sum_{n=0}^N \langle [N]n|[N]\zeta\rangle |[N]n\rangle, \quad (1.31a)$$

$$|[N]\bar{\zeta}\rangle = \sum_{n=0}^N \langle [N]n|[N]\bar{\zeta}\rangle |[N]n\rangle, \quad (1.31b)$$

con lo que se pueden definir las matrices $\mathbf{T} = \|\langle [N]n|[N]\zeta\rangle\|$ y $\mathbf{W} = \|\langle [N]n|[N]\bar{\zeta}\rangle\|$, que establecen los coeficientes para el cambio de base en los que la coordenada y el momento son diagonales.

Ahora se podrá considerar la solución de un Hamiltoniano para un potencial general

$$\hat{H} = \frac{1}{2\mu} \hat{\mathcal{P}}^2 + V(\hat{\mathcal{Q}}), \quad (1.32)$$

en donde se escribieron la coordenada y el momento en términos del mapeo establecido en (1.25). El Hamiltoniano general se podrá reescribir en una forma más práctica si se suma y resta un término del tal forma que el Hamiltoniano de oscilador armónico (1.28) sea identificado

$$\hat{H} = \hbar\omega \left(\hat{n} + \frac{1}{2} - \frac{\hat{n}^2}{N} \right) + V'(\hat{\mathcal{Q}}) \quad (1.33)$$

con la siguiente definición

$$V'(\hat{Q}) = -\frac{\omega^2 \mu}{2} \hat{Q}^2 + V(\hat{Q}) \quad (1.34)$$

en donde se observa la sustracción del potencial de oscilador armónico. Y haciendo uso de la matriz de transformación \mathbf{T} , se puede escribir la representación algebraica del Hamiltoniano como

$$\mathbf{H} = \mathbf{\Lambda}^{(E)} + \mathbf{T}^\dagger \mathbf{\Lambda}^{(Q)} \mathbf{T}. \quad (1.35)$$

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

$$\|\mathbf{\Lambda}^{(E)}\| = \hbar\omega \left[\left(n + \frac{1}{2} - \epsilon \frac{n^2}{N} \right) \right] \delta_{n',n} \quad (1.36)$$

y $\mathbf{\Lambda}^{(Q)}$ es la contribución diagonal de la energía potencial

$$\|\mathbf{\Lambda}^{(Q)}\| = \hbar\omega \left[-\frac{\zeta^2}{N} + \frac{1}{\hbar\omega} V \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{\hbar}{\omega\mu}} \frac{2\zeta}{\sqrt{N}} \right) \right] \delta_{\zeta,\zeta'}. \quad (1.37)$$

Finalmente, cabe mencionar que un inconveniente del método $U(2)$ -UGA es que aparece una degeneración accidental que deberá ser removida. Para esto se introduce cierto parámetro ϵ en la representación matricial de oscilador armónico definida en (1.36), en donde $\epsilon = 1$ para $n < N/2$ y $\epsilon = 0$ para $n \geq N/2$.

1.3. Método de Pöschl-Teller (PT-DVR)

El método ADVR de Pöschl-Teller y sus características son tratadas en detalle en la referencia [37]. Se considera el potencial de Pöschl-Teller, cuya expresión analítica es

$$V_{PT}(q) = D \left[1 - \frac{1}{\cosh^2(\alpha q)} \right] = Du^2, \quad (1.38)$$

en donde D es un parámetro asociado a la profundidad del potencial, α es un parámetro asociado a su alcance y q es la coordenada física del sistema. Las soluciones de la ecuación de Schrödinger del Hamiltoniano asociado al potencial V_{PT} no forman una base completa para los estados ligados, por lo que no es apta para proponer un método DVR. Como alternativa, se propone la base asociada al mismo potencial [43]

$$\Phi_n^\sigma(u) = A_n^\sigma (1 - u^2)^{\frac{\sigma}{2}} C_n^{\sigma-1/2}(u); \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (1.39)$$

en donde $C_n^{\sigma-1/2}(u)$ son los polinomios de Gegenbauer con argumento en la variable natural $u = \tanh(\alpha q)$, σ es un parámetro que se toma como $\sigma = 1$ para desacoplar el espectro continuo del discreto [43] y la constante de normalización tiene la forma

$$A_n^\sigma = \sqrt{\frac{\alpha n! (\sigma + n - 1/2) (\Gamma[\sigma - 1/2])^2}{\pi 2^{2-2\sigma} \Gamma[2\sigma + n - 1]}}. \quad (1.40)$$

A partir de un método denominado de factorización se puede establecer un conjunto de operadores escalera $\{\hat{K}_\pm, \hat{K}_0\}$ con el siguiente efecto sobre la base [43]:

$$\hat{K}_+ \Phi_n^\sigma(u) = k_+ \Phi_{n+1}^\sigma(u), \quad (1.41a)$$

$$\hat{K}_- \Phi_n^\sigma(u) = k_- \Phi_{n-1}^\sigma(u), \quad (1.41b)$$

$$\hat{K}_0 \Phi_n^\sigma(u) = k_0 \Phi_n^\sigma(u), \quad (1.41c)$$

con las siguientes definiciones

$$k_+ = \sqrt{(n+1)(2\sigma+n+1)}, \quad (1.42a)$$

$$k_- = \sqrt{n(2\sigma+n-2)}, \quad (1.42b)$$

$$k_0 = n + \sigma - 1/2. \quad (1.42c)$$

Con base en lo anterior, se ha establecido una definición para la coordenada u y el momento en términos de operadores de ascenso y descenso [43]:

$$\hat{u} = \frac{1}{2} [\hat{A}_+ + \hat{A}_-]; \quad \hat{p} = \frac{i\hbar\alpha}{2} [\hat{B}_+ - \hat{B}_-], \quad (1.43)$$

con la siguiente acción de los operadores sobre la base

$$\hat{A}_+ \Phi_n^\sigma(u) = \sqrt{\frac{(n+1)(2\sigma+n-1)}{(n+\sigma-1/2)(n+\sigma+1/2)}} \Phi_{n+1}^\sigma(u), \quad (1.44)$$

$$\hat{A}_- \Phi_n^\sigma(u) = \sqrt{\frac{n(2\sigma+n-2)}{(n+\sigma-1/2)(n+\sigma-3/2)}} \Phi_{n-1}^\sigma(u), \quad (1.45)$$

$$\hat{B}_+ \Phi_n^\sigma(u) = (\sigma+n) \hat{A}_+ \Phi_n^\sigma(u), \quad (1.46)$$

$$\hat{B}_- \Phi_n^\sigma(u) = (\sigma+n-1) \hat{A}_- \Phi_n^\sigma(u). \quad (1.47)$$

Usando las expresiones anteriormente presentadas, si ahora se proyecta a un subespacio finito

$$\mathcal{L}_N^{QPT} = \{|\Phi_n^\sigma\rangle; n = 0, 1, \dots, N-1\}, \quad (1.48)$$

al efectuar la diagonalización de (1.43) se obtienen los siguientes vectores propios

$$|u_i\rangle = \sum_{n=0}^{N-1} \langle \Phi_n^\sigma | u_i \rangle |\Phi_n^\sigma\rangle; \quad (1.49a)$$

$$|p_i\rangle = \sum_{n=0}^{N-1} \langle \Phi_n^\sigma | p_i \rangle |\Phi_n^\sigma\rangle, \quad (1.49b)$$

en donde se definen los paréntesis de transformación $\mathbf{T} = \|\langle \Phi_n^\sigma | u_i \rangle\|$ y $\mathbf{W} = \|\langle \Phi_n^\sigma | p_i \rangle\|$ que proveen de representaciones en las que la coordenada y el momento son diagonales

$$\hat{u} |u_i\rangle = u_i |u_i\rangle; \quad \hat{p} |p_i\rangle = p_i |p_i\rangle. \quad (1.50)$$

Para la coordenada se tiene la relación $u = \tanh(\alpha q)$, por lo que para cualesquiera funciones de energía potencial y cinética se tendrá la siguiente representación

$$\langle u_j | V(\hat{u}) | u_i \rangle = V [q_i(u_i)] \delta_{ij}; \quad \langle p_j | G(\hat{p}) | p_i \rangle = G(p_i) \delta_{ij}, \quad (1.51)$$

con la relación

$$q_i = \frac{1}{\alpha} \operatorname{arctanh}(u_i). \quad (1.52)$$

Finalmente, y de manera análoga a lo establecido para el método HO-DVR, la representación matricial de un Hamiltoniano para un potencial general tendrá la misma forma que en (1.13):

$$\mathbf{H} = \mathbf{W}^\dagger \mathbf{\Lambda}^{(p)} \mathbf{W} + \mathbf{T}^\dagger \mathbf{\Lambda}^{(q)} \mathbf{T}, \quad (1.53)$$

con la diferencia de las nuevas definiciones para los paréntesis de transformación \mathbf{T} y \mathbf{W} y con las matrices diagonales de la energía cinética

$$\|\mathbf{\Lambda}^{(p)}\| = (p_i^2/2\mu) \delta_{ij}, \quad (1.54)$$

y energía potencial

$$\|\mathbf{\Lambda}^{(q)}\| = V [q_i(u_i)] \delta_{ij}. \quad (1.55)$$

1.4. Método de Morse (M-DVR)

El método ADVR de Morse se describe en detalle en las referencias [37, 39]. Se considera el potencial de Morse, cuya expresión analítica es

$$V_M(q) = D \left[\left(1 - e^{-\beta(q-q_0)} \right)^2 - 1 \right], \quad (1.56)$$

en D es un parámetro asociado a la profundidad del potencial, β es un parámetro asociado a su alcance, q_0 es la posición de equilibrio y q es la coordenada física del sistema. De manera similar al caso presentado en el método PT-DVR, las soluciones de la ecuación de Schrödinger del Hamiltoniano asociado al potencial V_M no forman una base completa para estados ligados, requisito que es necesario para la propuesta de un método DVR. La alternativa es la siguiente base completa asociada al mismo potencial y denominada Base Tridiagonal de Morse (TMB) [44]

$$\Phi_n^\sigma = A_n^\sigma L_n^{2\sigma-1}(y) y^\sigma e^{-y/2}; \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (1.57)$$

en donde $L_n^{2\sigma-1}$ son los polinomios asociados de Laguerre con argumento en la variable natural y , σ es un parámetro que se toma $\sigma = 1$ con el propósito de desacoplar el espectro de estados ligados del continuo [44] y la constante de normalización

$$A_n^\sigma = \sqrt{(\beta n!) / (\Gamma[2\sigma + 1])}. \quad (1.58)$$

La variable natural y del potencial de Morse se conecta con la coordenada física q a través de la siguiente expresión:

$$y = (2j + 1)e^{-\beta q}, \quad (1.59)$$

en donde j es otro parámetro relacionado a la profundidad del potencial.

Es posible encontrar operadores escalera $\{\hat{K}_\pm, \hat{K}_0\}$ relacionados con la base (1.57) y que cumplan las relaciones de conmutación del álgebra $su(1, 1)$ [44]. Estos se definen a través de su efecto sobre la base

$$\hat{K}_+ \Phi_n^\sigma(u) = k_+(n) \Phi_{n+1}^\sigma(u), \quad (1.60a)$$

$$\hat{K}_- \Phi_n^\sigma(u) = k_-(n) \Phi_{n-1}^\sigma(u), \quad (1.60b)$$

$$\hat{K}_0 \Phi_n^\sigma(u) = k_0 \Phi_n^\sigma(u), \quad (1.60c)$$

con las siguientes definiciones

$$k_+(n) = \sqrt{(n+1)(2\sigma+n)}, \quad (1.61a)$$

$$k_-(n) = \sqrt{n(2\sigma+n-1)}, \quad (1.61b)$$

$$k_0 = \sigma + n. \quad (1.61c)$$

Con base en lo anterior, se ha establecido una definición para la coordenada y y el momento en términos de los operadores (1.60)

$$\hat{y} = 2\hat{K}_0 - (\hat{K}_+ + \hat{K}_-); \quad \hat{p} = \frac{i\hbar\beta}{2} (\hat{K}_+ - \hat{K}_-), \quad (1.62)$$

y considerando la acción de los operadores sobre la base, los elementos de matriz de la coordenada y y el momento serán

$$\langle \Phi_{n'}^\sigma | \hat{y} | \Phi_n^\sigma \rangle = 2(\sigma+n) \delta_{n,n'} - (k_+(n) \delta_{n',n+1} + k_-(n) \delta_{n',n-1}), \quad (1.63a)$$

$$\langle \Phi_{n'}^\sigma | \hat{p} | \Phi_n^\sigma \rangle = \frac{i\hbar\beta}{2} (k_+(n) \delta_{n',n+1} - k_-(n) \delta_{n',n-1}). \quad (1.63b)$$

Si ahora se proyecta a un subespacio finito

$$\mathcal{L}_N^{TM B} = \{\Phi_n^\sigma; n = 0, 1, \dots, N-1\} \quad (1.64)$$

y posteriormente se diagonaliza la coordenada y y el momento, se generan los siguientes vectores propios

$$|y_i\rangle = \sum_{n=0}^{N-1} \langle \Phi_n^\sigma | u_i \rangle | \Phi_n^\sigma \rangle; \quad (1.65a)$$

$$|p_i\rangle = \sum_{n=0}^{N-1} \langle \Phi_n^\sigma | p_i \rangle | \Phi_n^\sigma \rangle, \quad (1.65b)$$

en donde se definen los paréntesis de transformación $\mathbf{T} = \|\langle \Phi_n^\sigma | u_i \rangle\|$ y $\mathbf{W} = \|\langle \Phi_n^\sigma | p_i \rangle\|$ que proveen de representaciones en las que la coordenada y el momento son diagonales

$$\hat{y} |y_i\rangle = y_i |y_i\rangle; \quad \hat{p} |p_i\rangle = p_i |p_i\rangle. \quad (1.66)$$

Para la coordenada se tiene la relación $y = (2j + 1)e^{-\beta q}$, por lo que para cualesquiera funciones de energía potencial y cinética se tendrá la siguiente representación

$$\langle u_j | V(\hat{y}) | u_i \rangle = V [q_i(y_i)] \delta_{ij}; \quad \langle p_j | G(\hat{p}) | p_i \rangle = G(p_i) \delta_{ij}, \quad (1.67)$$

con la relación

$$q_i = -\frac{1}{\beta} \ln \frac{y_i}{(2j + 1)}. \quad (1.68)$$

Finalmente, y de manera análoga a lo establecido para los métodos HO-DVR y PT-DVR, la representación matricial de un Hamiltoniano para un potencial general tendrá la misma forma que en (1.13):

$$\mathbf{H} = \mathbf{W}^\dagger \mathbf{\Lambda}^{(p)} \mathbf{W} + \mathbf{T}^\dagger \mathbf{\Lambda}^{(q)} \mathbf{T}, \quad (1.69)$$

con la diferencia de las nuevas definiciones para los paréntesis de transformación \mathbf{T} y \mathbf{W} y con las matrices diagonales de la energía cinética

$$||\mathbf{\Lambda}^{(p)}|| = (p_i^2/2\mu) \delta_{ij}, \quad (1.70)$$

y energía potencial

$$||\mathbf{\Lambda}^{(q)}|| = V [q_i(y_i)] \delta_{ij}. \quad (1.71)$$

1.5. Métodos ADVR en sistemas m -dimensionales

En esta sección se extenderán de manera general, los métodos ADVR antes presentados para sistemas m -dimensionales. En el presente contexto, hay dos métodos que permiten estudiar sistemas de dimensión mayor: proponer un método DVR con base en sistemas que intrínsecamente estén definidos en la dimensión deseada, por ejemplo, un oscilador armónico en 3D; o bien, hacer uso del producto directo en una base ADVR 1D. En este trabajo se hará uso del segundo método. El siguiente desarrollo matemático se ejemplificará con una base de oscilador armónico, aunque la implementación en los métodos PT-DVR o M-DVR es inmediata si se efectúa el mapeo $|n\rangle \rightarrow |\Phi_n^\sigma\rangle$ correspondiente.

El Hamiltoniano de un sistema de dimensión m se podrá diagonalizar en una base de producto directo

$$|n_{e_1} n_{e_2} \dots n_{e_m}\rangle = \prod_k^m \otimes |n_{e_k}\rangle, \quad (1.72)$$

siendo e_k la k -ésima coordenada del sistema.

Con el fin de generar la base DVR se considera la base discreta asociada con la coordenada e_k , la cual toma la siguiente forma

$$|e_{k,i_k}\rangle = \sum_{n_{e_k}=0}^{N_k-1} \langle n_{e_k} | e_{k,i_k} \rangle |n_{e_k}\rangle, \quad (1.73a)$$

$$|p_{e_k, i_k}\rangle = \sum_{n_{e_k}=0}^{N_k-1} \langle n_{e_k} | p_{e_k, i_k} \rangle |n_{e_k}\rangle, \quad (1.73b)$$

en donde N_k es la dimensión de la base en el k -ésimo grado de libertad.

En términos de la base DVR (1.73a) para la representación de la coordenada, el producto directo (1.72) toma se puede expresar como

$$|n_{e_1} n_{e_2} \dots n_{e_m}\rangle = \prod_k^m \otimes \left(\sum_{i_k=1}^{N_k} \langle e_{k, i_k} | n_{e_k} \rangle |e_{k, i_k}\rangle \right), \quad (1.74)$$

siendo conveniente definir los elementos de la matriz de coeficientes de transformación como

$$\|\mathbf{T}\| = \prod_k^m \otimes \langle e_{k, i_k} | n_{e_k} \rangle, \quad (1.75)$$

y en términos de la matriz \mathbf{T} , el producto directo (1.72) se puede generalizar de la siguiente forma

$$|\alpha\rangle = \sum_{\beta=1}^{\prod N_k} T_{\beta, \alpha} |\beta\rangle, \quad (1.76)$$

en donde el estado $|\alpha\rangle$ se define como

$$|\alpha\rangle = \prod_k^m \otimes |n_{e_k}\rangle, \quad (1.77)$$

mientras que para $|\beta\rangle$

$$|\beta\rangle = \prod_k^m \otimes |e_{k, i_k}\rangle; \quad (1.78)$$

con el siguiente mapeo en los índices

$$\alpha = \sum_{k=1}^m \left(n_{e_k} \prod_{j=k}^m N_{j+1} \right); \quad n_{e_k} = 0, 1, \dots, N_k - 1; \quad (1.79)$$

$$\beta = \sum_{k=1}^m \left(i_k \prod_{j=k}^m N_{j+1} - \prod_{j=k}^m N_{j+1} \right); \quad i_k = 1, 2, \dots, N_k; \quad (1.80)$$

Siguiendo el mismo procedimiento para la representación del momento (1.73b), el producto directo (1.72) se expresa como

$$|n_{e_1} n_{e_2} \dots n_{e_m}\rangle = \prod_k^m \otimes \left(\sum_{i_k=1}^{N_k} \langle p_{e_k, i_k} | n_{p_{e_k}} \rangle |p_{e_k, i_k}\rangle \right), \quad (1.81)$$

con los elementos de la matriz de coeficientes de transformación

$$\|\mathbf{W}\| = \prod_k^m \otimes \langle p_{e_k, i_k} | n_{e_k} \rangle, \quad (1.82)$$

se puede simplificar la base de producto directo (1.81)

$$|\alpha\rangle = \sum_{\gamma=1}^{\prod N_k} W_{\gamma, \alpha} |\gamma\rangle, \quad (1.83)$$

en donde

$$|\gamma\rangle = \prod_k^m \otimes |p_{e_k, i_k}\rangle, \quad (1.84)$$

con una relación similar a (1.80) para γ .

Considerando un Hamiltoniano para un potencial general m D en el espacio de configuración

$$\hat{H} = \frac{1}{2\mu} \sum_k^m \hat{p}_{e_k}^2 + V(\{e_k\}), \quad (1.85)$$

su representación algebraica en las bases discretas de la coordenada y el momento será

$$\mathbf{H} = \mathbf{W}^\dagger \mathbf{\Lambda}^{(\mathbf{p})} \mathbf{W} + \mathbf{T}^\dagger \mathbf{\Lambda}^{(V)} \mathbf{T}, \quad (1.86)$$

en donde se definen las matrices diagonales en la representación del momento

$$\|\mathbf{\Lambda}^{(\mathbf{p})}\| = \frac{1}{2\mu} \left\| \prod_k^m \otimes \langle p_{e_k, i_k} | \sum_k^m \hat{p}_{e_k}^2 \prod_k^m \otimes | p_{e_k, i_k} \rangle \right\| = \frac{1}{2\mu} \left(\sum_k^m p_{e_k, i_k}^2 \right) \prod_k^m \delta_{i_k, i'_k}, \quad (1.87)$$

y de la coordenada

$$\|\mathbf{\Lambda}^{(V)}\| = \left\| \prod_k^m \otimes \langle e_{k, i_k} | V(\{e_k\}) \prod_k^m \otimes | e_{k, i_k} \rangle \right\| = V(\{e_{k, i_k}\}) \prod_k^m \delta_{i_k, i'_k}. \quad (1.88)$$

Una vez establecido el procedimiento general para extender los métodos ADVR, se podrán estudiar sistemas multidimensionales con una base de producto directo. En este contexto se pueden plantear distintos problemas: desde sistemas con múltiples partículas interactuando, hasta un caso menos complejo como el de una partícula sometida a un potencial 2D o 3D. A pesar de la ventaja que representa el tratamiento algebraico del problema, el producto directo tendrá la desventaja que la dimensión de la base crece como el producto de las dimensiones de la base de cada grado de libertad $\{N_k\}$. Para tratar con este problema se han hecho distintas propuestas, tal como el algoritmo de Lanczos, el cual no requiere almacenar la matriz asociada al Hamiltoniano [45]. Y en adición al algoritmo, se ha propuesto reducir el tamaño del producto directo excluyendo funciones base que no contribuyen a las funciones de onda asociadas a los niveles energéticos de interés [31]. En el presente trabajo, se propone otra alternativa para la simplificación del cálculo: hacer uso de una base de funciones adaptadas por simetría. En este contexto, la base de funciones

una vez proyectada tendrá la forma general

$$\left| {}_q\phi_\gamma^{(\Gamma)} \right\rangle = S_{\alpha; q\gamma\Gamma} |\alpha\rangle, \quad (1.89)$$

donde Γ y γ son las representaciones irreducibles asociadas a una cadena de grupos. Mientras que q es un índice de multiplicidad, el cual como se describirá en el siguiente capítulo, dará cuenta de la dimensión de la matriz a diagonalizar una vez tomada en cuenta la base adaptada por simetría. A partir de lo anterior, el Hamiltoniano (1.86) se simplificará de acuerdo a

$$\mathbf{H}_s = \mathbf{S}^\dagger \left[\mathbf{W}^\dagger \mathbf{\Lambda}^{(P)} \mathbf{W} + \mathbf{T}^\dagger \mathbf{\Lambda}^{(V)} \mathbf{T} \right] \mathbf{S}, \quad (1.90)$$

con la forma diagonal en bloques

$$\mathbf{H}_s = \sum_{\Gamma} \oplus \mathbf{H}_s^{\Gamma}, \quad (1.91)$$

en donde cada bloque porta la Γ -ésima representación irreducible del grupo de simetría asociado al sistema con dimensión $q^2(\Gamma)$. A pesar de la simplificación que ofrece el uso de una base adaptada por simetría, el uso de esta metodología ofrece como ventaja adicional el etiquetado de estados de acuerdo a las representaciones irreducibles Γ y γ . Lo anterior será fundamental para estudiar la degeneración existente en los potenciales 2D cuadrado y rectangular, que es uno de los principales objetivos de este trabajo. En el siguiente capítulo se presentarán las bases de un método de proyección sumamente eficiente para obtener funciones adaptadas por simetría, el cual recibe el nombre de método de funciones propias.

1.5.1. Producto directo para sistemas bidimensionales

En la sección anterior se presentó de manera general la extensión multidimensional de los métodos ADVR en el marco del producto directo. Puesto que en este trabajo se estudiarán problemas con dos grados de libertad tales como una partícula sometida a pozos de potencial cuadrado y rectangular 2D, será conveniente estudiar el caso particular en dos dimensiones del producto directo. De la misma forma, se ejemplificará con una base de oscilador armónico, con el siguiente mapeo $|n_x\rangle \otimes |n_y\rangle \rightarrow |\Phi_{n_x}^\sigma\rangle \otimes |\Phi_{n_y}^\sigma\rangle$ que permite hacer uso de los métodos PT-DVR y M-DVR.

El Hamiltoniano asociado a una partícula en un potencial 2D se podrá diagonalizar en una base de producto directo

$$|n_x n_y\rangle = |n_x\rangle \otimes |n_y\rangle \quad (1.92)$$

con x y y como las coordenadas cartesianas del sistema.

De manera análoga a lo establecido para los métodos ADVR-1D, se debe proponer una base discreta asociada a las coordenadas. Para x

$$|x_i\rangle = \sum_{n_x=0}^{N_x-1} \langle n_x|x_i\rangle |n_x\rangle, \quad (1.93a)$$

$$|p_{xi}\rangle = \sum_{n_x=0}^{N_x-1} \langle n_x|p_{xi}\rangle |n_x\rangle; \quad (1.93b)$$

mientras que para la coordenada y

$$|y_j\rangle = \sum_{n_y=0}^{N_y-1} \langle n_y|y_j\rangle |n_y\rangle, \quad (1.94a)$$

$$|p_{yj}\rangle = \sum_{n_y=0}^{N_y-1} \langle n_y|p_{yj}\rangle |n_y\rangle. \quad (1.94b)$$

Haciendo uso de las bases DVR (1.93a) y (1.94a), el producto directo (1.92) se expresa como

$$|n_x n_y\rangle = \sum_{i=1}^{N_x} \sum_{j=1}^{N_y} \langle x_i|n_x\rangle \langle y_j|n_y\rangle |x_i\rangle \otimes |y_j\rangle, \quad (1.95)$$

con la siguiente notación para los elementos de las matrices de transformación

$$A_{i,n_x} = \langle x_i|n_x\rangle, \quad (1.96a)$$

$$B_{j,n_y} = \langle y_j|n_y\rangle, \quad (1.96b)$$

$$T_{ij,n_x n_y} = \langle x_i|n_x\rangle \langle y_j|n_y\rangle, \quad (1.96c)$$

y en términos del producto de Kronecker

$$\mathbf{T} = \mathbf{A} \otimes \mathbf{B}. \quad (1.97)$$

Haciendo uso de la definición de la matriz \mathbf{T} , el producto directo (1.92) se simplifica de la siguiente forma

$$|\alpha\rangle = \sum_{\beta=1}^{N_x \times N_y} T_{\beta,\alpha} |\beta\rangle, \quad (1.98)$$

siendo α el índice asociado al estado del sistema

$$|\alpha\rangle = |n_x\rangle \otimes |n_y\rangle, \quad (1.99)$$

y β el índice asociado a la base discreta

$$|\beta\rangle = |x_i\rangle \otimes |y_j\rangle. \quad (1.100)$$

Al hacer uso de la expresión (1.79), se puede establecer el mapeo asociado a los índices n_x y n_y

$$\alpha = n_y + N_y n_x; \quad n_{x(y)} = 0, 1, \dots, N_{x(y)} - 1, \quad (1.101)$$

y de manera análoga, con la expresión (1.80) se establece el mapeo de los índices i y j

$$\beta = j + N_y (i - 1); \quad i(j) = 1, 2, \dots, N_{x(y)}. \quad (1.102)$$

El mapeo de los índices antes presentado se puede entender como una malla de puntos en un espacio bidimensional. Cada uno de estos puntos estará asociado a un estado del sistema, o bien, a un estado de la base ADVR para α y β , respectivamente.

Bajo la misma lógica, para las representaciones del momento (1.93b) y (1.94b), el producto directo (1.92) se expresa como

$$|n_x n_y\rangle = \sum_{i=1}^{N_x} \sum_{j=1}^{N_y} \langle p_{xi} | n_x \rangle \langle p_{yj} | n_y \rangle |p_{xi}\rangle \otimes |p_{yj}\rangle, \quad (1.103)$$

con la siguiente notación para los elementos de las matrices de transformación

$$C_{i,n_x} = \langle p_{xi} | n_x \rangle, \quad (1.104a)$$

$$D_{j,n_y} = \langle p_{yj} | n_y \rangle, \quad (1.104b)$$

$$W_{ij,n_x n_y} = \langle p_{xi} | n_x \rangle \langle p_{yj} | n_y \rangle, \quad (1.104c)$$

y en términos del producto de Kronecker

$$\mathbf{W} = \mathbf{C} \otimes \mathbf{D}. \quad (1.105)$$

Haciendo uso de la definición de la matriz \mathbf{W} , el producto directo (1.92) se simplifica de la siguiente forma

$$|\alpha\rangle = \sum_{\beta=1}^{N_x \times N_y} T_{\gamma,\alpha} |\gamma\rangle, \quad (1.106)$$

en donde $|\alpha\rangle = |n_x\rangle \otimes |n_y\rangle$, $|\gamma\rangle = |p_{xi}\rangle \otimes |p_{yj}\rangle$ y $\gamma = j + N_y (i - 1)$.

Finalmente, considerando un Hamiltoniano para un potencial general 2D en el espacio de configuración

$$\hat{H} = \frac{1}{2\mu} (\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2) + V(x, y), \quad (1.107)$$

se tendrá la siguiente representación para la energía cinética

$$\begin{aligned} \langle n'_x n'_y | G(p_x, p_y) | n_x n_y \rangle &= \sum_{i',j'} \sum_{i,j} \langle n'_x | p_{xi'} \rangle \langle n'_y | p_{yj'} \rangle \langle p_{xi'} | \otimes \langle p_{yj'} | G(p_x, p_y) \\ &\quad \langle n_x | p_{xi} \rangle \langle n_y | p_{yj} \rangle |p_{xi}\rangle \otimes |p_{yj}\rangle, \end{aligned} \quad (1.108)$$

con $G(p_x, p_y) = 1/(2\mu)(p_x^2 + p_y^2)$. Y de forma similar, para la energía potencial

$$\begin{aligned} \langle n'_x n'_y | V(x, y) | n_x n_y \rangle &= \sum_{i', j'} \sum_{i, j} \langle n'_x | x_{i'} \rangle \langle n'_y | y_{j'} \rangle \langle x_{i'} | \otimes \langle y_{j'} | V(x, y) \\ &\quad \langle n_x | x_i \rangle \langle n_y | y_j \rangle | x_i \rangle \otimes | y_j \rangle. \end{aligned} \quad (1.109)$$

Utilizando las definiciones (1.96c) y (1.104c) para los coeficientes de transformación y con las representaciones de la energía cinética (1.108) y potencial (1.109) la representación matricial del Hamiltoniano en el marco del método HO-DVR es

$$\mathbf{H} = \mathbf{W}^\dagger \mathbf{\Lambda}^{(\mathbf{P})} \mathbf{W} + \mathbf{T}^\dagger \mathbf{\Lambda}^{(V)} \mathbf{T}, \quad (1.110)$$

siendo $\mathbf{\Lambda}^{(\mathbf{P})}$ una matriz diagonal en la representación del momento

$$\left\| \mathbf{\Lambda}^{(\mathbf{P})} \right\| = \left\| \langle p_{xi'} | \otimes \langle p_{yj'} | G(p_x, p_y) | p_{xi} \rangle \otimes | p_{yj} \rangle \right\| = \frac{1}{2\mu} (p_{xi}^2 + p_{yj}^2) \delta_{ii'} \delta_{jj'}, \quad (1.111)$$

y $\mathbf{\Lambda}^{(V)}$ una matriz diagonal en la representación de la coordenada

$$\left\| \mathbf{\Lambda}^{(V)} \right\| = \left\| \langle x_{i'} | \otimes \langle y_{j'} | V(x, y) | x_i \rangle \otimes | y_j \rangle \right\| = V(x_i, y_j) \delta_{ii'} \delta_{jj'}. \quad (1.112)$$

Teoría de representaciones de grupos

La importancia de la teoría de representaciones de grupos radica en que establece la conexión entre una teoría física, como es el caso de la mecánica cuántica, con la simetría del sistema. El propósito de este capítulo es introducir los conceptos de la teoría de representación de grupos necesarios para los objetivos de este trabajo. Primero se presentarán los conceptos fundamentales de la teoría abstracta de grupos, tal como la definición de grupo, los conceptos de clases laterales y de conjugación y el producto semidirecto entre grupos. Después, se introducirá la teoría de representaciones de grupos a partir del concepto de representación. Posteriormente, y con base en los conceptos ya establecidos, se introducirá un método de proyección de funciones, el cual será fundamental para el estudio de los distintos potenciales escalón a partir de la simetría del sistema, además de que permitirá simplificar en gran medida los cálculos efectuados. Finalmente, se presentará de manera simplificada el proceso de inducción de representaciones, procedimiento fundamental para generar las representaciones irreducibles del grupo completo de simetría de los potenciales en 2D.

2.1. Teoría abstracta de grupos

En esta sección se describirán los elementos básicos de la teoría de grupos. Estos conceptos otorgan los fundamentos matemáticos para la introducción del método de funciones propias para la obtención de una base de funciones adaptadas por simetría, además de la inducción de representaciones irreducibles a partir de un subgrupo.

2.1.1. Definición de grupo

Se dice que un conjunto de elementos $G = \{a, b, c, \dots\}$ forma un grupo si dada una ley de composición entre los elementos (representada por el símbolo \circ), se cumplen los siguientes postulados [8, 46]:

1. **Existencia de la identidad:** Entre los elementos del conjunto G existe un único elemento e llamado elemento identidad, tal que para cualquier elemento en G se cumple lo siguiente

$$\forall a \in G; \quad a \circ e = e \circ a = a$$

2. **Condición de cierre:** La composición de cualesquiera dos elementos del grupo corresponde a un único elemento del grupo.

$$\forall a, b \in G; \quad a \circ b \in G; \quad b \circ a \in G.$$

3. **Existencia del inverso:** Para cualquier elemento a del conjunto G existe un único elemento inverso a^{-1} tal que se cumple que

$$\forall a \in G; \quad a \circ a^{-1} = a^{-1} \circ a = e$$

4. **Asociatividad:** Para la composición de tres o más elementos del conjunto G se cumple la siguiente relación

$$\forall a, b, c \in G; \quad a \circ (b \circ c) = (a \circ b) \circ c = a \circ b \circ c$$

Para que un conjunto sea considerado grupo se deberán cumplir los cuatro postulados. El número de elementos del grupo G se identifica como el orden del grupo $|G|$. Dada la anterior definición, podrán ser identificados tres tipos de grupos: si los elementos forman un conjunto finito numerable, se dice que se tiene un *grupo finito*; si los elementos forman un conjunto infinito numerable se tendrá un *grupo infinito discreto*; finalmente, si los elementos del grupo forman un continuo entonces se tiene un *grupo continuo* [8].

2.1.2. Subgrupo

Si existe un subconjunto de elementos del grupo G que forman un grupo H por si mismos dada la misma ley de composición que en G , entonces se dice que H es un subgrupo de G , representado por $G \supset H$. Todo grupo posee al menos dos subgrupos denominados *subgrupos impropios*: el subgrupo formado por la identidad y el grupo mismo. Cualquier otro subgrupo es llamado *subgrupo propio* [46, 47].

Adicionalmente, el subgrupo H podrá tener un subgrupo K por si mismo. Estos conjuntos forman una cadena de subgrupos,

$$G \supset H \supset K \supset \dots$$

En el contexto de la definición de un subgrupo, se tendrá el siguiente teorema [46, 48]:

Teorema de Lagrange. El orden de un subgrupo de un grupo finito es un divisor del orden del grupo

$$G \supset H \quad \Rightarrow \quad \frac{|G|}{|H|} = |\sigma|, \tag{2.1}$$

donde $|\sigma|$ es un número entero. Este teorema será de utilidad en la definición de clases laterales, como se verá a continuación.

2.1.3. Clases laterales

Sea $H = \{e, h_2, \dots, h_{|H|}\}$ un subgrupo propio de G y suponiendo la existencia de un elemento a tal que $a \in G$ y $a \notin H$, se podrá formar el conjunto de productos $aH = \{a, ah_2, \dots, ah_{|H|}\}$. Dicho conjunto recibe el nombre de clase lateral izquierda. A partir de esta definición, se puede proponer expresar el grupo G como una unión de clases laterales izquierdas

$$G = \bigcup_{\sigma=1}^{|\sigma|} s_{|\sigma|}H; \quad \frac{|G|}{|H|} = |\sigma|. \quad (2.2)$$

El conjunto de elementos s_σ reciben el nombre de elementos representativos del grupo G . Es importante notar que el número de elementos representativos de un grupo en términos de sus clases laterales estará dado por la expresión (2.1), establecida por el teorema de Lagrange. De manera análoga, existirán las clases laterales derechas, dada por el producto Hs_σ , con las que se podrá expresar de la misma forma el grupo G [46, 47].

2.1.4. Clases de conjugación

Se dice que un elemento b que pertenece al grupo G es conjugado a otro elemento a que pertenece al mismo grupo si existe un elemento $u \in G$ tal que

$$b = uau^{-1}, \quad (2.3)$$

de donde es evidente que si $u = e$, entonces el elemento b es conjugado consigo mismo, lo que se conoce como propiedad de reflexividad. De la misma relación (2.3) se puede deducir que $a = u^{-1}bu$, lo que implica simetría en la conjugación. Es posible demostrar que si un elemento b es conjugado a c , y a es conjugado a b , entonces a será un elemento conjugado de c , por lo que cumple con una propiedad de transitividad. De las observaciones anteriores, se puede concluir que la conjugación es una relación de equivalencia [47].

A partir de la definición de conjugación, se puede inferir que existirán conjuntos dentro del mismo grupo cuyos elementos estarán conjugados unos con otros. Estos conjuntos se donominan clases de conjugación, y se representan como K_i . Una característica relevante de un grupo es el número de clases que lo componen, lo que se representa por $|K|$. A partir de lo anterior, es fácil expresar un grupo arbitrario G como un desarrollo de clases de conjugación

$$G = \bigcup_{i=1}^{|K|} K_i. \quad (2.4)$$

La importancia de las clases de conjugación es evidente cuando se trata con la realización de un grupo abstracto, como es el caso de los grupos puntuales. Dentro de estos grupos, los elementos estarán clasificados en clases de conjugación.

2.1.5. Subgrupo invariante y grupo factor

Dado un subgrupo H de G , se dice que el subgrupo H es invariante en G si se cumple la siguiente relación

$$ah_i a^{-1} \in H; \quad i = 1, 2, \dots, |H|; \quad \forall a \in G. \quad (2.5)$$

lo que quiere decir que al conjugar todo elemento del subgrupo H , se recupera el mismo subgrupo, el cual es invariante en G y se expresa como $H \triangleleft G$ [46, 47].

En el mismo contexto, rotomando la expresión (2.2) que representa un desarrollo en clases laterales del grupo G , aunque con H invariante, se tiene

$$G = \bigcup_{\sigma=1}^{|\sigma|} s_{|\sigma|} H; \quad H \triangleleft G. \quad (2.6)$$

Para este desarrollo se tiene un conjunto de clases laterales izquierdas $\{s_\sigma H\}$. Este conjunto de clases laterales forma por si mismo un grupo, lo que es fácil de demostrar se evalúan los postulados que definen un grupo. Este nuevo grupo compuesto por las clases laterales, cuando se cumple que $H \triangleleft G$, forma un grupo denominado grupo factor, el cual se representa como G/H [48].

2.1.6. Producto semidirecto

Un grupo arbitrario G es un producto semidirecto de dos subgrupos L y M si se cumplen las siguientes tres condiciones:

1. L es un subgrupo invariante en G : $L \triangleleft G$
2. L y M tienen por intersección la identidad: $L \cap M = e$
3. Todo elemento $g_i \in G$ se puede expresar como un producto $g_i = l_j m_k$ para $l_j \in L$ y $m_k \in M$.

Al cumplirse las condiciones anteriores, el producto semidirecto se define como

$$G = L \wedge M = \bigcup_{j=1}^{|L|} \bigcup_{k=1}^{|M|} l_j m_k, \quad (2.7)$$

por lo que se infiere que el orden de G será $|G| = |L||M|$ [46].

2.2. Representaciones de grupos

Como ya fue mencionado, la importancia de la teoría de representaciones de grupos es que esta proporcionará la conexión entre la mecánica cuántica y la simetría de un sistema. En esta

sección se introducirán los conceptos básicos de dicha teoría matemática.

2.2.1. Representaciones vectoriales lineales

Se considera un conjunto de operadores lineales $\{\hat{A}, \hat{B}, \hat{C}, \dots\}$ definidos en un espacio vectorial \mathcal{L} . Este conjunto de operadores podrá satisfacer los postulados de grupo definidos en la sección 2.1.1. Si se cumple dicha condición, el conjunto recibirá el nombre de grupo de operadores lineales. Dada la condición anterior, la acción sucesiva de dos operadores cumple que

$$\hat{C}\mathbf{x} = \hat{B}(\hat{A}\mathbf{x}); \quad \forall \mathbf{x} \in \mathcal{L}, \quad (2.8)$$

la identidad del grupo es el operador identidad $\hat{1}$ y se cumple que cada operador posee su inverso.

Se dice que un mapeo entre dos estructuras algebraicas es homomorfo si el mapeo $f : L \rightarrow M$ entre los conjuntos L y M cumple que

$$f(x \circ y) = f(x) \circ f(y); \quad \forall x, y \in L. \quad (2.9)$$

Haciendo uso de la definición anterior, si existe un mapeo homomorfo entre un grupo abstracto arbitrario G a un grupo de operadores $\hat{D}(G)$ definidos en \mathcal{L} , entonces se dice que los elementos $\hat{D}(g)$ son representaciones del grupo G en el espacio vectorial \mathcal{L} [48]. El mapeo entre el grupo abstracto y el grupo de operadores se representa como

$$g \xrightarrow{D} \hat{D}(g); \quad \forall g \in G. \quad (2.10)$$

En este mapeo se cumple que si el espacio de representación \mathcal{L} es de orden m , la representación será m -dimensional. Puesto que se habla de un mapeo homomorfo, los operadores satisfacen la misma regla de producto que los elementos del grupo

$$D(g_1 g_2) = D(g_1) D(g_2); \quad g_1, g_2 \in G. \quad (2.11)$$

Por otra parte, en el marco del álgebra lineal, el conjunto de operadores $\{\hat{A}, \hat{B}, \hat{C}, \dots\}$ podrá expresarse a su vez como un conjunto de representaciones matriciales $\{\mathbf{A}, \mathbf{B}, \mathbf{C}, \dots\}$. Lo anterior se logra al establecer la acción de los operadores sobre cierta base, es decir,

$$\hat{D}(g)\mathbf{e}_i = \sum_{j=1}^m D_{ji}(g)\mathbf{e}_j, \quad (2.12)$$

siendo $D_{ij}(g)$ los elementos de matriz del operador $\hat{D}(g)$ y $\{\mathbf{e}_i, \quad i = 1, 2, \dots, m\}$ los elementos de la base. Lo anterior establece un mapeo homomorfo entre un grupo abstracto arbitrario G y un conjunto de matrices $\mathbf{D}(G)$. Los elementos de este conjunto reciben el nombre de representaciones matriciales. Será importante notar que un grupo G tendrá más de una representación para cada uno de sus elementos. Para lograr distinguir las representaciones se elige el índice μ con la siguiente notación $\mathbf{D}^{(\mu)}(G)$ para la μ -ésima representación matricial [46, 48].

Una definición importante en la teoría de representaciones de grupos es la de caracter de una representación. Este se representa por $\chi^{(\mu)}(G)$ y se define como

$$\chi^{(\mu)}(G) = \text{tr} \left(\mathbf{D}^{(\mu)}(G) \right) = \sum_{i=1}^m D_{ii}(G). \quad (2.13)$$

Es importante mencionar que si bien, los elementos de una clase de conjugación poseen representaciones irreducibles distintas, el caracter de dichas representaciones será el mismo. Esta es una de las principales ventajas de esta definición.

2.2.2. Análisis de representaciones

Una vez establecida la idea de que los elementos de un grupo G podrán ser representados como matrices, convendrá estudiar las propiedades de dichas representaciones matriciales. Es posible clasificar las representaciones en dos tipos: representaciones reducibles identificadas como $\mathbf{\Delta}^{(red)}(R)$ y representaciones irreducibles identificadas como $\mathbf{D}^{(\mu)}(R)$; en donde R es un elemento del grupo G . Se dice que una representación es reducible cuando esta se constituye por submatrices, es decir, puede ser expresada en bloques. Para lograr la representación diagonal en bloques se podrá efectuar un cambio de base $\mathbf{S}^{-1}\mathbf{\Delta}^{(red)}(R)\mathbf{S}$, lo que a su vez permite la expresión de la representación reducible en términos de una suma directa de representaciones matriciales irreducibles, es decir,

$$\mathbf{S}^{-1}\mathbf{\Delta}^{(red)}(R)\mathbf{S} = \sum_{\mu}^{|RI|} \oplus a_{\mu}\mathbf{D}^{(\mu)}(R), \quad (2.14)$$

en donde $|RI|$ es el número de representaciones irreducibles del grupo y a_{μ} es un entero positivo que indica el número de veces que se contiene la μ -ésima representación en $\mathbf{\Delta}^{(red)}(R)$ [48]. La existencia de las representaciones irreducibles surge de manera natural si se considera la descomposición de un espacio de representación \mathcal{L}_m en subespacios invariantes de la siguiente forma

$$\mathcal{L}_m = \sum_{\mu}^{|RI|} \oplus \mathcal{L}_{(\mu)}. \quad (2.15)$$

Estos subespacios se denominan invariantes puesto que sus elementos no se mezclan bajo las operaciones del grupo [46]. Ejemplo de subespacios invariantes son las soluciones del átomo de hidrógeno, en donde los subespacios podrán ser los armónicos cartesianos con el mismo momento angular l al aplicar rotaciones en tres dimensiones.

2.2.3. Representación subducida

Dado un subgrupo $H = \{h_1, h_2, \dots, h_{|H|}\}$ de G , y siendo $\mathbf{D}^{(\mu)}(G)$ una representación irreducible de G ; el conjunto de representaciones matriciales $\{\mathbf{D}^{(\mu)}(h_i)\}$ serán representaciones de H . Dicha representación $\mathbf{D}^{(\mu)}(H)$ recibirá el nombre de representación subducida y en general

será reducible a una suma directa de representaciones irreducibles:

$$\mathbf{S}^{-1}\mathbf{D}^{(\mu)}(R)\mathbf{S} = \sum_{\nu} \oplus a_{\nu}^{\mu} \mathbf{D}^{(\nu)}(R); \quad R \in H. \quad (2.16)$$

Es importante notar que se hizo uso del índice μ para las representaciones irreducibles del grupo G , mientras que del índice ν para las del subgrupo H [46].

Visto de otra forma, el proceso de subducción es restringir una representación $\mathbf{D}^{(\mu)}$ de un grupo G , a los elementos de un subgrupo H de G [47]. Lo anterior se escribe mediante la siguiente notación

$$\mathbf{D}^{(\mu)}(G) \downarrow H \equiv {}^{\mu}G \downarrow H = \{\mathbf{D}^{(\mu)}(R) | R \in H\}. \quad (2.17)$$

El proceso de subducción se encuentra íntimamente relacionado con la reducción de la simetría de un sistema. Esta reducción es común en situaciones en las que existe un rompimiento de la simetría, por lo que la subducción será un concepto clave para estudiar dicho fenómeno [49]. Esto quedará en evidencia al estudiar los pozos de potencial en 2D.

Con base en la subducción de representaciones, se podrá otorgar una clasificación a una cadena de subgrupos. Dada la cadena $G \supset H$, se dice que esta es canónica si en ${}^{\mu}G \downarrow H$ se cumple que $a_{\nu}^{\mu} \leq 1$; es decir, cada representación irreducible del subgrupo H estará contenida máxima una vez en la representación subducida [46].

2.3. Proyección de funciones

La proyección de funciones es uno de los conceptos más relevantes de la teoría de representaciones de grupos. Como se mencionó en la sección 1.5, la proyección permitirá obtener una base de funciones adaptadas por simetría, lo que trae consigo grandes ventajas tales como el estudio de un sistema físico a partir de su simetría, o una gran simplificación en los cálculos matemáticos. A continuación se presentarán los conceptos clave de la proyección de funciones.

En la sección 2.2.2 se estableció que una representación reducible puede ser reescrita en términos de la suma directa de representaciones irreducibles $\mathbf{D}^{(\Gamma)}(G)$. Considerando el espacio de funciones base $\mathcal{L}_m = \{\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_m\}$ y retomando la matriz de cambio de base \mathbf{S} establecida en la ecuación (2.14), la proyección de la base tomará la siguiente forma

$${}_q\psi_i^{(\Gamma)}(\mathbf{x}) = \sum_{l=1} s_{l,q\Gamma i} \phi_l(\mathbf{x}), \quad (2.18)$$

en donde $s_{l,q\Gamma i}$ son los elementos de la matriz \mathbf{S} y $q = 1, 2, \dots, a_{\Gamma}$ es un índice de multiplicidad. Es relevante notar que las funciones ${}_q\psi_i^{(\Gamma)}(\mathbf{x})$ portan la Γ -ésima representación irreducible del grupo de simetría, es decir, cumplen la siguiente relación

$$\hat{R} {}_q\psi_l^{(\Gamma)}(\mathbf{x}) = \sum_m D_{ml}^{(\Gamma)}(R) {}_q\psi_m^{(\Gamma)}(\mathbf{x}); \quad \forall R \in G. \quad (2.19)$$

La forma en la que se obtiene la proyección (2.18) no es trivial. Para la proyección del

caso particular en que $q = 1$, se puede introducir el operador de proyección

$$\hat{\mathcal{P}}^{(\Gamma)} =_{def} \frac{n_\Gamma}{|G|} \sum_R \chi^{(\Gamma)}(R)^* \hat{R}, \quad (2.20)$$

con la siguiente acción sobre la base

$$\hat{\mathcal{P}}^{(\Gamma)} \phi_i(\mathbf{x}) = \psi^{(\Gamma)}(\mathbf{x}). \quad (2.21)$$

Para el caso en que se tienen representaciones irreducibles con $n_\Gamma > 1$, es decir, multidimensionales, se deberán obtener las componentes de la representación Γ a partir de una cadena canónica $G \supset H$. En dicho contexto, el operador de proyección tomará la forma

$$\hat{\mathcal{P}}^{(\Gamma, \gamma)} = \hat{\mathcal{P}}^{(\gamma)} \hat{\mathcal{P}}^{(\Gamma)}, \quad (2.22)$$

en donde el índice Γ son las representaciones irreducibles del grupo G , mientras que γ del subgrupo H [46, 48].

La introducción del operador de proyección tiene como único fin ejemplificar la idea de proyección de funciones a partir del grupo de simetría de un sistema. Además permite mostrar cómo al efectuar la proyección, las funciones adquieren una etiqueta asociada al grupo de simetría del sistema: sus representaciones irreducibles. En casos en los que se requiera proyectar una gran cantidad de funciones este método resultará sumamente ineficiente. Esto debido a que en la gran mayoría de los casos, los elementos dados en la relación (2.21) serán cero. Además, en el caso de que se tengan representaciones multidimensionales se deberán aplicar sucesivamente al menos dos operadores de proyección, y las funciones proyectadas resultantes no son ortogonales. Tomando estas desventajas, se deberá proponer un método alternativo para la proyección de funciones. Para esto se introducirá el *método de funciones propias*.

2.3.1. Álgebra de clases de conjugación

Previo a introducir el método de funciones propias, es conveniente mencionar el concepto de álgebra de clases de conjugación, o simplemente álgebra de clases. Se define la cantidad algebraica

$$K_i = \sum_j^{|K_i|} g_j; \quad g_j \in K_i, \quad (2.23)$$

en donde K_i es la i -ésima clase de conjugación del grupo G . Dada esta definición se podrán enunciar un par propiedades que se cumplen para K_i [47]:

- El producto de clases cierra bajo la multiplicación del grupo, lo cual se expresa como

$$K_i K_j = \sum_m C_{ij}^m K_m, \quad (2.24)$$

en donde C_{ij}^m son enteros denominados constantes de estructura del álgebra de clases.

- Las clases conmutan: $[K_i, K_j] = 0$.

2.3.2. Método de funciones propias

Como ya fue mencionado a lo largo de este trabajo, el método de funciones propias posiblemente sea la opción más efectiva al momento de proyectar funciones. Este método originalmente propuesto por J-Q. Chen *et. al.* [47], ha sido aplicado con éxito en sistemas moleculares, particularmente en su estudio vibracional [50, 51]. En este trabajo, se verá su aplicación en el estudio de una partícula confinada en pozos de potencial en 2D. A continuación se describirán en resumen los fundamentos del método.

La idea principal del método se aprecia en el contexto de la mecánica cuántica, particularmente tomando en cuenta el concepto de números cuánticos. Dado el Hamiltoniano de un sistema, la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo es

$$\hat{H} |\Psi_i^\alpha\rangle = E_\alpha |\Psi_i^\alpha\rangle, \quad (2.25)$$

en donde el índice i está asociado a los estados degenerados, mientras que el índice α es una etiqueta que identifica a la función de onda con la α -ésima energía. En este caso, α es un número cuántico asociado a la energía. Puesto que no en todos los caso la etiqueta α dada por el Hamiltoniano será suficiente para distinguir entre estados propios de un sistema, convendrá introducir un Conjunto Completo de Operadores que Conmutan (CCOC). Construir un CCOC permitirá asignar las etiquetas que sean necesarias a la función de onda, tal que permitan distinguir entre estados degenerados.

Puesto que el Hamiltoniano conmuta con los elementos del grupo de simetría G del sistema, es decir,

$$[\hat{R}, \hat{H}] = 0, \quad \forall R \in G, \quad (2.26)$$

no es difícil demostrar que el Hamiltoniano también conmutará con las clases del grupo

$$[\hat{K}_i, \hat{H}] = 0; \quad \forall K_i. \quad (2.27)$$

Si además se considera que las clases de conjugación conmutan entre sí, como se estableció en la sección 2.3.1; el Hamiltoniano en conjunto con las clases del grupo de simetría del sistema formará un CCOC. Este conjunto ofrecerá números cuánticos apropiados para el etiquetado biunívoco de estados. La anterior idea se presenta con mayor claridad si se consideran las siguientes ecuaciones de valores propios

$$\hat{K}_1 \left| \Psi_i^{\alpha, \lambda_1, \dots, \lambda_{|K|}} \right\rangle = \lambda_1 \left| \Psi_i^{\alpha, \lambda_1, \dots, \lambda_{|K|}} \right\rangle \quad (2.28)$$

⋮

$$\hat{K}_{|K|} \left| \Psi_i^{\alpha, \lambda_1, \dots, \lambda_{|K|}} \right\rangle = \lambda_{|K|} \left| \Psi_i^{\alpha, \lambda_1, \dots, \lambda_{|K|}} \right\rangle, \quad (2.29)$$

las cuales introducen una forma de distinguir estados con la misma etiqueta α a partir de los valores propios λ de las clases. En adición, un hecho relevante surge de la observación de que por cada clase de conjugación existirá una representación irreducible en el grupo, por lo que las

etiquetas de un estado podrán escribirse como

$$\left| \Psi_i^{\alpha, \lambda_1, \dots, \lambda_{|K|}} \right\rangle \longrightarrow \left| \Psi_i^{\alpha, \lambda_1^{(\Gamma)}, \dots, \lambda_{|K|}^{(\Gamma)}} \right\rangle, \quad (2.30)$$

en donde Γ hace referencia a cierta representación irreducible del grupo. Lo anterior establece la conexión entre los valores propios asociados a las clases y las representaciones irreducibles, permitiendo así, su uso como etiquetas de un estado.

Ahora bien, retomando la idea que se estableció mediante los operadores de proyección, una representación Γ multidimensional tendrá más de una componente, por lo que si este es el caso, el conjunto de etiquetas dado en (2.30) no bastará para distinguir todos los estados propios de un sistema. Considerando un subgrupo $G(s)$ de G , cuyas clases son el conjunto $\{k_j\}$, se podrán escribir las siguientes relaciones de conmutación:

$$[\hat{k}_p, \hat{k}_q] = 0; \quad [\hat{k}_j, \hat{K}_i] = 0; \quad [\hat{k}_j, \hat{H}] = 0, \quad (2.31)$$

por lo que las clases del subgrupo $G(s)$ podrán formar parte del CCOC. Siguiendo la misma lógica que para las clases del grupo G , se tendrá el siguiente etiquetado para los estados del sistema:

$$\left| \Psi_{\lambda_1^{(\gamma)}, \dots, \lambda_{|K|}^{(\gamma)}}^{\alpha, \lambda_1^{(\Gamma)}, \dots, \lambda_{|K|}^{(\Gamma)}} \right\rangle, \quad (2.32)$$

siendo γ las representaciones irreducibles del subgrupo H . Finalmente, para el conjunto de etiquetas que se asocian a la función de onda (2.32), se podrá demostrar su invarianza en el tiempo [50], lo que tendrá por consecuencia la identificación de este conjunto de etiquetas como números cuánticos del sistema.

Ahora que se tiene identificado un conjunto de números cuánticos λ a los cuales se les pueden asociar las representaciones irreducibles Γ y γ de una cadena $G \supset G(s)$, se podrá describir la técnica de proyección de funciones. Partiendo del hecho de que las clases del grupo G conmutan, entonces estas se podrán diagonalizar simultáneamente, lo que permite proponer cierta combinación del conjunto de clases $\{\hat{K}_i\}$ como un CCOC. Esta combinación es llamada conjunto completo de operadores que conmutan de tipo I, o simplemente CCOC-I, y se expresa de la siguiente forma

$$\hat{C}_I = \sum_i^{|K|} a_i \hat{K}_i, \quad (2.33)$$

en donde a_i son enteros positivos a elegir, tal que se cumpla la condición que los valores propios del operador \hat{C}_I sean distintos. Esta condición se puede establecer de manera sencilla si se considera la siguiente relación entre los valores propios λ de una clase, y los caracteres de un grupo:

$$\lambda_i^{(\Gamma)} = \frac{|K_i|}{n_\Gamma} \chi_i^{(\Gamma)}, \quad (2.34)$$

en donde $|K_i|$ es el número de elementos de la i -ésima clase, n_Γ es la dimensión de la Γ -ésima representación y $\chi_i^{(\Gamma)}$ el caracter de cierta representación irreducible en una clase dada. Esta expresión permitirá analizar los valores propios previo a contar con la representación matricial explícita del operador \hat{C}_I , permitiendo así generar un CCOC-I adecuado, contando únicamente

con la tabla de caracteres del grupo de simetría. La representación del operador \hat{C}_I en cierto espacio de representación \mathcal{L} y su posterior diagonalización permitirá proyectar el conjunto de funciones base, generando así un conjunto de funciones adaptadas por simetría que portan las representaciones irreducibles Γ de un grupo.

De manera análoga a lo establecido para los operadores de proyección, en el caso de tener una representación Γ multidimensional, el CCOC-I no bastará para distinguir todos los estados del sistema, por lo que se deberán identificar a su vez, las componentes γ de las representaciones irreducibles Γ . Partiendo de que se cuenta con una cadena canónica $G \supset G(s)$, el subgrupo $G(s)$ contará con su respectivo CCOC-I, el cual se identifica como $\hat{C}(s)$ y se define de manera similar a la expresión (2.33), es decir,

$$\hat{C}(s) = \sum_j^{|k|} b_j \hat{k}_j, \quad (2.35)$$

con la misma condición para los coeficientes b_j .

Puesto que los operadores \hat{C}_I y $\hat{C}(s)$ conmutan, estos serán simultáneamente diagonalizables, lo que permite escribir cierta combinación de ambos operadores. Esta combinación es llamada conjunto completo de operadores que conmutan de tipo II, o simplemente, CCOC-II. Esta nueva combinación se expresa de la siguiente manera

$$\hat{C}_{II} = \hat{C}_I + \beta \hat{C}(s), \quad (2.36)$$

en donde β es un entero tal que los valores propios del operador \hat{C}_{II} no se encuentren degenerados. La representación matricial del operador asociado al CCOC-II en un espacio de funciones base \mathcal{L} , y su posterior diagonalización permitirá obtener funciones adaptadas por simetría con las etiquetas apropiadas para distinguir las componentes de cada representación irreducible del grupo. Esto queda expresado en la siguiente ecuación de valores propios

$$\hat{C}_{II} \left| \Psi_\gamma^{(\Gamma)} \right\rangle = \zeta_{\Gamma,\gamma} \left| \Psi_\gamma^{(\Gamma)} \right\rangle. \quad (2.37)$$

El método descrito será sumamente eficiente para casos en los que se tenga que efectuar la proyección de decenas o cientos de funciones base, como queda en evidencia en la referencia [51], en donde se proyectan los grados de libertad de flexión del benceno. Otra bondad del método de funciones propias es que puede ser utilizado para distinguir funciones con un índice de multiplicidad $q > 1$ al establecer un CCOC-III [51]. Situación que no puede ser estudiada haciendo uso del método tradicional a partir de operadores de proyección, aunque fue omitida dado que en este trabajo no se presenta multiplicidad en las funciones proyectadas.

2.4. Inducción de representaciones irreducibles

En la sección 2.2.3 se definió un proceso en el que una representación matricial de un grupo G era restringida a los elementos de un subgrupo H , generando así, una representación de H . Este procedimiento fue nombrado como subducción de representaciones. Afortunadamente, existe el proceso opuesto: una representación de G puede ser generada a partir de una representación del

subgrupo H . Este proceso recibe el nombre de inducción de representaciones, y es de gran utilidad en la construcción y análisis de la estructura de representaciones. Esta técnica será fundamental para estudiar la estructura del grupo de simetría de los potenciales escalón en 2D, y por tanto, estudiar el fenómeno de rompimiento de la simetría. Lo anterior se esclarecerá en el capítulo posterior. La inducción de representaciones irreducibles requiere definir una serie de conceptos, los cuales se abordarán de forma resumida a continuación.

2.4.1. Representación basal

Dado un subgrupo H de G , será posible escribir a G en términos de un desarrollo en clases laterales de H , tal como se muestra en (2.2). El conjunto $\{s_\sigma H\}$ de clases laterales izquierdas es un espacio de representación de G , lo que a su vez permitirá genera una representación del grupo G , es decir,

$$g(s_1 H, s_2 H, \dots, s_{|\sigma|} H) = (s_1 H, s_2 H, \dots, s_{|\sigma|} H) \Delta_H^{(b)}(g). \quad (2.38)$$

En donde la matriz $\Delta_H^{(b)}(g)$ recibe el nombre de representación basal [52]. La expresión (2.38) puede ser reescrita en términos de los elementos de matriz de la representación basal:

$$g\{s_\sigma H\} = \sum_{\lambda}^{|\sigma|} \{s_\lambda H\} \Delta_H^{(b)}(g)_{\lambda\sigma}. \quad (2.39)$$

Puesto que $\{s_\sigma H\}$ constituye un espacio de representación de G , este conjunto deberá ser invariante bajo la acción de los elementos g del grupo. A partir de esta observación se puede deducir que la acción de un elemento arbitrario g sobre algún elemento representativo del desarrollo en clases laterales genera un nuevo elemento del grupo que deberá estar contenido en cierta clase lateral, es decir,

$$gs_\sigma = s_\tau h. \quad (2.40)$$

El elemento h queda completamente determinado por g y s_σ . Esta idea permite expresar a h como una función $h = h_\sigma(g)$. Por lo que la relación (2.40) se transforma a

$$gs_\sigma = s_\tau h_\sigma(g). \quad (2.41)$$

El elemento $h_\sigma(g)$ recibe el nombre de subelemento de g en H por s_σ . El determinar los subelementos de una cadena de grupos será fundamental en la construcción de la representación inducida, como podrá notarse a continuación.

2.4.2. Representación inducida

Como se ha sugerido a lo largo de este capítulo, es posible contar con un conjunto de funciones base que generen la μ -ésima representación de un grupo. Siendo el conjunto $\{\phi_\alpha^{(\mu)}(\mathbf{x}); \alpha = 1, 2, \dots, n_\mu\}$ la base de una representación irreducible de un subgrupo H de G , la acción de los

elementos de H sobre la base estará dada por

$$\hat{h}_i \phi_\alpha^{(\mu)}(\mathbf{x}) = \sum_{\beta}^{n_\mu} D_{\beta\alpha}^{(\mu)}(h_i) \phi_\beta^{(\mu)}(\mathbf{x}). \quad (2.42)$$

Tomando en cuenta un desarrollo en clases laterales equivalente a (2.2), es posible generar un nuevo conjunto de funciones base a partir de los elementos representativos del desarrollo, esto es $\{\hat{s}_\sigma \phi_\alpha^{(\mu)}(\mathbf{x})\}$. Este nuevo conjunto es invariante bajo la acción del grupo G , por lo que constituye un espacio de representación del grupo. La acción de los elementos $g \in G$ sobre las nuevas funciones base será

$$\hat{g}(\hat{s}_\sigma \phi_\alpha^{(\mu)}) = (\hat{g} \hat{s}_\sigma) \phi_\alpha^{(\mu)}, \quad (2.43)$$

lo cual puede ser expresado en términos de la representación basal y los subelementos del grupo al considerar las ecuaciones (2.39) y (2.41)

$$\hat{g}(\hat{s}_\sigma \phi_\alpha^{(\mu)}) = \sum_{\lambda} \hat{s}_\lambda \hat{h}_\sigma(g) \phi_\alpha^{(\mu)} \Delta_H^{(b)}(g)_{\lambda\sigma}. \quad (2.44)$$

Finalmente, al considerar que el subelemento $h_\sigma(g)$ genera una representación equivalente a (2.42), se obtiene la siguiente expresión:

$$\hat{g}(\hat{s}_\sigma \phi_\alpha^{(\mu)}) = \sum_{\lambda} \sum_{\beta} \Delta_H^{(b)}(g)_{\lambda\sigma} D^{(\mu)}(h_\sigma(g))_{\beta\alpha} (\hat{s}_\lambda \phi_\beta^{(\mu)}), \quad (2.45)$$

es decir, la acción de los elementos de G sobre la base $\{\hat{s}_\sigma \phi_\alpha^{(\mu)}\}$ en términos de la representación basal y la representación del subelemento $h_\sigma(g)$.

Con la anterior expresión se pueden definir los elementos de la representación inducida de H sobre G para el elemento g [52]:

$$\Delta^{(\mu H \uparrow G)}(g)_{\lambda\beta;\sigma\alpha} =_{def} \Delta_H^{(b)}(g)_{\lambda\sigma} D_{\beta\alpha}^{(\mu)}(h_\sigma(g)). \quad (2.46)$$

En donde la dimensión de la representación inducida esta dada por

$$|\Delta^{(\mu H \uparrow G)}(g)| = n_\mu \frac{|G|}{|H|}. \quad (2.47)$$

En adición, y puesto que los caracteres de una representación permiten analizar la estructura del grupo sin hacer uso de las representaciones explícitas, es conveniente plantear la siguiente relación:

$$\chi^{(\mu H \uparrow G)}(g) = \sum_{\sigma} \chi_H^{(\mu)}(s_\sigma^{-1} g s_\sigma); \quad s_\sigma^{-1} g s_\sigma \in H, \quad (2.48)$$

la cual permite obtener los caracteres de la representación inducida.

2.4.3. Representación conjugada

Hasta ahora se tienen las herramientas para llevar a cabo la inducción de una representación del grupo G mediante una representación del subgrupo H . Esta representación inducida no es estrictamente irreducible, como se ha indicado al usar el símbolo Δ . Para obtener representaciones inducidas irreducibles será necesario establecer un procedimiento adicional que involucra la inducción a través de una cadena de grupos $G \supset K \supset H$ [52]. La definición de representación conjugada forma parte de este procedimiento complementario.

Si se considera que $H \triangleleft G$, deberá cumplirse que

$$gh_i g^{-1} = h_j; \quad \forall g \in G. \quad (2.49)$$

Por otra parte, se desea establecer la conexión entre la representación irreducible del elemento h_i y su conjugado (2.49), es decir,

$$\mathbf{D}^{(\mu)}(h_i) = \mathbf{D}(gh_i g^{-1}), \quad (2.50)$$

en donde es importante notar que la representación del elemento conjugado no necesariamente porta la μ -ésima representación, lo que permite establecer la anterior forma funcional. Considerando la conjugación (2.49), la igualdad (2.50) corresponde a

$$\mathbf{D}^{(\mu)}(h_i) = {}_{\mu}\mathbf{D}^g(h_j), \quad (2.51)$$

en donde la notación ${}_{\mu}\mathbf{D}^g$ establece a partir de qué representación irreducible y elemento del grupo G es obtenida la nueva representación. Adicionalmente, se sabe que $h_i = g^{-1}h_j g$, por tanto, (2.51) se podrá reescribir como

$${}_{\mu}\mathbf{D}^g(h_j) = \mathbf{D}^{(\mu)}(g^{-1}h_j g) = \mathbf{D}^{(\mu)}(h_i). \quad (2.52)$$

La representación ${}_{\mu}\mathbf{D}^g(h_j)$ se define como representación conjugada [52].

Cabe aclarar que se partió de que H es invariante en G , por lo que para un elemento h_j el número de representaciones conjugadas será igual al orden de G . En caso de que no se cumpla esta invarianza, se deberá trabajar mediante grupo normalizador de H en G , el cual se define como

$$N_G(H) = \{n \in G : nHn^{-1} = H\}, \quad (2.53)$$

es decir, el grupo formado por los elementos que dejan invariante al subgrupo H . Esta definición será relevante para construir el grupo K antes mencionado.

Una consecuencia que se deriva a partir de la definición de representación conjugada es el teorema de transitividad entre representaciones conjugadas, el cual establece que si dos representaciones ${}_{\mu}\mathbf{D}^n(H)$ y ${}_{\mu}\mathbf{D}^p(H)$ son conjugadas a $\mathbf{D}^{(\mu)}(H)$, entonces estas estarán conjugadas entre sí. Esto es consecuencia de que la conjugación es una relación de equivalencia.

2.4.4. Superórbita, grupo pequeño y órbita

Como quedó en evidencia en la sección anterior, habrá tantas representaciones conjugadas ${}_{\mu}\mathbf{D}^g(H)$ como elementos tenga el normalizador $N_G(H)$. Al conjunto de las distintas representaciones conjugadas se le llama superórbita, y se define como

$$\mathcal{S}({}_{\mu}H) = \{{}_{\mu}\mathbf{D}^n(H) \mid \forall n \in N_G(H)\}; \quad (2.54)$$

cuyo orden será

$$|\mathcal{S}({}_{\mu}H)| = |N_G(H)|. \quad (2.55)$$

Un caso particular se presenta si $H \triangleleft G$, en donde el grupo G es normalizador de H , y por tanto

$$|\mathcal{S}({}_{\mu}H)| = |G|. \quad (2.56)$$

Cada uno de los elementos de la superórbita recibe el nombre de punta de $\mathcal{S}({}_{\mu}H)$. Considerando la transitividad entre representaciones conjugadas, se infiere que una sola punta de la superórbita será suficiente para caracterizarla.

Como puede esperarse, existirán elementos de la superórbita que son equivalentes. Partiendo de una representación $\mathbf{D}^{(\mu)}(H)$, podrá establecerse la equivalencia entre dichos elementos. El conjunto de representaciones equivalentes podrá ser definido de acuerdo a la siguiente expresión:

$$K({}_{\mu}H) = \{n \in N_G(H) \mid {}_{\mu}\mathbf{D}^n(H) \sim \mathbf{D}^{(\mu)}(H)\}, \quad (2.57)$$

en donde \sim representa la equivalencia. El conjunto $K({}_{\mu}H)$ formado por elementos del normalizador cumple los postulados que definen un grupo, por lo que recibe el nombre de grupo pequeño [52]. En adición, para el grupo pequeño es posible demostrar la siguiente relación de contención:

$$G \supset K({}_{\mu}H) \supset H. \quad (2.58)$$

Esta cadena de subgrupos será fundamental para obtener representaciones irreducibles a lo largo del proceso de inducción.

Es evidente que si la superórbita es el conjunto de representaciones conjugadas ${}_{\mu}\mathbf{D}^n(H)$, dentro de este conjunto habrá representaciones que no son equivalentes. A dicho conjunto se le denomina órbita de la representación $\mathbf{D}^{(\mu)}(H)$, y se define a través de la siguiente expresión:

$$S({}_{\mu}H) = \{{}_{\mu}\mathbf{D}^n(H) \mid {}_{\mu}\mathbf{D}^n(H) \not\sim_{\mu} \mathbf{D}^p(H), \quad \forall n, p \in N_G(H)\}. \quad (2.59)$$

La relación entre estos conceptos y la inducción de representaciones se puede plantear de manera formal mediante una serie de teoremas. A pesar de que estos no son expuestos en este trabajo, la relación antes mencionada quedará en evidencia una vez que se aplique la teoría de inducción para obtener las representaciones irreducibles del grupo de simetría del pozo de potencial cuadrado en 2D.

2.4.5. Representación pequeña permitida

Partiendo de que existe una cadena de subgrupos en donde se incluye al grupo pequeño (2.58), será posible llevar a cabo la inducción ${}^\mu H \uparrow K({}_\mu H)$. Esta inducción es en general reducible, como indica la siguiente expresión

$$\Delta({}^\mu H \uparrow K({}_\mu H)) \sim \sum_i^{|i|} \oplus a_i^{{}^\mu H \uparrow K({}_\mu H)} \mathbf{D}^{(i)}(K({}_\mu H)). \quad (2.60)$$

El término $a_i^{{}^\mu H \uparrow K({}_\mu H)}$, denominado coeficiente de multiplicidad da cuenta del número de veces que estará contenida la i -ésima representación irreducible en la representación inducida. Este coeficiente podrá ser diferente de cero, y para este caso, las representaciones $\mathbf{D}^i({}_\mu H)$ son llamadas representaciones pequeñas permitidas [52]. En términos de la subducción, la i -ésima representación pequeña permitida, que se representa por ${}^i K({}_\mu H)$ deberá cumplir

$$\Delta({}^i K({}_\mu H) \downarrow H) \sim a_\mu^{{}^i K({}_\mu H) \downarrow H} \mathbf{D}^{(\mu)}(H), \quad (2.61)$$

es decir, que en la subducción se encuentre una única representación irreducible del subgrupo H . Esta propiedad se cumple particularmente para la representación pequeña permitida, ya que en general, una representación subducida se escribe en términos de la suma directa de representaciones irreducibles, como fue presentado en la expresión (2.16).

2.4.6. Irreducibilidad y completéz de las representaciones inducidas

Identificar el grupo pequeño y sus respectivas representaciones pequeñas permitidas es fundamental para que el proceso de inducción genere representaciones completas e irreducibles. Estas dos propiedades son necesarias si se quieren analizar las representaciones inducidas. La inducción de una representación del grupo G a través de una representación pequeña permitida permite lo anterior. Esto se presenta en dos teoremas: de la irreducibilidad y de la completitud [52].

Teorema de la irreducibilidad. Cumpliéndose que $H \triangleleft G$ y siendo $\mathbf{D}^{(\mu)}(H)$ una representación irreducible del subgrupo H con un grupo pequeño asociado $K({}_\mu H)$ con representaciones pequeñas permitidas ${}^i K({}_\mu H)$, se cumplirá que la representación generada por la inducción

$${}^i K({}_\mu H) \uparrow G \quad (2.62)$$

es irreducible.

Teorema de la completitud. El conjunto de representaciones generadas mediante la inducción

$${}^i K({}_\mu H) \uparrow G \quad (2.63)$$

es completo, por lo que los índices (i, μ) etiquetan de forma biunívoca las representaciones de G .

A pesar de que no se demuestran los anteriores teoremas, es mediante su aplicación que se generará el conjunto completo de representaciones irreducibles del grupo de simetría del pozo de potencial cuadrado en 2D. Esto tendrá la finalidad de analizar el fenómeno de rompimiento de la simetría cuando se pasa de un potencial de profundidad infinita a uno de profundidad finita. Además, el contar con las representaciones de dicho grupo permitirá analizar también la degeneración accidental sistemática que se ha identificado en los estados propios del potencial. En el siguiente capítulo se abordarán las soluciones de distintos potenciales y se mostrará la existencia de la degeneración antes mencionada.

Pozos de potencial

El propósito de este capítulo es presentar un análisis de las soluciones analíticas de los distintos pozos de potencial en una y dos dimensiones. Para los casos unidimensionales, se analizará el problema de una partícula confinada en un pozo de potencial de altura infinita, una partícula sometida a un pozo de potencial de altura finita, y finalmente, el pozo de potencial asimétrico con altura finita. Por otra parte, en el caso bidimensional se presentará la solución de los potenciales cuadrado y rectangular conmensurable de profundidad infinita en términos del producto directo de soluciones unidimensionales. En ambos casos se presentará la degeneración que se encuentra en los estados propios de ambos potenciales, así como la conexión que se puede establecer entre dicha degeneración y la teoría de representaciones de grupos. Cabe mencionar que las soluciones analíticas de dichos problemas, serán empleadas para establecer la calidad de las energías y funciones de onda generadas por los métodos ADVR antes presentados y por tanto establecer criterios de convergencia para evaluar estas aproximaciones algebraicas.

3.1. Potenciales 1D

3.1.1. Pozo de potencial infinito

Uno de los problemas que permiten introducir los conceptos clave de la mecánica cuántica es el pozo de potencial con altura infinita. Este potencial es esquematizado en la Figura 3.1, en donde la altura del potencial es $V_0 \sim \infty$. El potencial del sistema podrá ser representado como una función por partes:

$$V(x) = \begin{cases} \infty, & x \leq -\ell/2 \\ 0, & -\ell/2 < x < \ell/2 \\ \infty, & x \geq \ell/2 \end{cases} . \quad (3.1)$$

Considerando una partícula de masa μ sometida a dicho potencial y resolviendo la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo dado el potencial (3.1) e imponiendo las condiciones a la frontera, se obtiene la siguiente expresión para la energía de los estados propios

$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{8\ell^2 \mu}; \quad n = 1, 2, 3, \dots; \quad (3.2)$$

mientras que las funciones de onda son

$$\psi_n^{(p)} = \sqrt{\frac{2}{\ell}} \cos\left(\frac{n\pi}{\ell}x\right); \quad n = 1, 3, 5, \dots; \quad (3.3a)$$

$$\psi_n^{(i)} = \sqrt{\frac{2}{\ell}} \sin\left(\frac{n\pi}{\ell}x\right); \quad n = 2, 4, 6, \dots, \quad (3.3b)$$

en donde se han usado las etiquetas p e i para los estados pares e impares, respectivamente.

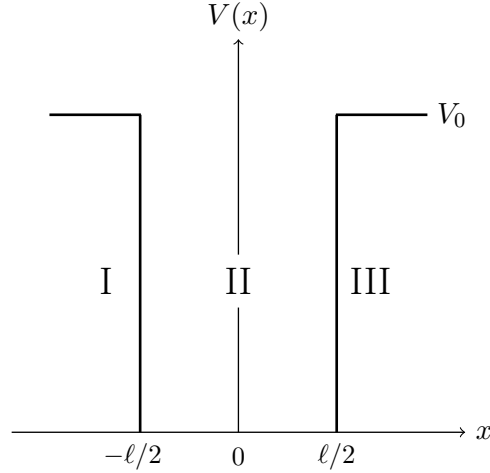


Fig. 3.1: Esquematización de un pozo de potencial simétrico en 1D. La altura del potencial está dada por V_0 .

3.1.2. Pozo de potencial finito

La solución antes expuesta para $V_0 \sim \infty$ es un caso muy particular del problema de una partícula confinada en un potencial con la forma presentada en la Figura 3.1. A pesar de dicha particularidad, la solución del problema resulta sumamente sencilla, pues este se reduce a resolver una sola ecuación diferencial correspondiente a la región II del potencial. En caso de que el potencial V_0 tome un valor finito, se tendrá que resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para las tres regiones del potencial $V(x)$. La solución de dichas ecuaciones tomando en cuenta las condiciones a la frontera del problema conduce a la siguiente función de onda para los estados ligados pares de una partícula de masa μ

$$\begin{aligned} \psi_I^{(p)}(x) &= Ae^{\alpha x}, \\ \psi_{II}^{(p)}(x) &= Ae^{-\alpha \ell/2} \sec\left(\frac{k\ell}{2}\right) \cos(kx), \\ \psi_{III}^{(p)}(x) &= Ae^{-\alpha x}, \end{aligned} \quad (3.4)$$

con las siguientes definiciones para los parámetros α y k :

$$\alpha^2 = \frac{2\mu E}{\hbar^2}; \quad k^2 = \frac{2\mu V_0}{\hbar^2} - \alpha^2, \quad (3.5)$$

y siendo A determinado con la normalización de la función. Con respecto a las energías de los estados ligados, estas se obtendrán mediante la ecuación trascendental

$$\tan\left(\frac{k\ell}{2}\right) = \frac{\alpha}{k}, \quad (3.6)$$

cuya solución permitirá obtener la función de onda analítica presentada en la ecuación (3.4).

De manera similar, para los estados ligados impares, se tienen las siguientes soluciones que conducen a la función de onda:

$$\begin{aligned} \psi_I^{(i)}(x) &= Ae^{\alpha x}, \\ \psi_{II}^{(i)}(x) &= -A \csc\left(\frac{k\ell}{2}\right) \sin(kx), \\ \psi_{III}^{(i)}(x) &= -Ae^{\alpha x}, \end{aligned} \quad (3.7)$$

con energías propias determinadas por la ecuación trascendental

$$\tan\left(\frac{k\ell}{2}\right) = -\frac{k}{\alpha}. \quad (3.8)$$

La solución de este potencial es una muestra de la evidente complicación que surge en la solución de distintos potenciales escalón, esto a pesar de que este caso aún es relativamente simple. Para casos en los que se puedan definir más regiones en el potencial, es decir, que existan un mayor número de escalones, la solución analítica no podrá ser establecida de manera simple, por lo que hacer uso de métodos aproximados para resolver la ecuación de onda será una propuesta adecuada. Es en este contexto en donde los métodos ADVR podrán tomar ventaja en la solución de la ecuación de Schrödinger asociada a dicho tipo de potenciales.

3.1.3. Pozo de potencial finito asimétrico

La introducción de un pozo de potencial asimétrico permitirá establecer la conexión entre los potenciales escalonados y potenciales asimétricos tal como un potencial de Morse. Para este caso, el potencial como función de la coordenada x se define de la siguiente forma

$$V(x) = \begin{cases} \infty, & x \leq 0 \\ -V_0, & 0 < x < \ell \\ 0, & x \geq \ell \end{cases}, \quad (3.9)$$

y es esquematizado en la Figura 3.2. Es evidente que la función de onda deberá anularse en la región I del potencial, por lo que obtener los estados propios de una partícula sujeta a este potencial consiste en resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo en las regiones II y III. Si se considera una partícula de masa μ , se obtiene la siguiente función de onda para los

estados ligados [53]:

$$\begin{aligned}\psi_I(x) &= 0 \\ \psi_{II}(x) &= A \sin(\gamma x) \\ \psi_{III}(x) &= D e^{\alpha x},\end{aligned}\tag{3.10}$$

en donde las constantes A y D son determinadas mediante las condiciones de frontera y la normalización de la función de onda, y además, se tienen las siguientes relaciones que involucran los parámetros γ y α

$$\gamma^2 = \frac{2\mu V_0}{\hbar^2} - \alpha^2; \quad \alpha^2 = \frac{2\mu|E|}{\hbar^2}.\tag{3.11}$$

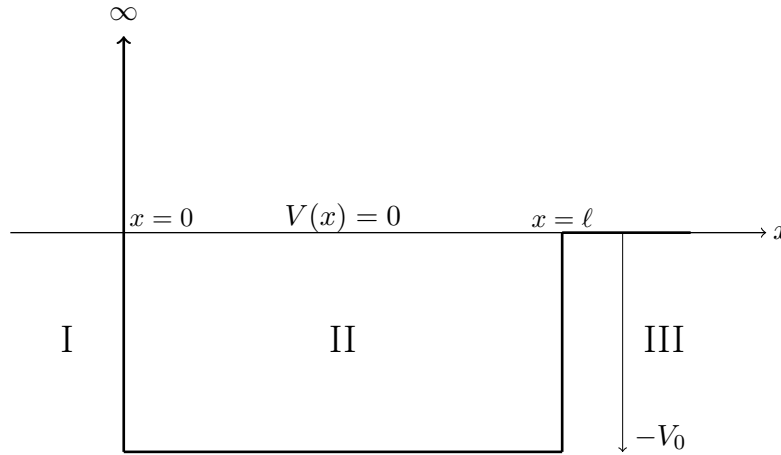


Fig. 3.2: Esquemización de un pozo de potencial asimétrico en 1D. La profundidad del potencial está dada por $-V_0$.

Además de la normalización de la función de onda, imponer las condiciones de frontera permite obtener las energías propias del sistema. Estas estarán dadas por

$$E_j = \frac{\hbar^2 \rho_j^2}{2\mu \ell^2} - V_0; \quad j = 0, 1, 2, \dots ,\tag{3.12}$$

en donde se definió al parámetro adimensional $\rho = \gamma \ell$, el cual se obtiene a partir de la solución de la siguiente ecuación trascendental [53]:

$$\frac{1}{\rho} \sqrt{\frac{2\mu V_0 \ell^2}{\hbar^2} - \rho^2} = -\cot \rho.\tag{3.13}$$

3.2. Potenciales 2D

A partir de la solución del pozo de potencial infinito en 1D se establecerá la solución de dos potenciales en 2D con base en el producto directo. Estos potenciales posiblemente sean los casos más simples en mecánica cuántica en donde se presenta degeneración accidental sistemática en los estados ligados. Esto se mostrará a continuación.

3.2.1. Pozo de potencial cuadrado

El sistema consta de una partícula de masa μ confinada a un potencial cuadrado de altura $V_0 \sim \infty$, el cual es esquematizado en la Figura 3.3. Este potencial suele introducirse para ejemplificar la solución de sistemas bidimensionales haciendo uso del producto directo de soluciones unidimensionales, por lo que para este caso no será necesario efectuar la solución explícita de la ecuación de onda. Tomando la definición $|\psi_{n_1, n_2}\rangle = |\psi_{n_1}\rangle \otimes |\psi_{n_2}\rangle$, es posible establecer la siguiente expresión que define los estados propios en la representación de la coordenada

$$\langle x, y | \psi_{n_1 n_2} \rangle = \frac{2}{L} \sin\left(\frac{n_1 \pi}{L} x\right) \sin\left(\frac{n_2 \pi}{L} y\right); \quad n_1, n_2 = 1, 2, 3, \dots, \quad (3.14)$$

en donde L es el ancho del potencial. Con base en el producto directo, las energías propias de los estados ligados serán la suma de energías propias unidimensionales, es decir,

$$E_{n_1 n_2} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu L^2} (n_1^2 + n_2^2). \quad (3.15)$$

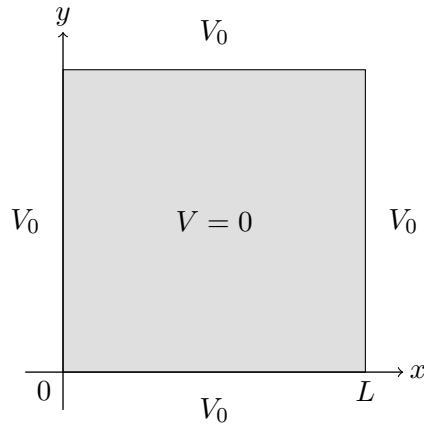


Fig. 3.3: Esquematización de un pozo de potencial cuadrado en 2D. La altura del potencial está dada por V_0 .

A partir de la expresión (3.15) es posible identificar dos posibles tipos de degeneración. La primera se deduce a partir de la simetría de (3.15) con respecto al intercambio de los índices n_1 y n_2 , es decir,

$$E_{n_1 n_2} = E_{n_2 n_1}. \quad (3.16)$$

Por otra parte, el segundo tipo de degeneración, llamada “pitagórica”, está relacionada a los estados propios que cumplen la siguiente relación

$$n_1^2 + n_2^2 = n_3^2 + n_4^2. \quad (3.17)$$

Este segundo tipo de degeneración ha sido estudiado en términos de la teoría de números, en donde se halló una relación que da cuenta del número de estados degenerados a un estado específico [54]. La degeneración pitagórica no será estudiada en este trabajo, debido a que no es evidente cómo abordarla en términos de la teoría de grupos. Por el contrario, la degeneración correspondiente al intercambio de índices (3.16) podrá ser estudiada en términos de los conceptos antes introducidos de la teoría de representación de grupos, por lo que constituye uno de los principales objetivos de

este trabajo. Este último tipo de degeneración para un pozo de potencial con altura infinita puede ser clasificada en dos tipos: natural y accidental sistemática; las cuales han sido introducidas y estudiadas mediante la teoría de representación de grupos [10, 55].

En este trabajo y en el siguiente desarrollo se retomarán en parte, las observaciones hechas por Leyvraz *et. al.* [10] acerca de la degeneración normal y accidental sistemática en el potencial cuadrado 2D. El grupo de simetría del potencial puede ser identificado como \mathcal{C}_{4v} , esto debido a que el potencial permanece invariante ante los elementos de simetría de dicho grupo puntual. Como debe ser claro, considerando lo expuesto en la Sección 2.3, un espacio de funciones base puede portar representaciones irreducibles (R.I.) del grupo de simetría del sistema. Para que lo anterior se cumpla, se ha propuesto la siguiente combinación lineal de las soluciones dadas en (3.14) para el pozo de potencial cuadrado:

$$\phi_{n_1 n_2}^{\pm}(x, y) = \frac{1}{\sqrt{2(1 + \delta_{n_1, n_2})}} (\psi_{n_1 n_2}(x, y) \pm \psi_{n_2 n_1}(x, y)). \quad (3.18)$$

La proyección de las funciones (3.18) se efectúa considerando dos subespacios de representación:

$$\mathcal{L}_1 = \{|\phi_{nn}^+\rangle\}, \quad \mathcal{L}_2 = \{|\phi_{nm}^+\rangle, |\phi_{nm}^-\rangle\}, \quad n \neq m. \quad (3.19)$$

Esto conduce a la clasificación en representaciones irreducibles mostrada en la Tabla 3.1 de acuerdo a la paridad de los índices n y m .

Tabla 3.1: Representaciones irreducibles de los estados propios (3.18) del potencial cuadrado en términos de la paridad de los índices (n_1, n_2) .

R.I.	$ \phi_{nn}^+\rangle$		$ \phi_{nm}^+\rangle$		$ \phi_{nm}^-\rangle$	
	n	n	n	m	n	m
A_1	impar	impar	impar	impar
A_2	par	par
B_1	par	par	impar	impar
B_2	par	par
E	par	impar	par	impar

Con la proyección de las funciones base en términos del grupo \mathcal{C}_{4v} , los estados energéticos dados por la ecuación (3.15) tendrán las representaciones irreducibles según se indica en la Figura 3.4, en donde se define $\bar{E}_{n_1 n_2} = (8\mu a^2 / \hbar^2 \pi^2) E_{n_1 n_2}$. Haciendo uso de dicho diagrama, es posible identificar de forma inmediata la degeneración natural y accidental sistemática. Recordando la notación de Mulliken para las representaciones irreducibles, el símbolo E da cuenta de un estado degenerado debido a que porta una representación bidimensional, es decir, $n_E = 2$; mientras que los símbolos A y B se utilizan para representaciones unidimensionales, es decir $n_\Gamma = 1$. Por lo anterior, es evidente que los estados del pozo cuadrado que portan la representación irreducible E poseen una degeneración normal con respecto al grupo \mathcal{C}_{4v} ; mientras que los estados que portan los pares (A_1, B_1) y (A_2, B_2) no se esperan que sean degenerados, por lo que se dice que poseen una degeneración accidental sistemática.

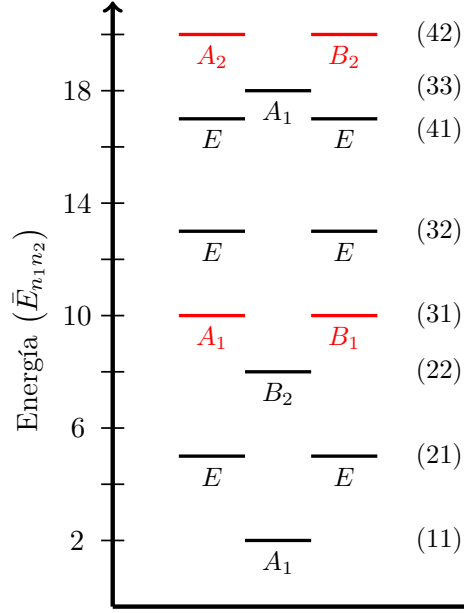


Fig. 3.4: Representaciones irreducibles asociadas a los estados propios del potencial cuadrado bidimensional. Los estados con degeneración accidental sistemática se remarcan en color rojo. Los paréntesis $(n_1 n_2)$ corresponden a las etiquetas de los estados ligados.

Como ya fue mencionado, la existencia de una degeneración accidental sistemática en mecánica cuántica podrá ser indicio de la existencia de una simetría oculta, es decir, que el grupo de simetría del potencial debe ser otro distinto al grupo puntual \mathcal{C}_{4v} . En este contexto, se ha propuesto la existencia de una simetría dinámica, en donde un operador $\hat{F}^{(\rho)}$ que porta la ρ -ésima representación irreducible del grupo \mathcal{C}_{4v} deberá conectar los pares de estados (A_1, B_2) y (A_2, B_2) . El operador diferencial antes mencionado se ha identificado como

$$\hat{F}^{(\rho)} = \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\partial^2}{\partial y^2}, \quad (3.20)$$

el cual cumple que $[\hat{H}, \hat{F}^{(\rho)}] = 0$, mientras que la representación irreducible ρ deberá ser B_1 , como se hará notar en detalle en los resultados de este trabajo. Con base en lo anterior, es posible proponer que el nuevo grupo de simetría del pozo de potencial cuadrado en 2D, ahora llamado \mathcal{G} , posee una parte dinámica, que se representará por \mathcal{T} y una parte geométrica, identificada como el grupo puntual \mathcal{C}_{4v} . Con respecto al subgrupo continuo \mathcal{T} , se identifican sus elementos $\hat{U}(\alpha)$ como

$$\hat{U}(\alpha) = e^{i\alpha\hat{F}^{(\rho)}}, \quad (3.21)$$

dados en términos de su generador $\hat{F}^{(\rho)}$.

Adicionalmente, ya que se tienen identificados los subgrupos de \mathcal{G} , deberá hallarse la forma de estudiar la estructura del nuevo grupo a partir de los dos subgrupos \mathcal{T} y \mathcal{C}_{4v} . Bajo este propósito, se identificó al subgrupo \mathcal{T} como invariante, es decir, $\mathcal{T} \triangleleft \mathcal{G}$, por lo que el nuevo grupo de simetría puede ser construido en términos del siguiente producto semidirecto

$$\mathcal{G} = \mathcal{T} \wedge \mathcal{C}_{4v}. \quad (3.22)$$

La identificación de \mathcal{T} como invariante se efectuará en detalle en los resultados de este trabajo. Por último, con el fin de relacionar lo establecido acerca del nuevo grupo de simetría del pozo de potencial cuadrado con los conceptos de la teoría de representación de grupos antes expuestos es conveniente recordar el propósito de la inducción de representaciones. Esta teoría permitirá generar las representaciones irreducibles de un grupo a partir de las representaciones irreducibles de un subgrupo. Por lo que si se construyen las representaciones del subgrupo \mathcal{T} , será posible estudiar la estructura de \mathcal{G} siguiendo el procedimiento de inducción antes presentado.

Cabe aclarar que el desarrollo hasta ahora expuesto es válido para un potencial que cumple que $V_0 \sim \infty$, por lo que es posible cuestionarse qué sucede para alturas V_0 finitas. La solución analítica para este caso no es evidente, lo que implica que se debe hacer uso de métodos de aproximación para resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo asociada a dicho potencial. La implementación de los métodos ADVR en conjunto con el método de funciones propias para el pozo cuadrado, es lo que permitirá estudiar la degeneración para V_0 finito. Lo anterior está relacionado a un rompimiento de la simetría, representado como $\mathcal{G} \downarrow \mathcal{C}_{4v}$, en donde se da la transición de un pozo cuadrado con V_0 infinito a uno con V_0 finito.

3.2.2. Pozo de potencial rectangular

El pozo de potencial rectangular se esquematiza en la Figura 3.5. La solución para una partícula de masa μ confinada en un potencial con $V_0 \sim \infty$ será similar a la establecida en (3.14) para el potencial cuadrado. En términos del producto directo de soluciones unidimensionales, y en la representación de la coordenada, los estados propios se definen por

$$\langle x, y | \Phi_{n_1 n_2} \rangle = \sqrt{\frac{2}{L_1 L_2}} \sin\left(\frac{n_1 \pi}{L_1} x\right) \sin\left(\frac{n_2 \pi}{L_2} y\right); \quad n_1, n_2 = 1, 2, 3, \dots, \quad (3.23)$$

en donde L_1 y L_2 son el ancho y largo del potencial. Considerando la solución dada por el producto directo, las energías propias del sistema son

$$E_{n_1 n_2} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu} \left(\frac{n_1^2}{L_1^2} + \frac{n_2^2}{L_2^2} \right). \quad (3.24)$$

Cierta degeneración aparecerá para este potencial, aunque antes de presentarla es necesario definir la idea de conmensurabilidad para los límites del potencial. Este término hace referencia a que uno de los parámetros L_1 o L_2 puede ser expresado en términos del otro mediante su producto con un entero positivo, es decir,

$$nL_1 = mL_2 \equiv L_0 \quad n, m \text{ enteros positivos}, \quad (3.25)$$

con lo que la expresión (3.24) para la energía se transforma en

$$E_{n_1 n_2} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu L_0^2} (n^2 n_1^2 + m^2 n_2^2). \quad (3.26)$$

De manera análoga a lo presentado para el pozo de potencial cuadrado, en el caso rectangular se tendrán dos tipos de degeneración: una pitagórica y otra asociada al cambio de índices. La degeneración pitagórica esta dada por la siguiente expresión para los índices

$$(nn_1)^2 + (mn_2)^2 = (nn'_1)^2 + (mn'_2)^2. \quad (3.27)$$

Esta degeneración se omitirá en este trabajo. El segundo caso corresponde al cambio en los índices, lo cual se puede expresar como

$$E_{n_1 n_2} = E_{n'_1 n'_2}, \quad (3.28)$$

para lo que se deberán cumplir las siguientes condiciones:

$$nn_1 = mn'_2, \quad mn_2 = nn'_1, \quad (n_1, n_2) \neq (n'_1, n'_2); \quad (3.29)$$

con lo cual los estados $|\Phi_{n_1 n_2}\rangle$ y $|\Phi_{n'_1 n'_2}\rangle$ estarán degenerados. Esta última degeneración será estudiada en este trabajo debido a que es posible analizarla en términos de la teoría de grupos.

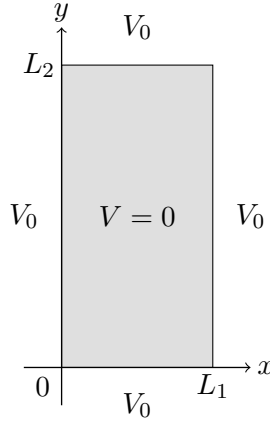


Fig. 3.5: Esquemmatización de un pozo de potencial rectangular en 2D. La altura del potencial está dada por V_0 .

Ahora, con el fin de ejemplificar la degeneración del sistema, será conveniente estudiar un ejemplo. Si el largo del potencial es dos veces el ancho, es decir, $n = 2$ y $m = 1$, se puede establecer la siguiente relación para la energía:

$$\bar{E}_{n_1 n_2} = \frac{2\mu L_0^2}{\hbar^2 \pi^2} E_{n_1 n_2} = (4n_1^2 + n_2^2). \quad (3.30)$$

Por otra parte, y con el fin de etiquetar los estados con representaciones irreducibles del grupo de simetría aparente, se deberá proyectar el espacio de funciones propias dado por (3.23) en términos del grupo puntual \mathcal{C}_{2v} . Esta proyección ha sido presentada por Lemus *et. al.* [13] y se expone en la Tabla 3.2 en términos de la paridad de los índices que etiquetan los estados propios. Con base en lo anterior es posible visualizar de manera gráfica la degeneración mediante el espectro de energías presentado en la Figura 3.6. Como era de esperarse, debido a que el grupo puntual \mathcal{C}_{2v} es abeliano, no existe degeneración natural, sino que toda degeneración es accidental sistemática. Esta degeneración se presenta en los pares de estados (A_2, B_2) y (B_2, B_2) , los cuales portan representaciones irreducibles unidimensionales. Esta degeneración accidental sistemática será prueba de una posible simetría oculta.

Tabla 3.2: Representaciones irreducibles de los estados propios (3.23) del potencial rectangular en términos de la paridad de los índices (n_1, n_2) .

R.I.	n_1	n_2
A_1	impar	impar
A_2	par	par
B_1	par	impar
B_2	impar	par

Similar al estudio efectuado para el potencial cuadrado, en el que se halló la existencia de una simetría dinámica, existe una propuesta similar para el potencial rectangular; esto fue presentado por Lemus *et.al.* [13]. Existe un operador diferencial que porta la representación irreducible A_1 , el cual conecta los estados degenerados (B_2, B_2) , este es

$$\hat{F}^{(A_1)} = \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\partial^2}{\partial y^2}. \quad (3.31)$$

Para establecer una conexión entre los estados degenerados (A_2, B_2) se deberá contar con un operador que porte la representación B_1 . Esto es evidente, ya que $B_2 \in B_1 \otimes A_2$. Dicho operador no podrá ser definido, pues los armónicos esféricos que portan la representación irreducible del grupo \mathcal{C}_{2v} no conservan las condiciones en la frontera del potencial. Esto es evidente si se recurre a la tabla de caracteres del grupo puntual. Como alternativa se ha propuesto al operador $\hat{\sigma}_d^a$ [13]. Esta reflexión intercambiará los ejes cartesianos x y y , lo que permitirá conectar los estados $|\Phi_{A_2}\rangle$ y $|\Phi_{B_2}\rangle$. Esta propuesta se discutirá con mayor detalle en los resultados de este trabajo una vez que se presenten las funciones de onda.

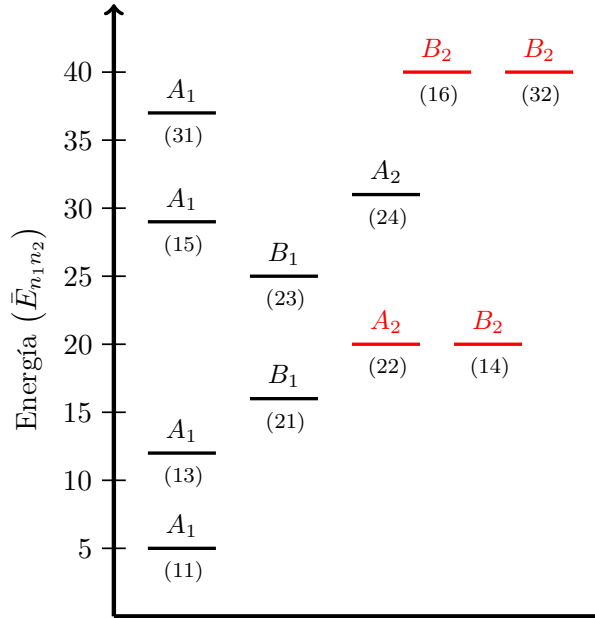


Fig. 3.6: Representaciones irreducibles asociadas a los estados propios del potencial rectangular bidimensional con $n = 2$ y $m = 1$. Los estados con degeneración accidental sistemática se remarcan en color rojo. Los paréntesis $(n_1 n_2)$ corresponden a las etiquetas de los estados ligados.

De nuevo, el desarrollo antes presentado es válido para $V_0 \sim \infty$. Para tratar con potenciales de altura finita, se hará uso de los métodos ADVN. En el caso del potencial rectangular no se presentará el grupo de simetría completo, sino que únicamente se discutirá el rompimiento de simetría que ocurre al darse una transición entre V_0 infinito y finito. Además, se presentará las consecuencias que dicho fenómeno genera en la degeneración del sistema.

Parte II

Resultados y discusión

Potenciales escalonados en 1D

En esta sección se presentaran los resultados con respecto a los diversos potenciales unidimensionales estudiados. Primero se describirá de manera breve el uso de la base discreta generada por los métodos ADVR en estos potenciales. Con lo anterior se presentará el espectro de energía obtenidas para un pozo de potencial cuadrado 1D, así como algunas de sus funciones de onda. La convergencia de estos métodos también será evaluada. Posteriormente, se hará uso de las aproximaciones ADVR para generar la solución de potenciales más complejos cuya solución analítica no se conoce. Estos son los potenciales multipasos, los cuales son potenciales interatómicos tal como el potencial de Morse o de Pöschl-Teller expresados en términos de potenciales escalonados.

4.1. Pozo de potencial 1D

Antes de proceder con las distintas soluciones, es conveniente aclarar la forma en que se utilizan los métodos ADVR presentados en la sección 1 para los casos en 1D. Considerando por ejemplo, el potencial definido por partes en la ecuación (3.1), el cual corresponde al caso $V_0 \sim \infty$, la representación del Hamiltoniano previamente establecido, en términos de la aproximación $U(2)$ -UGA-DVR es

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

Es claro que hay dos representaciones matriciales que son necesarias para obtener el Hamiltoniano. La matriz $\mathbf{\Lambda}^{(E)}$ corresponde a la contribución diagonal de un oscilador armónico deformado, es decir,

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

Esta contribución es corregida sustrayendo la contribución del potencial de oscilador armónico y añadiendo la contribución correspondiente al pozo de potencial. Lo anterior se efectúa a través de la segunda matriz involucrada $\mathbf{\Lambda}^{(Q)}$. En términos de la base discreta en la representación de la coordenada, los elementos de dicha matriz serán

$$\|\mathbf{\Lambda}^{(Q)}\| = \hbar\omega \left[V \left(\zeta \sqrt{\frac{2}{N}} \right) - \frac{1}{N} \mu\omega^2 \zeta^2 \right] \delta_{\zeta\zeta'}, \quad (4.1)$$

en donde V es el potencial que se pretende describir y es una función de la coordenada espacial q . Finalmente, los coeficientes de transformación son $\mathbf{T} = ||\langle [N]n|[N]\zeta \rangle ||$, de acuerdo a la ecuación (1.31a).

Posteriormente, considerando la representación matricial del Hamiltoniano en términos de la aproximación HO-DVR

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

es conveniente establecer el uso de la base discreta en el potencial de pozo cuadrado 1D (3.1). La matriz $\mathbf{\Lambda}^{(p)}$ corresponde a la contribución de la energía cinética, es decir, $||\mathbf{\Lambda}^{(p)}|| = \hbar\omega \frac{p_i^2}{2\mu} \delta_{ij}$; en donde p_i es la base discreta del momento y \mathbf{W} los coeficientes de transformación dados en la ecuación (1.9b). La siguiente matriz $\mathbf{\Lambda}^{(q)}$ corresponde a la contribución de la energía potencial, la cual es diagonal y en términos del potencial de pozo cuadrado en 1D es $||\mathbf{\Lambda}^{(q)}|| = \hbar\omega V(q_i) \delta_{ij}$; en donde q_i es la base discreta de la coordenada y \mathbf{T} los coeficientes de transformación dados en la ecuación (1.9a). El uso de los métodos PT-DVR y M-DVR en 1D es similar al HO-DVR. La única consideración es pasar de la coordenada de Pöschl-Teller o Morse a la coordenada espacial q . Esto se hace a través de las ecuaciones (1.52) y (1.68), respectivamente. Adicionalmente, en la anterior descripción se tiene el parámetro ω en los casos $U(2)$ -UGA y HO-DVR. Este corresponde a la frecuencia asociada al oscilador armónico y será un parámetro a determinar tal que se minimice el error en las energías. De forma similar, los parámetros α y β de las aproximaciones PT-DVR y M-DVR fueron ajustados bajo el mismo criterio.

Como primer acercamiento de los métodos ADVR para la solución de potenciales escalón, se considera una partícula de masa μ confinada a un pozo de potencial de altura $V_0 \sim \infty$. Esto tiene como fin evaluar la calidad del método en el caso más simple. Para este problema se propone hacer uso de los métodos $U(2)$ -UGA, HO-DVR y PT-DVR. Esta elección se hace bajo la condición de elegir bases que tengan la misma simetría que el problema a resolver, en este caso los tres métodos parten de potenciales simétricos. Para hacer uso de estos métodos se obtuvieron los parámetros ω y α adecuados con la condición anteriormente mencionada. Los parámetros del potencial son $\ell = 4 \text{ \AA}$, $V_0 = 10^8 \text{ cm}^{-1}$, como aproximación a un potencial infinito y $\mu = 1.6726219 \times 10^{-27} \text{ kg}$, como aproximación de la masa de un protón. Los resultados de este cálculo se muestran en la Tabla 4.1. En dicha tabla se comparan los tres métodos algebraicos y se muestra el error en la energía con respecto a los valores propios del potencial dados en la ecuación (3.2). El criterio para truncar la dimensión de la base N fue obtener un error porcentual menor o igual a 1% en los estados que se requieren describir. De este análisis es evidente que el método $U(2)$ -UGA no genera un resultado adecuado en el caso de este potencial. A pesar de que la dimensión de la base $N = 2483$ es mucho mayor en comparación a los métodos HO-DVR y PT-DVR, no se logró alcanzar el criterio de convergencia en el error porcentual. La anterior observación se puede explicar en términos de la localización de los estados que generan la base discreta. Mientras que el método $U(2)$ -UGA no posee estados localizados, las aproximaciones HO-DVR y PT-DVR sí poseen estados localizados. Esto fue demostrado Rodríguez-Arcos *et al.* [37]. Por su parte, los métodos HO-DVR y PT-DVR generan resultados muy similares con una dimensión de la base cercana entre sí.

El siguiente sistema a evaluar es una partícula de la misma masa μ sometida a un pozo de potencial 1D con altura finita. Para este caso el número de estados ligados del potencial es función de la altura V_0 y ancho ℓ . Los parámetros elegidos son $V_0 = 1000 \text{ cm}^{-1}$ y $\ell = 4 \text{ \AA}$. Estos parámetros generan la existencia de 10 estados ligados. De la misma forma, la descripción

de este espectro de energías se realiza mediante las aproximaciones $U(2)$ -UGA, HO-DVR y PT-DVR. Con el fin de demostrar la calidad de los resultados obtenidos, se comparan las energías resultantes de la diagonalización del Hamiltoniano matricial con las energías analíticas dadas por (3.6) y (3.8) para los estados pares e impares, respectivamente. Los resultados obtenidos para este potencial, junto con las dimensiones de la base empleadas se muestran en la Tabla 4.2. De nuevo la aproximación por grupo unitario $U(2)$ -UGA no logra describir de forma adecuada los estados ligados del potencial, mientras que las aproximaciones HO-DVR y PT-DVR generan valores sumamente cercanos a la energía exacta. Para este potencial la dimensión de la base N , en el caso de PT-DVR necesaria para cumplir con el criterio de convergencia de 1% en el error es mucho mayor al caso del potencial infinito, mientras que el HO-DVR logra dicho criterio con una dimensión menor. Con el fin de comparar las energías obtenidas por ambos métodos, los errores obtenidos se representan de forma gráfica en la Figura 4.1, en donde es claro que PT-DVR genera energías de mayor calidad. A pesar de que $U(2)$ -UGA no representa una buena aproximación para la solución de este tipo de potenciales, su evaluación es una tarea necesaria, ya que ha demostrado ser una mejor aproximación que HO-DVR en estudios previos [36].

Tabla 4.1: Descripción del pozo de potencial 1D con altura infinita con tres métodos ADVR: $U(2)$ -UGA, HO-DVR y PT-DVR. Los parámetros del potencial son $V_0 = 10^8 \text{ cm}^{-1}$, $\ell = 4 \text{ \AA}$ y $\mu = 1.6726219 \times 10^{-27} \text{ kg}$. Los parámetros ajustados para los métodos ADVR son $\omega = 1.6 \times 10^{12} \text{ cm}^{-1}$ para $U(2)$ -UGA, $\omega = 2.0 \times 10^{13} \text{ cm}^{-1}$ para HO-DVR y $\alpha = 4.5 \times 10^9 \text{ m}^{-1}$ para PT-DVR. E_c corresponde a las energías calculadas en cm^{-1} mediante el método correspondiente. La dimensión de la base utilizada N se muestra en la parte superior de la tabla para cada uno de los métodos.

n	Exacta (cm^{-1})	HO-DVR $N = 58$		PT-DVR $N = 60$		U(2)-UGA $N = 2483$	
		E_c	% Error	E_c	% Error	E_c	% Error
1	10.32	10.37	0.45	10.32	0.04	18.73	81.41
2	41.30	41.37	0.16	41.16	0.33	49.35	19.50
3	92.92	93.34	0.45	92.88	0.04	100.13	7.76
4	165.19	165.43	0.14	164.62	0.35	170.66	3.31
5	258.11	259.30	0.46	258.02	0.03	260.43	0.90
6	371.67	372.05	0.10	370.28	0.37	368.68	0.80
7	505.89	508.31	0.48	505.75	0.03	494.70	2.21
8	660.75	660.80	0.01	657.97	0.42	637.34	3.54
9	836.26	840.45	0.50	836.11	0.02	795.73	4.85
10	1032.43	1030.30	0.21	1027.25	0.50	968.36	6.21

Con respecto al espectro de energías, se obtuvo que el método PT-DVR genera errores menores, aunque con el uso de una dimensión de la base mayor. Este criterio no es único para determinar la calidad del método. Adicionalmente, la calidad de las funciones de onda deberá ser evaluada. En este caso se propone estudiar las funciones de onda ADVR mediante la fidelidad. Para un estado $|\Psi_\alpha^N\rangle$ parametrizado con la dimensión de la base N , la fidelidad $F_\alpha(N)$ se define como el traslape de estados propios separados por un cambio en la dimensión de la base ΔN , es decir,

$$F_\alpha(N) = \langle \Psi_\alpha^{N+\Delta N} | \Psi_\alpha^N \rangle. \quad (4.2)$$

Con el fin de evaluar la calidad del cálculo efectuado con las dimensiones de la base mostradas en la Tabla 4.2, se determinó la fidelidad de las funciones de onda correspondientes a los 10 estados ligados del potencial. El cálculo se realizó con una diferencia de $\Delta N = 20$ para cada estado propio.

4.1 Pozo de potencial 1D

Los resultados para la fidelidad del pozo de potencial 1D finito se muestran en la Figura 4.2. Puesto que la fidelidad evalúa el traslape entre un mismo estado propio parametrizado con una dimensión N distinta, es claro que al acercarse a la unidad, es decir $F_\alpha(N) = 1$, la diferencia entre los estados $|\Psi_\alpha^N\rangle$ y $|\Psi_\alpha^{N+\Delta N}\rangle$ es menor. Por lo anterior debe ser claro que el método PT-DVR genera mejores funciones de onda para el pozo de potencial 1D finito. Hasta ahora se han evaluado los métodos HO-DVR y PT-DVR haciendo uso de distintas dimensiones de la base. Con el fin de mostrar una comparación con una dimensión igual, y además, las consecuencias de una mejor fidelidad en las funciones de onda, se determinó la diferencia absoluta entre los estados propios analíticos (3.4) y (3.7) y las funciones de onda ADVR en la representación de la coordenada. Esta diferencia absoluta consiste únicamente en restar la función de onda analítica con la función de onda ADVR. En la Figura 4.3 se muestra este análisis con respecto a los estados ligados $\langle q|\Psi_1\rangle, \langle q|\Psi_5\rangle$ y $\langle q|\Psi_{10}\rangle$, así como sus respectivas funciones de onda. Es claro que el método ADVR que genere una menor diferencia con respecto a las funciones de onda analíticas se podrá considerar mejor para la descripción de este tipo de potenciales. Con los resultados obtenidos, y con la observación anterior, es evidente que el método PT-DVR ofrece mejores resultados con respecto a las funciones de onda. Dicho resultado podía ser anticipado, ya que además de tener la misma simetría que el pozo de potencial 1D, la base asociada al potencial de Pöschl-Teller usada posee información del espectro continuo, el cual esta presente en el potencial finito evaluado.

Tabla 4.2: Descripción del pozo de potencial 1D con altura finita con tres métodos ADVR: $U(2)$ -UGA, HO-DVR y PT-DVR. Los parámetros del potencial son $V_0 = 1000 \text{ cm}^{-1}$, $\ell = 4 \text{ \AA}$ y $\mu = 1.6726219 \times 10^{-27} \text{ kg}$. Los parámetros ajustados para los métodos ADVR los mismos que en el caso de altura infinita. E_c corresponde a las energías calculadas en cm^{-1} mediante el método correspondiente. La dimensión de la base utilizada N se muestra en la parte superior de la tabla para cada uno de los métodos.

n	Exacta (cm^{-1})	HO-DVR $N = 58$		PT-DVR $N = 94$		U(2)-UGA $N = 2483$	
		E_c	% Error	E_c	% Error	E_c	% Error
1	9.11	9.02	0.99	9.07	0.44	17.79	95.28
2	36.43	36.07	0.99	36.25	0.49	45.58	25.12
3	81.83	81.13	0.86	81.51	0.39	91.64	11.99
4	145.27	144.03	0.85	144.69	0.40	155.55	7.08
5	226.53	224.90	0.72	225.76	0.34	236.75	4.51
6	325.34	323.16	0.67	324.26	0.33	334.44	2.80
7	441.25	439.07	0.49	440.13	0.25	447.65	1.45
8	573.49	571.19	0.40	572.19	0.23	575.08	0.28
9	720.62	719.82	0.11	719.86	0.11	714.90	0.79
10	878.85	878.85	0.00	878.18	0.08	863.81	1.71

Con el fin de observar la dependencia del calculo con la dimensión de la base N , y por tanto caracterizar la convergencia de las aproximaciones HO-DVR y PT-DVR, se evalúan los errores porcentuales obtenidos para el estado $\langle q|\Psi_5\rangle$ a distintas N . En la Figura 4.4 se muestra de forma gráfica la dependencia de dicho error porcentual. Es evidente que existe un patrón oscilatorio para ambos métodos, aunque dichos patrones son distintos entre sí. Adicionalmente, se observa que no existe una convergencia exponencial en las aproximaciones ADVR 1D en el caso de potenciales escalón, contrario a lo que ha sido descrito para otras aplicaciones del DVR [56]. Por lo anterior es que aumentar la dimensión de la base no generará un mejor resultado, sino que habrá que evaluar los errores tal como se hizo y seleccionar una dimensión N apropiada.

A pesar de esta desventaja, dicho análisis de los errores puede hacerse en poco tiempo, dado que la dimensión de la base es relativamente pequeña. De nuevo, haciendo uso de los resultados mostrados en la Figura 4.4, el método PT-DVR representa una mejor opción para la descripción de potenciales escalón en 1D. Esta observación parte del hecho de que se requiere una menor dimensión de la base para alcanzar menores errores porcentuales en las energías.

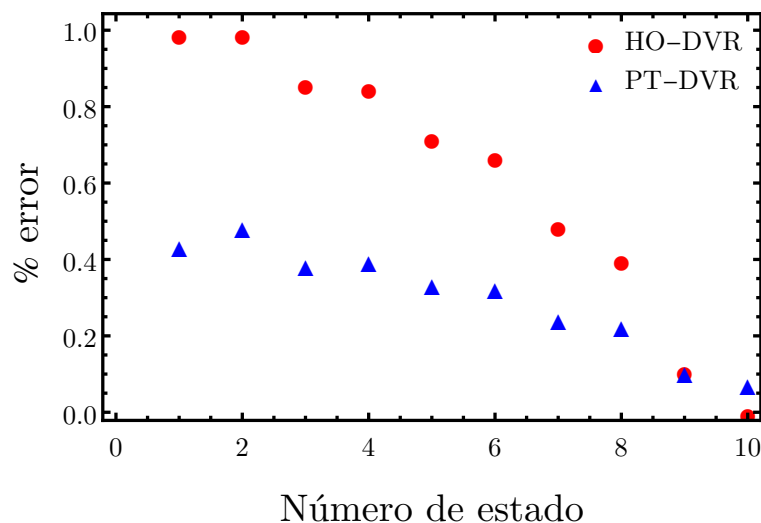


Fig. 4.1: Comparación de los métodos HO-DVR y PT-DVR de acuerdo a los errores porcentuales en la energías de la Tabla 4.2.

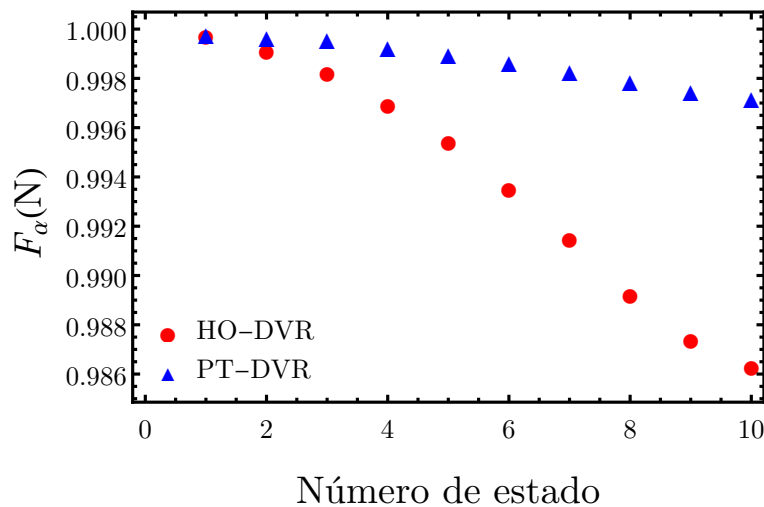


Fig. 4.2: Fidelidad de las funciones de onda determinadas mediante el cálculo mostrado en la Tabla 4.2. Se utilizó un $\Delta N = 20$ para el cálculo de la fidelidad.

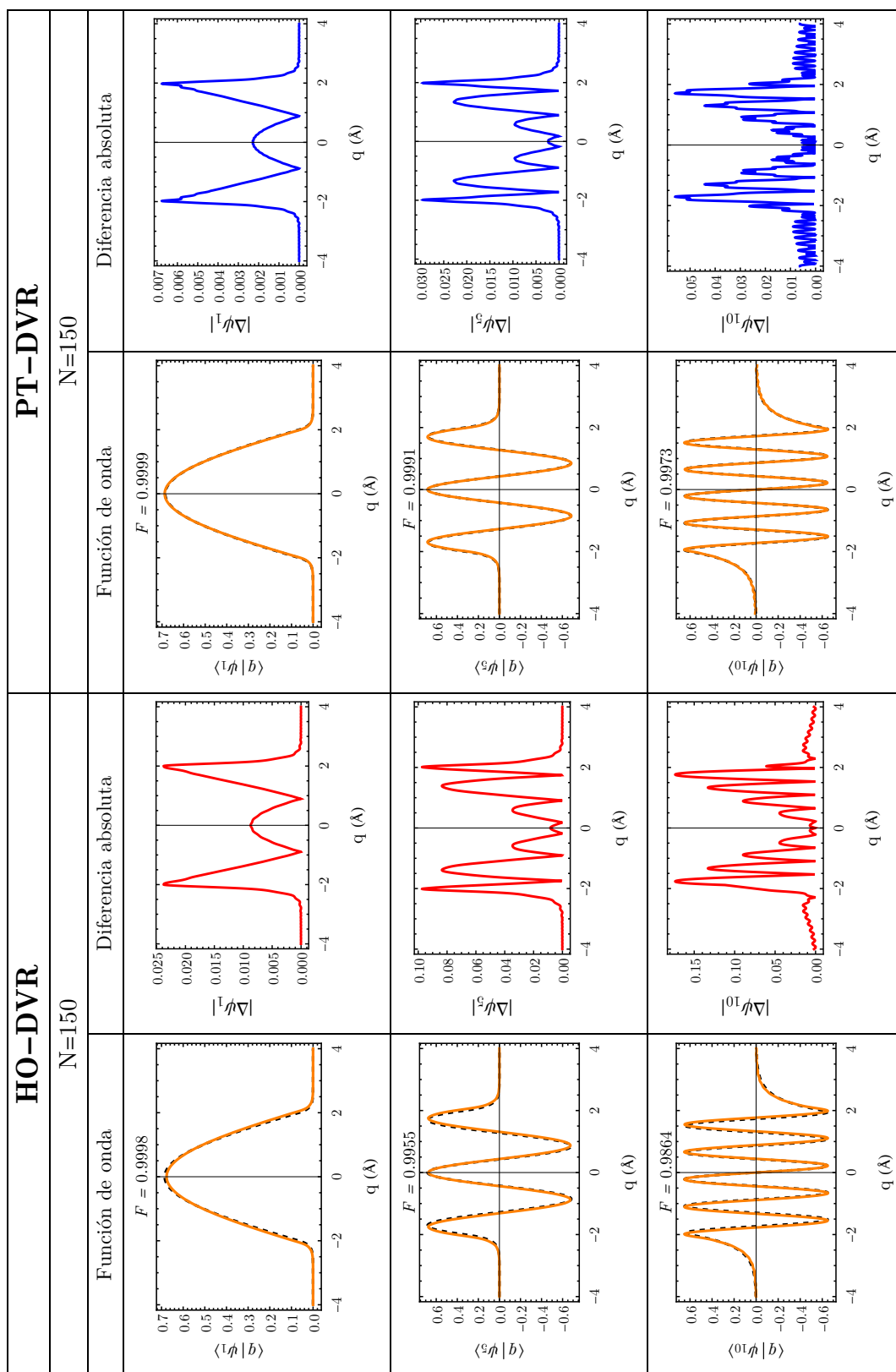


Fig. 4.3: Funciones de onda generadas con los métodos HO-DVR y PT-DVR para el pozo de potencial 1D finito con $V_0 = 1000 \text{ cm}^{-1}$. La línea sólida anaranjada corresponde a la función ADVR mientras que la línea rayada negra a la función analítica. La fidelidad para cada estado se muestra sobre cada función. Para cada método se muestra la diferencia absoluta de las funciones de onda generadas con las generadas con las aproximaciones ADVR.

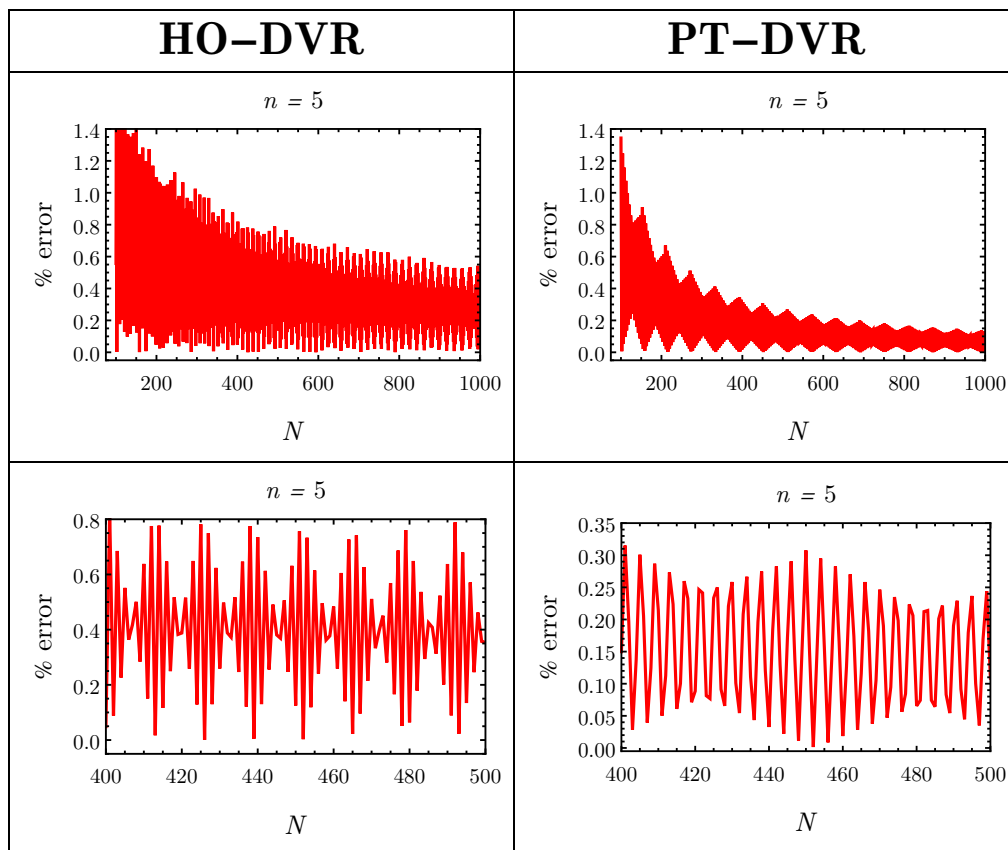


Fig. 4.4: Errores asociados al estado $|\Psi_5\rangle$ del pozo 1D como función de la dimensión de la base N . La fila inferior corresponde a un acercamiento de las gráficas superiores.

4.2. Potenciales multipasos

Para los fines de este trabajo, un potencial multipasos hace referencia a expresar un potencial cuya forma analítica se conoce, en términos de un potencial escalonado. Se analizarán de forma particular dos casos: el potencial de Pöschl-Teller y el potencial de Morse. Una característica de estos potenciales es que poseen un espectro de energías anarmónico. Dicho espectro se caracteriza por una pendiente negativa en una gráfica de Birge-Sponer, la cual se obtiene a partir de las diferencias $\Delta E = E_{v+1} - E_v$ para cada estado propio. Por el contrario, el espectro de energías de un pozo de potencial finito posee una pendiente positiva en la recta que se genera a través del gráfico de Birge-Sponer, dado por $\Delta E = E_{n+1} + E_n$. Con dichas observaciones se analizará la transición de un espectro de energías del tipo de pozo de potencial a un espectro anarmónico. Lo anterior tiene como fin identificar si existe una zona particular del potencial responsable de la aparición del espectro de energía característico de un potencial anarmónico. Puesto que la solución de analítica de los potenciales multipasos que a continuación se presentan no es evidente, se hará uso de las aproximaciones ADVR para su respectiva solución.

4.2.1. Potencial de Pöschl-Teller

Se retoma la expresión (1.38) que define a un potencial de Pöschl-Teller en su forma hiperbólica. Se utiliza $j = 9$ y las definiciones

$$\bar{D} = \frac{j(j+1)}{2j+1}, \quad \bar{\alpha} = \sqrt{\frac{2}{2j+1}}; \quad (4.3)$$

en donde \bar{D} y $\bar{\alpha}$ son parámetros adimensionales. La forma analítica de este potencial se expresa en términos de un potencial escalonado. En la Figura 4.5 se representa dicha aproximación haciendo uso de 3 y 21 pasos para representar el potencial de PT. Cabe mencionar que en el límite de pasos infinito se recupera el potencial analítico. Además, es importante notar que al aumentar el número de pasos estos no se distribuyen uniformemente en el potencial, sino que la mayor cantidad se concentra en la zona cercana a la disociación, es decir, cerca del continuo. Lo anterior es consecuencia de que la longitud para cada paso es la misma.

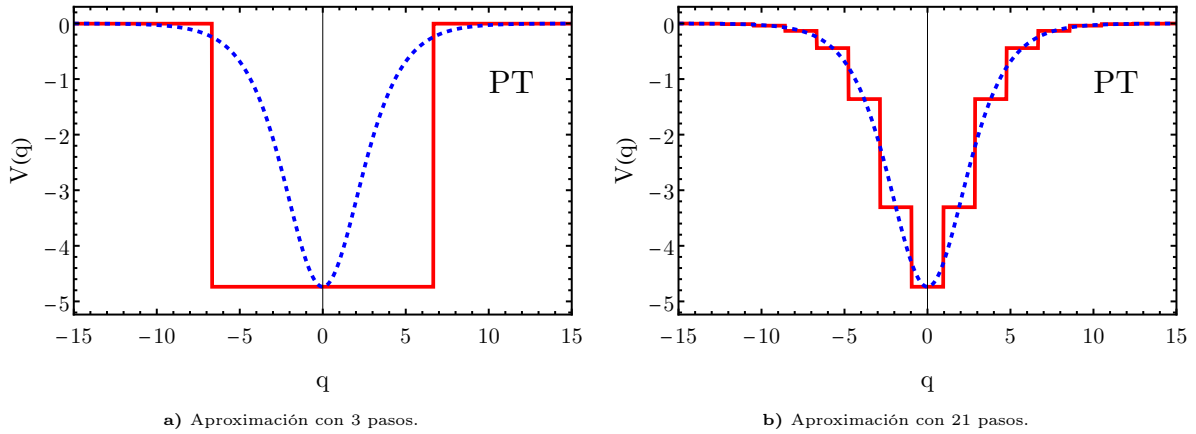


Fig. 4.5: Potencial de Pöschl-Teller multipasos. La línea roja corresponde a la aproximación multipasos del potencial, mientras que la línea azul corresponde al potencial analítico.

En el límite mínimo de pasos para representar el potencial de PT se recupera el problema antes expuesto de una partícula sujeta a un pozo de potencial finito, por lo que es conveniente utilizar los métodos HO-DVR y PT-DVR en este análisis. Se llevó a cabo la solución de una serie de 26 potenciales con distinto número de pasos. Con el espectro de energías obtenido para cada solución se generó una gráfica de correlación entre las energías de cada potencial. Dicha gráfica se muestra en la Figura 4.6, y permite analizar la dependencia en la energía de cada nivel como función del número de pasos. Haciendo uso de la aproximación multipasos y de los métodos ADVR es posible recuperar el espectro del potencial de PT al aumentar el número de pasos, siendo PT-DVR la aproximación más adecuada para este caso. Además, como sugiere el gráfico de Birge-Sponer de la Figura 4.7, 53 pasos en el potencial son suficientes para obtener un espectro totalmente anarmónico. Tomando en cuenta que el mayor número de pasos se concentra en la zona cercana al continuo, se concluye que dicha región del potencial es responsable de generar un espectro anarmónico. La anterior observación es relevante, ya que demuestra que describir de forma precisa esta zona de un potencial interatómico o intermolecular es esencial para obtener resultados correctos en el espectro energético. Estos resultados son consistentes con lo obtenido por Rodríguez-Arcos *et. al.* [35], en donde utilizando una prueba de corte (*notch-test*)

en el potencial *ab-initio* de la molécula O₂ se obtuvo su sensibilidad.

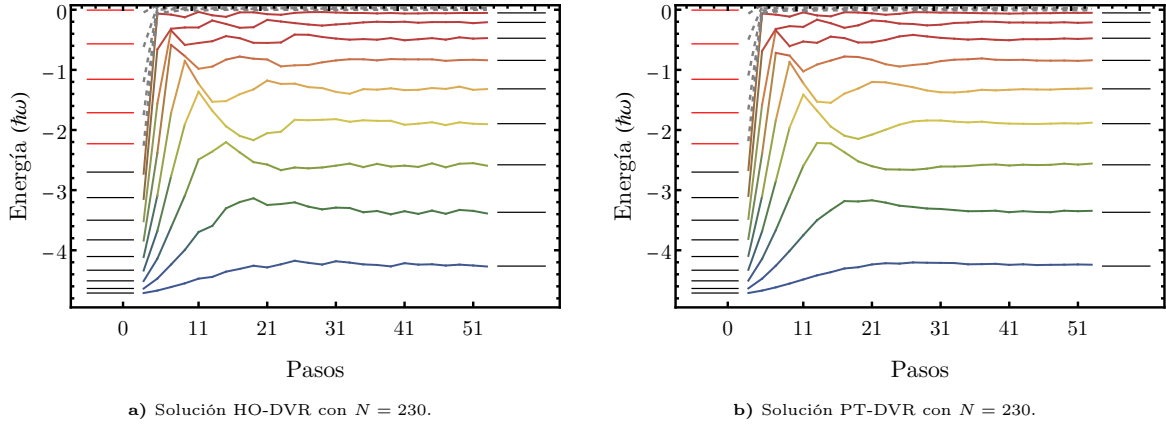


Fig. 4.6: Diagramas de correlación para la transición de un pozo de potencial simétrico finito a un potencial de PT. En el borde izquierdo de cada diagrama se muestran los estados propios analíticos del pozo de potencial, mientras que en el borde derecho se muestra el espectro exacto generado por el potencial de PT. La correlación de los estados que permanecen ligados se representa por líneas sólidas de distintos colores, mientras que los estados que pasan al continuo corresponden a las líneas grises rayadas.

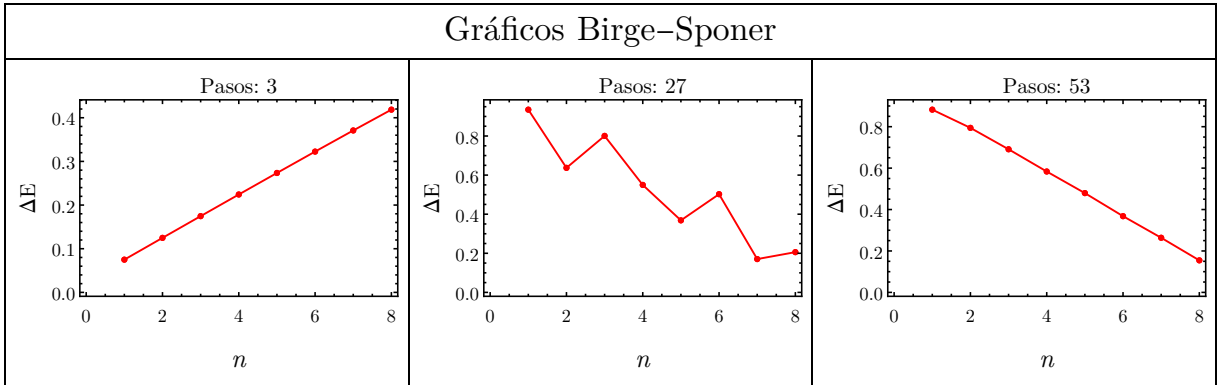


Fig. 4.7: Gráficos de Birge-Sponer obtenidos mediante la aproximación PT-DVR para tres potenciales multipasos distintos. Se observa la transición hacia un espectro de energías anarmónico caracterizado por su pendiente negativa.

4.2.2. Potencial de Morse

Se recupera la expresión (1.56) que representa la forma analítica de un potencial de Morse. Se utiliza $q_0 = 0$, $j = 9$ y las definiciones

$$\bar{D} = \frac{2j+1}{4}, \quad \bar{\beta} = \sqrt{\frac{2}{2j+1}}; \quad (4.4)$$

en donde \bar{D} y $\bar{\beta}$ son parámetros adimensionales. La forma analítica antes mencionada se representará como un potencial multipasos. En la Figura 4.8 se presenta la aproximación del potencial de Morse con la cantidad mínima de pasos y con 19 pasos. De la misma forma que en el caso del potencial PT, en el presente caso sucede que la mayor cantidad de pasos se acumulan en la región cercana al continuo. Como es evidente de la Figura 4.8, en el límite mínimo de pasos la

representación del potencial de Morse toma la forma de un pozo de potencial finito asimétrico, el cual fue presentado en la sección 3.1.3 de este trabajo. Dicha identificación permite hacer uso de las soluciones analíticas previamente establecidas.

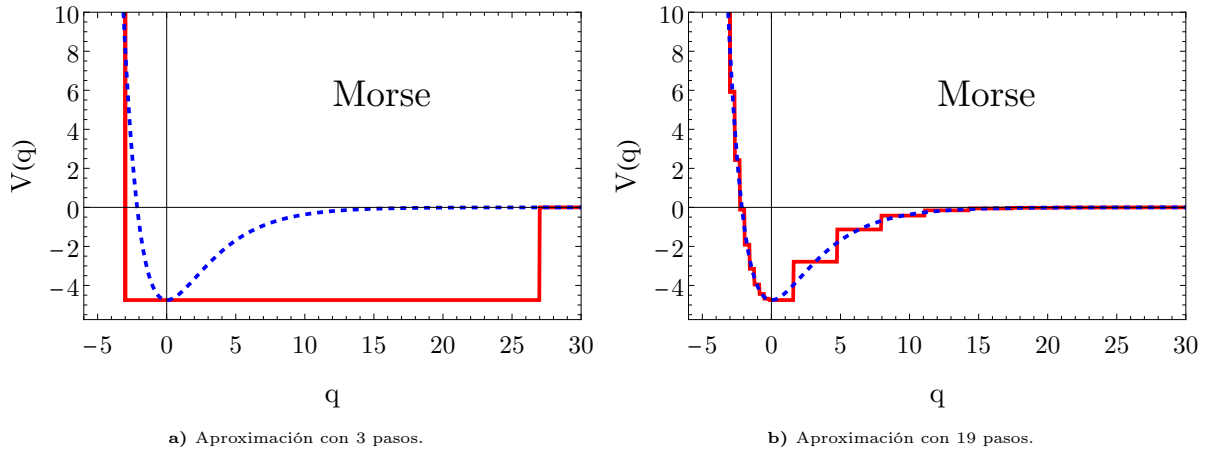


Fig. 4.8: Potencial de Morse multipasos. La línea roja corresponde a la aproximación multipasos del potencial, mientras que la línea azul corresponde al potencial analítico.

Puesto que el potencial de Morse es asimétrico, es claro que hacer uso de una base que tenga esta misma característica es necesario. Por esto es que se propone utilizar la aproximación M-DVR en este análisis. Se llevó a cabo la solución de una serie de 14 potenciales con distinto número de pasos. Haciendo uso del espectro energético generado para cada solución se construye un diagrama de correlación, en donde se analiza la dependencia de cada nivel con el número de pasos en el potencial. Dicho diagrama de correlación se muestra en la Figura 4.9. La evaluación del potencial de Morse multipasos se efectuó con dos dimensiones de la base distintas, siendo estas $N = 150$ y $N = 2500$. El uso de una dimensión de la base mayor fue necesario ya que existen un número considerable de estados ligados del pozo de potencial asimétrico, como puede apreciarse en los bordes izquierdos de los diagramas de correlación. A pesar de que no para todos estos niveles mostrados en rojo se logró una descripción adecuada, los estados ligados de menor energía se describen de forma adecuada, particularmente al aumentar la dimensión N como puede apreciarse. De forma similar al caso PT, al aumentar el número de pasos del potencial los estados ligados del potencial asimétrico pasan al espectro continuo, mientras que ciertos niveles adquieren la energía de los estados ligados de Morse. Adicionalmente, los gráficos de Birge-Sponer mostrados en la Figura 4.10 demuestran la aparición gradual de un espectro anarmónico. La explicación de este fenómeno de nuevo está dada en términos de la sensibilidad que posee el potencial en la región cercana al continuo.

Los dos casos de potenciales multipasos son de utilidad para demostrar las ventajas de los métodos ADVR en la solución de la ecuación de Schrödinger en 1D. Hacer uso de estas aproximaciones representa una forma sencilla de evaluar potenciales cuya solución analítica es compleja, tal como es el caso de los potenciales multipasos; y además, permite analizar ciertos problemas de forma más detallada, tal como se hizo al identificar la sensibilidad de estos potenciales y su transición a un espectro anarmónico.

4.2 Potenciales multipasos

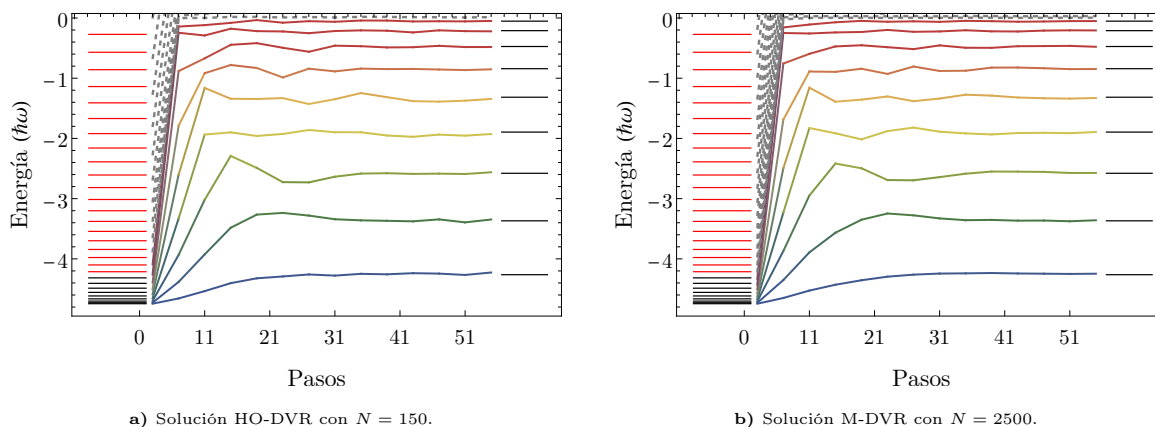


Fig. 4.9: Diagramas de correlación para la transición de un pozo de potencial asimétrico finito a un potencial de Morse. En el borde izquierdo de cada diagrama se muestran los estados propios analíticos del pozo de potencial, mientras que en el borde derecho se muestra el espectro exacto generado por el potencial de Morse. La correlación de los estados que permanecen ligados se representa por líneas sólidas de distintos colores, mientras que los estados que pasan al continuo corresponden a las líneas grises rayadas.

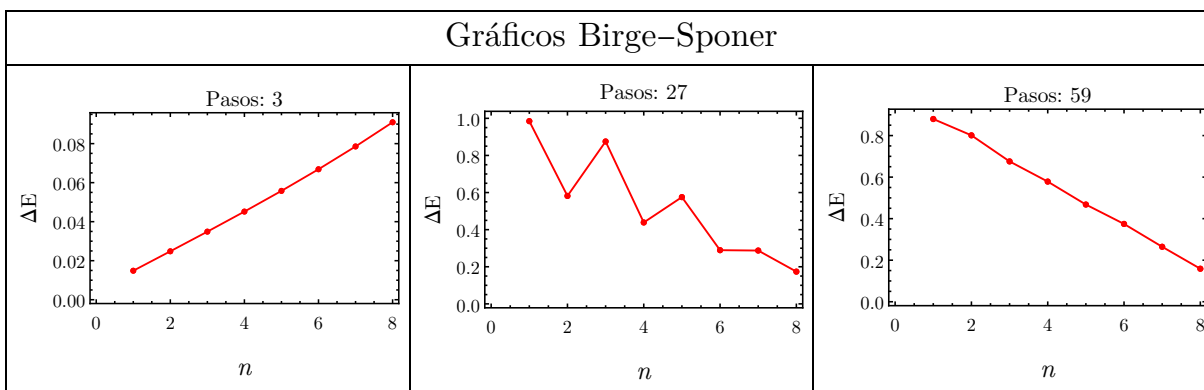


Fig. 4.10: Gráficos de Birge-Sponer obtenidos mediante la aproximación M-DVR y $N = 2500$ para tres potenciales multipasos distintos. Se observa la transición hacia un espectro de energías anarmónico caracterizado por su pendiente negativa.

Potenciales escalonados en 2D

5.1. Pozo de potencial cuadrado 2D

En esta sección se analizará de manera particular el problema de una partícula sujeta a un potencial de pozo cuadrado bidimensional. Este problema es relevante ya que como se mencionó en la sección 3.2.1, existe cierta degeneración que no puede ser explicada en términos del grupo de simetría \mathcal{C}_{4v} . Dado lo anterior, se procederá primero a identificar al grupo completo de simetría del potencial, siendo este el grupo semidirecto $\mathcal{T} \wedge \mathcal{C}_{4v}$. Una vez que se cuente con dicha identificación, se obtendrán las representaciones irreducibles de dicho grupo mediante el proceso de inducción; lo cual permitirá analizar mediante la subducción el fenómeno de rompimiento de la simetría antes expuesto. Posteriormente, haciendo uso de los métodos ADVR, y una base del producto directo adaptada por simetría, se obtendrán las soluciones de una serie de potenciales que permitan identificar el rompimiento de la simetría al pasar de un potencial infinito a uno finito.

5.1.1. Base adaptada por simetría

Contar con una base adaptada por simetría tendrá dos ventajas significativas. La primera es que permite simplificar en gran medida el cálculo ADVR ya que la representación matricial del Hamiltoniano se reduce a una matriz diagonal en bloques. Además, la base adaptada permitirá etiquetar en dicha base cada estado propio del sistema, de acuerdo a las representaciones irreducibles del grupo de simetría geométrico, lo que a su vez permite identificar la degeneración accidental sistemática. Para obtener la base adaptada por simetría se utilizará el método de funciones propias presentado en la sección 2.3.2. Identificando los elementos de simetría del potencial cuadrado en 2D, tal como se muestra en la Figura 5.1, es claro que el grupo de simetría geométrico es \mathcal{C}_{4v} . Adicionalmente, se usará la base de producto directo dada en la ecuación (1.92).

El método de funciones propias consiste en diagonalizar un conjunto completo de operadores que conmutan (CCOC). Dicho CCOC está dado en términos de una combinación lineal de las clases del grupo de simetría y se nombró como \hat{C}_{II} en la ecuación (2.36). La definición de este

operador se hará de acuerdo a una cadena canónica, que para el potencial cuadrado es

$$\mathcal{C}_{4v} \supset \mathcal{C}_s^d, \quad (5.1)$$

siendo

$$\mathcal{C}_s^d = \{E, \sigma_d^a\}. \quad (5.2)$$

El CCOC-II a emplear está definido como una combinación del CCOC-I de los grupos de la cadena (5.1), es decir

$$\hat{C}_{II} = \hat{C}_I^{\mathcal{C}_{4v}} + \hat{C}_I^{\mathcal{C}_s^d}, \quad (5.3)$$

y en términos de la clases de cada grupo

$$\hat{C}_I^{\mathcal{C}_{4v}} = \hat{K}_2 + 3\hat{K}_5, \quad \hat{C}_I^{\mathcal{C}_s^d} = \hat{k}_2; \quad (5.4)$$

en donde cada clase se define de acuerdo a los elementos de los grupos que forman la cadena (5.1)

$$\hat{K}_3 = \hat{C}_4 + \hat{C}_4^3, \quad \hat{K}_5 = \hat{\sigma}_d^a + \hat{\sigma}_d^b, \quad \hat{k}_2 = \hat{\sigma}_d^a. \quad (5.5)$$

El operador $\hat{C}_I^{\mathcal{C}_{4v}}$ asignará una etiqueta de acuerdo a la representación irreducible del grupo \mathcal{C}_{4v} que porte cierto estado del potencial. Mientras que $\hat{C}_I^{\mathcal{C}_s^d}$ permitirá distinguir las componentes de las representaciones bidimensionales con degeneración natural. Lo anterior se efectúa a través de la diagonalización simultánea de ambos operadores, obteniendo así un conjunto de valores propios $\zeta_{\Gamma, \gamma}$ asociados a las representaciones (Γ, γ) , tal como se muestra en la ecuación (2.37).

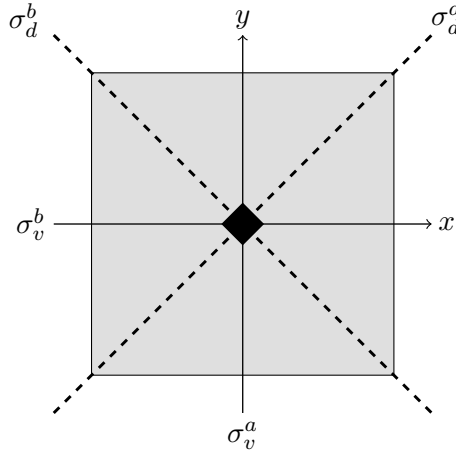


Fig. 5.1: Elementos de simetría del potencial cuadrado en 2D. El origen se encuentra en el centro del potencial.

Para obtener los valores propios del operador \hat{C}_{II} es necesario establecer el efecto de los operadores que definen las clases (5.5) sobre cierta base. Por practicidad se definirá únicamente la acción de los generadores del grupo, siendo estos \hat{C}_4 y $\hat{\sigma}_d^a$. La acción de los generadores sobre la base cartesiana es

$$\hat{C}_4 |x\rangle = |\hat{C}_4^{-1}x\rangle = |-y\rangle, \quad \hat{\sigma}_d^a |x\rangle = |\hat{\sigma}_d^a x\rangle = |y\rangle \quad (5.6a)$$

$$\hat{C}_4 |y\rangle = |\hat{C}_4^{-1}y\rangle = |x\rangle, \quad \hat{\sigma}_d^a |y\rangle = |\hat{\sigma}_d^a y\rangle = |x\rangle. \quad (5.6b)$$

Para los elementos del grupo que constituyen a \hat{C}_{II} se tienen los siguientes elementos de matriz:

$$\begin{aligned}
 \langle n'_x n'_y | \hat{C}_4 | n_x n_y \rangle &= \int_4 dx dy dx' dy' \langle n'_x n'_y | xy \rangle \langle xy | \hat{C}_4 | x' y' \rangle \langle x' y' | n_x n_y \rangle \\
 &= \int_4 dx dy dx' dy' \langle n'_x n'_y | xy \rangle \langle xy - y' x' \rangle \langle x' y' | n_x n_y \rangle \\
 &= \int_4 dx dy dx' dy' \langle n'_x n'_y | xy \rangle \langle x' y' | n_x n_y \rangle \delta(x' - y) \delta(y' + x) \\
 &= \iint dx dy \langle n'_x n'_y | xy \rangle \langle y, -x | n_x n_y \rangle \\
 &= (-1)^{n_y} \delta_{n'_y n_x} \delta_{n'_x n_y}; \tag{5.7}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \langle n'_x n'_y | \hat{C}_4^3 | n_x n_y \rangle &= \int_4 dx dy dx' dy' \langle n'_x n'_y | xy \rangle \langle xy | \hat{C}_4^3 | x' y' \rangle \langle x' y' | n_x n_y \rangle \\
 &= \int_4 dx dy dx' dy' \langle n'_x n'_y | xy \rangle \langle xy | y', -x' \rangle \langle x' y' | n_x n_y \rangle \\
 &= \int_4 dx dy dx' dy' \langle n'_x n'_y | xy \rangle \langle x' y' | n_x n_y \rangle \delta(x' + y) \delta(y' - x) \\
 &= \iint dx dy \langle n'_x n'_y | xy \rangle \langle -yx | n_x n_y \rangle \\
 &= (-1)^{n_x} \delta_{n'_y n_x} \delta_{n'_x n_y}; \tag{5.8}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \langle n'_x n'_y | \hat{\sigma}_d^a | n_x n_y \rangle &= \int_4 dx dy dx' dy' \langle n'_x n'_y | xy \rangle \langle xy | \hat{\sigma}_d^a | x' y' \rangle \langle x' y' | n_x n_y \rangle \\
 &= \int_4 dx dy dx' dy' \langle n'_x n'_y | xy \rangle \langle xy | y' x' \rangle \langle x' y' | n_x n_y \rangle \\
 &= \int_4 dx dy dx' dy' \langle n'_x n'_y | xy \rangle \langle x' y' | n_x n_y \rangle \delta(x' - y) \delta(y' - x) \\
 &= \iint dx dy \langle n'_x n'_y | xy \rangle \langle yx | n_x n_y \rangle \\
 &= \delta_{n'_y n_x} \delta_{n'_x n_y}; \tag{5.9}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \langle n'_x n'_y | \hat{\sigma}_d^a | n_x n_y \rangle &= \int_4 dx dy dx' dy' \langle n'_x n'_y | xy \rangle \langle xy | \hat{\sigma}_d^a | x' y' \rangle \langle x' y' | n_x n_y \rangle \\
 &= \int_4 dx dy dx' dy' \langle n'_x n'_y | xy \rangle \langle xy - y', -x' \rangle \langle x' y' | n_x n_y \rangle \\
 &= \int_4 dx dy dx' dy' \langle n'_x n'_y | xy \rangle \langle x' y' | n_x n_y \rangle \delta(x' + y) \delta(y' + x) \\
 &= \iint dx dy \langle n'_x n'_y | xy \rangle \langle -y, -x | n_x n_y \rangle \\
 &= (-1)^{n_x + n_y} \delta_{n'_y n_x} \delta_{n'_x n_y}. \tag{5.10}
 \end{aligned}$$

En donde se hizo uso de las funciones propias de oscilador armónico (1.2) para obtener cada elemento de matriz. Con estos resultados y haciendo uso de las ecuaciones (5.3)-(5.5), es posible obtener la representación del operador \hat{C}_{II} , siendo sus respectivos elementos

$$\langle n'_x n'_y | \hat{C}_{II} | n_x n_y \rangle = [(-1)^{n_x} + (-1)^{n_y} + 4 + 3(-1)^{n_x+n_y}] \delta_{n'_y n_x} \delta_{n'_x n_y}. \quad (5.11)$$

Debe ser claro, que como consecuencia de usar una base de producto directo, la representación matricial de \hat{C}_{II} tiene dimensión N^2 para el presente caso. A pesar de lo anterior, dicha representación toma la forma diagonal en bloques, con N bloques unidimensionales y $N(N-1)/2$ bloques bidimensionales, lo cual simplifica en gran medida su diagonalización. Como ejemplo, si se toma $N = 4$, generando así una representación de dimensión $N^2 = 16$, el subespacio se reduce a la suma directa

$$\mathcal{L}_{12} = \mathcal{L}_3^{A_1} \oplus \mathcal{L}_1^{A_2} \oplus \mathcal{L}_1^{B_1} \oplus \mathcal{L}_1^{B_2} \oplus \mathcal{L}_4^{E_1}, \quad (5.12)$$

en donde se omitió el subespacio degenerado $\mathcal{L}_4^{E_2}$, ya que únicamente es necesario contar con una componente de la representación E . La diagonalización de la representación de \hat{C}_{II} genera la matriz de cambio de base \mathbf{S} que permite obtener las representaciones irreducibles, es decir,

$$\mathbf{S}^{-1} \Delta^{(red)}(\hat{C}_{II}) \mathbf{S} = \sum_{\mu} \oplus a_{\mu} \mathbf{D}^{(\mu)}(\hat{C}_{II}), \quad (5.13)$$

tal como se presentó en la sección 2.2.2 de análisis de representaciones. A partir de dicho cambio de base es como se logra simplificar la representación matricial del Hamiltoniano ADVR mediante la relación (1.90), es decir,

$$\mathbf{H}_s = \mathbf{S}^{\dagger} \left[\mathbf{W}^{\dagger} \mathbf{\Lambda}^{(P)} \mathbf{W} + \mathbf{T}^{\dagger} \mathbf{\Lambda}^{(V)} \mathbf{T} \right] \mathbf{S}. \quad (5.14)$$

Lo anterior se traduce en diagonalizar un Hamiltoniano diagonal en bloques, en donde cada uno de los 5 bloques está asociado a cada representación irreducible del grupo \mathcal{C}_{4v} de dimensión a_{μ} .

5.1.2. Identificación del grupo $\mathcal{T} \wedge \mathcal{C}_{4v}$ e inducción de representaciones irreducibles

Como ya ha sido mencionado, la presencia de una degeneración accidental sistemática en el pozo de potencial cuadrado infinito es muestra de la existencia de una simetría adicional. El hecho anterior se traduce en que el grupo \mathcal{C}_{4v} es un subgrupo del grupo completo de simetría del potencial. En esta sección se presentará la identificación del grupo completo, además de la generación de sus representaciones irreducibles a través del proceso de inducción.

Primero consideremos la solución del pozo de potencial cuadrado de altura infinita esquematizado en la Figura 3.3, la cual, en términos del producto directo es

$$\psi_{n_1 n_2}(x, y) = \psi_{n_1}(x) \psi_{n_2}(y), \quad (5.15)$$

con

$$\psi_{n_1}(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n_1 \pi x}{L}\right), \quad (5.16a)$$

$$\psi_{n_2}(y) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n_2 \pi y}{L}\right). \quad (5.16b)$$

La proyección de las funciones (5.15) permitirá asignar una etiqueta de las representaciones irreducibles de una cadena de grupos, como fue demostrado previamente. Efectuando dicho procedimiento es posible definir dos subespacios de representación. El primer subespacio unidimensional es

$$\mathcal{L}_1 = \{|\psi_{nn}\rangle\}, \quad (5.17)$$

para el cual se cumple el siguiente etiquetado

$$\begin{aligned} |\psi_{nn}^{B_2, A'}\rangle & \quad \text{con } n \text{ par,} \\ |\psi_{nn}^{A_1, A'}\rangle & \quad \text{con } n \text{ impar.} \end{aligned}$$

Por otra parte, el segundo subespacio, que es bidimensional, corresponde a

$$\mathcal{L}_2 = \{|\psi_{nm}\rangle, |\psi_{mn}\rangle\} \quad \text{con } n \neq m, \quad (5.18)$$

cuya asignación de las representaciones irreducibles del grupo \mathcal{C}_{4v} es equivalente al presentado en la Tabla 3.1. Haciendo uso de dicho etiquetado y de las energías dadas por la ecuación (3.15), se demostró la existencia de cierta degeneración accidental sistemática en los pares de estados $A_1 \oplus B_1$ y $A_2 \oplus B_2$.

Una vez identificada dicha degeneración accidental, es conveniente definir un nuevo grupo de simetría cuyas operaciones permitan conectar las parejas de estados degenerados, convirtiéndose así, en una degeneración natural. Para lo anterior se debe identificar un operador que conecte los estados degenerados. Este operador, que porta la ρ -ésima representación irreducible del grupo \mathcal{C}_{4v} es nombrado como $\hat{F}^{(\rho)}$, y deberá satisfacer que

$$\langle \psi^\Gamma | \hat{F}^{(\rho)} | \psi^{\Gamma'} \rangle, \quad \text{con } (\Gamma = A_1, \Gamma' = B_1) \text{ y } (\Gamma = A_2, \Gamma' = B_2). \quad (5.19)$$

Por lo anterior se debe de cumplir la siguiente relación para la ρ -ésima representación irreducible

$$\Gamma \in \rho \otimes \Gamma'. \quad (5.20)$$

Haciendo uso de la Tabla 5.1 de caracteres del grupo \mathcal{C}_{4v} , se obtiene que el operador tensorial $\hat{F}^{(\rho)}$ deberá portar la representación irreducible $\rho = B_1$. Dicho operador no genera cambio alguno en los estados con representación irreducible E , como debe ser claro al efectuar el producto tensorial correspondiente. En la Tabla 5.1 se muestran las funciones base de cada representación irreducible, en donde el armónico Cartesiano $x^2 - y^2$ porta la representación irreducible B_1 . La anterior observación sugiere que la misma combinación con respecto al cuadrado de los momentos se transforma de acuerdo a B_1 , por lo que se podrá definir el siguiente operador

$$\hat{F}^{(B_1)} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right), \quad (5.21)$$

el cual conecta los estados con degeneración accidental, posee la siguiente relación de conmutación

$$\left[\hat{H}, \hat{F}^{(B_1)} \right] = 0, \quad (5.22)$$

y además, preserva las condiciones de frontera del potencial. Esta identificación coincide con el operador (3.20), propuesto por Leybraz *et. al.* [10]. Las propiedades que cumple $\hat{F}^{(B_1)}$ permiten adicionarlo a los elementos del grupo puntual \mathcal{C}_{4v} , generando así el grupo continuo \mathcal{T} , cuyos elementos son

$$\hat{U}(\alpha) = e^{i\alpha\hat{F}^{(B_1)}}. \quad (5.23)$$

Tabla 5.1: Tabla de caracteres del grupo \mathcal{C}_{4v} .

\mathcal{C}_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	z	$x^2 + y^2; z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_1	1	-1	1	1	-1		$x^2 - y^2$
B_2	1	-1	1	-1	1		xy
E	2	0	-2	0	0	$(x, y); (R_x, R_y)$	(xz, yz)

Ahora, con el fin de establecer la estructura del grupo completo de simetría con respecto al grupo dinámico \mathcal{T} y al grupo geométrico \mathcal{C}_{4v} , es conveniente analizar las propiedades de los elementos $\hat{U}(\alpha)$. Considerando los operadores $\hat{R} \in \mathcal{C}_{4v}$ que actúan sobre el espacio de funciones del potencial, se conjuga $\hat{U}(\alpha)$ con dichos elementos, es decir,

$$\hat{R}\hat{U}(\alpha)\hat{R}^{-1} = \hat{U}(\alpha') \in \mathcal{T}, \quad (5.24)$$

en donde se cumple que

$$\alpha' = \chi^{(B_1)}(R)\alpha \quad (5.25)$$

y $\chi^{(B_1)}(R)$ es el caracter del elemento R correspondiente a la representación B_1 del grupo \mathcal{C}_{4v} . Puesto que los elementos $R \in \mathcal{C}_{4v}$ pertenecen al grupo completo de simetría \mathcal{G} , y considerando la expresión (5.24), se concluye que el subgrupo \mathcal{T} es invariante, es decir, $\mathcal{T} \triangleleft \mathcal{G}$. Este hecho, en adición a que la intersección de \mathcal{T} con \mathcal{C}_{4v} es la identidad, permite expresar al grupo completo como el producto semidirecto

$$\mathcal{G} = \mathcal{T} \wedge \mathcal{C}_{4v}, \quad (5.26)$$

o bien, como el desarrollo en clases laterales izquierdas

$$\mathcal{G} = \sum_{\lambda=1}^{|\lambda|} s_\lambda \mathcal{T}; \quad |\lambda| = \frac{|\mathcal{G}|}{|\mathcal{T}|}; \quad s_\lambda \in \mathcal{C}_{4v}. \quad (5.27)$$

Lo anterior implica que todo elemento $\hat{g} \in \mathcal{G}$ se escriba como el producto de operadores

$$\hat{g} = \hat{R}\hat{U}(\alpha); \quad \hat{R} \in \mathcal{C}_{4v}. \quad (5.28)$$

Ahora que se cuenta con la estructura del grupo completo del potencial, siendo este el producto semidirecto de un grupo continuo y el grupo discreto \mathcal{C}_{4v} , es conveniente generar sus respectivas representaciones irreducibles. Lo anterior se hará mediante el proceso de inducción de representaciones antes presentado. Como fue mencionado, dicho procedimiento consiste en generar las representaciones irreducibles de cierto grupo a partir de las representaciones irreducibles de un subgrupo. Por lo anterior, es conveniente generar las representaciones del grupo \mathcal{T} . Primero consideremos el subespacio de representación bidimensional

$$\mathcal{L}_2 = \{|\psi_{n_1 n_2}\rangle, |\psi_{n_2 n_1}\rangle\}, \quad n_1 \neq n_2. \quad (5.29)$$

La acción de los elementos del grupo \mathcal{T} se puede escribir de la siguiente forma general

$$\hat{U}(\alpha) |\psi_{n_1 n_2}\rangle = D^{(k_{\mathbf{n}})} |\psi_{n_1 n_2}\rangle, \quad (5.30)$$

en donde

$$D^{(k_{\mathbf{n}})} = e^{i\alpha k_{\mathbf{n}}}, \quad (5.31)$$

y

$$k_{\mathbf{n}} = \zeta_0(n_1^2 - n_2^2), \quad \zeta_0 = \frac{\pi^2}{L^2} \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}}. \quad (5.32)$$

Puesto que el estado $|\psi_{n_1 n_2}\rangle$ porta la representación irreducible $k_{\mathbf{n}}$ del grupo \mathcal{T} , se podrán etiquetar los estados propios de acuerdo a esta nueva etiqueta. Siguiendo esta idea se tiene la siguiente relación:

$$\hat{U}(\alpha) |\psi_{n_1 n_2}^{(k_{\mathbf{n}})}\rangle = D^{(k_{\mathbf{n}})} |\psi_{n_1 n_2}^{(k_{\mathbf{n}})}\rangle. \quad (5.33)$$

Dado el subespacio invariante (5.29), y haciendo uso de la anterior definición para $k_{\mathbf{n}}$, se tienen los siguientes dos casos:

$$k_1 = k_{n_1 n_2} = \zeta_0(n_1^2 - n_2^2), \quad k_2 = k_{n_2 n_1} = \zeta_0(n_2^2 - n_1^2) = -k_1. \quad (5.34)$$

Con lo que la representación matricial del subespacio bidimensional es diagonal, siendo esta

$$\mathbf{D}^{(k_{\mathbf{n}})}(\alpha) = \begin{pmatrix} e^{i\alpha k_1} & 0 \\ 0 & e^{i\alpha k_2} \end{pmatrix}. \quad (5.35)$$

Por otra parte, respecto al espacio de representación unidimensional $\mathcal{L}_1 = \{|\psi_{nn}^{(k_0)}\rangle\}$, se tiene que la representación irreducible es $\mathbf{D}^{(k_0)} = 1$, es decir,

$$\hat{U}(\alpha) |\psi_{nn}^{(k_0)}\rangle = \mathbf{D}^{(k_0)} |\psi_{nn}^{(k_0)}\rangle = |\psi_{nn}^{(k_0)}\rangle, \quad (5.36)$$

en donde debe ser evidente que $k_0 = 0$.

Parte del procedimiento para efectuar la inducción consiste en encontrar el conjunto de representaciones conjugadas no equivalentes, es decir, la órbita del subgrupo a partir del cual se induce. Para definir dicho conjunto comencemos obteniendo la representación conjugada de forma general. Anteriormente se obtuvo la siguiente relación para los elementos del grupo \mathcal{T}

$$\hat{R}\hat{U}(\alpha)\hat{R}^{-1} = \hat{U}(\alpha'), \quad \alpha' = \alpha\chi^{(B_1)}(R), \quad (5.37)$$

lo que implica que la representación conjugada sea

$${}_{k_{\mathbf{n}}}D^R(\alpha) = D^{(k_{\mathbf{n}})}(\alpha'). \quad (5.38)$$

O escrito de diferente forma

$${}_{k_{\mathbf{n}}}D^R(\alpha) = e^{i\alpha'k_{\mathbf{n}}} = e^{i\alpha\chi^{(B_1)}(R)k_{\mathbf{n}}} = e^{i\alpha k'_{\mathbf{n}}} = D^{(k'_{\mathbf{n}})}(\alpha), \quad (5.39)$$

en donde se define

$$k'_{\mathbf{n}} = k_{\mathbf{n}}\chi^{(B_1)}(R). \quad (5.40)$$

Como fue mostrado, existen dos representaciones irreducibles para el subespacio bidimensional, siendo estas k_1 y k_2 . Partiendo de que $k_{\mathbf{n}} = k_1$, es claro que se cumple la siguiente relación para su representación conjugada:

$${}_{k_1}D^R(\alpha) = D^{(k_1)}(\hat{R}\hat{U}(\alpha)\hat{R}^{-1}) = D^{(k'_1)}(\alpha), \quad \forall R \in \mathcal{C}_{4v}. \quad (5.41)$$

De la Tabla 5.1 de caracteres del grupo \mathcal{C}_{4v} , se observa que $\chi^{(B_1)}(R) = \{1, -1\}$, $\forall R \in \mathcal{C}_{4v}$. Lo anterior implica que $k'_1 = \{k_1, k_2\}$, es decir, existen dos representaciones conjugadas no equivalentes. Dicho conjunto es llamado la órbita de la representación k_1 del subgrupo \mathcal{T} , lo cual se representa como $S_{(k_1)\mathcal{T}}$. En la ecuación (5.41) se partió de la representación k_1 . Si ahora se parte de la representación k_2 el resultado es igual, obteniéndose así dos representaciones no equivalentes. De la observación previa se obtiene la relación $S_{(k_1)\mathcal{T}} = S_{(k_2)\mathcal{T}}$, por lo que se puede escribir la órbita de forma general como

$$S_{(k)\mathcal{T}} = \{k_1, k_2\}. \quad (5.42)$$

Para obtener la órbita (5.42) se deben efectuar $|\mathcal{C}_{4v}| = 8$ conjugaciones, lo que da origen a una órbita de orden $|S_{(k)\mathcal{T}}| = 2$. Por lo anterior se infiere que existen 4 elementos $R \in \mathcal{C}_{4v}$ que generan representaciones equivalentes. Dichos elementos forman el grupo \mathcal{C}_{2v} . Además, al conjugar con los elementos del grupo continuo \mathcal{T} , se obtienen representaciones iguales o equivalentes. Los elementos que generan representaciones conjugadas equivalentes forman cierto grupo denominado grupo pequeño, tal como se definió en (2.57). Dicho grupo, en términos del producto semidirecto es

$$K_{(k)\mathcal{T}} = \mathcal{T} \wedge \mathcal{C}_{2v}. \quad (5.43)$$

A pesar de que cada punta de la órbita (5.42) tiene asociado su grupo pequeño, estos son isomorfos, por lo que basta con etiquetar dicho grupo con el elemento arbitrario k . Debido a que el grupo pequeño es infinito, se deberá definir el co-grupo pequeño \mathcal{K} mediante la definición del grupo factor presentada en la sección 2.1.5. Con esta idea el co-grupo pequeño es

$$\mathcal{K}_{(k)\mathcal{T}} = \frac{K_{(k)\mathcal{T}}}{\mathcal{T}} \approx \mathcal{C}_{2v}, \quad (5.44)$$

en donde se indica que este es isomorfo al grupo finito \mathcal{C}_{2v} y cuyos elementos son los elementos representativos s_{λ} del siguiente desarrollo en clases laterales:

$$K(k\mathcal{T}) = \sum_{\lambda}^{|\lambda|} s_{\lambda} \mathcal{T}; \quad s_{\lambda} \in \mathcal{C}_{2v}. \quad (5.45)$$

Por otra parte, en la búsqueda de trabajar con grupos finitos se tiene la siguiente relación para el grupo factor:

$$\frac{\mathcal{G}}{\mathcal{T}} \approx \mathcal{C}_{4v}, \quad (5.46)$$

en donde se indica el isomorfismo con el grupo puntual \mathcal{C}_{4v} , el cual tiene el siguiente desarrollo en términos de clases laterales:

$$\mathcal{C}_{4v} = \sum_{\lambda}^{|\lambda|} p_{\lambda} \mathcal{C}_{2v}; \quad |\lambda| = \frac{|\mathcal{C}_{4v}|}{|\mathcal{C}_{2v}|}. \quad (5.47)$$

Este desarrollo implica que cualquier elemento $g \in \mathcal{C}_{4v}$ podrá ser escrito en términos del producto

$$g = p_{\lambda} h; \quad h \in \mathcal{C}_{2v}. \quad (5.48)$$

Adicionalmente, el desarrollo en clases laterales izquierdas en su forma explícita es

$$\mathcal{C}_{4v} = \mathcal{C}_{2v} + \sigma_d^a \mathcal{C}_{2v}, \quad (5.49)$$

en donde se identificaron los elementos representativos como $p_1 = E$ y $p_2 = \sigma_d^a$.

Ahora deberá ser identificado un conjunto de funciones base que sea invariante bajo la acción del grupo \mathcal{G} . Para esto es conveniente observar la acción de los elementos representativos del desarrollo (5.49) sobre el estado propio $|\psi_{n_1 n_2}^{k_1}\rangle$, lo cual lleva a las siguientes dos relaciones:

$$\hat{E} |\psi_{n_1 n_2}^{k_1}\rangle = |\psi_{n_1 n_2}^{k_1}\rangle, \quad (5.50a)$$

$$\hat{\sigma}_d^a |\psi_{n_1 n_2}^{k_1}\rangle = |\psi_{n_2 n_1}^{k_2}\rangle. \quad (5.50b)$$

Con lo que se identifica al conjunto $\{|\psi_{n_1 n_2}^{k_1}\rangle, |\psi_{n_2 n_1}^{k_2}\rangle\}$ como un subespacio de representación de \mathcal{G} . Este conjunto podrá ser reescrito de forma compacta en términos de los elementos representativos p_{λ} como $\{\hat{p}_{\lambda} |\psi_{n_1 n_2}^{k_1}\rangle; \lambda = 1, 2\}$. Una vez identificado dicho subespacio, podrán ser obtenidas las representaciones irreducibles de los elementos $g \in \mathcal{C}_{4v}$. Lo anterior implica la siguiente relación para cada elemento del subespacio:

$$\hat{g} \hat{p}_{\lambda} |\psi_{n_1 n_2}^{k_1}\rangle = \hat{p}_{\tau} \hat{h}_{\lambda}(g) |\psi_{n_1 n_2}^{k_1}\rangle; \quad \hat{h}_{\lambda}(g) \in \mathcal{C}_{2v}. \quad (5.51)$$

En la ecuación anterior se hizo uso de la notación introducida en la sección 2.4.1 para el subelemento de g en \mathcal{C}_{2v} por p_{λ} . Recordando, dichos subelementos se encuentran relacionados con la representación basal, la cual es necesaria para formar la representación inducida. Por lo anterior, cada uno de estos se presenta en la Tabla 5.2.

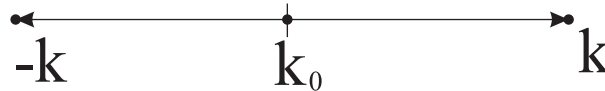
Tabla 5.2: Subelementos $h_\lambda(g)$ definidos en (5.51) mediante el desarrollo (5.47).

g	p_λ	$p_\tau h$	$h_\lambda(g)$
E	E	$E E$	E
C_4	E	$\sigma_d^a \sigma_v^a$	σ_v^a
C_4^3	E	$\sigma_d^a \sigma_v^b$	σ_v^b
σ_v^a	E	$E \sigma_v^a$	σ_v^a
σ_v^b	E	$E \sigma_v^b$	σ_v^b
σ_d^a	E	$\sigma_d^a E$	E
σ_d^b	E	$\sigma_d^a C_2$	C_2
E	σ_d^a	$\sigma_d^a E$	E
C_4	σ_d^a	$E \sigma_v^b$	σ_v^b
C_4^3	σ_d^a	$E \sigma_v^a$	σ_v^a
σ_v^a	σ_d^a	$\sigma_d^a \sigma_v^b$	σ_v^b
σ_v^b	σ_d^a	$\sigma_d^a \sigma_v^a$	σ_v^a
σ_d^a	σ_d^a	EE	E
σ_d^b	σ_d^a	EC_2	C_2

Ya se cuenta con todos los elementos necesarios para inducir las representaciones irreducibles del grupo \mathcal{G} . Puesto que para obtener representaciones irreducibles y completas es necesario inducir a través del grupo pequeño, y puesto que este resultó ser un grupo infinito se definió el co-grupo pequeño $\mathcal{K}(k\mathcal{T})$. El co-grupo pequeño es isomorfo a \mathcal{C}_{2v} , y el grupo factor \mathcal{G}/\mathcal{T} es isomorfo a \mathcal{C}_{4v} , lo que explica el porqué el desarrollo anterior se realizó haciendo uso de dichos grupos puntuales. Puesto que los estados propios $|\psi_{n_1 n_2}^{k; \Gamma}\rangle$ portan la Γ -ésima representación irreducible del co-grupo pequeño, la inducción podrá ser escrita de la siguiente forma:

$${}^\Gamma_k \mathcal{G} = {}^\Gamma \mathcal{K}(k\mathcal{T}) \uparrow \mathcal{G}, \quad (5.52)$$

es decir, mediante la representación pequeña permitida. Ahora, se generarán las representaciones (5.52). Para esto se debe considerar que el subespacio bidimensional (5.29) dio origen a la órbita (5.42), cuyas puntas son $\{k_1, k_2 = -k_1\}$, o simplemente $\{k, -k\}$. Cada una de estas puntas es llamada un vector general del co-grupo pequeño isomorfo a \mathcal{C}_{2v} . Y ahora, si se considera el segundo subespacio invariante, el cual es unidimensional, se tendrá la representación irreducible del grupo dinámico ${}_{k_0} \mathcal{T}$. Esta representación la portan los estados propios $|\psi_{nn}^{k_0}\rangle$, generando así una segunda órbita $S({}_{k_0} \mathcal{T}) = \{k_0 = 0\}$. La representación k_0 al ser invariante bajo todos los elementos del grupo \mathcal{C}_{4v} es llamado un punto especial. Los vectores asociados a la órbita $S(k\mathcal{T}) = \{k, -k\}$ y el punto asociado a la órbita $S({}_{k_0} \mathcal{T}) = \{k_0 = 0\}$ se representan en la Figura 5.2.


Fig. 5.2: Representaciones irreducibles del grupo \mathcal{T} asociadas a distintos co-grupos. Dos co-grupos pequeños han sido identificados: $\mathcal{K}(k\mathcal{T})$ esta asociado a un vector general k , mientras que $\mathcal{K}({}_{k_0} \mathcal{T})$ al punto especial $k_0 = 0$.

Sigamos entonces con la inducción de las representaciones irreducibles del grupo \mathcal{G} . Como ha sido expuesto en múltiples ocasiones, la inducción se hará a través del co-grupo pequeño, el cual es isomorfo a \mathcal{C}_{2v} . El subespacio $\mathcal{L}_2 = \{|\psi_{n_1 n_2}^{k_1; \Gamma}\rangle, |\psi_{n_2 n_1}^{k_2; \Gamma}\rangle\}$ porta las representaciones del co-grupo pequeño, y por tanto de \mathcal{C}_{2v} . La definición (2.46) indica que se deberá contar con las representaciones irreducibles del grupo mediante el cual se induce, siendo estas las representaciones pequeñas permitidas; por lo que obtengamos las representaciones de los generadores $\{C_2, \sigma_v^a\}$ del co-grupo pequeño \mathcal{C}_{2v} . Dichas representaciones del subespacio \mathcal{L}_2 son diagonales, siendo estas

$$\Delta(C_2) = \begin{pmatrix} (-1)^{n_1+n_2} & 0 \\ 0 & (-1)^{n_1+n_2} \end{pmatrix}; \quad \Delta(\sigma_v^a) = \begin{pmatrix} (-1)^{n_2+1} & 0 \\ 0 & (-1)^{n_1+1} \end{pmatrix}, \quad (5.53)$$

las cuales se obtienen mediante la definición (5.15) y la periodicidad de la función seno.

Las representaciones de los generadores deberán ser irreducibles, lo cual es evidente ya que el grupo \mathcal{C}_{2v} únicamente cuenta con representaciones unidimensionales. Las representaciones irreducibles contenidas en (5.53) son las siguientes:

$$\mu : \quad D^{(\mu)}(C_2) = (-1)^{n_1+n_2}; \quad D^{(\mu)}(\sigma_v^a) = (-1)^{n_2+1}; \quad (5.54)$$

$$\nu : \quad D^{(\nu)}(C_2) = (-1)^{n_1+n_2}; \quad D^{(\nu)}(\sigma_v^a) = (-1)^{n_1+1}. \quad (5.55)$$

Estas representaciones podrán ser identificadas como representaciones irreducibles del grupo puntual \mathcal{C}_{2v} haciendo uso de la Tabla 5.3 de caracteres de dicho grupo. Para obtener dichas representaciones se consideran las posibles combinaciones de acuerdo a la paridad de los índices n_1 y n_2 . Este análisis se muestra en la Tabla 5.4.

Tabla 5.3: Tabla de caracteres del grupo \mathcal{C}_{2v} .

\mathcal{C}_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	$x; R_y$	xz
B_2	1	-1	-1	1	$y; R_x$	yz

Tabla 5.4: Identificación de las representaciones irreducibles del co-grupo pequeño \mathcal{C}_{2v} de acuerdo a su paridad.

	$n_1 = 2m + 1$ $n_2 = 2n + 1$	$n_1 = 2m$ $n_2 = 2n$	$n_1 = 2m$ $n_2 = 2n + 1$	$n_1 = 2m + 1$ $n_2 = 2n$
$D^{(\mu)}(C_2)$	1	1	-1	-1
$D^{(\mu)}(\sigma_v^a)$	1	-1	1	-1
μ	A_1	A_2	B_1	B_2

Finalmente, obtengamos las representaciones irreducibles del grupo \mathcal{G} , las cuales quedan determinadas al generar las representaciones matriciales de sus respectivos generadores $\{U(\alpha), C_4, \sigma_d^a\}$. De acuerdo a las relaciones (5.50), el espacio de representación es $\{\hat{E}|\psi^{k_1; \mu}\rangle, \hat{\sigma}_d^a|\psi^{k_1; \mu}\rangle\}$. Comencemos por obtener la representación de C_4 :

$$\hat{C}_4 \left[\hat{E} \left| \psi^{k; \mu} \right\rangle \right] = \hat{\sigma}_d^a \hat{\sigma}_v^a \left| \psi^{k; \mu} \right\rangle = \chi^{(\mu)}(\sigma_v^a) \left[\hat{\sigma}_d^a \left| \psi^{k; \mu} \right\rangle \right]; \quad (5.56a)$$

$$\hat{C}_4 \left[\hat{\sigma}_d^a \left| \psi^{k;\mu} \right\rangle \right] = \hat{E} \hat{\sigma}_v^b \left| \psi^{k;\mu} \right\rangle = \chi^{(\mu)}(\sigma_v^b) \left[\hat{E} \left| \psi^{k;\mu} \right\rangle \right], \quad (5.56b)$$

en donde se hizo uso de la Tabla 5.2 de subelementos para obtener las relaciones anteriores. Con dichos elementos de matriz se obtiene la representación matricial del generador C_4 , es decir,

$$\mathbf{D}^{(\mu, \mathcal{G})}(C_4) = \begin{pmatrix} 0 & \chi^{(\mu)}(\sigma_v^b) \\ \chi^{(\mu)}(\sigma_v^a) & 0 \end{pmatrix} \quad (5.57)$$

Ahora, consideremos el siguiente generador, siendo este la reflexión σ_d^a . De la misma forma, considerando el mismo subespacio de representación y la Tabla 5.2 de subelementos se obtienen los elementos de matriz

$$\hat{\sigma}_d^a \left[\hat{E} \left| \psi^{k;\mu} \right\rangle \right] = \hat{E} \hat{\sigma}_d^a \left| \psi^{k;\mu} \right\rangle = \chi^{(\mu)}(E) \left[\hat{\sigma}_d^a \left| \psi^{k;\mu} \right\rangle \right]; \quad (5.58a)$$

$$\hat{\sigma}_d^a \left[\hat{\sigma}_d^a \left| \psi^{k;\mu} \right\rangle \right] = \hat{E} \hat{E} \left| \psi^{k;\mu} \right\rangle = \chi^{(\mu)}(E) \left[\hat{E} \left| \psi^{k;\mu} \right\rangle \right], \quad (5.58b)$$

con lo que se obtiene la siguiente representación matricial para el generador σ_d^a :

$$\mathbf{D}^{(\mu, \mathcal{G})}(\sigma_d^a) = \begin{pmatrix} 0 & \chi^{(\mu)}(E) \\ \chi^{(\mu)}(E) & 0 \end{pmatrix} \quad (5.59)$$

Resta obtener la representación del generador $U(\alpha)$ asociado al grupo continuo \mathcal{T} . Considerando el subespacio de representación antes utilizado y la invarianza de \mathcal{T} , se obtienen los siguientes elementos de matriz:

$$\hat{U}(\alpha) \left[\hat{E} \left| \psi^{k;\mu} \right\rangle \right] = \hat{E} \hat{U}(\alpha') \left| \psi^{k;\mu} \right\rangle = e^{i\alpha \chi^{(B_1)}(E)k} \left[\hat{E} \left| \psi^{k;\mu} \right\rangle \right] = e^{i\alpha k} \left[\hat{E} \left| \psi^{k;\mu} \right\rangle \right]; \quad (5.60a)$$

$$\hat{U}(\alpha) \left[\hat{\sigma}_d^a \left| \psi^{k;\mu} \right\rangle \right] = \hat{\sigma}_d^a \hat{U}(\alpha') \left| \psi^{k;\mu} \right\rangle = e^{i\alpha \chi^{(B_1)}(\sigma_d^a)k} \left[\hat{\sigma}_d^a \left| \psi^{k;\mu} \right\rangle \right] = e^{-i\alpha k} \left[\hat{\sigma}_d^a \left| \psi^{k;\mu} \right\rangle \right], \quad (5.60b)$$

los cuales generan la representación matricial diagonal

$$\mathbf{D}^{(\mu, \mathcal{G})}(\alpha) = \begin{pmatrix} e^{i\alpha k} & 0 \\ 0 & e^{-i\alpha k} \end{pmatrix}. \quad (5.61)$$

Ahora que se cuenta con las representaciones inducidas del subespacio bidimensional, restará obtener las del espacio unidimensional $\mathcal{L}_1 = \{\psi_{nn}^{k_0;\mu}\}$. Para este caso el co-grupo pequeño será \mathcal{C}_{4v} ya que sus elementos dejan invariante al punto especial k_0 . Lo anterior implica que la identidad E sea el único elemento representativo del desarrollo en clases laterales y genere así, la representación basal. Ahora obtengamos las representaciones de los generadores del grupo \mathcal{G} . Estas son:

$$\hat{U}(\alpha) \left[\hat{E} \left| \psi_{nn}^{k_0;\mu} \right\rangle \right] = \left[\hat{E} \left| \psi_{nn}^{k_0;\mu} \right\rangle \right], \quad (5.62)$$

$$\hat{C}_4 \left[\hat{E} \left| \psi_{nn}^{k_0;\mu} \right\rangle \right] = (-1)^{n+1} \left[\hat{E} \left| \psi_{nn}^{k_0;\mu} \right\rangle \right], \quad (5.63)$$

$$\hat{\sigma}_d^a \left[\hat{E} \left| \psi_{nn}^{k_0;\mu} \right\rangle \right] = \left[\hat{E} \left| \psi_{nn}^{k_0;\mu} \right\rangle \right]. \quad (5.64)$$

Si consideramos la Tabla 5.1 de caracteres del grupo \mathcal{C}_{4v} , se podrán identificar los siguientes casos:

$$n \text{ par} \quad D^{(B_2 \mathcal{G})}(C_4) = -1; \quad D^{(B_2 \mathcal{G})}(\sigma_d^a) = 1; \quad (5.65)$$

$$n \text{ impar} \quad D^{(A_1 \mathcal{G})}(C_4) = 1; \quad D^{(A_1 \mathcal{G})}(\sigma_d^a) = 1, \quad (5.66)$$

o bien, escrito de forma general en términos de caracteres arbitrarios se obtienen las siguientes representaciones irreducibles:

$$\mathbf{D}^{(\mu \mathcal{G})}(\alpha) = 1; \quad (5.67a)$$

$$\mathbf{D}^{(\mu \mathcal{G})}(C_4) = \chi^{(\mu)}(C_4); \quad (5.67b)$$

$$\mathbf{D}^{(\mu \mathcal{G})}(\sigma_d^a) = \chi^{(\mu)}(\sigma_d^a), \quad (5.67c)$$

siendo todas ellas unidimensionales.

Ya que se cuenta con las representaciones irreducibles de los generadores del grupo completo del potencial cuadrado bidimensional de altura infinita, será posible llevar a cabo el análisis de los estados que porten las nuevas representaciones inducidas. Recordando, existe cierta degeneración accidental sistemática que no puede ser explicada en términos del grupo geométrico \mathcal{C}_{4v} . En la sección 2.2.3 se remarcó que el proceso de subducción consiste en restringir cierta representación de un grupo G a los elementos de un subgrupo H . Dicha restricción se encuentra íntimamente relacionada al rompimiento de una simetría en el sistema. Para estudiar de manera formal el rompimiento de simetría que acontece al pasar de un potencial de altura infinita a uno de altura finita es posible llevar a cabo la subducción ${}^\mu_k \mathcal{G} \downarrow \mathcal{C}_{4v}$, lo cual se muestra en la Tabla 5.5. Es ahora evidente que las parejas de estados $\{A_1, B_1\}$ y $\{A_2, B_2\}$ presentan una degeneración natural en términos del grupo semidirecto \mathcal{G} . Solo cuando el potencial sea finito y el grupo completo sea \mathcal{C}_{4v} dichos estados no se encontrarán degenerados. Esta última idea será tratada haciendo uso de las aproximaciones ADVR en la siguiente sección, permitiendo así, un estudio más completo.

Tabla 5.5: Subducción ${}^\mu_k \mathcal{G} \downarrow \mathcal{C}_{4v}$.

\mathcal{C}_{4v}	E	C_4, C_4^3	C_4^2	σ_v^a, σ_v^b	σ_d^a, σ_d^b	${}^\mu_k \mathcal{G} \downarrow \mathcal{C}_{4v}$
$\chi^{(A_1 \mathcal{G})}$	1	1	1	1	1	A_1
$\chi^{(B_2 \mathcal{G})}$	1	-1	1	-1	1	B_2
$\chi^{(A_1 \mathcal{G})}$	2	0	2	2	0	$A_1 \oplus B_1$
$\chi^{(A_2 \mathcal{G})}$	2	0	2	-2	0	$A_2 \oplus B_2$
$\chi^{(B_1 \mathcal{G})}$	2	0	-2	0	0	E
$\chi^{(B_2 \mathcal{G})}$	2	0	-2	0	0	E

5.1.3. Análisis de las soluciones ADVR

En esta sección se analizará el rompimiento de la simetría en el pozo de potencial cuadrado haciendo uso de los métodos ADVR. Tal como se efectuó en el caso unidimensional, será conveniente validar dichas aproximaciones estableciendo la solución de un potencial particular. Como fue

5.1 Pozo de potencial cuadrado 2D

previamente demostrado, los métodos HO-DVR y PT-DVR resultan los más adecuados para este tipo de sistemas, por lo que únicamente se hará uso de dichas aproximaciones. Consideremos una partícula de masa $\mu = 1.6726219 \times 10^{-27}$ kg sujeta a un pozo de potencial cuadrado bidimensional con $L = 4 \text{ \AA}$ y $V_0 = 10^8 \text{ cm}^{-1}$, tal como es esquematizado en la Figura 3.3. De forma análoga al pozo de potencial 1D, hacer uso de los métodos HO-DVR y PT-DVR implicará ajustar los parámetros ω y α , respectivamente. En la Tabla 5.6 se muestra dicho ajuste, así como los resultados obtenidos para las energías del potencial. El criterio para seleccionar una dimensión de la base N^2 adecuada fue obtener un error porcentual menor al 1% en los 10 estados analizados. La elección de dichas dimensiones se aclarará más adelante una vez que se presente el análisis del RMS para ambas aproximaciones. Respecto a los resultados, ambos métodos generan una descripción similar del sistema, aunque el método HO-DVR posee una ligera ventaja, ya que el error porcentual tiende a ser menor, así como la dimensión de la base requerida. Cabe mencionar que dichos cálculos se efectuaron con una base de producto directo, tal como fue presentado en la sección 1.5.1, siendo este el motivo de la notación empleada para N^2 . Además, haciendo uso del método de funciones propias se logró obtener una base adaptada por simetría, simplificando de esta forma el cálculo y logrando etiquetar cada estado con su respectiva representación irreducible.

Tabla 5.6: Descripción del pozo de potencial cuadrado 2D con altura infinita con dos métodos ADVR: HO-DVR y PT-DVR. Los parámetros del potencial son $V_0 = 10^8 \text{ cm}^{-1}$, $L = 4 \text{ \AA}$ y $\mu = 1.6726219 \times 10^{-27}$ kg. Los parámetros ajustados para los métodos ADVR son $\omega = 2.0 \times 10^{13} \text{ cm}^{-1}$ para HO-DVR y $\alpha = 4.5 \times 10^9 \text{ m}^{-1}$ para PT-DVR. E_c corresponde a las energías calculadas en cm^{-1} mediante el método correspondiente. La dimensión de la base utilizada N^2 se muestra en la parte superior de la tabla para cada uno de los métodos.

R.I.	(n_1, n_2)	Exacta (cm^{-1})	HO-DVR $N^2 = 2704$		PT-DVR $N^2 = 3600$	
			E_c	% Error	E_c	% Error
A_1	(1,1)	20.65	20.62	0.14	20.64	0.04
E	(2,1)	51.62	51.57	0.10	51.48	0.27
B_2	(2,2)	82.59	82.49	0.12	82.32	0.33
A_1	(3,1)	103.24	103.25	0.01	103.20	0.04
B_1	(3,1)	103.24	103.25	0.01	103.20	0.04
E	(3,2)	134.22	134.17	0.03	134.04	0.13
E	(4,1)	175.51	175.29	0.13	175.94	0.24
A_1	(3,3)	185.84	186.85	0.54	185.77	0.04
A_2	(4,2)	206.48	206.21	0.13	205.78	0.34
B_2	(4,2)	206.48	206.21	0.13	205.78	0.34

Generar una descripción adecuada del espectro de energías no basta para describir por completo un sistema. Las funciones de onda asociadas a los estados mostrados en la Tabla 5.6 deberán ser evaluadas. Con este fin, los vectores propios resultantes han sido proyectados a la representación de la coordenada, lo que permite obtener las funciones de onda de forma gráfica. Puesto que se hizo uso de una base adaptada por simetría, cada estado propio $|\psi_\alpha^{\Gamma, \gamma}\rangle$ del Hamiltoniano (1.90) será una combinación lineal de la base adaptada (1.89), es decir,

$$|\psi_\alpha^{\Gamma, \gamma}\rangle = \sum_q V_{q\alpha} |q\phi_\gamma^{(\Gamma)}\rangle. \quad (5.68)$$

Al proyectar a la representación de la coordenada, las funciones de onda adquieren la siguiente

forma:

$$\psi_{\alpha}^{\Gamma,\gamma}(x, y) = \langle xy | \psi_{\alpha}^{\Gamma,\gamma} \rangle = \sum_q \langle xy |_q \phi_{\gamma}^{(\Gamma)} \rangle, \quad (5.69)$$

en donde se cumple que

$$\langle xy |_q \phi_{\gamma}^{(\Gamma)} \rangle = \sum_{n_x, n_y} S_{n_x n_y; q \Gamma \gamma} \psi_{n_x}(x) \psi_{n_y}(y) \quad (5.70)$$

la cual es análogo a (1.89) y en donde $\psi_{n_x}(x)$ y $\psi_{n_y}(y)$ es la base de funciones seleccionada, tal como la de oscilador armónico. Adicionalmente, $S_{n_x n_y; q \Gamma \gamma}$ son los elementos de la matriz \mathbf{S} obtenida mediante el método de funciones propias y que permite obtener la base adaptada por simetría.

El conjunto de funciones de onda seleccionadas se observa en la Figura 5.3. Estas funciones se encuentran etiquetadas con las representaciones irreducibles del grupo \mathcal{C}_{4v} , aunque como fue demostrado previamente, existe cierta correspondencia entre dichas representaciones y las del grupo completo de simetría \mathcal{G} . Dicha correspondencia se encuentra en la subducción de la Tabla 5.5. Los distintos tipos de degeneración son ilustrados en las funciones de onda. El primer renglón **(a)** muestra la pareja de estados con degeneración accidental sistemática $A_1 \oplus B_1$. Dicha degeneración es únicamente accidental en términos del grupo \mathcal{C}_{4v} , aunque en términos del grupo \mathcal{G} dichos estados portan la representación bidimensional ${}^A_1 \mathcal{G}$, que da cuenta de una degeneración natural. El segundo renglón **(b)** posee una pareja de estados con degeneración natural. Estos portan la representación bidimensional E con componentes A' y A'' , respectivamente. Además, es evidente que una rotación C_4 conecta ambos estados, lo cual explica que la degeneración sea natural con respecto a \mathcal{C}_{4v} . Posteriormente, el tercer renglón **(c)** corresponde a la pareja de estados con degeneración accidental sistemática $A_2 \oplus B_2$. Al igual que en el primer renglón, esta degeneración se torna natural en términos del nuevo grupo \mathcal{G} , puesto que portan la representación bidimensional ${}^A_2 \mathcal{G}$. Por último, en el cuarto renglón **(d)** se observa uno de los estados totalmente simétricos. Este no posee degeneración alguna y porta la representación unidimensional ${}^A_0 \mathcal{G}$ del nuevo grupo. Por otra parte, y con el fin de evaluar las aproximaciones ADVR utilizadas en términos de las funciones de onda se compararon las funciones calculadas con las funciones de onda exactas de un pozo de potencial infinito. Esta comparación se efectuó a través del valor absoluto de la diferencia entre ambas funciones, lo cual se muestra de forma gráfica en la Figura 5.4. Este análisis muestra de forma clara que el error en las funciones de onda generadas mediante PT-DVR es en la mayoría de los casos mucho menor. Lo anterior es evidencia de que la aproximación PT-DVR es una mejor alternativa para el cálculo de las funciones de onda con la dimensión de la base utilizada.

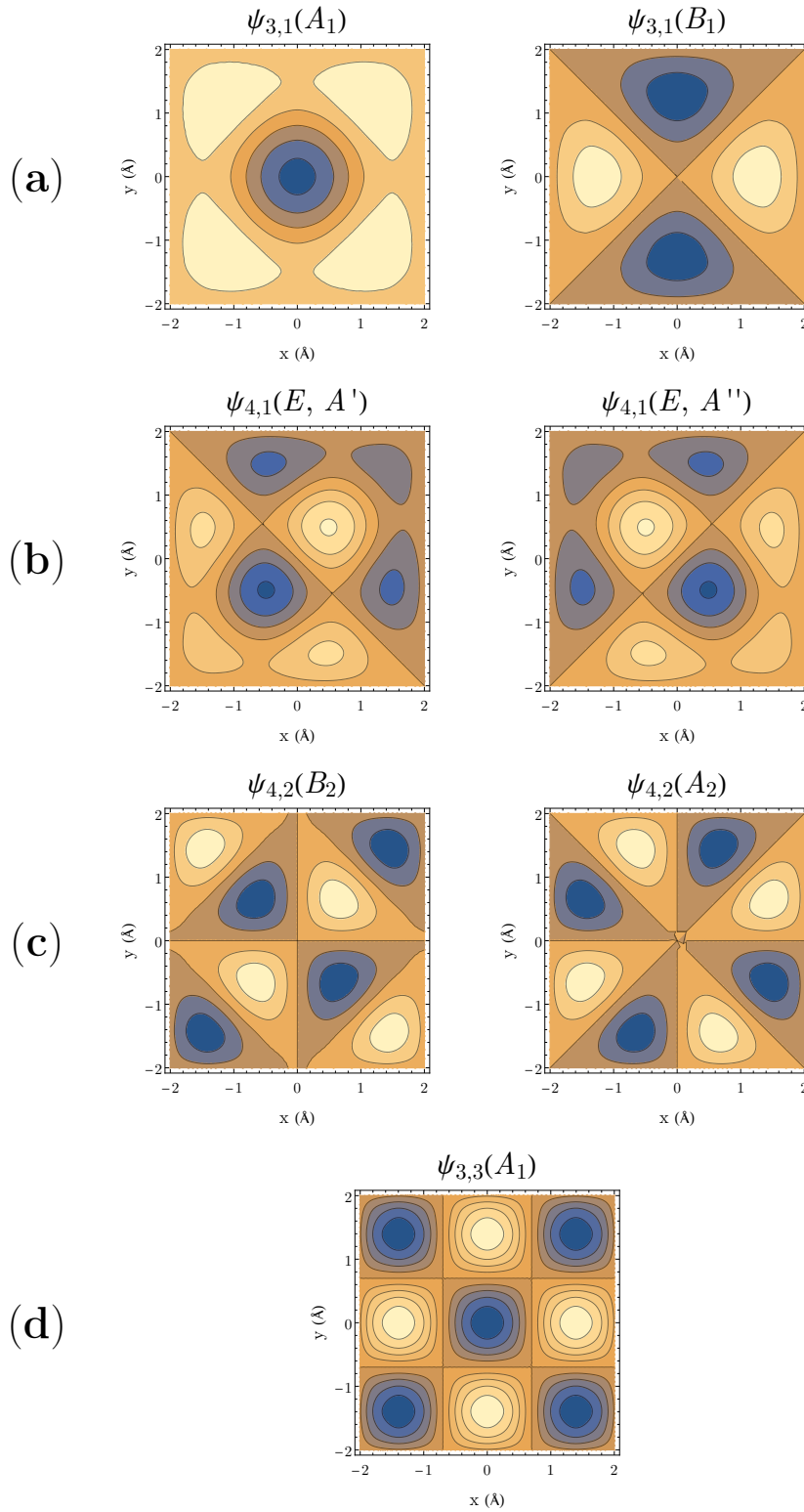


Fig. 5.3: Funciones de onda adaptadas por simetría de una partícula sujeta a un potencial cuadrado en 2D. Los métodos HO-DVR y PT-DVR generan la misma calidad de funciones al graficarlas a este nivel de resolución y utilizando los parámetros mostrados en la Tabla 5.6. Las funciones están agrupadas de acuerdo con (a) su degeneración accidental con representaciones irreducibles (A_1, B_1), (b) degeneración natural con componentes ($E_{A'}, E_{A''}$), (c) degeneración accidental con representaciones (A_2, B_2) y (d) estado totalmente simétrico.

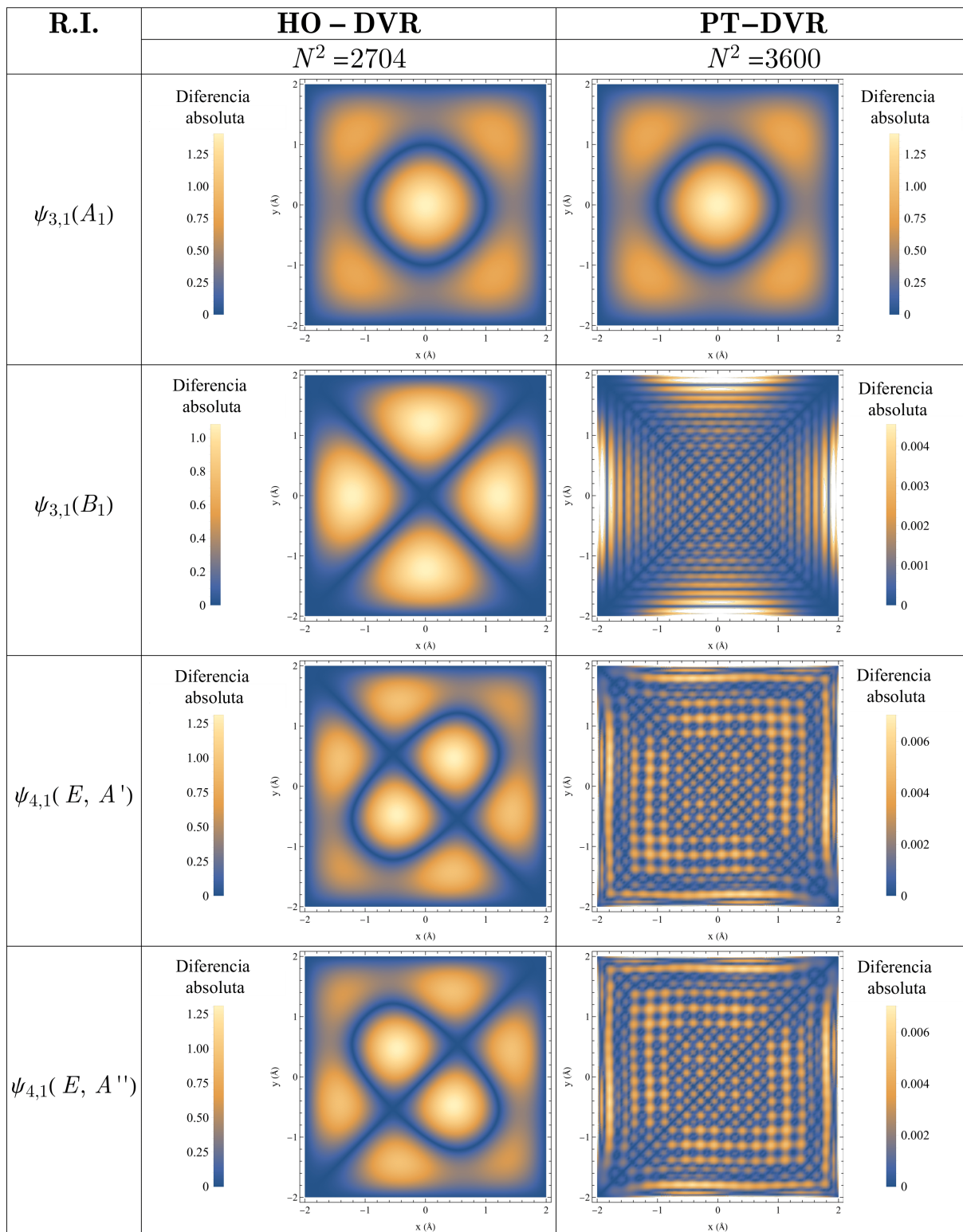


Fig. 5.4: Valor absoluto de la diferencia entre la función de onda exacta y la calculada del pozo cuadrado. Las diferencias muestran que la aproximación PT-DVR es más apropiada para describir este sistema. Las respectivas dimensiones de la base utilizadas para el cálculo de cada función se muestran en la parte superior y son las mismas que se emplearon para el cálculo mostrado en la Tabla 5.6.

Como ya fue mencionado, parte de este proyecto involucra evaluar la calidad de las aproximaciones ADVR para el estudio de potenciales escalonados. Con este fin, será conveniente revisar la convergencia de las dos aproximaciones empleadas para el análisis del pozo de potencial cuadrado en 2D. La convergencia fue evaluada observando la dependencia del RMS en las energías calculadas con respecto a la dimensión de la base N . En los recuadros superiores de la Figura 5.5 se representa de manera gráfica dicha dependencia. La característica que más resalta es el patrón de ambas gráficas: Tanto para el método HO-DVR como para el PT-DVR se presenta un patrón oscilatorio, aunque para el método PT-DVR este tiende a ser más regular. En ambos casos es claro que existen distintas dimensiones N que permiten minimizar el RMS en las energías y por tanto, alcanzar un error mínimo. Ahora, con el fin de complementar este análisis conviene recordar la idea central de los métodos DVR, siendo esta es la discretización. Este concepto sugiere que la función asociada a la energía potencial, es decir, $V(x, y)$, será evaluada en un conjunto discreto de puntos, siendo estos los valores propios de la representación matricial de la coordenada. El número total de puntos $\{x_i, y_j\}$ será N^2 . Del total de puntos, habrá una cantidad que nombraremos N_{in} que caen dentro del pozo de potencial, es decir, cuando la función $V(x, y) = 0$. Con la anterior idea es posible definir la siguiente relación:

$$\% P = \frac{N_{in}}{N^2} \times 100, \quad (5.71)$$

es decir, el porcentaje de puntos DVR que caen dentro del pozo. En los paneles inferiores de la Figura 5.5 se muestra la relación hallada entre el porcentaje de puntos $\% P$ y el RMS. La existencia de un mínimo o máximo en el porcentaje de puntos dentro del potencial corresponde a un mínimo o máximo, respectivamente, en el RMS. Dicha observación permitirá seleccionar la dimensión N adecuada para efectuar el cálculo, ya que el porcentaje de puntos puede ser calculado sin la necesidad de diagonalizar la representación matricial de la coordenada, sino únicamente obteniendo las raíces de los polinomios asociados a cada base. Esta última idea es discutida por Rodríguez-Arcos *et. al.* [37].

Con respecto al rompimiento de la simetría que se quiere analizar, es adecuado mostrar la influencia de la altura V_0 del potencial en el espectro de energías. Para esto, en la Figura 5.6 se presenta un diagrama de correlación como función de V_0 para ciertos estados. Con relación a los niveles con degeneración accidental sistemática (A_1, B_1) y (A_2, B_2) , se espera que se presente un desdoblamiento en estos al disminuir la altura V_0 . Lo anterior se predice, ya que como sugiere la subducción $\mathcal{G} \downarrow \mathcal{C}_{4v}$ en la Tabla 5.5, cuando V_0 toma un valor finito, el grupo de simetría es \mathcal{C}_{4v} . Con el fin de estudiar este desdoblamiento, en la Figura 5.7 se presenta un acercamiento del diagrama de correlación antes expuesto. Para examinar con mayor detalle el desdoblamiento, se introduce el parámetro ζ :

$$\zeta = \left| \frac{2}{\pi} \arctan \left(\frac{E_1 - E_2}{(E_1 + E_2)/2} \right) \right|, \quad (5.72)$$

el cual toma el valor $\zeta = 0$ cuando existe una degeneración total, mientras que tiende al límite $\zeta \rightarrow 1$ mientras el desdoblamiento aumenta. Con este parámetro se observa que el par de estados $\{|\psi_{4,1}^{A_2}\rangle, |\psi_{4,1}^{B_2}\rangle\}$ comienza a separarse alrededor de $E = 350 \text{ cm}^{-1}$, mientras que $\{|\psi_{3,1}^{A_1}\rangle, |\psi_{3,1}^{B_1}\rangle\}$ en una energía $E = 250 \text{ cm}^{-1}$. Por último, cabe aclarar que a pesar de que V_0 deja de ser finita, aún se logra observar degeneración en los niveles antes mencionados. Este acontecimiento es muestra de la transición de una degeneración accidental sistemática, a una únicamente accidental; ya que esto solo sucede en ciertas parejas de estados, mas no en todo el espectro.

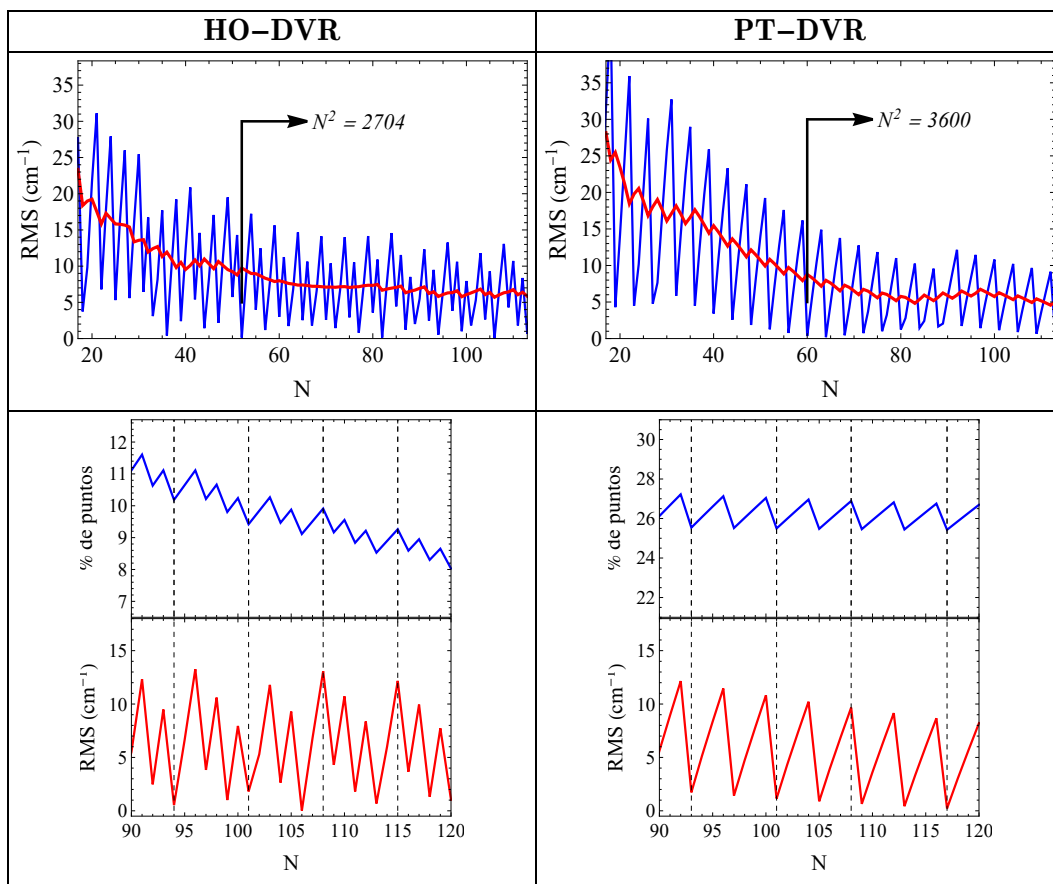


Fig. 5.5: Media cuadrática (RMS) como función de la dimensión de la base N para las aproximaciones HO-DVR y PT-DVR para el pozo de potencial cuadrado 2D. En los paneles superiores la línea roja corresponde al promedio tomando del RMS obtenido tomando siete puntos a cada lado. Además, la dimensión N^2 que genera los resultados de la Tabla 5.6 fue señalada. Por otra parte, en los paneles inferiores se muestran acercamientos de las gráficas globales del RMS, en donde se efectúa el análisis correspondiente al porcentaje de puntos definido en la ecuación (5.71). Las líneas punteadas señalan la relación entre el mínimo en el RMS y el porcentaje de puntos.

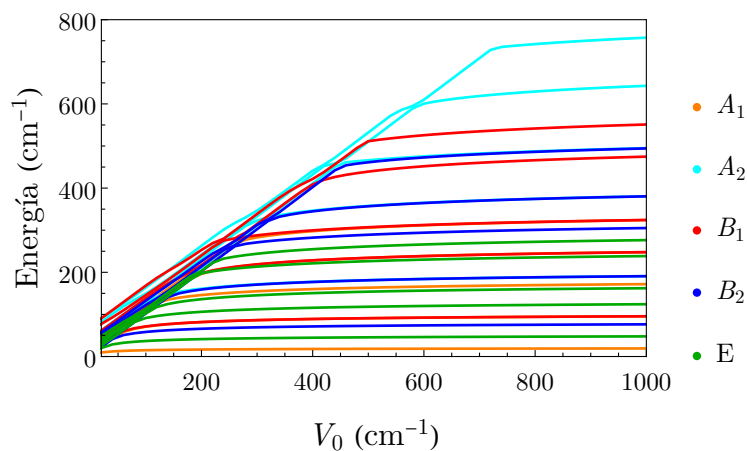


Fig. 5.6: Diagrama de correlación de los niveles de energía como función de la altura V_0 del potencial cuadrado. Los parámetros de cálculo y la dimensión N^2 utilizados son los presentados en la Tabla 5.6.

5.2 Pozo de potencial rectangular 2D

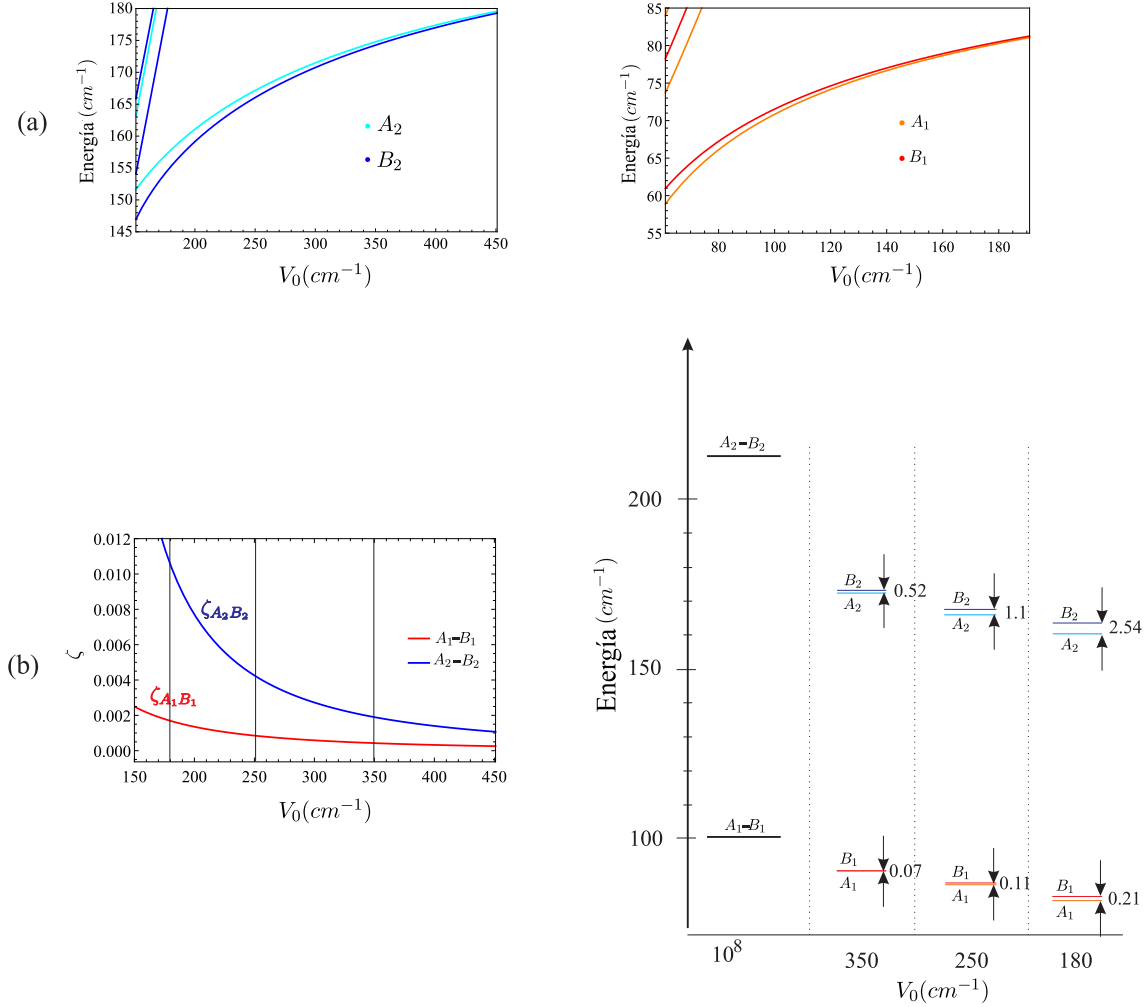


Fig. 5.7: (a) Acercamiento a los niveles (A_1, B_1) y (A_2, B_2) del diagrama de correlación en la Figura 5.6. (b) El parámetro ζ , en conjunto con el desdoblamiento energético en los estados con degeneración accidental muestran el fenómeno de rompimiento de la simetría del potencial de pozo cuadrado 2D.

5.2. Pozo de potencial rectangular 2D

El pozo de potencial rectangular, tal como fue descrito en la sección 3.2.2 es un caso similar al cuadrado. Lo anterior debido a que el grupo de simetría C_{2v} no logra explicar la degeneración en el espectro energético, por lo que se identifica una degeneración accidental sistemática. Tal como fue discutido previamente, y con base en las ideas presentadas por Lemus *et. al* [13], la identificación de un grupo completo de simetría para este caso se torna mucho más complicada, ya que no es posible proponer un operador diferencial adecuado que conecte los estados degenerados (A_2, B_2) que se muestran en la Figura 3.6, y por tanto, generar un grupo dinámico con base en este. Con esta idea, el proceso de identificación de un grupo semidirecto, así como la inducción de sus respectivas representaciones no se hará en este trabajo, sino se que analizará la posibilidad de conectar los estados antes mencionados mediante una reflexión. Primero, para analizar el sistema rectangular se obtendrá una base adaptada por simetría con el fin de simplificar la base

de producto directo e identificar las representaciones irreducibles asociadas al grupo \mathcal{C}_{2v} para cada estado. Una vez que se cuente con esta base, se procederá a establecer la solución ADVR, y con esto, analizar la degeneración del sistema, así como dos casos en los que se presenta un rompimiento de la simetría: uno asociado a la altura V_0 del potencial, y otro asociado a su commensurabilidad, es decir, la razón entre el largo y ancho del pozo.

5.2.1. Base adaptada por simetría

El siguiente procedimiento será efectuado con el método de funciones propias previamente utilizado, esto con el fin de adaptar la base de funciones (3.23). Recordando, este método consiste en diagonalizar un CCOC. Puesto que el grupo de simetría del potencial es \mathcal{C}_{2v} , tal como se muestra en la Figura 5.8, y este únicamente cuenta con representaciones irreducibles unidimensionales, bastará con utilizar el CCOC-I, o bien, \hat{C}_I . La definición de este operador con base en las clases del grupo \mathcal{C}_{2v} es

$$\hat{C}_I = 3\hat{K}_2 + \hat{K}_3, \quad (5.73)$$

o bien, en términos de sus elementos

$$\hat{C}_I = 3\hat{C}_2 + \hat{\sigma}_v^a. \quad (5.74)$$

La diagonalización del operador (5.74)

$$\hat{C}_I |\Psi^{(\Gamma)}\rangle = \mu_\Gamma |\Psi^{(\Gamma)}\rangle \quad (5.75)$$

asignará una etiqueta de acuerdo a la representación irreducible del grupo geométrico \mathcal{C}_{2v} mediante la obtención de los valores propios μ_Γ asociados a la Γ -ésima representación irreducible.

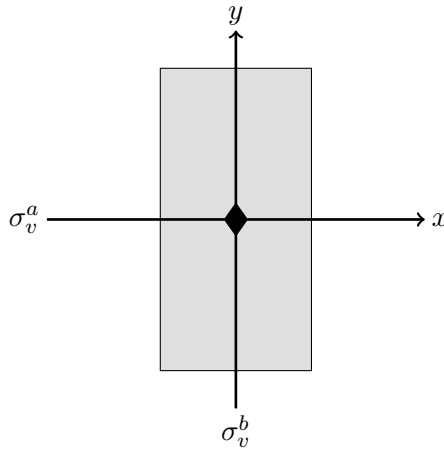


Fig. 5.8: Elementos de simetría del potencial rectangular en 2D. El origen se encuentra en el centro del potencial.

Con el fin de obtener los valores propios del operador \hat{C}_I es necesario establecer el efecto de los operadores (5.75) sobre la base cartesiana, siendo esta

$$\hat{C}_2 |x\rangle = |\hat{C}_2^{-1}x\rangle = |-x\rangle, \quad \hat{\sigma}_v^a |x\rangle = |\hat{\sigma}_v^a x\rangle = |x\rangle \quad (5.76a)$$

$$\hat{C}_2 |y\rangle = |\hat{C}_2^{-1}y\rangle = |-y\rangle, \quad \hat{\sigma}_v^a |y\rangle = |\hat{\sigma}_v^a y\rangle = |-y\rangle. \quad (5.76b)$$

Para los elementos que forman \hat{C}_I se tienen los siguientes elementos de matriz:

$$\begin{aligned} \langle n'_x n'_y | \hat{C}_2 | n_x n_y \rangle &= \int_4 dx dy dx' dy' \langle n'_x n'_y | xy \rangle \langle xy | \hat{C}_2 | x' y' \rangle \langle x' y' | n_x n_y \rangle \\ &= \int_4 dx dy dx' dy' \langle n'_x n'_y | xy \rangle \langle xy | -x', -y' \rangle \langle x' y' | n_x n_y \rangle \\ &= \int_4 dx dy dx' dy' \langle n'_x n'_y | xy \rangle \langle x' y' | n_x n_y \rangle \delta(x' + x) \delta(y' + y) \\ &= \iint dx dy \langle n'_x n'_y | xy \rangle \langle -x, -y | n_x n_y \rangle \\ &= (-1)^{n_x + n_y} \delta_{n'_y n_x} \delta_{n'_x n_y}; \end{aligned} \quad (5.77)$$

$$\begin{aligned} \langle n'_x n'_y | \hat{\sigma}_v^a | n_x n_y \rangle &= \int_4 dx dy dx' dy' \langle n'_x n'_y | xy \rangle \langle xy | \hat{\sigma}_v^a | x' y' \rangle \langle x' y' | n_x n_y \rangle \\ &= \int_4 dx dy dx' dy' \langle n'_x n'_y | xy \rangle \langle xy | x', -y' \rangle \langle x' y' | n_x n_y \rangle \\ &= \int_4 dx dy dx' dy' \langle n'_x n'_y | xy \rangle \langle x' y' | n_x n_y \rangle \delta(x' - x) \delta(y' + y) \\ &= \iint dx dy \langle n'_x n'_y | xy \rangle \langle x, -y | n_x n_y \rangle \\ &= (-1)^{n_y} \delta_{n'_y n_x} \delta_{n'_x n_y}. \end{aligned} \quad (5.78)$$

En donde se hizo uso de las funciones propias de oscilador armónico (1.2) a manera de ejemplo. Ahora, con las ecuaciones (5.77) y (5.78) es posible obtener la representación de \hat{C}_I , siendo esta

$$\langle n'_x n'_y | \hat{C}_I | n_x n_y \rangle = [3(-1)^{n_x + n_y} + (-1)^{n_y}] \delta_{n'_y n_x} \delta_{n'_x n_y}. \quad (5.79)$$

A pesar de que la dimensión de la base a utilizar es N^2 , y por tanto, el operador \hat{C}_I tendrá la misma dimensión, este posee la ventaja de ser totalmente diagonal, por lo que sus valores propios μ_Γ estarán dados en la misma representación. A manera de ejemplo, si se utiliza una dimensión de la base $N = 4$, se generará una representación de dimensión $N^2 = 16$, la cual se descompone en la siguiente suma directa de subespacios invariantes:

$$\mathcal{L}_{16} = \mathcal{L}_4^{A_1} \oplus \mathcal{L}_4^{A_2} \oplus \mathcal{L}_4^{B_1} \oplus \mathcal{L}_4^{B_2}; \quad (5.80)$$

aunque como ya se comentó, todos estos son diagonales, lo que simplifica en gran medida la tarea computacional. Finalmente, tal como se discutió al momento de obtener la base adaptada del potencial cuadrado, la misma diagonalización de \hat{C}_I generará la matriz de cambio de base \mathbf{S} que permite obtener el Hamiltoniano diagonal en bloques (5.14), y por tanto, la base adaptada por simetría.

5.2.2. Análisis de las soluciones ADVR

Con el fin de estudiar la degeneración accidental sistemática y los rompimientos de la simetría en el pozo de potencial rectangular, se hizo uso de los métodos ADVR y de una base de producto directo adaptada por simetría. Primero, para determinar la capacidad de las aproximaciones ADVR para establecer la solución de un potencial rectangular en 2D, se estudiará un caso simple. Se considera una partícula de masa $\mu = 1.672\,621\,9 \times 10^{-27}$ kg sujeta al pozo de potencial representado en la Figura 5.8, con altura $V_0 = 10^8$ cm⁻¹, $L_1 = 2$ Å y $L_2 = 4$ Å. La solución mediante los métodos ADVR implica ajustar los parámetros ω y α para el HO-DVR y PT-DVR, respectivamente. Dado que los límites L_1 y L_2 son distintos, será posible ajustar un parámetro ω_x asociado a la base del eje cartesiano x y un parámetro ω_y asociado a la base del eje cartesiano y . Dichos parámetros pueden tomar valores distintos, aplicando de manera análoga para α_x y α_y . Siguiendo dicho esquema, se obtuvo el espectro de energías del potencial antes descrito. Los resultados se muestran en la Tabla 5.7, en donde se utilizó la dimensión N^2 que generara un error porcentual menor al 1%. Además, el criterio antes expuesto que relaciona % P con los mínimos en el RMS fue utilizado para dicha elección. Para HO-DVR se utilizó $N = 97$, mientras que para PT-DVR se utilizó $N = 73$. Mediante la anterior observación, y considerando la mejor descripción energética de los estados degenerados, para el potencial rectangular la aproximación PT-DVR genera mejores resultados con una dimensión de la base menor. El análisis del RMS y de % P se muestra en la Figura 5.9. Es evidente un comportamiento oscilatorio, similar al identificado en el potencial cuadrado. Finalmente, se comprueba de nuevo la relación existente entre el porcentaje de puntos que se encuentran dentro del pozo y los mínimos en el RMS.

Tabla 5.7: Descripción del pozo de potencial rectangular 2D con altura infinita con dos métodos ADVR: HO-DVR y PT-DVR. Los parámetros del potencial son $V_0 = 10^8$ cm⁻¹, $L_1 = 2$ Å, $L_2 = 4$ Å y $\mu = 1.672\,621\,9 \times 10^{-27}$ kg. Los parámetros ajustados para los métodos ADVR son $\omega_x = 2.0 \times 10^{13}$ cm⁻¹ y $\omega_y = 4.0 \times 10^{13}$ cm⁻¹ para HO-DVR y $\alpha_x = 9.0 \times 10^9$ m⁻¹ y $\alpha_y = 4.5 \times 10^9$ m⁻¹ para PT-DVR. E_c corresponde a las energías calculadas en cm⁻¹ mediante el método correspondiente. La dimensión de la base utilizada N^2 se muestra en la parte superior de la tabla para cada uno de los métodos.

R.I.	(n_1, n_2)	Exacta (cm ⁻¹)	HO-DVR $N^2 = 5329$		PT-DVR $N^2 = 3600$	
			E_c	% Error	E_c	% Error
A_1	(1, 1)	51.62	51.18	0.85	51.60	0.04
B_2	(1, 2)	82.59	82.11	0.58	82.44	0.19
A_1	(1, 3)	134.22	133.60	0.46	134.16	0.04
B_1	(2, 1)	175.51	173.99	0.87	174.96	0.31
B_2	(1, 4)	206.49	205.82	0.32	205.90	0.28
A_2	(2, 2)	206.49	204.92	0.76	205.80	0.33
B_1	(2, 3)	258.11	256.40	0.66	257.52	0.23
A_1	(1, 5)	299.40	298.43	0.32	299.30	0.03
A_2	(2, 4)	330.38	328.63	0.53	329.25	0.34
A_1	(3, 1)	382.00	378.19	1.00	381.85	0.04
B_2	(1, 6)	413.00	409.12	0.94	411.56	0.34
B_2	(3, 2)	413.00	412.01	0.24	412.69	0.07

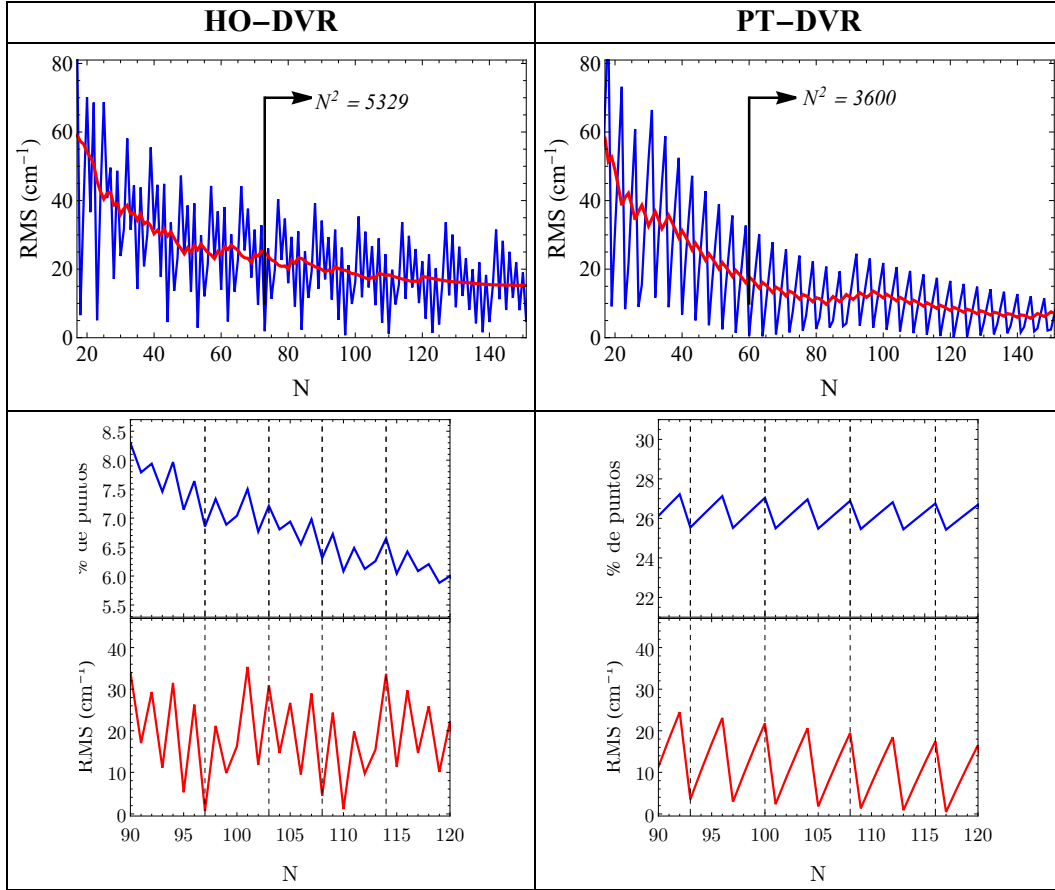


Fig. 5.9: Media cuadrática (RMS) como función de la dimensión de la base N para las aproximaciones HO-DVR y PT-DVR para el pozo de potencial rectangular 2D. En los paneles superiores la línea roja corresponde al promedio tomando del RMS obtenido tomando siete puntos a cada lado. Además, la dimensión N^2 que genera los resultados de la Tabla 5.7 fue señalada. Por otra parte, en los paneles inferiores se muestran acercamientos de las gráficas globales del RMS, en donde se efectúa el análisis correspondiente al porcentaje de puntos definido en la ecuación (5.71). Las líneas punteadas señalan la relación entre el mínimo en el RMS y el porcentaje de puntos.

Ahora que se demostró la validez de las aproximaciones ADVR para reproducir el espectro energético, queda mostrar que las funciones de onda obtenidas también son apropiadas. Con este fin, se proyectaron a la representación de la coordenada los vectores propios de la diagonalización del Hamiltoniano obtenido. En la Figura 5.10 se muestran las funciones de onda adaptadas por simetría que se generan con el método PT-DVR para el potencial descrito en la Tabla 5.7. Se seleccionaron las funciones de los estados degenerados $\{|\Phi_{1,4}^{B_2}\rangle, |\Phi_{2,2}^{A_2}\rangle\}$ y $\{|\Phi_{1,6}^{B_2}\rangle, |\Phi_{3,2}^{B_2}\rangle\}$. Cabe mencionar que estas funciones, a pesar de haber sido obtenidos a través de una base adaptada por simetría, coinciden por completo con la solución analítica del potencial dada en la ecuación (3.23). Observando dichas funciones es evidente que ningún elemento del grupo C_{2v} conecta dichos estados, contrario a lo observado en los estados con degeneración natural del potencial cuadrado. En adición, en la Figura 5.11 se representa de forma gráfica el error asociado a las funciones de onda de los estados $\{|\Phi_{1,4}^{B_2}\rangle, |\Phi_{2,2}^{A_2}\rangle\}$. Con lo anterior se demuestra que la base del producto directo ADVR es apropiada para reproducir las funciones de onda, tanto con HO-DVR como con PT-DVR, aunque no es posible determinar cuál aproximación será mejor.

Por otro lado, para establecer una conexión entre los estados con degeneración accidental habrá que identificar un nuevo operador que permita obtener el grupo de simetría. Retomando las ideas presentadas por Lemus *et. al.* [13], la conexión de los estados degenerados (B_2, B_2) estará dada por el operador diferencial

$$\hat{F}^{(A_1)} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right), \quad (5.81)$$

en donde se indica que dicho operador portará la representación totalmente simétrica del grupo C_{2v} . Esto se puede comprobar efectuando el producto tensorial de los caracteres del grupo C_{2v} presentados en la Tabla 5.3, con lo que se obtiene que $B_2 \in A_1 \otimes B_2$. Además, dicho operador conservará las condiciones de frontera del potencial, por lo que es una propuesta válida, tal como en el caso cuadrado. Con respecto a los estados degenerados (B_2, A_2) , a pesar de que se cumple que $A_2 \in B_1 \otimes B_2$, no existe una combinación de los armónicos cartesianos que portan la representación B_1 que conserven las condiciones de frontera del potencial. Lo anterior implica que no se podrá considerar un operador diferencial \hat{F}^{B_1} para explicar la simetría dinámica del potencial, y por tanto, conectar los estados antes mencionados. Como alternativa, Lemus *et. al.* [13] proponen la reflexión σ_d^a para conectar los estados (B_2, A_2) . En este trabajo, haciendo uso de las funciones generadas mediante las aproximaciones ADVR se complementa esta idea mediante la representación gráfica de la acción del operador $\hat{\sigma}_d^a$ sobre los estados degenerados, lo cual se observa en la Figura 5.12. La anterior propuesta implicará contar con condiciones periódicas en la frontera del potencial.

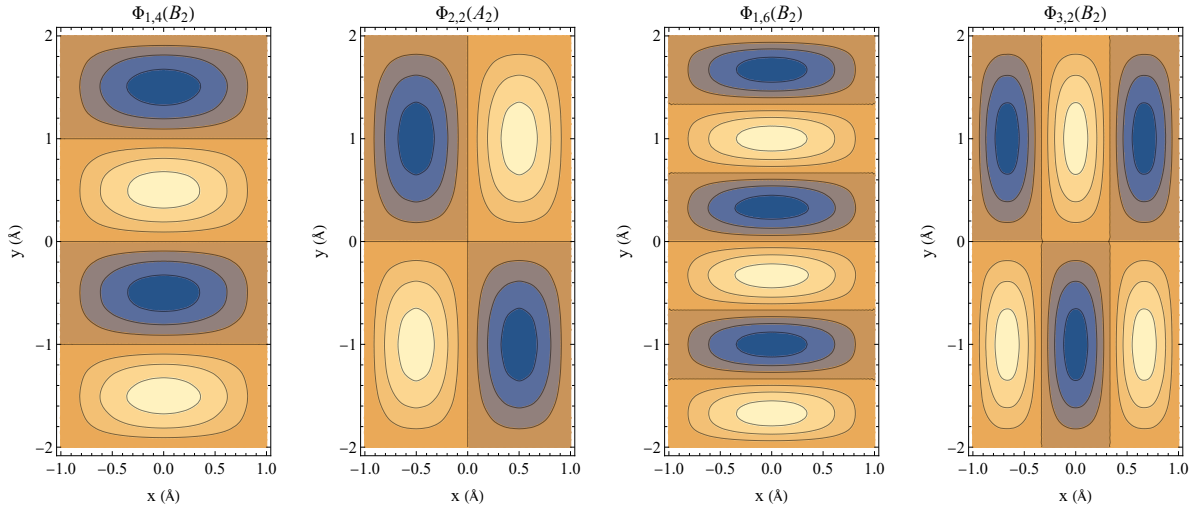


Fig. 5.10: Funciones de onda de los estados degenerados y calculadas con el método PT-DVR, $N = 60$ y asociadas a una partícula sujeta al pozo de potencial rectangular descrito en la Tabla 5.7.

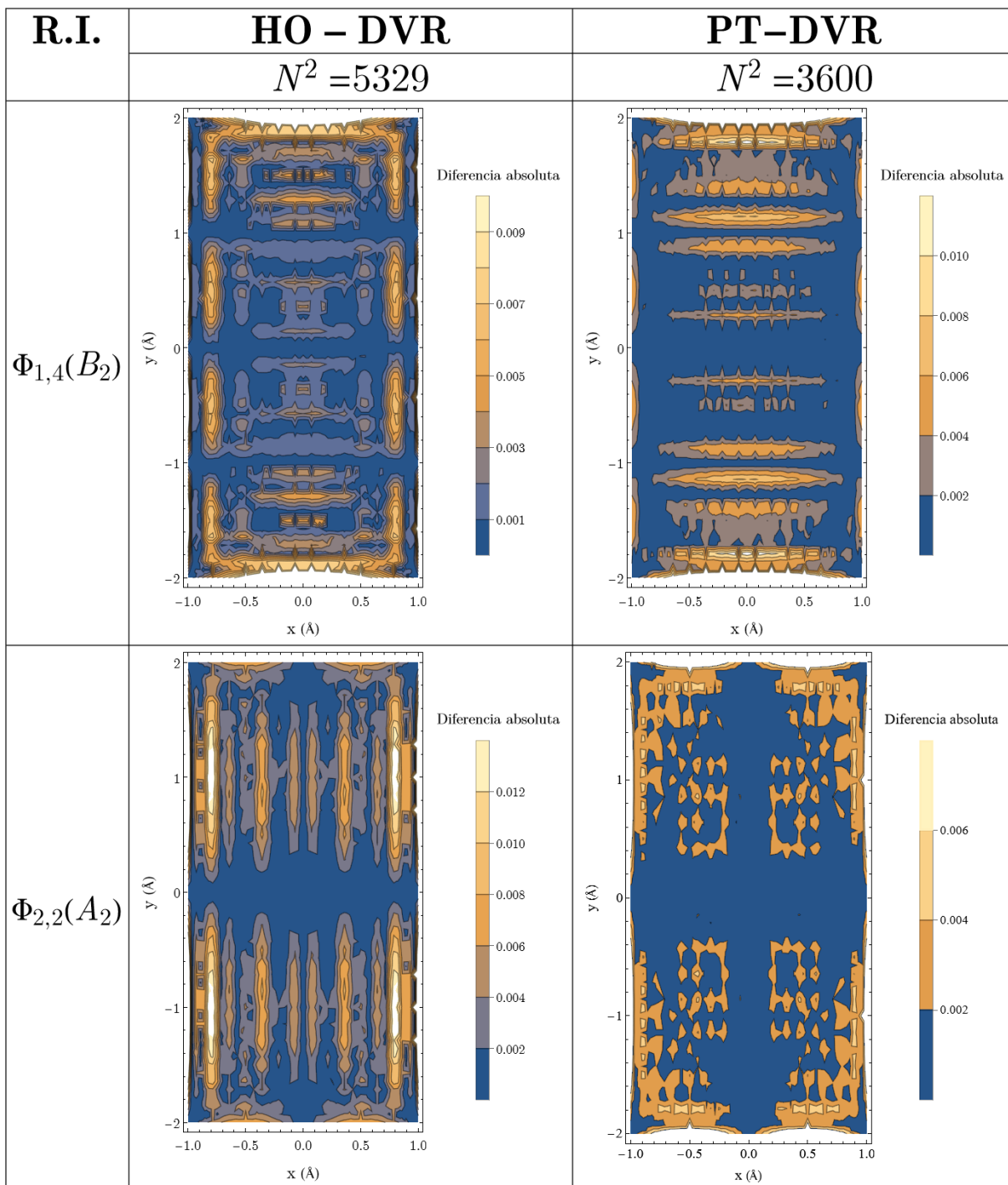


Fig. 5.11: Valor absoluto de la diferencia entre la función de onda exacta y la calculada del pozo rectangular. Las zonas más claras implican un mayor error en la función. Las respectivas dimensiones de la base utilizadas para el cálculo de cada función se muestran en la parte superior y son las mismas que se emplearon para el cálculo mostrado en la Tabla 5.7.

A pesar de que se lograron identificar los operadores $\hat{F}^{(A_1)}$ y $\hat{\sigma}_d^a$ que conectan los estados degenerados (B_2, B_2) y (B_2, A_2) , respectivamente; aún no es evidente la manera en la que se pueda generar un nuevo grupo que explique la aparente simetría dinámica y que en conjunto con C_{2v} forme el grupo completo del potencial. No obstante, las aproximaciones ADVR permitirán elucidar más cuestiones relacionadas a la degeneración accidental en este sistema, tal como el rompimiento de simetría al pasar de una altura V_0 infinita a una finita, o bien, el cambio en la razón L_2/L_1 , es decir, la commensurabilidad del potencial.

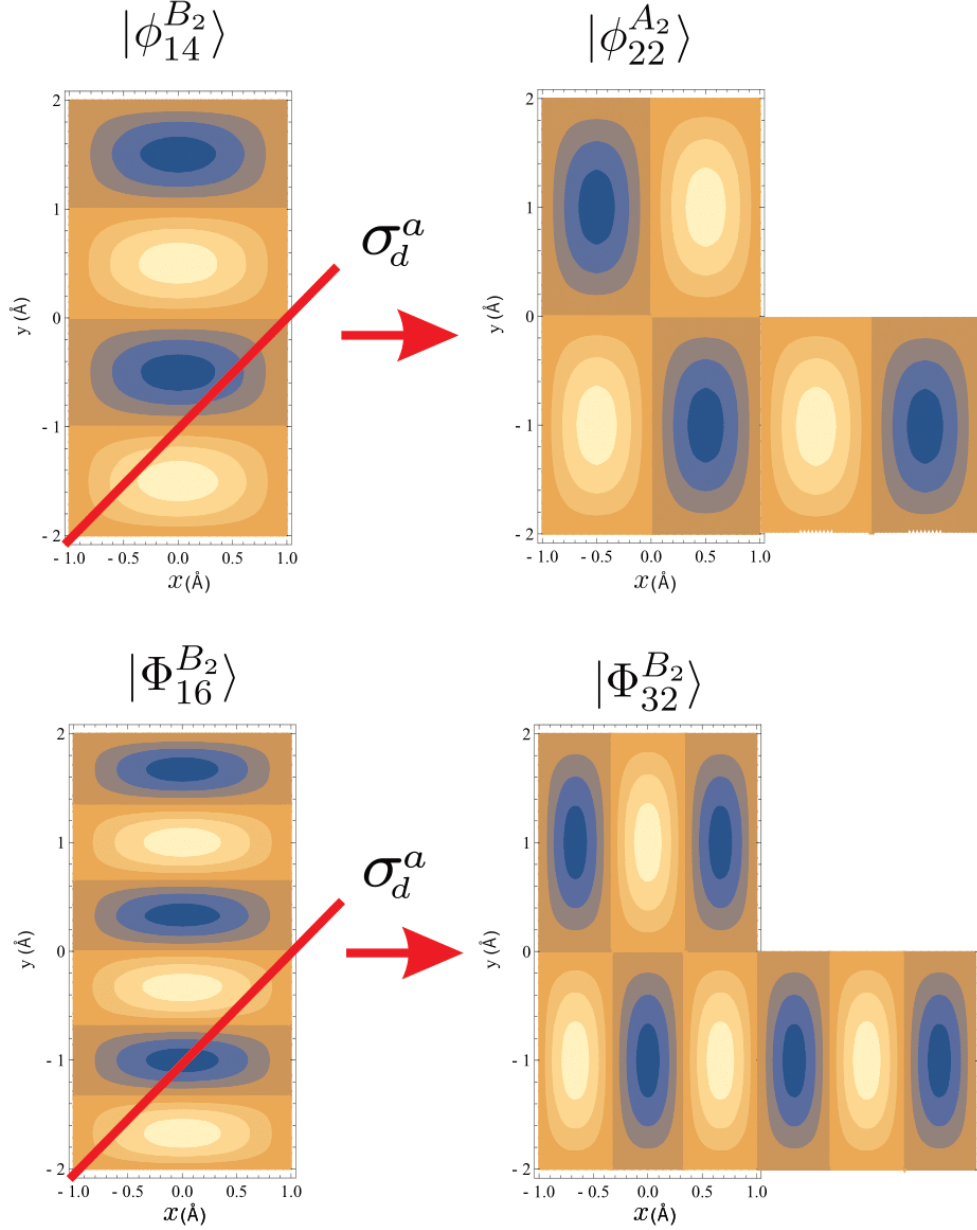


Fig. 5.12: Acción de la reflexión σ_d^a (cuyo elemento de simetría es representado con la línea roja) sobre las funciones propias con degeneración accidental sistemática del potencial rectangular. En la columna derecha se muestran traslapadas la función de onda original y la resultante. Se observa que es posible conectar ambos estados, aunque el espacio debe ser extendido mediante cierta condición periódica.

Ahora que se estableció la validez de las aproximaciones ADVR para el estudio del potencial rectangular, y que además se hallaron los parámetros ω y α adecuados para minimizar el error, pasemos al estudio del rompimiento de la simetría. Tal como en el caso cuadrado, el potencial rectangular adquiere una simetría dinámica cuando $V_0 \sim \infty$. Si V_0 toma un valor finito la simetría pasará a ser totalmente geométrica y estará dada por el grupo \mathcal{C}_{2v} . Para mostrar lo anterior, se deberá primero demostrar que existe cierta dependencia en la energía de los estados ligados del pozo de potencial con su respectiva altura. En la Figura 5.13 se observa un diagrama de correlación que muestra la dependencia en la energía de cada estado con su respectiva representación irreducible y como función de V_0 . Una vez establecida dicha idea, enfoquémonos en los estados degenerados (B_2, A_2) y (B_2, B_2) . En el renglón (a) de la Figura 5.14 se muestra un acercamiento hacia los niveles con degeneración accidental sistemática. En dichas gráficas se observa que al disminuir la altura V_0 del pozo, los estados previamente degenerados adquieren distintos valores de energía, lo que implica la pérdida de la simetría dinámica del potencial. Por otra parte, y con el fin de completar este análisis se hará uso del parámetro ζ que mide la separación relativa entre las parejas de estados degenerados, y que fue definido en la ecuación (5.72). En el renglón (b) de la Figura 5.14 se observa que los estados $\{|\phi_{1,4}^{B_2}\rangle, |\phi_{2,2}^{A_2}\rangle\}$ y $\{|\phi_{1,6}^{B_2}\rangle, |\phi_{3,2}^{B_2}\rangle\}$ comienzan a desdoblarse en una energía cercana $25\,000\text{ cm}^{-1}$, aunque un mayor desdoblamiento caracteriza a los estados (B_2, B_2) con respecto a (B_2, A_2) .

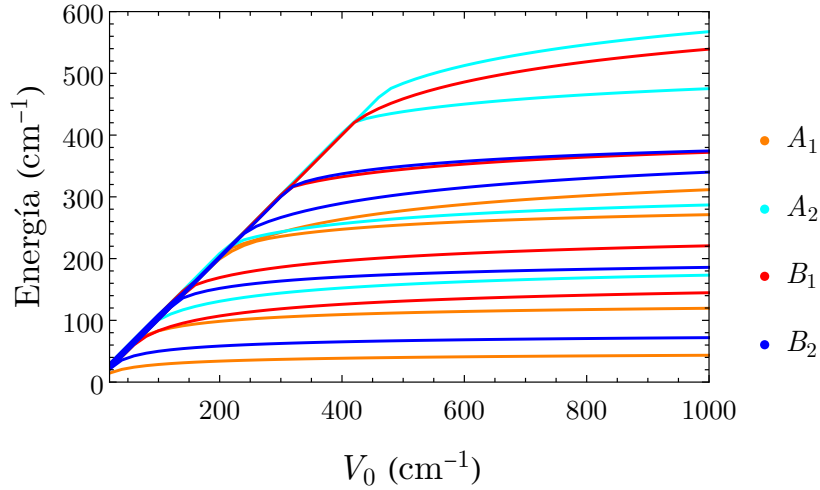


Fig. 5.13: Diagrama de correlación de los niveles de energía como función de la altura V_0 del potencial rectangular. Los parámetros de cálculo y la dimensión N^2 utilizados son los presentados en la Tabla 5.7.

Por último, y con respecto al potencial rectangular se estudiará la dependencia de la degeneración accidental sistemática con la conmensurabilidad del potencial, es decir, la razón L_2/L_1 . Lo anterior permitirá estudiar pozos de potencial con una razón distinta a $L_2/L_1 = 2$. Con el anterior fin, se define el siguiente parámetro:

$$\tau = \frac{L_2}{L_1}, \quad \tau = [0.5, 4]; \quad (5.82)$$

en donde se indica que se utilizará un intervalo continuo en el que se variará la razón L_2/L_1 del potencial. Recordando la definición de un potencial conmensurable, los únicos casos del intervalo propuesto en (5.82) que son conmensurables son $\tau = \{1, 2, 3, 4\}$. En la Figura 5.15 se muestra un diagrama de correlación en los niveles de energía como función de τ . El etiquetado de acuerdo a

la representación irreducible que portan los estados se efectuó en términos del grupo \mathcal{C}_{2v} . Esta observación es relevante ya que para $\tau = 1$ se tiene el caso cuadrado, ya que $L_1 = L_2$, lo que implica que el grupo geométrico es \mathcal{C}_{4v} . Considerando esta situación, es posible ejemplificar la utilidad de la subducción en el análisis de sistemas en los que la simetría toma un papel relevante. Para $\tau = 1$, en la Figura 5.15 se indica que los estados (B_1, B_2) y (A_1, A_1) se encuentran degenerados, siendo que estos se subducen de los estados E y (A_1, B_1) , respectivamente, tal como se muestra en la Tabla 5.8. Además, recordando, estos los estados con degeneración natural y accidental sistemática del potencial cuadrado, respectivamente. Para $\tau = 2$ se tienen los estados (B_2, A_2) y (B_2, B_2) , siendo estos los que se han analizado a lo largo de esta sección. Después, para $\tau = 3$ se tendrá la degeneración accidental sistemática

$$\left\{ |\phi_{1,6}^{B_2}\rangle, \phi_{2,3}^{B_1} \right\}, \quad \left\{ |\phi_{2,7}^{B_1}\rangle, \phi_{3,2}^{B_2} \right\}. \quad (5.83)$$

Y por último, para $\tau = 4$ se presenta la degeneración

$$\left\{ |\phi_{1,7}^{A_1}\rangle, \phi_{2,1}^{B_1} \right\}, \quad \left\{ |\phi_{1,8}^{B_2}\rangle, \phi_{2,4}^{A_2} \right\}; \quad (5.84)$$

la cual no es evidente en el diagrama de correlación ya que no se buscó la convergencia en este cálculo, pues se tendría la tarea de hallar los parámetros α y la dimensión N^2 apropiada para este potencial. No obstante, este diagrama es una muestra clara del rompimiento de la simetría que ocurre cuando se pasa de un caso conmensurable, a un potencial rectangular que posee una razón L_2/L_1 que no es un número entero. A pesar de la anterior observación, los casos no conmensurables presentan estados degenerados, aunque quedará la tarea de identificar si la degeneración accidental es sistemática. Este análisis es de utilidad para identificar la degeneración en los casos en los que L_2/L_1 no sea un número entero, y por tanto, estudiar si la conmensurabilidad aporta una simetría al sistema.

Tabla 5.8: Subducción $\mathcal{C}_{4v} \downarrow \mathcal{C}_{2v}$.

\mathcal{C}_{2v}	E	\mathcal{C}_2	σ_v^b	σ_v^a	$\mathcal{C}_{4v} \downarrow \mathcal{C}_{2v}$
A_1	1	1	1	1	A_1
A_2	1	1	-1	-1	A_2
B_1	1	1	1	1	A_1
B_2	1	1	-1	-1	A_2
E	2	-2	0	0	$B_1 \oplus B_2$

5.2 Pozo de potencial rectangular 2D

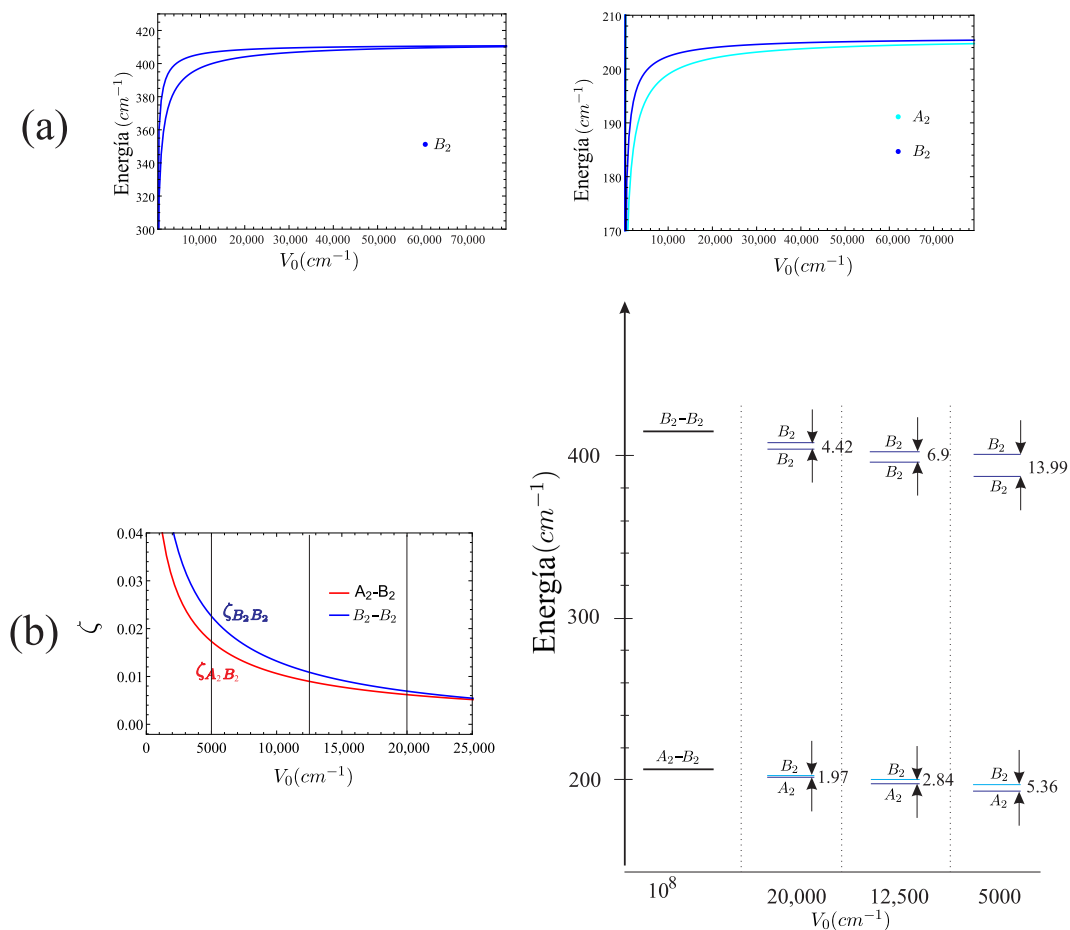


Fig. 5.14: (a) Acercamiento a los niveles (B_2 , A_2) y (B_2 , B_2) del diagrama de correlación en la Figura 5.13. (b) El parámetro ζ , en conjunto con el desdoblamiento energético en los estados con degeneración accidental muestran el fenómeno de rompimiento de la simetría del potencial de pozo rectangular 2D.

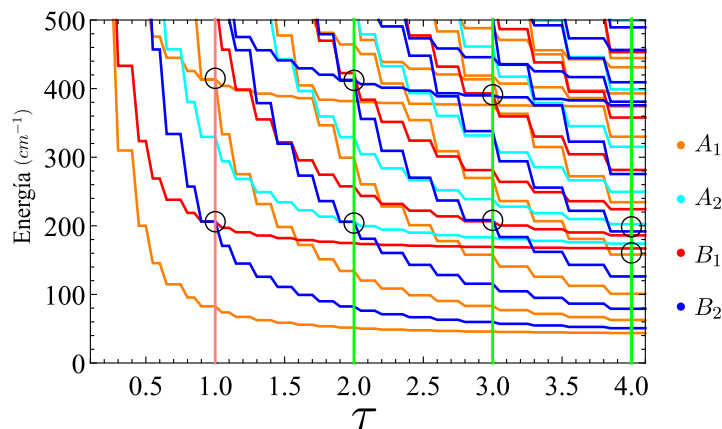


Fig. 5.15: Diagrama de correlación de los niveles de energía de un potencial con $V_0 = 10^8 cm^{-1}$ como función del parámetro τ definido en (5.82). La aproximación utilizada fue PT-DVR con los mismos parámetros que en la Tabla 5.7. Los estados degenerados se indican con círculos. Para $\tau = 4$, a pesar de haber identificado la degeneración de forma exacta, esta no es evidente bajo las aproximaciones ADVR por falta de convergencia. Las líneas verticales indican los casos commensurables.

Conclusiones

En este trabajo se propuso estudiar distintos potenciales escalonados haciendo uso de los métodos algebraicos de representación por variable discreta. Se comenzó introduciendo las aproximaciones ADVR, así como los conceptos de teoría de grupos necesarios para generar una base adaptada por simetría e inducir representaciones irreducibles. Primero se estudio el problema más simple en el que se presenta un potencial escalón: una partícula sujeta a un pozo de potencial en 1D. Se demostró a través del error porcentual en las energías calculadas, así como en las funciones de onda que el mejor método para estudiar estas aproximaciones es PT-DVR, aunque HO-DVR también logra generar buenos resultados. Por el contrario, la aproximación $U(2)$ -UGA no logra describir de forma correcta el espectro energético. La anterior observación se explicó en términos de la localización de la base discreta. Mientras que PT-DVR y HO-DVR generan una base localizada en los ceros de los respectivos polinomios, la base generada a través de $U(2)$ -UGA no se encuentra localizada. Una vez que se estudió la convergencia de los métodos y fue demostrado que esta no es exponencial, se procedió a analizar problemas sin solución analítica. Con el fin de describir la correlación entre un espectro de los pozos de potencial simétrico y no simétrico con los espectros anarmónicos de Pöschl-Teller y Morse, respectivamente; se estableció la representación de un potencial por escalones. Esta representación nombrada como potencial multipasos permitió demostrar que el espectro anarmónico es generado por la forma de la función asociada al potencial cerca del continuo, más no por la presencia del mismo espectro continuo.

Siguiendo los objetivos de este trabajo, y una vez que se establecieron las aproximaciones ADVR en 1D de forma correcta, se estudió el problema de un pozo cuadrado en 2D. En este sistema, la degeneración accidental sistemática en términos del grupo puntual \mathcal{C}_{4v} se hace presente cuando $V_0 \sim \infty$. Para abordar este problema se tomaron dos vertientes: analizar el problema desde el punto de vista de la teoría de representación de grupos y las aproximaciones ADVR. Con respecto a la primer opción, se retomó el grupo completo del potencial propuesto por Leybraz *et. al.* [10], el cual es el grupo mixto $\mathcal{T} \wedge \mathcal{C}_{4v}$. En términos de este grupo la degeneración accidental deberá aparecer como normal, por lo que se generaron sus representaciones irreducibles mediante el método de inducción. Con dichas representaciones fue como se efectuó la subducción $\mathcal{T} \wedge \mathcal{C}_{4v} \downarrow \mathcal{C}_{4v}$, permitiendo entonces demostrar que efectivamente la degeneración aparece como normal en el nuevo grupo de simetría y como accidental con respecto a grupo puntual \mathcal{C}_{4v} . De la anterior observación se puede inferir que existirá un rompimiento en la simetría que permita que el verdadero grupo sea \mathcal{C}_{4v} . Para demostrar lo anterior se hizo uso de las aproximaciones ADVR para generar la solución de potenciales con distinta altura V_0 . Este análisis permitió demostrar

que efectivamente acontece un rompimiento en la simetría del potencial y es dependiente de V_0 . Con respecto a la base ADVR del producto directo, se estudió su convergencia al ser aplicada en los pozos de potencial. Se demostró de nuevo que no existe una convergencia exponencial, aunque sí existe una correlación entre los mínimos en el error dado por el RMS y el porcentaje de puntos dados por la base discretizada y que se encuentren dentro del potencial. Esta observación será de utilidad para establecer la mejor dimensión de la base a utilizar y podrá ser utilizada de manera eficiente si se relaciona el porcentaje de puntos y los ceros de los polinomios ortogonales asociados a la base [37].

El segundo sistema bidimensional abordado fue el pozo de potencial rectangular. De forma similar al caso cuadrado, se presenta una degeneración accidental sistemática en términos del grupo C_{2v} cuando la altura $V_0 \sim \infty$. Siguiendo parte de la misma lógica, se mostró que la altura V_0 se relaciona a un rompimiento de la simetría. Cuando V_0 toma un valor finito se observa un desdoblamiento en los estados con previa degeneración accidental. Por otra parte, para el mismo tipo de potencial, se generó un diagrama de correlación que muestra la dependencia en cada nivel energético con la relación entre el largo y ancho del potencial, es decir, L_2/L_1 . El diagrama generado permite encontrar casos en los que se haga presente la degeneración accidental identificando cruces entre distintos estados. Asimismo muestra la degeneración accidental que se hace presente debido a la conmensurabilidad entre los límites del potencial. Cabe mencionar que tanto para este caso, como para el caso del pozo cuadrado se evaluaron las funciones de onda generadas mediante las aproximaciones ADVR, demostrando que se generan funciones correctas con un nivel de exactitud adecuado. De forma análoga al estudio unidimensional, en estos sistemas en 2D se halló que el mejor método es PT-DVR. Lo anterior se explica ya que la base de Pöschl-Teller posee información del continuo. No obstante, HO-DVR también representa un método adecuado para estudiar potenciales escalón en 2D.

El presente estudio sienta las bases para emplear potenciales escalón y aproximaciones ADVR en problemas más cercanos al campo de la física atómica y molecular, o bien, de la química cuántica. Los sistemas más inmediatos al presente estudio son aquellos en los que cierto confinamiento espacial puede ser identificado. Casos como partículas interactuantes y confinadas podrán ser abordados partiendo del presente estudio. Por otro lado, y como un caso particular, en el ion molecular H_2^+ el desarrollo del potencial electrón-núcleo en términos de armónicos esféricos toma una forma que se puede asociar a un potencial escalón, por lo que se encuentra íntimamente relacionado a este trabajo. Una situación análoga se presenta en el caso del átomo de helio, en donde los paréntesis de transformación propuestos por M. Moshinsky [57] podrán ser empleados en conjunto con las aproximaciones ADVR para generar nuevos métodos de solución.

Referencias

- [1] F. A. Matsen. *The Unitary Group Formulation of Quantum Chemistry: Generator States*. En *The Unitary Group for the Evaluation of Electronic Energy Matrix Elements*. J. Hinze, edición. Springer Berlin Heidelberg, 1981, páginas 345-361. DOI: [10.1007/978-3-642-93163-5_17](https://doi.org/10.1007/978-3-642-93163-5_17) (citado en la pág. 1).
- [2] M. A. Robb y U. Niazi. The unitary group approach in Configuration Interaction (CI) methods. *Computer Physics Reports*, **1**(3):127-236, 1984. DOI: [https://doi.org/10.1016/0167-7977\(84\)90007-8](https://doi.org/10.1016/0167-7977(84)90007-8) (citado en la pág. 1).
- [3] D. F. Johnston. Group theory in solid state physics. *Reports on Progress in Physics*, **23**(1):66-153, 1960. DOI: [10.1088/0034-4885/23/1/302](https://doi.org/10.1088/0034-4885/23/1/302) (citado en la pág. 1).
- [4] H. F. Franzen. *Reciprocal Space and Irreducible Representations of Space Groups*. En *Physical Chemistry of Inorganic Crystalline Solids*. Springer Berlin Heidelberg, 1986, páginas 78-87. DOI: [10.1007/978-3-642-71237-1_6](https://doi.org/10.1007/978-3-642-71237-1_6) (citado en la pág. 1).
- [5] F. Iachello y R. D. Levine. *Algebraic Theory of Molecules*. Oxford University Press, New York, 1995 (citado en las págs. 1, 3).
- [6] P. R. Bunker y P. Jensen. *Fundamentals of Molecular Symmetry*. Institute of Physics Publishing, London, 2005 (citado en la pág. 1).
- [7] H. V. McIntosh. On Accidental Degeneracy in Classical and Quantum Mechanics. *American Journal of Physics*, **27**(9):620-625, 1959. DOI: [10.1119/1.1934944](https://doi.org/10.1119/1.1934944) (citado en las págs. 1, 2).
- [8] B. G. Wybourne. *Classical groups for physicist*. Wiley-Interscience, 1974 (citado en las págs. 2, 23, 24).
- [9] S. Fallieros y E. Hadjimichael. Connection between conserved quantities and degeneracies in quantum systems. *American Journal of Physics*, **63**(11):1017-1020, 1995. DOI: [10.1119/1.18048](https://doi.org/10.1119/1.18048) (citado en la pág. 2).
- [10] F. Leyvraz, A. Frank, R. Lemus y M. V. Andrés. Accidental degeneracy in a simple quantum system: A new symmetry group for a particle in an impenetrable square-well potential. *American Journal of Physics*, **65**(11):1087-1094, 1997. DOI: [10.1119/1.18734](https://doi.org/10.1119/1.18734) (citado en las págs. 2, 45, 68, 93).
- [11] A. O. Hernández-Castillo y R. Lemus. Symmetry group of an impenetrable cubic well potential. *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical*, **46**(46):465201, 2013. DOI: [10.1088/1751-8113/46/46/465201](https://doi.org/10.1088/1751-8113/46/46/465201) (citado en la pág. 2).

- [12] S. L. Altmann. *Induced Representations in Crystals and Molecules. Point, Space and Non-Rigid Molecular Groups*. Academic: New York, New York, 1977 (citado en la pág. 2).
- [13] R. Lemus, A. Frank, M. V. Andrés y F. Leyvraz. Accidental degeneracy and hidden symmetry: Rectangular wells with commensurate sides. *American Journal of Physics*, **66**(7):629-631, 1998. DOI: [10.1119/1.18917](https://doi.org/10.1119/1.18917) (citado en las págs. 2, 48, 49, 82, 87).
- [14] L. Bányai y S. Koch. *Semiconductor Quantum Dots*. World Scientific, 1993 (citado en la pág. 2).
- [15] O. D. Neikov y N. A. Yefimov. Nanopowders. *Handbook of Non-Ferrous Metal Powders*:271-311, 2019. DOI: [10.1016/B978-0-08-100543-9.00009-9](https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100543-9.00009-9) (citado en la pág. 2).
- [16] J. Lee. Direct intersubband optical absorption of semiconducting thin wire. *Journal of Applied Physics*, **54**(9):5482-5484, 1983. DOI: [10.1063/1.332696](https://doi.org/10.1063/1.332696) (citado en la pág. 2).
- [17] J. Shertzer y L. R. Ram-Mohan. Removal of accidental degeneracies in semiconductor quantum wires. *Physical Review B*, **41**(14):9994-9999, 1990. DOI: [10.1103/PhysRevB.41.9994](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.41.9994) (citado en la pág. 2).
- [18] S. Bharadwaj, S. Pandey y L. R. Ram-Mohan. Removal of accidental degeneracy in semiconductor quantum dots. *Physical Review B*, **96**(19):1-13, 2017. DOI: [10.1103/PhysRevB.96.195305](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.195305) (citado en la pág. 2).
- [19] F. Flory, Y.-J. Chen y H.-J. Lin. Optical thin films containing quantum dots, 2018. DOI: [10.1016/B978-0-08-102073-9.00012-6](https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102073-9.00012-6) (citado en la pág. 2).
- [20] W. W. Lui y M. Fukuma. Exact solution of the Schrodinger equation across an arbitrary one-dimensional piecewise-linear potential barrier. *Journal of Applied Physics*, **60**(5):1555-1559, 1986. DOI: [10.1063/1.337788](https://doi.org/10.1063/1.337788) (citado en la pág. 2).
- [21] A. Alavi. Two interacting electrons in a box: An exact diagonalization study. *The Journal of Chemical Physics*, **113**(18):7735-7745, 2000. DOI: [10.1063/1.1316045](https://doi.org/10.1063/1.1316045) (citado en la pág. 2).
- [22] A. Kwaśniewski y J. Adamowski. Exchange interaction tuned by electric field in quantum dots. *Physica Status Solidi (C) Current Topics in Solid State Physics*, **6**(4):821-824, 2009. DOI: [10.1002/pssc.200880592](https://doi.org/10.1002/pssc.200880592) (citado en la pág. 2).
- [23] I. Sökmen, H. Sari, S. Elagöz, Y. Ergün y S. Erzin. Electron energy levels in a QW within a tilted magnetic field. *Superlattices and Microstructures*, **17**(3):321, 1995. DOI: [10.1006/spmi.1995.1057](https://doi.org/10.1006/spmi.1995.1057) (citado en la pág. 2).
- [24] D. A. Mazziotti. Spectral difference methods for solving the differential equations of chemical physics. *The Journal of Chemical Physics*, **117**(6):2455-2468, 2002. DOI: [10.1063/1.1490344](https://doi.org/10.1063/1.1490344) (citado en la pág. 3).
- [25] J. C. Light y T. Carrington Jr. *Discrete-Variable Representations and their Utilization*. En *Advances in Chemical Physics*. John Wiley & Sons, Ltd, 2000, páginas 263-310. DOI: <https://doi.org/10.1002/9780470141731.ch4> (citado en la pág. 3).
- [26] J. C. Light, I. P. Hamilton y J. V. Lill. Generalized discrete variable approximation in quantum mechanics. *The Journal of Chemical Physics*, **82**(3):1400-1409, 1985. DOI: [10.1063/1.448462](https://doi.org/10.1063/1.448462) (citado en la pág. 3).
- [27] J. C. Light y Z. Bačić. Adiabatic approximation and nonadiabatic corrections in the discrete variable representation: Highly excited vibrational states of triatomic molecules. *The Journal of Chemical Physics*, **87**(7):4008-4019, 1987. DOI: [10.1063/1.452904](https://doi.org/10.1063/1.452904) (citado en la pág. 3).

- [28] 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**(11):4137-4150, 1996. DOI: [10.1063/1.471225](https://doi.org/10.1063/1.471225) (citado en la pág. 3).
- [29] D. Baye. Lagrange-mesh method for quantum-mechanical problems. *Physica Status Solidi (B)*, **243**(5):1095-1109, 2006. DOI: [10.1002/pssb.200541305](https://doi.org/10.1002/pssb.200541305) (citado en la pág. 3).
- [30] 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. *Physical Review A*, **61**(4):042504, 2000. DOI: [10.1103/PhysRevA.61.042504](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.61.042504) (citado en la pág. 3).
- [31] X.-G. Wang y T. Carrington. The Utility of Constraining Basis Function Indices When Using the Lanczos Algorithm to Calculate Vibrational Energy Levels. *The Journal of Physical Chemistry A*, **105**(12):2575-2581, 2001. DOI: [10.1021/jp003792s](https://doi.org/10.1021/jp003792s) (citado en las págs. 3, 18).
- [32] R. Lemus. Unitary group approach for effective molecular potentials: 1D systems. *Molecular Physics*, **117**(2):167-188, 2019. DOI: [10.1080/00268976.2018.1504133](https://doi.org/10.1080/00268976.2018.1504133) (citado en las págs. 3, 9).
- [33] R. Lemus. A simple approach to solve the time independent Schrödinger equation for 1D systems. *Journal of Physics Communications*, **3**(2):025012, 2019. DOI: [10.1088/2399-6528/ab0617](https://doi.org/10.1088/2399-6528/ab0617) (citado en las págs. 3, 9).
- [34] M. Rodríguez-Arcos y R. Lemus. Unitary group approach for effective potentials in 2D systems: Application to carbon suboxide C₃O₂. *Chemical Physics Letters*, **713**:266-271, 2018. DOI: [10.1016/j.cplett.2018.10.035](https://doi.org/10.1016/j.cplett.2018.10.035) (citado en la pág. 3).
- [35] 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**(8):e1662959, 2020. DOI: [10.1080/00268976.2019.1662959](https://doi.org/10.1080/00268976.2019.1662959) (citado en las págs. 3, 59).
- [36] M. Bermúdez-Montaña, M. Rodríguez-Arcos, R. Lemus, J. M. Arias, J. Gómez-Camacho y E. Orgaz. Algebraic DVR Approaches Applied to Describe the Stark Effect. *Symmetry*, **12**(10):1719, 2020. DOI: [10.3390/sym12101719](https://doi.org/10.3390/sym12101719) (citado en las págs. 3, 54).
- [37] M. Rodríguez-Arcos, M. Bermúdez-Montaña, J. M. Arias, J. Gómez-Camacho, E. Orgaz y R. Lemus. Algebraic discrete variable representation approaches: application to interatomic effective potentials. *Molecular Physics*, **119**(8):e1876264, 2021. DOI: [10.1080/00268976.2021.1876264](https://doi.org/10.1080/00268976.2021.1876264) (citado en las págs. 3, 4, 7, 12, 14, 53, 80, 94).
- [38] M. Rodríguez-Arcos, M. Bermúdez-Montana, R. Lemus, J. M. Arias y J. Gómez-Camacho. Configuration localised states from orthogonal polynomials for effective potentials in 3D systems vs. algebraic DVR approaches. *Molecular Physics*, 2022. DOI: [10.1080/00268976.2022.2044082](https://doi.org/10.1080/00268976.2022.2044082) (citado en la pág. 3).
- [39] M. Rodríguez-Arcos, M. Bermúdez-Montana y R. Lemus. Algebraic discrete variable representation approach applied to Lennard-Jones and H₂ potentials. *Molecular Physics*, **119**(23), 2021. DOI: [10.1080/00268976.2021.1957169](https://doi.org/10.1080/00268976.2021.1957169) (citado en las págs. 4, 14).
- [40] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu y F. Lalöe. *Quantum Mechanics. Vol 1: Basic concepts, tools and applications*. Wiley-VCH, Weinheim, segunda edición, 2020 (citado en la pág. 7).

- [41] R. D. Santiago, J. M. Arias, J. Gómez-Camacho y R. Lemus. An approach to establish the connection between configuration and $su(\nu + 1)$ algebraic spaces in molecular physics: application to ammonia. *Molecular Physics*, **115**(24):3206-3223, 2017. DOI: [10.1080/00268976.2017.1358829](https://doi.org/10.1080/00268976.2017.1358829) (citado en la pág. 10).
- [42] 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**(17):2254-2269, 2018. DOI: [10.1080/00268976.2018.1471229](https://doi.org/10.1080/00268976.2018.1471229) (citado en la pág. 10).
- [43] 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**(3):877-893, 2004. DOI: [10.1088/0305-4470/37/3/023](https://doi.org/10.1088/0305-4470/37/3/023) (citado en las págs. 12, 13).
- [44] 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**(5):1805-1820, 2004. DOI: [10.1088/0305-4470/37/5/023](https://doi.org/10.1088/0305-4470/37/5/023) (citado en las págs. 14, 15).
- [45] J. K. Cullum y R. A. Willoughby. *Lanczos algorithms for large symmetric eigenvalue computations: Vol. I: Theory*. SIAM, 2002 (citado en la pág. 18).
- [46] R. Lemus-Casillas. *Introducción a la teoría de representaciones de grupos con aplicaciones a sistemas moleculares y cristalinos*. Universidad Nacional Autónoma de México, 2014 (citado en las págs. 23-30).
- [47] J.-Q. Chen, J. Ping y F. Wang. *Group representation theory for physicists*. World Scientific, 2002 (citado en las págs. 24-26, 29-31).
- [48] M. Hamermesh. *Group theory and its applications to physical problems*. Dover Publications, 1989 (citado en las págs. 24, 26-28, 30).
- [49] A. J. Ceulemans. *Group theory applied to chemistry*. Springer, 2013 (citado en la pág. 29).
- [50] R. Lemus. Quantum Numbers and the Eigenfunction Approach to Obtain Symmetry Adapted Functions for Discrete Symmetries. *Symmetry*, **4**(4):667-685, 2012. DOI: [10.3390/sym4040667](https://doi.org/10.3390/sym4040667) (citado en las págs. 31, 32).
- [51] R. Lemus. A general method to obtain vibrational symmetry adapted bases in a local scheme. *Molecular Physics*, **101**(16):2511-2528, 2003. DOI: [10.1080/0026897031000154310](https://doi.org/10.1080/0026897031000154310) (citado en las págs. 31, 33).
- [52] R. Lemus-Casillas. Teoría de Representaciones 4: Inducción. En *Teoría de Representaciones de Grupos. Fundamentos*. (Citado en las págs. 34-38).
- [53] F. S. Levin. *An Introduction to Quantum Theory*. Cambridge University Press, 2002 (citado en la pág. 43).
- [54] W. Li. Degeneracy in the particle-in-a-square problem. *American Journal of Physics*, **50**(7):666-666, 1982. DOI: [10.1119/1.13063](https://doi.org/10.1119/1.13063) (citado en la pág. 44).
- [55] G. B. Shaw. Degeneracy in the particle-in-a-box problem. *Journal of Physics A: Mathematical, Nuclear and General*, **7**(13):1537-1546, 1974. DOI: [10.1088/0305-4470/7/13/008](https://doi.org/10.1088/0305-4470/7/13/008) (citado en la pág. 45).
- [56] 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**(20):8691-8703, 2002. DOI: [10.1063/1.1473811](https://doi.org/10.1063/1.1473811) (citado en la pág. 55).

REFERENCIAS

- [57] M. Moshinsky e Y. Smirnov. *The Harmonic Oscillator in Modern Physics*. Harwood Academic Publisher, 1996 (citado en la pág. [94](#)).