



00362

Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Ciencias

División de Estudios de Postgrado

/
2ej

" SOLUCIONES NUMERICAS NO PERTURBATIVAS
PARA LA ECUACION DE SCHRÖDINGER "

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

T E S I S

Que para obtener el Grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS

(F I S I C A)

P r e s e n t a :

NORBERTO AQUINO AQUINO

México D. F.

1992



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 está 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.

INDICE

	Página
CAPITULO I CONTENIDO DEL TRABAJO.	
1.1 Importancia del problema.	1
1.2 Descripción del contenido de este trabajo.	4
Referencias del capítulo I	7
CAPITULO II METODOS NO PERTURBATIVOS PARA LA SOLUCION DEL OSCILADOR ANARMONICO CUARTICO.	
2.1 Introducción.	8
2.2 Método de SECREST.	9
2.3 BENDER y WU.	12
2.4 BISWAS.	17
2.5 HIOE y MONTROLL.	23
2.6 BANERJEE.	26
2.7 PALMA y CAMPOY.	29
2.8 CHAUDRY.	31
2.9 FERNANDEZ.	34
Referencias del capítulo II	38
CAPITULO III EL METODO DE LAS SERIES ASCENDENTES Y DESCENDENTES	
3.1 El método.	39
3.2 Resultados numéricos	43
3.3 Ventajas y desventajas del método.	44
Referencias del capítulo III	46

CAPITULO IV EL OSCILADOR ANARMONICO CUARTICO
CON DOBLE POZO.

4.1 Introducción.	47
4.2 El método.	48
4.3 El espectro de eigenvalores del oscilador anarmónico con doble pozo.	54
Referencias del capítulo IV	57

CAPITULO V APLICACIONES AL PROBLEMA DEL ESPECTRO
VIBRACIONAL DEL NH₃ Y SUS ESPECIES ISOTOPICAS.

5.1 Introducción.	58
5.2 Métodos empíricos.	59
5.3 Métodos AB-initio.	71
5.4 El potencial del oscilador anarmónico cuártico.	75
Referencias del capítulo V	82

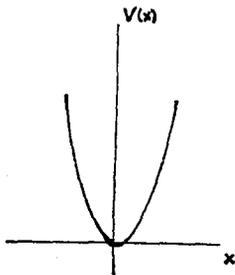
CAPITULO VI CONCLUSIONES. 84

CONTENIDO DEL TRABAJO

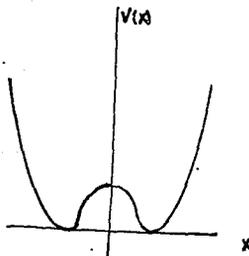
1.1 IMPORTANCIA DEL PROBLEMA.

En este trabajo se expone un método general para resolver numéricamente la ecuación de Schrödinger en una dimensión para un potencial que se pueda expresar en forma de un polinomio, en este caso es posible obtener simultáneamente las autofunciones y los autovalores de dicho potencial.

El método se emplea para calcular los autovalores de un oscilador anarmónico cuártico con uno y dos pozos (figura 1).



$$V(x) = \frac{1}{2} k x^2 + \lambda x^4$$



$$V(x) = -\frac{1}{2} k x^2 + \lambda x^4$$

figura 1

Hay un gran interés en hallar las soluciones analíticas y numéricas de estos potenciales cuárticos en diversos campos de la física, por ejemplo, en teoría del campo son de interés las soluciones de estos osciladores anarmónicos cuárticos, por que se tiene la esperanza de que al encontrarlas, estas den lugar a un entendimiento completo del hamiltoniano unidimensional equivalente en la teoría del campo [1].

$$H = \frac{1}{2} \dot{\phi}^2 + \frac{1}{2} m^2 \phi^2 + \lambda \phi^4 \quad (1.1)$$

con las relaciones de conmutación

$$[\dot{\phi}, \phi] = i \quad (1.2)$$

En física atómica y molecular el interés principal de estudiar este tipo de potenciales es su relación con la vibración de algunas moléculas diatómicas [2], para las cuales el potencial V se puede desarrollar en la forma:

$$V = \frac{1}{2} (\partial^2 V / \partial q^2)_0 q^2 + \frac{1}{6} (\partial^3 V / \partial q^3)_0 q^3 + \frac{1}{24} (\partial^4 V / \partial q^4)_0 q^4 + \dots \quad (1.3)$$

El hamiltoniano de estos sistemas se puede escribir como:

$$H = H_0 + H' \quad (1.4a)$$

donde

$$H_0 = \frac{1}{2} \omega^2 (p^2 + q^2) \quad (1.4b)$$

$$H' = \varphi \frac{q^3}{3} + \varphi \frac{q^4}{24} + \dots \quad (1.4c)$$

y

$$\varphi = (\partial^3 V / \partial q^3)_0, \text{ etc.}$$

Usualmente para calcular los elementos de matriz del hamiltoniano (1.4a) se utilizan como funciones de onda, las del oscilador armónico H_0 (ec. 1.4b) por que en muchos casos el desarrollo (1.3) converge rápidamente ya que $H_0 \gg H'$, sin embargo hay ciertos casos importantes en los que esto no sucede así . Por ejemplo en algunos pequeños anillos de compuestos tales como el óxido de trimetileno [3,4,5] en donde el término dominante del potencial resulta ser de cuarto grado ; otros ejemplos podrían ser el ciclopentano [6], el ciclobutano [7] , el octafluorociclobutano. Hay también ejemplos de vibraciones en un potencial de doble pozo, como la inversión del amoniaco y una situación similar del grupo $-NH_2$ en la formamida [8] y cianamida [9].

1.2 DESCRIPCION DEL CONTENIDO DE ESTE TRABAJO.

CAPITULO II METODOS NO PERTURBATIVOS PARA LA SOLUCION DEL OSCILADOR ANARMONICO CUARTICO.

Este capítulo se inicia con una revisión de un trabajo de D. Secrest y sus colaboradores (1962). Este trabajo fue el pionero en su género, ya que antes de éste se pensaba que el problema del oscilador anarmónico cuártico se podía resolver mediante el uso de teoría de perturbaciones y los esfuerzos de los investigadores (principalmente químicos) estaban dirigidos en esta dirección.

A continuación se hace una revisión algo detallada de los métodos que han tenido más éxito en el cálculo de los autovalores del oscilador anarmónico cuártico por diversas razones, dentro de este gran número de métodos podemos mencionar a los siguientes:

Método de Hioe , Biswas, Banerjee, Campoy, Chaudry y el de Fernández.

CAPITULO III EL METODO DE LAS SERIES ASCENDENTES Y DESCENDENTES

En este capítulo se propone un nuevo método numérico para resolver el problema del oscilador anarmónico cuártico que tiene algunas ventajas sobre los métodos estudiados en el capítulo II y que da tan buenos resultados como aquellos.

El nuevo método esta inspirado en el método propuesto por Campoy y Palma pero tiene una mejora sustancial que lo hace que converja con mayor rapidez, esta mejora es la inclusión en la función de onda de un término que contiene las propiedades asintóticas de ésta.

En este capítulo se muestran algunos autovalores del oscilador anarmónico cuártico para diferentes valores del parámetro anarmónico y se compara su precisión con la de otros métodos.

CAPITULO IV EL OSCILADOR ANARMONICO CUARTICO CON DOBLE POZO

En este capítulo se aplica el método desarrollado en el capítulo anterior al problema del oscilador anarmónico cuártico con doble pozo, se encuentra el espectro de autovalores de este problema y se compara con otros resultados encontrados en la literatura respectiva obteniéndose una gran concordancia.

CAPITULO V APLICACIONES AL PROBLEMA DEL ESPECTRO VIBRACIONAL DEL NH_3 Y SUS ESPECIES ISOTOPICAS.

El capítulo inicia con una breve descripción del problema para después pasar a hacer una revisión de los métodos empíricos que se desarrollaron por la década de los sesentas y anterior a esta para resolver el problema del espectro vibracional del NH_3 . Dentro de estos intentos podemos mencionar a algunos de los más relevantes, Denisson y Uhlembeck [10], Wall y Glockler [11], Newton y Thomas [12] y finalmente a un magnífico cálculo realizado por Swalen e Ibers [13].

Posteriormente se hace una breve revisión de los resultados ab-initio sobre el mismo problema, dichos cálculos ab-initio tuvieron que esperar hasta que los programas de cálculos moleculares se desarrollaron y perfeccionaron. Los primeros en usar este enfoque fueron Bunker, Kramer y Spirko [14] quienes calcularon la superficie de potencial para el NH_3 y posteriormente el espectro de autovalores todo ello a partir de primeros principios.

Campoy, Palma y Sandoval [15] seleccionan algunos puntos de la superficie de potencial calculada por Bunker y colaboradores, y muestran como usando un método del capítulo II se pueden mejorar los resultados de Bunker y colaboradores, para el espectro vibracional del NH_3 y del ND_3 .

Finalmente proponemos que el potencial de inversión esté representado por el potencial de un oscilador anarmónico cuártico y calculamos el espectro vibracional del NH_3 y del ND_3 por el método desarrollado en el capítulo IV, encontrándose una gran concordancia con lo datos experimentales.

REFERENCIAS

- 1.- C. M. Bender and T. T. Wu, *Phys. Rev* **184**, 1231 (1969).
- 2.- H. W. Kroto, *Molecular Rotation Spectra*, John Wiley and Sons Ltd. 1975, England.
- 3.- J. Fernandez, R. J. Meyers, and W. D. Gwinn, *J. Chem. Phys.* **23**, 758 (1955).
- 4.- S. I. Chan, J. Zinn, J. Fernandez, and W. D. Gwin, *J. Chem. Phys.* **33**, 1643 (1960).
- 5.- S. I. Chan, T. R. Borges, J. W. Russell, H. L. Strauss, and W. D. Gwin, *J. Chem. Phys.* **44**, 1103 (1966).
- 6.- G. W. Rathjens, *J. Chem. Phys.* **36**, 2401 (1962).
- 7.- G. W. Rathjens, N. K. Freeman, W. D. Gwinn, and K. S. Pitzer, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 5634 (1953).
- 8.- C. C. Constain and J. M. Dowling, *J. Chem. Phys.* **32**, 158 (1960).
- 9.- D. J. Millen, G. Topping, and D. R. Lide Jr., *J. Mol. Spectry* **8**, 153 (1962).
- 10.- D. M. Dennison and G. E. Uhlenbeck, *Phys. Rev.* **41**, 313 (1932).
- 11.- F. T. Wall and G. Glockler, *J. Chem. Phys.* **5**, 314 (1937).
- 12.- R. R. Newton and L. H. Thomas, *J. Chem. Phys.* **16**, 310 (1948).
- 13.- J. D. Swalen and J. Ibers, *J. Chem. Phys.* **36**, 1914 (1962).
- 14.- P. R. Bunker, W. P. Kramer, and V. Špirko, *Can. J. Phys.* **62**, 1801 (1984).
- 15.- G. Campoy, A. Palma, and L. Sandoval, *Int. J. Quantum Chem. Symp.* **23**, 355 (1989).

CAPITULO II

METODOS NO PERTURBATIVOS PARA LA SOLUCIÓN DEL OSCILADOR ANARMONICO CUARTICO

2.1 INTRODUCCION.

En el problema del cálculo de los niveles de energía del hamiltoniano con el potencial:

$$V(x) = \frac{1}{2} k x^2 + a x^4 \quad (2.1)$$

se ha empleado extensamente el método variacional [1,2,3,4] para obtener eigenvalores de alta precisión, pero el precio que se paga es que hay que diagonalizar matrices de dimensiones cada vez mayores (dependiendo del valor del parámetro a y del nivel energético a calcular) para obtener una cifra significativa más, y por lo general esto consume mucho tiempo de computadora. Las funciones de onda que se usan como funciones prueba son las autofunciones del problema del oscilador armónico.

Los primeros cálculos de los autovalores del potencial (2.1) fueron realizados por Coulson y Mc Weeny [5] en el año de 1948, en el cual presentan un método variacional en donde a cada nivel se le asigna una función de onda (del oscilador armónico) apropiada como función de ensayo que tiene como parámetro a la *constante de fuerza* y los autovalores se obtienen minimizando la expresión de la energía con respecto a la constante de fuerza.

Desafortunadamente los resultados obtenidos por Coulson y Mc Weeny son muy pobres y no permiten la obtención de autovalores de alta precisión, además de ser un método algo complicado de implementar.

Por otro lado el método convencional de teoría de perturbaciones produce una serie perturbativa para los autovalores de la energía que es divergente para cualquier valor del parámetro anarmónico a [6].

2.2 EL METODO DE SECREST.

Los químicos D. Secrest, K. Cashion y J. O. Hirschfelder [7] fueron los primeros en calcular numéricamente mediante *series de potencias* los autovalores del potencial:

$$V(x) = x^{2n} \quad (n = 1, 2, \dots) \quad (2.2)$$

La ecuación de Schrödinger que resolvió Secrest (en unidades en donde $\hbar = \omega = 2m = 1$) es la siguiente:

$$-\psi'' + V(x)\psi = E\psi \quad (2.3)$$

con la condición

$$\psi(x) = 0$$

$$x \rightarrow \mp \infty$$

La solución de la ecuación (2.3) para un valor arbitrario de E se aproxima asintóticamente a la forma:

$$\psi(E, x) = A(x) f_a(E, x) e^{g(E, x)} + B(E) f_b(E, x) e^{-g(E, x)} \quad (2.4)$$

donde g es una función positiva de x, y $g \rightarrow \infty$ cuando $x \rightarrow \infty$. Las funciones $f_i(E, x)$ varían lentamente con x. Cuando E es un

eigenvalor, entonces $A(E) = 0$ y la función ψ se aproxima a una función que decrece exponencialmente con x (para valores grandes de x). Si $x = x_k$ es un valor grande de x , la forma asintótica de ψ tiene un factor de la forma $e^{g(E,x)} \gg 1$. Para un valor x_k la función $\psi(E,x)$ varía rápidamente con E . Aquellos valores de E que hacen que $\psi(E,x)$ sea pequeña, son valores de la energía cercanos a los autovalores de la ecuación (2.3)

Para valores grandes de x , E es muy pequeña comparada con el término x^{2n} y por lo tanto (2.3) se convierte en:

$$\psi'' - x^{2n} \psi = 0 \quad (2.5)$$

La solución de esta ecuación es:

$$\psi = x^{1/2} \{ A I_{1/(2n+2)} [x^{n+1}/(n+1)] - B K_{1/(2n+2)} [x^{n+1}/(n+1)] \} \quad (2.6)$$

donde A y B son dos constantes y las funciones $K_{1/(2n+2)}$ e $I_{1/(2n+2)}$ son funciones de Bessel.

Para x grande la ecuación (2.6) se puede aproximar mediante:

$$\psi = A \frac{\exp[x^{n+1}/(n+1)]}{[2\pi x^n/(n+1)]^{1/2}} + B \frac{\exp[-x^{n+1}/(n+1)]}{[2\pi x^n/(n+1)]^{1/2}} \quad (2.7)$$

De la simetría del problema se puede ver que las autofunciones ψ son simétricas o antisimétricas, así para el caso simétrico se tiene que $\psi(0) \neq 0$ y $\psi'(0) = 0$, mientras que para el otro caso $\psi(0) = 0$ y $\psi'(0) \neq 0$. Hay que notar también que la derivada de orden $(p+2)$ de ψ en x_0 es:

$$\psi^{(p+2)} = [(x_0^{2n} - E) \psi]^{(p)} \quad (2.8)$$

(el grado de la derivada se denota mediante paréntesis) y de la regla de la derivada de un producto de funciones se tiene que:

$$\{(x_0^{2n} - E)\psi\}^{(p)} = \sum_{j=0}^p \{p! / (p-j)! j!\} (x_0^{2n} - E)^{(j)} \psi^{(p-j)} \quad (2.9)$$

Esta serie tiene a lo más $2n+1$ términos. La solución en serie de Taylor en el punto x es:

$$\psi(x) = \sum_{j=0}^{\infty} \{\psi(x_0)^{(j)} / j!\} (x-x_0)^j = \sum_{j=0}^{\infty} T_j(x_0, x) \quad (2.10)$$

donde

$$T_j(x_0, x) = \{\psi(x_0)^{(j)} / j!\} (x-x_0)^j \quad (2.11)$$

Usando la ec. (2.8),

$$T_{p+2} = \frac{(x-x_0)^2}{(p+1)(p+2)} \sum_{j=0}^p \frac{(x_0^{2n} - E)^{(j)}}{j!} (x-x_0)^j T_{p-j} \quad (2.12)$$

En esta ecuación (2.12) todos los términos con $j > 2n$ son cero para cualquier valor de x_0 ya que tienen como factor la j -ésima derivada de x_0^{2n} . La ec. (2.11) también se puede escribir como:

$$T_{p+2} = \frac{(x-x_0)^2}{(p+1)(p+2)} \left[(x_0^{2n} - E) T_p + \sum_{j=1}^{2n} \frac{(2n)(2n-1)\dots(2n-j+1)}{j!} x_0^{2n-j} (x-x_0)^j T_{p-j} \right] \quad (2.13)$$

Cuando $x_0 = 0$, todos los términos en la sumatoria son cero excepto para cuando $j=2n$ y además $T_1 = 0$ para toda $i < 0$, así que la ecuación (2.13) se convierte en:

$$T_{p+2} = (T_{p-2} x^{2n+2} - E T_p x^2) / (p+1)(p+2) \quad (2.14)$$

Mediante esta fórmula recursiva calculan el valor del eigenvalor más bajo para el potencial $V(x) = x^4$.

$$E_0 = 1.0603620904_9^8.$$

Este valor fue calculado en forma independiente a través del método de Runge-Kutta, mostrando que el autovalor está entre los límites señalados arriba.

Secrest menciona que el número de términos empleados para sus cálculos oscila entre 100 y 1000. El valor de T_0 se escoge arbitrariamente igual a 1 para los estados pares, mientras que para los estados antisimétricos T_1 se hace igual a 1.

Los resultados de Secrest se resumen en la siguiente tabla en la cual se encuentran los diferentes valores de los niveles energéticos (m) para distintos valores del exponente del término anarmónico (n de la ec. 2.2).

TABLA 2.1. Eigenvalores de diferentes osciladores puramente anarmónicos $V(x) = x^{2n}$.

	n=1	n=2	n=3	n=4
m=0	1.000000000	1.060362090	1.144802454	1.225820114
m=1	3.000000000	3.799673030	4.338598712	4.755874414
m=2	5.000000000	7.455697938	9.073084561	10.24494698
m=3	7.000000000	11.64474551	14.93516963	17.34308797
m=4	9.000000000	16.26182602	21.7141654	25.8090068

2.3 METODO DE BENDER Y WU. En 1969 C. M. Bender Y T. T. Wu [6] publicaron un artículo muy interesante que titularon El oscilador Anarmónico, en el cual demuestran las siguientes propiedades del hamiltoniano (que es equivalente al hamiltoniano asociado a la ec. 2.1):

$$H = p^2 + \frac{1}{4} x^2 + \frac{1}{4} \lambda x^4 \quad (2.15)$$

con la condición de frontera

$$\lim_{x \rightarrow \pm \infty} \psi(x) = 0$$

(i) La serie perturbativa en términos del parámetro de acoplamiento λ , para la energía del estado es divergente para cualquier valor de $\lambda \neq 0$.

(ii) La energía del estado base considerada como función de una λ compleja o más generalmente como una potencia fraccionaria α de λ no tiene una singularidad aislada en $\lambda = 0$, sino que tiene un número infinito de puntos de ramificaciones, los cuales tienen como límite en el origen $\lambda = 0$.

(iii) La resolvente $(z-H)^{-1}$ considerada como una función de λ^α para una z fija no es analítica en $\lambda=0$ y para toda z tiene un número infinito de polos que tienen límite en el origen.

El cálculo de la energía del estado base de (2.15) lo realizamos como usualmente se hace a través de la serie perturbativa:

$$E_0(\lambda) = \frac{1}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} A_n \lambda^n \quad (2.16)$$

El cálculo de los coeficientes A_n lo hicieron de dos maneras diferentes:

El primero de los métodos consiste en utilizar un enfoque de teoría del campo y emplea la suma de todos los diagramas de Feynman conectados que no tengan brazos externos.

El segundo método para calcular los A_n es a través de una ecuación de diferencias que se obtiene a partir de la ecuación diferencial

$$\left[-\frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{4} x^2 + \frac{1}{4} \lambda x^4 \right] \psi(x) = E(\lambda) \psi(x) \quad (2.17a)$$

y la condición de frontera

$$\lim_{x \rightarrow \pm \infty} \psi(x) = 0 \quad (2.17b)$$

Proponemos como solución de (2.17) la serie

$$\psi(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n e^{-\frac{x^2}{4}} B_n(x) \quad (2.18)$$

donde $B_0 = 1$ y B_n son polinomios en x que deberán de ser determinados para $n = 1, 2, 3, \dots$

sustituyendo (2.18) en (2.17) y utilizando la ecuación (2.16) se tiene

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n [x B'_n(x) - B''_n(x) + \frac{1}{4} x^4 B_{n-1}(x)] \\ = \left(\sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n A_n \right) \left(\sum_{m=0}^{\infty} \lambda^m B_m(x) \right) \end{aligned} \quad (2.19)$$

Finalmente si se hace el cambio de variable $x = \sqrt{2} \psi$ y además

$$B_i(\psi) = \sum_{j=1}^{2i} \psi^{2j} B_{i,j} (-1)^j \quad (2.20)$$

el resultado es la siguiente ecuación

$$2j B_{i,j} = (j+1)(2j+1) B_{i,j+1} + B_{i-1,j-2} - \sum_{p=1}^{i-1} B_{i-p,1} B_{p,j} \quad (2.21)$$

donde los coeficientes $B_{i,j}$ están relacionados con los A_n mediante

$$A_n = -B_{n,1} \quad (2.22)$$

Esta ecuación fue usada para calcular los primeros 75 términos de la serie perturbativa para la energía del estado base, de este cálculo se determinó que el comportamiento asintótico de los A_n es el siguiente:

$$A_n \approx (-1)^{n+1} (6/\pi^3)^{1/2} \Gamma(n + \frac{1}{2}) 3^n \quad (2.23)$$

además la ecuación de diferencias proporcionó información adicional sobre los A_n que no se pueden obtener con los diagramas de Feynman:

(i) Todos los A_n son fracciones racionales

(ii) Si se define

$$I_n = (-1)^{n+1} 4^n A_n \quad (2.24)$$

entonces todos los I_n son enteros positivos.

(iii) Cualquiera de los enteros I_n es divisible por 3.

Algunos de los términos calculados son los siguientes

$$A_1 = 3/4$$

$$A_2 = -21/8$$

$$A_3 = 333/16$$

$$A_4 = -30\ 885/128 \quad (2.25)$$

$$A_5 = 916\ 731/256$$

$$A_6 = -65\ 518\ 401/1\ 024$$

$$A_7 = 2\ 723\ 294\ 673/2\ 048$$

$$A_8 = -1\ 030\ 495\ 099\ 053/32\ 768$$

$$A_9 = 54\ 626\ 982\ 511\ 455/65\ 536.$$

Sin embargo este estudio no revela la razón de la divergencia de la serie perturbativa, Bender y Wu estudiaron el problema más a fondo y presentaron una serie de propiedades para la continuación analítica de los niveles de energía, los cuales son los autovalores de la ecuación diferencial (2.17) en el plano complejo λ .

La ecuación (2.17) proporciona el comportamiento asintótico de la función $\psi(x)$ para el $|x|$ muy grande sobre el eje real:

$$\psi(x) \approx \exp\left(-\frac{1}{6} \lambda^{1/2} |x|^3\right) \quad (2.26)$$

esta ecuación implica que (2.17b) también se cumple cuando x es compleja si $|\arg x| < \frac{1}{6} \pi$.

Hasta ahora λ se ha considerado positiva, cuando λ es compleja

$\psi(x)$ debe de satisfacer la condición de frontera

$$\lim_{|x| \rightarrow \infty} \psi(x) = 0 \text{ cuando } \left| \arg(\pm x) + \left(\frac{1}{6} \arg \lambda \right) \right| < \frac{1}{6} \pi \quad (2.27)$$

La continuación analítica de $E(\lambda)$ en el plano complejo λ se define mediante la ecuación diferencial (2.17a) en la cual $\psi(x)$ satisface la condición de frontera (2.27).

Algunas de las propiedades de $E(\lambda)$ son las siguientes:

- a) Se puede hacer la continuación analítica de $E(\lambda)$ para todos los puntos λ (excepto en $\lambda=0$) donde $\int_C \psi^2(x, \lambda) dx \neq 0$. La integral se toma a lo largo de una trayectoria C apropiada en el plano complejo x .
- b) En los puntos donde $E(\lambda)$ es analítica, no hay degeneración en la energía.
- c) Si hay un punto λ_0 en el plano λ en donde $E_1(\lambda) \rightarrow E_2(\lambda)$, entonces $E_1(\lambda)$ es singular en $\lambda=\lambda_0$.

El resultado más sorprendente de este trabajo lo obtuvieron a partir de una descripción cualitativa de $E(\lambda)$, en donde muestran que los niveles de energía del oscilador anarmónico para un valor dado de una λ real son valores reales positivos de $E(\lambda)$ sobre cada una de las ramificaciones infinitas de una superficie de Riemann. A cada nivel de energía le corresponde una hoja de esta superficie de Riemann.

El trabajo de Bender y Wu fue duramente criticado por Simon [8], ya que según él, los métodos empleados por los anteriores eran de dudosa validez, por lo cual el mismo (Simon) estudia el problema con todo rigor matemático y concluye que los resultados obtenidos por Bender y Wu son correctos.

Simon muestra en particular que el n -ésimo nivel de energía $E_n(\lambda)$ tiene un punto de ramificación de tercer orden en $\lambda=0$, aún más que $\lambda=0$ no sólo es la singularidad de $E_n(\lambda)$ sobre las tres

hojas de la superficie de Riemann, sino que ahí se encuentran un número infinito de singularidades.

Es bien conocido que este tipo de series puede frecuentemente ser sumada únicamente mediante el uso de ciertas técnicas tales como la de Stieltjes-Padé o los métodos de Borel. Simon hizo la investigación para el oscilador anarmónico con el término general λ^{2m} con m un entero mayor que cero y mostró que el n -ésimo nivel de energía $E_n(\lambda)$ es analítico en ciertas regiones del plano λ y que la serie perturbativa es asintótica al valor de $E_n(\lambda)$. En ciertos casos uno puede obtener la continuación analítica mediante una manipulación apropiada sobre la serie de potencias, el principal problema radica en que no siempre se conoce la localización de todos los puntos singulares de la función que está siendo estudiada. Este problema se podría resolver si se introduce una secuencia de aproximantes a la función que sean invariantes bajo el grupo de transformaciones homográficas. Uno podría esperar que tal secuencia de aproximantes convergiera al menos tan bien como la mejor serie de potencias obtenible por la función. La secuencia de aproximantes de Padé $[N, M]$ tiene la propiedad de ser invariante bajo el grupo antes mencionado. En general una aproximación de Padé consiste en reemplazar una serie de potencias por una sucesión de funciones racionales de la forma de un polinomio de grado M dividido por otro polinomio de grado N .

2.4 EL METODO DE BISWAS. Biswas, Datta, Saxena, Sisvastrata y Varma [9] estudian el problema de un oscilador anarmónico generalizado que se describe mediante el hamiltoniano $H_m = p^2 + x^2 + \lambda x^{2m}$ donde $m=2, 3, \dots$ mediante el método del determinante de Hill que es un método no perturbativo.

Por simplicidad se consideraran primero los estados pares y la ecuación diferencial $H\psi = \epsilon\psi$, donde el hamiltoniano H está dado por:

excitados.

Observe que si denotamos por D_n al determinante de dimensión $(n+1) \times (n+1)$ que es una aproximación del determinante infinito D , entonces D_n satisface la ecuación de diferencias:

$$D_n = (\varepsilon - 1 - 4n) D_{n-1} - 16 \lambda n (n - \frac{1}{2})(n-1)(n - \frac{3}{2}) D_{n-3} \quad (2.32)$$

Para facilitar los cálculos se puede extraer la parte asintótica de D_n escribiendo

$$D_n = (-1)^n 6^{4n/3} \lambda^{n/3} \Gamma(\frac{n+1}{3}) \Gamma(\frac{n+2}{3}) \Gamma(\frac{n+5}{6}) \Gamma(\frac{n+1}{3}) P_n \quad (2.33)$$

La relación de recurrencia que satisfacen los P_n es la siguiente:

$$P_n = (4n+1-\varepsilon) \alpha_n P_{n-1} + P_{n-3} \quad (2.34)$$

$$\alpha_n = \frac{1}{6(6\lambda)^{1/3}} \frac{\Gamma(\frac{n+1}{3}) \Gamma(\frac{n+1}{3})}{\Gamma(\frac{n+5}{6}) \Gamma(\frac{n+1}{3})} \quad (2.35)$$

Los ceros del determinante de Hill se pueden encontrar, hallando los ceros de P_n en el límite cuando $n \rightarrow \infty$. Como hacer este límite no es posible en la práctica, nos conformaremos con tomar n lo suficientemente grande como para que los autovalores (los ceros del determinante de Hill) calculados tengan 12 cifras significativas. Para determinar los niveles de energía necesitamos por lo tanto obtener las raíces de los polinomios característicos P_n asociados con los determinantes D_n .

La ecuación (2.34) ofrece un procedimiento simple para generar los polinomios característicos a cualquier orden en una forma recursiva. A continuación se mencionan algunas de las propiedades de los polinomios característicos P_n .

i) En un polinomio característico de algún orden dado los coeficientes de las sucesivas potencias de c se alternan en signo, mostrando que no hay autovalores reales negativos.

ii) Cerca de la raíz más baja, la derivada de los polinomios característicos P_{n-1} y P_{n-3} para una n grande y $\lambda > 0$ son del mismo signo. De la ecuación (2.34) podemos concluir que para n suficientemente grande, el polinomio característico de n -ésimo orden P_n tendrá un cero entre los ceros de P_{n-1} y P_{n-3} , mostrando que la raíz de P_n se estabilizará cuando $n \rightarrow \infty$. Argumentos similares pueden utilizarse para establecer la estabilidad de las raíces más altas.

Para encontrar estas raíces estables de una forma numérica se calculan sucesivamente los ceros más bajos de la sucesión de polinomios $\dots P_n, P_{n+1}, P_{n+2}, \dots$. Para valores pequeños del parámetro anarmónico λ , la estabilidad se logra con polinomios de orden relativamente bajo. En la tabla 2.2 se comparan los valores estables para el estado más bajo obtenido por este método para valores de λ entre 0.1 y 1.0 con los cálculos de Graffi [10] usando aproximantes de Padé y la suma de Borel de las series perturbativas, con el método variacional de Bazley y Fox [11] para calcular los límites que acotan al eigenvalor. De esta tabla (2.2) podemos darnos cuenta de la concordancia entre el método de Borel-Padé y el de Biswas para valores de λ menores a 1, a medida que λ crece el método de Borel-Padé se vuelve más impreciso.

Tabla 2.2 Estado base del oscilador anarmónico cuártico calculado por el método de Biswas ϵ_0 , por el método de Borel-Pade ϵ_{BP} y el límite de acotamiento obtenido por el método variacional ϵ_{var} (en unidades donde $2m=\hbar=1$).

λ	ϵ_0	ϵ_{BP}	ϵ_{var}
0.1	1.065 285 509	1.065 285 509	1.065 286 1.065 278
0.2	1.118 292 654	1.118 292 654	1.118 293 1.118 255
0.4	1.204 810 327	1.204 810 324	1.204 848 1.204 957
0.8	1.337 545 208	1.337 544 937	1.307 324 1.336 760
1.0	1.392 351 641	1.392 350 653	1.393 371 1.390 301

En la tabla 2.3 se muestra el valor de ϵ_0 para diferentes valores del parámetro anarmónico λ (en unidades donde $2m=\hbar=1$).

λ	ϵ_0
2	1.607 541 302
5	2.018 340 649
10	2.449 174 072
20	3.009 944 815
30	3.410 168 532
40	3.731 391 602
50	4.003 992 768
100	4.999 417 545

tabla 2.3

En la tabla 2.4 se muestran las energías de los siguientes 6

niveles excitados para valores de λ que van desde 0.1 hasta 100, mientras que en la figura 2.1 se encuentran graficados la energía del estado base y los primeros 7 estados excitados como función del parámetro anarmónico λ , en la cual se puede observar que no existen cruces entre dos niveles de energía diferentes.

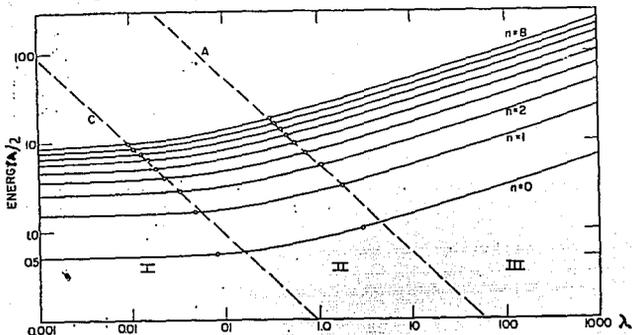


Fig. 2.1

Tabla 2.4 Energías de los primeros 6 estados excitados del oscilador anarmónico cuántico.

λ	ϵ_1	ϵ_2	ϵ_3	ϵ_4	ϵ_5	ϵ_6
0.1	3.306872	5.747959	8.352677	11.098595	13.969926	16.954795
0.2	3.539005	6.277248	9.257765	12.440602	15.799534	19.315679
0.4	3.901087	7.072599	10.582537	14.368913	18.392679	22.626477
0.8	4.433851	8.205677	12.431182	17.022827	21.926275	27.104069
1.0	4.648813	8.655050	13.1568038	18.057557	23.297441	28.835338
2.0	5.475785	10.358583	15.884807	21.927166	28.406278	35.268098
5.0	7.013479	13.467730	20.813966	28.874996	37.538815	46.729704
10.	8.599003	16.635921	25.806276	35.885171	46.729080	58.241298
20.	10.643216	20.694111	32.180293	44.817502	58.422969	72.873817
40.	13.256904	25.860921	40.278829	56.151981	73.248553	91.412909
80.	16.580824	32.413919	50.536658	70.496898	92.001319	114.85318
100	17.830192	34.873984	54.385291	75.877004	99.032837	123.64069

2.5 METODO DE F. T. HIOE Y E. W. MONTROLL. Hioe y Montroll [12] propusieron un método para encontrar los autovalores y autofunciones de la ecuación:

$$H\psi = \epsilon\psi \quad \text{con} \quad H = -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} \omega^2 x^2 + \lambda x^4 \quad (2.36)$$

con la condición

$$\lim_{x \rightarrow \pm\infty} \psi = 0$$

Note que las unidades que se están empleando son aquellas en las cuales $\hbar = m = 1$, mientras que en el apartado anterior (2.4) las unidades eran $\hbar = 2m = \omega = 1$, para poder comparar las respectivas energías basta con tener en cuenta que:

$$2 \epsilon_{\text{Hioe}} = \epsilon_{\text{Biswas}} \quad \text{y} \quad 2 \lambda_{\text{Hioe}} = \lambda_{\text{Biswas}} \quad (2.37)$$

Lo primero que hacen estos autores es escribir al hamiltoniano (ec. 2.38) $H(\omega, \lambda)$ bajo el cambio de variable $x = \lambda^{-1/6} \psi$.

$$H(\omega, \lambda) = \lambda^{1/3} H(\omega \lambda^{-1/3}, 1), \quad (2.38)$$

y cuando $\lambda \rightarrow \infty$

$$H(\omega, \lambda) \sim \lambda^{1/3} H(0, 1). \quad (2.39)$$

Ya que $H(0, 1)$ es independiente de λ , podríamos esperar que los niveles de energía de $H(\omega, \lambda)$ tengan la forma asintótica

$$\epsilon_n(\omega, \lambda) \sim C_n \lambda^{1/3} \quad \text{para} \quad \lambda \rightarrow \infty \quad (2.40)$$

donde C_n depende tanto de n como de ω . En este trabajo ellos demuestran que para el estado base, la energía puede encontrarse con un error menor al 1% para $\lambda > 0.3$ y con un error de 1×10^{-6} para $\lambda > 100$ mediante la fórmula

$$\epsilon_0(\omega, \lambda) \sim \lambda^{1/3} (0.667 \ 986 \ 259 \ 18 + 0.143 \ 67\lambda^{-2/3} - 0.0088\lambda^{-4/3} + \dots). \quad (2.41)$$

Estos autores van más lejos y clasifican los regímenes de (λ, n) de la siguiente forma:

1.- λ pequeña

$$\begin{aligned} \epsilon_n(\lambda) = & (n+1/2) + \frac{3}{4} \lambda \{ 1 + 2n(n+1) \} - \lambda^2 \left[\frac{[(n+1)(n+2/3)]^2(n+2)}{2+3\lambda(2n+3)} \right. \\ & + \frac{(n+1)(n+2)(n+3)(n+4)}{16[4+6\lambda(2n+5)]} - \frac{n(n-1/2)^2(n-1)}{2+3\lambda(2n-1)} \\ & \left. - \frac{n(n-1)(n-2)(n-3)}{16[4+6\lambda(2n-3)]} \right] + \dots \end{aligned} \quad (2.42)$$

Debe de tenerse en cuenta que a medida que el número cuántico n aumenta, el rango de validez de esta expresión disminuye.

2.- λ grande y n pequeña

$$\epsilon_n(\lambda) = \lambda^{1/3} (e_n + \alpha_n \lambda^{-2/3} + \beta_n \lambda^{-4/3} + \dots) \quad (2.43)$$

es válida en el rango de $n = 0, 1, 2, 3, \dots, 10$. Donde los valores de e_n , α_n y β_n están dados en la siguiente tabla:

Tabla 2.5 Valores de e_n , α_n y β_n .

n	e_n	α_n	β_n
0	0.677 986 259	0.143 67	-0.0088
1	2.393 644 02	0.357 80	-0.0140
2	4.696 795 39	0.493 97	-0.0125
3	7.335 730 01	0.618 26	-0.0122
4	10.244 308 5	0.730 84	-0.0116
5	13.379 336 6	0.835 36	-0.0116
6	16.711 889 6	0.933 73	-0.0116
7	20.220 849 5	1.027 16	-0.0116
8	23.889 993 7	1.116 53	-0.0116
9	27.706 393 5	1.202 45	-0.0116
10	31.659 456 6	1.285 40	-0.0116

3. - λ grande y n grande

$$\epsilon_n(\lambda) = \lambda^{1/3} \left[C \left(n + 1/2 + \frac{\delta}{n + 1/2} \right)^{4/3} + (n + 1/2)^{2/3} a \lambda^{-2/3} + b \lambda^{-4/3} + \dots \right] \quad (2.44)$$

donde C , a , b , y δ están dadas por:

- $C = 1.376\ 507\ 40$
- $a = 0.268\ 055\ 493$
- $b = -0.011\ 674\ 983$
- $\delta \approx 0.026\ 50$

A continuación se muestran algunos de los valores para la energía que se encuentran al utilizar las fórmulas aproximadas obtenidas por Hioe y Montroll.

Tabla 2.6. Valores de la energía en unidades en donde $\hbar = 2m = 1$ (estas unidades se adoptaron para facilitar su comparación con las obtenidas por Biswas en la tabla 2.4)

λ	ϵ_0	ϵ_1	ϵ_2	ϵ_3	ϵ_4	ϵ_5
0.1	1.065376	3.307406	5.749312	8.354493	11.10038	13.97693
0.2	1.118770	3.540648	6.279250	9.262914	12.42707	15.78773
1.0	1.387188	4.645273	9.417556	13.15386	18.05703	23.29695
2.0	1.605712	5.474888	10.35653	15.88358	21.92710	28.40619
100	4.999408	17.830200	34.87395	54.38528	75.87701	99.03284
2000	13.38844	47.94441	94.03468	146.8382	205.0323	267.7538

2.6 METODO DE BANERJEE. Banerjee [13] propuso un método para encontrar los autovalores del oscilador anarmónico general $H_{2\mu}(k, \lambda) = p^2 + k x^2 + \lambda x^4$ y como caso particular resuelve el problema del oscilador anarmónico cuártico ($\mu=2$).

El método para calcular los autovalores del oscilador anarmónico cuártico está basado enteramente en la construcción de una base de funciones de onda apropiadamente escaladas. Las funciones de onda que propone Banerjee son exponenciales de la forma:

$$\psi_n(\alpha) = e^{-\alpha x^2} \sum_{m=0}^{\infty} a_m x^m \quad (2.45)$$

el parámetro de escalamiento α tiene la siguiente expresión según [14]

$$\alpha = \alpha(n, \lambda) = \frac{1}{2} + n^{(\mu-1)/(\mu+1)} \lambda^{1/(\mu+1)} \quad (2.46)$$

Los siguientes regímenes de (n, λ) se clasifican de acuerdo a la fórmula de escalamiento (2.46) de la siguiente manera:

$$n^{(\mu-1)/(\mu+1)} \lambda^{1/(\mu+1)} < \frac{1}{2} \quad (\text{régimen cercano al armónico})$$

$$>> \frac{1}{2} \quad (\text{régimen cercano al puramente anarmónico})$$

$$\approx \frac{1}{2} \quad (\text{régimen intermedio})$$

La importancia de la cantidad $n^{\mu-1} \lambda$ en la determinación de los regímenes ya había sido considerada por Hioe [12], pero él arribó a este resultado en una forma empírica, mientras que Banerjee determina esta combinación mediante la apropiada selección de la base de funciones escaladas (2.45) para cada región, esto le permite la construcción de bases adaptadas para cada régimen, así, como dar un tratamiento uniforme al problema en todos las regiones de (n, λ) .

La substitución del desarrollo (2.45) en la ecuación de Schrödinger (2.28) $H \psi_n = E_n \psi_n$ da una relación lineal de recurrencia entre

los coeficientes de la expansión $\{a_m\}$:

$$a_{m+2} - \frac{(4\alpha m + 2\alpha - E)}{(m+1)(m+2)} a_m + \frac{(4\alpha^2 - 1)}{(m+1)(m+2)} a_{m-2} - \frac{\lambda}{(m+1)(m+2)} a_{m-4} = 0 \quad (2.47)$$

Para que este conjunto infinito de ecuaciones lineales homogéneas tenga solución es necesario que el determinante $\Delta(E) = 0$, note que se trata del determinante de una matriz de dimensión infinita. Las raíces de $\Delta(E) = 0$ son los autovalores de la energía. Se puede demostrar que truncando el determinante $\Delta(E)$ a varios ordenes, se satisface la siguiente relación de recurrencia:

$$\Delta_{m+2}(E) + \frac{(4\alpha m + 2\alpha - E)}{(m+1)(m+2)} \Delta_m(E) + \frac{(4\alpha^2 - 1)}{(m+1)(m+2)} \Delta_{m-2}(E) + \frac{\lambda}{(m+1)(m+2)} \Delta_{m-4}(E) = 0 \quad (2.48)$$

Donde Δ_{m+2} es el determinante que se obtiene al omitir todas las filas y todas las columnas de $\Delta(E)$ posteriores a la *emésima fila y columna*, note que $\Delta(E)$ es un polinomio en la energía E . Con la condición de normalización $\Delta_0 = 1$, los determinantes para cualquier orden de m par se obtienen a través de la fórmula de recurrencia (2.48), mientras que para m impar la condición inicial se obtiene pidiendo que $\Delta_0 = 0$ y $\Delta_1 = 1$. Los ceros de $\Delta(E)$ se obtienen numéricamente mediante el método de Newton-Raphson, el cual requiere conocer tanto $\Delta(E)$ como $d\Delta(E)/dE$, este último valor se obtiene derivando la fórmula de recurrencia (2.48) con respecto a la energía. Ambos valores $\Delta(E)$ y $d\Delta(E)/dE$ son numéricamente estables y los ceros de $\Delta(E)$ se estabilizan para valores de m grandes, los autovalores de la energía que se obtienen mediante este método se muestran en la tabla 2.7.

Tabla 2.7. Eigenvalores del oscilador anarmónico cuártico para varios valores del número cuántico n y el parámetro anarmónico λ (en unidades en donde $2m=\hbar=1$).

λ	$n \dots 0$	1	2
0.00001	1.000 007 499 868 76	3.000 037 498 968 81	5.000 097 496 156 56
0.0001	1.000 074 986 880 20	3.000 374 896 936 12	5.000 974 815 938 39
0.001	1.000 748 692 673 19	3.003 739 748 168 73	5.009 711 872 788 11
0.01	1.007 373 672 081 38	3.036 525 304 513 35	5.093 939 132 742 31
0.1	1.065 285 509 543 72	3.300 872 013 132 92	5.747 959 268 833 56
1.0	1.392 351 641 530 29	4.648 812 704 212 08	8.655 049 957 759 31
10	2.449 174 072 118 39	8.599 003 454 807 77	16.035 921 492 413 8
100	4.999 417 545 137 59	17.830 192 715 952 5	34.873 984 261 994 8
1000	10.639 788 711 328 1	38.086 833 459 382 3	74.681 404 200 164 8
10000	22.861 608 870 272 5	81.903 316 953 284 5	160.685 912 011 712
40000	36.274 458 133 736 8	129.973 351 403 294	255.017 677 289 574
λ	$n \dots 3$	4	5
0.00001	7.000 187 490 157 29	9.000 307 479 696 43	11.000 457 463 499 5
0.0001	7.001 874 016 667 66	9.003 072 972 044 61	11.004 571 355 129 7
0.001	7.018 652 592 057 52	9.030 549 566 074 71	11.045 390 587 179 3
0.01	7.178 573 180 700 50	9.289 479 816 311 89	11.425 792 646 180 3
0.1	8.352 677 825 785 75	11.098 595 622 633 0	13.969 926 197 742 8
1.0	13.156 803 898 049 9	18.057 557 436 303 3	23.297 441 451 223 2
10	25.806 276 215 055 7	35.885 171 222 253 9	46.729 080 900 817 1
100	54.385 201 571 603 1	75.877 004 028 669 7	99.032 837 315 407 5
1000	116.603 198 937 293	162.802 374 196 975	212.594 183 409 734
10000	250.950 743 891 713	350.435 896 215 566	457.064 575 003 090
40000	398.290 246 956 059	556.200 474 630 524	726.403 686 448 353
λ	$n \dots 6$	7	8
0.00001	13.000 637 440 292 3	15.000 847 408 800 5	17.001 087 367 750 3
0.0001	13.008 369 039 122 7	15.008 465 897 383 0	17.010 861 803 328 7
0.001	13.063 183 577 678 5	15.083 856 587 629 0	17.107 457 792 553 5
0.01	13.586 715 801 589 6	15.771 515 085 042 6	17.979 510 583 711 2
0.1	16.954 794 686 144 1	20.043 863 604 188 5	23.229 552 179 039 3
1.0	28.835 338 459 504 2	34.640 848 321 111 3	40.890 386 082 106 4
10	58.241 298 739 753 2	70.351 051 939 234 7	83.003 897 037 585 3
100	123.040 697 626 678	149.545 657 443 286	178.628 665 997 714
1000	285.519 951 678 280	321.244 700 274 355	379.511 311 178 729
10000	571.647 791 619 426	691.663 457 635 372	817.150 874 998 737
40000	907.329 749 564 390	1097.832 281 319 18	1297.030 667 027 22

2.7 METODO DE CAMPOY-PALMA. G. Campoy y A. Palma [15] proponen un método para encontrar los eigenvalores del oscilador anarmónico cuártico que consiste en suponer que la solución de la ecuación de Schrödinger (en unidades de $m=h=1$)

$$\psi_n''(x) - (x^2 + 2\lambda'x^4 - 2\varepsilon'_n) \psi_n(x) = 0 \quad (2.49)$$

es de la forma

$$\psi_n(x) = \sum \{ \psi_n^{(j)}(0) x^j \} / j! \quad (2.50)$$

donde el superíndice en el paréntesis indica el orden de la derivada respecto a x .

Si conociéramos el valor de la energía ε'_n de la ecuación (2.49) tendríamos una relación de recurrencia para cada derivada y por lo tanto podríamos construir la solución, pero como ese no es el caso, podemos considerar a las funciones de onda como funciones que dependan de la posición y de la energía y efectuar un proceso doblemente iterativo.

$$\psi_n = \psi_n(x, \varepsilon'_n) \quad (2.51)$$

Hay una restricción que se le impone a la función de onda, esta es que tenga un comportamiento convergente para x suficientemente grande, lo que equivale a pedir que la función ψ se anule para x suficientemente grande, por ejemplo cuando x valga una longitud de onda más que el punto de retorno clásico. Como no se conoce ε'_n se le da un valor inicial estimativo; exigiendo que la función de onda se anule en el valor de x ya escogido y modificamos luego el ε'_n propuesto inicialmente hasta que esto se cumpla, para lo cual se usa el método de Newton-Raphson:

$$\varepsilon'_{n+1} = \varepsilon'_n - \frac{\psi_n(x, \varepsilon'_n)}{\psi'_n(x, \varepsilon'_n)} \quad (2.52)$$

en la fórmula anterior la prima en la ψ indica derivación respecto a la energía.

Una vez obtenido el ϵ'_n con la precisión deseada, se incrementa x en una cantidad pequeña δx y se calcula el nuevo valor de ϵ'_n , pidiendo que la solución ahora se anule en $x+\delta x$. Después de algunos incrementos en x se obtienen los eigenvalores de la energía ϵ'_n , que resultan ser numéricamente estables.

Es conveniente que el potencial sea polinomial para poder obtener una relación de recurrencia que permita calcular de manera iterativa los coeficientes $\psi_n^{(j)}(0)$ de la expansión de $\psi_n(x)$.

Dada la simetría del potencial, podemos imponer las condiciones de frontera

$$\psi_n(0) = 1, \quad \psi'_n(0) = 0 \quad \text{si } n \text{ es par} \tag{2.53}$$

$$\psi_n(x) = 0, \quad \psi'_n(0) = 1 \quad \text{si } n \text{ es impar}$$

en la siguiente tabla se muestran los eigenvalores de la energía obtenidos con este método.

Tabla 2.8 Eigenvalores de la energía para el oscilador anarmónico cuártico obtenidos por el método de Campoy-Palma para $\lambda'=1$ (para poder comparar con los métodos anteriores es conveniente escribir la energía y λ como $\epsilon=2\epsilon'$ y $\lambda=2\lambda'$, donde ϵ y λ están en unidades donde $2m=h=1$).

n	ϵ_{Campoy}	ϵ_{Biswas}
0	1.607 541	1.607 541
1	5.475 784	5.475 785
2	10.358 583	10.358 583
3	15.884 807	15.884 807
4	21.927 166	21.927 166
5	28.406 278	28.406 278
6	35.268 098	35.268 098

Los eigenvalores calculados mediante este método resultan tener una precisión igual a la del método de Biswas (tablas 2.3 y 2.4), sin embargo este último es más complicado de implementar y su convergencia requiere del cálculo de un número mayor de coeficientes del polinomio $P_n(E)$ en comparación con el número de términos de la función de onda de Campoy-Palma para obtener la misma precisión.

Este método resulta ser bastante sencillo y fácil de implementar incluso en calculadoras programables de bolsillo.

Tabla 2.9. Eigenvalores del oscilador anarmónico cuártico para algunos valores del parámetro λ (en unidades $2m=\hbar=1$ se cumple que $\epsilon=2\epsilon'$ y $\lambda=2\lambda'$).

ϵ_n	$\lambda=0.02$	$\lambda=0.5$	$\lambda=200$
0	1.014 512	1.241 854	6.262 768
1	3.071 297	4.051 932	22.374 508
2	5.181 692	7.396 901	43.813 796
3	7.342 190	11.115 150	68.365 048
4	9.549 827	15.136 850	95.414 412

2.8 METODO DE CHAUDHURI Y MUKHERJEE [16]. Estos autores estudian el problema del oscilador anarmónico cuártico, encerrando al oscilador anarmónico dentro de una caja, es decir acotándolo mediante un potencial infinito en $x = \pm L$. Así que ahora el problema a resolver es simplemente la ecuación diferencial

$$(-d^2/dx^2 + \mu x^2 + \lambda x^4) \psi(x) = E \psi(x) \quad (2.54)$$

sujeta a la condición de frontera

$$\psi(\pm L) = 0 \quad (2.55)$$

para hacer más sencillo el análisis es conveniente hacer el siguiente cambio de variable

$$y = x / L \quad (2.56)$$

así que la ecuación (2.54) y la condición de frontera (2.55) se transforman en:

$$(d^2/dy^2 + \varepsilon - ay^2 - by^4) \psi(y) = 0 \quad (2.57)$$

con la condición

$$\psi(y = \pm 1) = 0 \quad (2.58)$$

donde $\varepsilon = E L^2$, $a = \mu L^4$ y $b = \lambda L^6$.

Como solución de (2.57) se proponen una solución par (2.59) y otra impar (2.60) en series de potencias de y dentro de la caja $|x| \leq L$

$$\psi_p(y) = \sum_{n=0}^{\infty} A_{2n} y^{2n} \quad (2.59)$$

$$\psi_i(y) = \sum_{n=0}^{\infty} A_{2n+1} y^{2n+1} \quad (2.60)$$

Los coeficientes A_{2n} y A_{2n+1} satisfacen un conjunto de relaciones de recurrencia que se obtienen al sustituir las soluciones en la ecuación diferencial (2.57), por ejemplo los coeficientes pares satisfacen:

$$2A_2 + \varepsilon A_0 = 0 \quad (2.61a)$$

$$12A_4 + \varepsilon A_2 - a A_0 = 0 \quad (2.61b)$$

$$2n(2n-1)A_{2n} + \varepsilon A_{2n-2} - a A_{2n-4} - b A_{2n-6} = 0 \quad \text{para } n \geq 3 \quad (2.61c)$$

una expresión similar le corresponde a los coeficientes impares.

Si ponemos $A_0 = A_1 = 1$ y aplicamos las relaciones de recurrencia para calcular

$$f^p(\epsilon) = \sum_{n=0}^{\infty} A_{2n} \quad ; \quad f^i(\epsilon) = \sum_{n=0}^{\infty} A_{2n+1} \quad (2.62)$$

Los ceros de $f^p(\epsilon)$ y $f^i(\epsilon)$ dan los eigenvalores de los estados pares e impares respectivamente, en la tabla 2.9 se encuentran reportados los eigenvalores obtenidos mediante este método para algunos valores del parámetro anarmónico λ .

Tabla 2.10. Los primeros cuatro eigenvalores (en unidades $2m=h=1$) del oscilador anarmónico con $\mu=1$ y algunos valores diferentes de λ , para $L = 1, 2, 3$ y el valor exacto (oscilador sin acotar $L \rightarrow \infty$) obtenidos por Biswas [9] (tablas 2.2, 2.3 y 2.4).

λ	n	$L = 1$	$L = 2$	$L = 3$	$L \rightarrow \infty$
0.1	0	2.601	1.116	1.065	1.0653
	1	10.162	3.673	3.309	3.3069
	2	22.534	7.036	5.761	5.7480
	3	39.817	11.452	8.417	8.3527
1.0	0	2.637	1.398	1.392	1.3924
	1	10.263	4.695	4.649	4.6488
	2	22.675	8.868	8.655	8.6550
	3	39.975	13.836	13.157	13.1568
10.0	0	2.969	2.449	2.449	2.4492
	1	11.228	8.599	8.599	8.5990
	2	24.068	16.636	16.636	16.6359
	3	41.555	25.806	25.806	25.8063
100.0	0	4.989	4.999	4.999	4.9994
	1	17.946	17.830	17.830	17.8302
	2	35.399	34.874	34.874	34.8740
	3	56.116	54.385	54.385	54.3853

Los valores que se obtienen mediante este método se encuentran bastante cercanos a los exactos (dentro de la precisión fijada) como se puede observar de la tabla anterior, es claro también que cuando λ es grande el eigenvalor permanece casi sin cambio para $L = 2$ y $L = 3$, lugares donde el potencial se vuelve infinito, esto se puede entender fácilmente si pensamos que el potencial $\mu x^2 + \lambda x^4$ se vuelve efectivamente infinito en $x = 2$ o $x = 3$ en comparación con el valor que toma para $x = 0$.

Mediante este método podemos encontrar fácilmente los eigenvalores del oscilador anarmónico cuando el valor de λ es grande. Una ventaja más que podemos encontrarle es que puede aplicarse casi sin modificaciones al problema de un oscilador anarmónico cuártico con doble pozo, mientras que el método de Biswas [9] del determinante de Hill falla en este caso ($\mu < 0$).

2.9 METODO DE FERNANDEZ, OGLIVIE Y TIPPING [17]. El método propuesto por estos autores esta basado en los trabajos de Znojil [18,19,20] y a grandes rasgos consiste de lo siguiente:

La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo siempre se puede escribir como

$$U|\psi\rangle = 0 \quad (2.63)$$

donde U se define en términos de dos operadores A y B el eigenvalor de la energía E mediante la relación

$$U = A - EB \quad (2.64)$$

En particular, $A = H$ (hamiltoniano) y $B = I$ (identidad).

La función de onda ψ puede expresarse en términos de una base arbitraria pero completa $\{|j\rangle\}$,

$$|\psi\rangle = \sum_{j=0}^{\infty} C_j |j\rangle \quad (2.65)$$

al sustituir en la ecuación (2.63) se convierte en

$$\sum_{j=0}^{\infty} U_{i,j} C_j = 0, \quad i=0,1,\dots, \quad (2.65)$$

donde $U_{i,j} = \langle i|U|j\rangle$.

Sucesivas aproximaciones de los eigenvalores de la ec. (2.63) pueden obtenerse por el método de Raleigh-Ritz, que en este lenguaje consiste en encontrar las raíces del determinante secular

$$DN = \det U^{(N)} = 0 \quad (2.66)$$

donde $U^{(N)} = U_{i,j}$ con $i,j = 0,1,\dots,N-1$. A medida que N se incrementa, las raíces de (2.66) tienden a los valores exactos de los eigenvalores, sin embargo este proceso puede tener inestabilidades por la acumulación de los errores de redondeo.

Cuando $U_{i,j} = 0$ para toda $|i-j|>m$, la ecuación (2.65) puede reescribirse como una relación de recurrencia de $2m+1$ términos

$$C_{n+m} = -U_{n,n+m}^{-1} \sum_{i=-m}^{m-1} U_{n,n+i} C_{n+i}, \quad n=0,1,\dots, \quad (2.67)$$

donde hay que notar que $C_j = 0$ si $j<0$. Entonces el coeficiente C_m esta dada por

$$C_m = \sum_{i=0}^{m-1} a_{m,i} C_i, \quad (2.68)$$

donde ahora $a_{m,i} = -U_{0,i} / U_{0,m}$, y la ecuación (2.67) es lineal, concluimos que todos los coeficientes C_n puede expresarse como una combinación lineal de los primeros m términos

$$C_n = \sum_{i=0}^{m-1} a_{n,i} C_i. \quad (2.69)$$

Se sigue inmediatamente que

$$a_{n,i} = \delta_{n,i} \quad \text{si } 0 \leq n < m, \quad (2.70)$$

estos coeficientes tienen que cumplir con la relación de recurrencia (2.67)

$$a_{n+m, l} = -U_{n, n+m} \sum_{k=-m}^{m-1} U_{n, n+k} a_{n+k, l} \quad (2.71)$$

$$0 \leq l < m-1, \quad n \geq 0.$$

Como se mencionó antes, el método de Raleigh-Ritz consiste de de una ecuación secular truncada $U_{N-1, N-1}$ (ec. 2.66) y por lo tanto es equivalente a la condición de frontera

$$C_{N+j} = 0, \quad 1 \leq j \leq m, \quad (2.72)$$

esta ecuación es equivalente al conjunto de ecuaciones lineales homogéneas siguiente:

$$\sum_{l=0}^{m-1} a_{N+1, l} C_l = 0, \quad 1 \leq j \leq m. \quad (2.73)$$

Los únicos valores de E para los que no se obtienen soluciones triviales son las raíces de

$$\det |a_{N+j, l}| = 0, \quad 1 \leq j \leq m, \quad 0 \leq l \leq m \quad (2.74)$$

de esta manera el problema se reduce a calcular las raíces de un determinante de $m \times m$, sin importar el número de vectores de la base usada en la representación de $|\psi\rangle$ (ec. 2.65). En otras palabras podemos obtener eigenvalores y eigenfunciones muy precisas evitando el uso de matrices demasiado grandes.

Para aplicar este método al problema del oscilador anarmónico cuántico hay que sustituir el hamiltoniano de la ec. (2.28) en la ec. (2.64)

$$H = p^2 + x^2 + \lambda x^4, \quad p = -i d/dx \quad (2.28)$$

si escogemos a la función de onda como

$$\psi(x) = \exp(-\alpha x^2/2) \sum_{j=0}^{\infty} c_j x^{2j+u} \quad (2.75)$$

donde $u=0$ para los estados pares y $u=1$ para los impares.

Los valores de la energía encontrados por este método para el estado base y el segundo estado excitado cuando $\lambda = 1$ son los siguientes.

Tabla 2.11. Eigenvalores (en unidades $2m\hbar=1$) para los estados $n=0$ y $n=2$ del oscilador anarmónico cuártico con $\lambda=1$.

N	n	Fernández	Biswas
6	0	1.394 907	1.256 238
6	2	8.937 495	6.872 112
8	0	1.392 566	1.453 555
8	2	8.660 375	18.418 945
10	0	1.392 355	1.392 369
10	2	8.656 312	6.844 716
12	0	1.392 352	1.384 125
12	2	8.655 058	9.120 729
14	0	1.392 352	1.398 557
14	2	8.655 050	22.273 821
16	0	1.392 352	1.389 725
16	2	8.655 050	8.179 592
72	0	1.392 352	1.392 352
72	2	8.655 050	8.655 051
74	0	1.392 352	1.392 352
74	2	8.655 050	8.655 050

En la tabla anterior se reporta la energía del estado base y el segundo estado excitado para el oscilador anarmónico cuártico para $\lambda = 1$. N es el número de términos que se tomaron en cuenta para la función de onda ($\alpha=1$), n es el número cuántico que denota el estado, en la tercer columna se encuentra la energía calculada por el presente método, mientras que en la cuarta columna se encuentra la energía calculada mediante el método del determinante de Hill [9].

REFERENCIAS

- 1.- C. E. Reid, J. Mol. Spectrosc. 36, 183 (1970.)
- 2.- R. Balsa, M. Plo, J. G. esteve, and A. F. Pacheco, Phys. Rev. D 28, 1945 (1983).
- 3.- L. Gr. Ixaru, Phys. Rev. D 25, 1557 (1982).
- 4.- R. M. Quick and H. G. Miller, Phys. Rev. d 31, 2682 (1985).
- 5.- C. A. Coulson and R. M. MacWeene, Proc. Cambridge Phil. Soc. 44, 413 (1948).
- 6.- C. M. Bender and T. T. Wu, Phys. Rev. 184, 1231 (1969).
- 7.- D. Secrest, K. Cashion, and J. O. Hirschfelder, J. Chem. Phys. 37, 830 (1962).
- 8.- B. Simon, Ann. Phys. 58, 76 (1970).
- 9.- S. N. Biswas, K. Datta, R. P. Saxena, P. K. Srivastava, and V. S. Varma, J. Math. Phys. 14, 1190 (1973).
- 10.- S. Graffi, Phys. Lett. B32, 631 (1970).
- 11.- N. Bazley and D. Fox, Phys. Rev. 124, 483 (1961).
- 12.- F. T. Hioe and E. W. Montroll, J. Math. Phys. 16, 1945 (1975).
- 13.- K. Banerjee, Proc. Roy. Soc. Lond. A 364, 265 (1978)
- 14.- K. Banerjee, S. P. Bhatnagar, V. Choudhry and S. S. Kanwal Proc. Roy. Soc. Lond. A 360, 575 (1978).
- 15.- G. Campoy and A. Palma, Act. Mex. Cien. y Tec. 11, 47 (1984).
- 16.- R. N. Chaudhuri and B. Mukherjee, J. Phys. A: Math. Gen. 17, 277 (1984).
- 17.- F. M. Fernández, J. F. Oglivic, and R. H. Tipping, J. Chem. Phys. 85, 5850 (1986).
- 18.- M. Zojil, J. Phys. A 16, 293 (1983).
- 19.- M. Zojil, J. Phys. A 17, 1603 (1984)
- 20.- M. Zojil, K. Sandler, and A. M. Tater, J. Phys. A 18, 2541 (1985).

EL METODO DE LAS SERIES ASCENDENTES Y DESCENDENTES.

3.1 EL METODO.

El potencial del oscilador anarmónico cuántico en unidades atómicas está dado por la ecuación (2.1), pero para hacer más fácil la discusión la escribiremos de la siguiente manera:

$$V(x) = \frac{1}{2} x^2 + \frac{1}{2} \mu^2 x^4 \quad (3.1)$$

donde μ esta relacionada con el parámetro anarmónico λ a través de la siguiente igualdad:

$$\mu^2 = 2 \lambda \quad (3.2)$$

asi que la ecuación de Schrödinger (ec. 2.2) para el oscilador anarmónico se puede escribir como:

$$d^2\Psi/dx^2 + [E' - x^2 - \mu^2 x^4] \Psi = 0 \quad (3.3)$$

donde E' y el autovalor de la ecuación (2.2) están relacionados por:

$$E = E' / 2 \quad (3.4)$$

para calcular los autovalores de la ecuación (3.3) es más cómodo hacer el siguiente escalamiento en x:

$$x = \mu^{-1/3} \psi \quad (3.5)$$

de ésta manera la ecuación (3.3) se reduce a:

$$d^2 \psi / d\psi^2 + [\epsilon - \mu^{-4/3} \psi^2 - \psi^4] \psi = 0 \quad (3.6)$$

donde ahora $\epsilon = \mu^{-2/3} E'$.

Para resolver la ecuación (3.6) proponemos una solución en una serie de potencias *creciente* en la variable ψ .

Sea Φ una solución de la ecuación (3.6)

$$\Phi(\psi) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \psi^n \quad (3.7)$$

sustituyendo esta solución en la ecuación diferencial (3.6) se determinan los coeficientes a_n a través de una relación de recurrencia para los estados pares e impares.

Solución par (n=par)

$$\Phi(0)=1 \quad \text{y} \quad \Phi'(0)=0$$

y por lo tanto solo hay coeficientes pares

$$a_0 = 1$$

$$a_2 = -(\epsilon a_0)/2$$

$$a_4 = (\mu^{-4/3} a_0 - \epsilon a_2)/12 \quad (3.8)$$

en general se tiene que

$$a_{n+2} = (a_{n-4} + \mu^{-4/3} a_{n-2} - \epsilon a_n) / [(n+1)(n+2)]$$

La solución impar ($n=\text{impar}$) se obtiene cuando se imponen las condiciones

$$\phi(0) = 0 \quad \text{y} \quad \phi'(0) = 1$$

y por consiguiente solo los coeficientes impares son diferentes de cero.

$$a_1 = 1$$

$$a_3 = -\epsilon/6$$

$$a_5 = (\mu^{-4/3} a_1 - \epsilon a_3) / 20 \quad (3.9)$$

$$a_{n+2} = (a_{n-4} + \mu^{-4/3} a_{n-2} - \epsilon a_n) / [(n+1)(n+2)]$$

Así, una vez que se conocen los coeficientes a_n , la función de onda queda determinada para cualquier valor de ψ , pero a medida que el valor de ψ se incrementa, la convergencia de la función de onda ϕ requiere de un número mayor de términos en el desarrollo para converger (ec. 3.7), de tal forma que resulta conveniente utilizar una función de onda que tenga la dependencia asintótica para cuando ψ sea mucho mayor que 1, esta función es de la forma

$$\psi(\psi) = \exp(-\psi^3/3 - \mu^{-4/3} \psi/2) \sum_{m=1}^{\infty} b_m \psi^{-m} \quad (3.10)$$

Hay que hacer notar que la parte exponencial de esta función se obtiene de un cálculo WKB. Sustituyendo la ecuación (3.10) en (3.6), se obtiene la siguiente relación de recurrencia para b_m :

$$b_1 = 1$$

$$b_2 = -(\epsilon + 1/4 \mu^{-8/3}) b_1 / 2$$

$$b_3 = -[\mu^{-4/3} + (\epsilon + 1/4 \mu^{-8/3})] b_2 / 4 \quad (3.11)$$

mientras que para m mayor de 2

$$b_{m+1} = -1/(2m) [(m-2)(m-1)b_{m-2} + \mu^{-4/3} (m-1)b_{m-1} + (\epsilon + 1/4 \mu^{-8/3})b_m]$$

Estas dos soluciones (3.7 y 3.10) de la ecuación diferencial (3.6) deben de ser compatibles para cualquier valor de ψ (diferente de cero), así que debe cumplirse que:

$$\Phi(\psi) = \psi(\psi) \quad \text{y} \quad \Phi'(\psi) = \psi'(\psi) \quad (3.12)$$

o bien que

$$\Phi'(\psi)/\Phi(\psi) = \psi'(\psi)/\psi(\psi) \quad (3.13)$$

para toda ψ donde $\Phi(\psi) \neq 0$ y $\psi(\psi) \neq 0$.

Para determinar los autovalores de la energía definimos la siguiente función:

$$f(\epsilon, \psi) = \Phi'(\epsilon, \psi)/\Phi(\epsilon, \psi) - \psi'(\epsilon, \psi)/\psi(\epsilon, \psi) \quad (3.14)$$

para aquellos valores de ϵ y ψ donde Φ y ψ son diferentes de cero.

Esta función así definida es idénticamente cero para los valores exactos de la energía (independientemente del valor de ψ), pero no es cero para valores diferentes de los exactos.

Ahora para encontrar los autovalores de la ecuación (3.6) solo es necesario encontrar las raíces de la función (3.14), y recordar que el valor exacto de la energía es independiente del valor de ψ , así que la energía óptima es aquella que es menos sensible a las variaciones del parámetro ψ , este enunciado se conoce como el *principio de menor sensibilidad* [1], así que para empezar podemos escoger el valor inicial de ψ igual al valor del punto de retorno clásico y después aumentarlo.

Una vez escogido un valor de ψ que denotaremos por ψ^* se calculan los autovalores mediante el método de Newton-Raphson

$$\epsilon_{n+1} = \epsilon_n - f(\epsilon_n, \psi^*) / f'(\epsilon_n, \psi^*) \quad (3.17)$$

donde la derivada de f se toma con respecto a la energía.

Para poder utilizar este método debe de darse un valor inicial estimativo de la energía ϵ_0 .

3.2 RESULTADOS NUMERICOS.

Utilizando el método descrito en 3.1 se calcularon los primeros 7 estados del oscilador anarmónico cuártico para diferentes valores del parámetro anarmónico λ , los autovalores correspondientes se encuentran resumidos en la siguiente tabla:

Tabla 3.1 Valores exactos de la energía del oscilador anarmónico (en unidades $m=\hbar=1$) para diferentes valores del parámetro de armonicidad.

n	$\lambda=0.25$	$\lambda=1.0$	$\lambda=100$	$\lambda=5000$
0	0.62092702	0.80377065	3.13138416	11.43080443
1	2.02596616	2.73789226	11.18725425	40.95165847
2	3.69845031	5.17929168	21.90689814	80.3429630
3	5.55757713	7.94240398	34.18252411	125.4753719
4	7.56842287	10.9635830	47.70720588	175.2179481
5	9.70914787	14.2031391	62.28123796	228.8322875
6	11.96454362	17.6340491	77.77077059	285.8238958

Los valores de las energías que aparecen en las tres primeras columnas de esta tabla con esta precisión son idénticos a los obtenidos por otros autores [2,5] con métodos numéricos diferentes al presentado en este capítulo, mientras que los

valores de la última columna no se encuentran reportados en la literatura.

Para hacer una comparación de los resultados de la tabla anterior con los presentados en el capítulo II, sólo es necesario multiplicar por un factor de 2 tanto a la λ como a la energía de la tabla 3.1 (para obtenerlos en unidades de $2m\hbar=1$).

Estos valores de la energía pueden calcularse con un número mayor de cifras, dependiendo del tipo de computadora que se utilice, por ejemplo en DOBLE PRECISION de BURROGHS es posible tener hasta 20 cifras significativas, hay que observar que este algoritmo requiere de alrededor de 100 términos en los desarrollos en serie de las funciones de onda (ecs. 3.7 y 3.10) para tener una precisión como la que se muestra en la tabla 3.1, y por lo tanto no es recomendable instalar este algoritmo en microcomputadoras de poca memoria, sin embargo este cálculo se puede realizar con gran facilidad en MUSIMP o REDUCE de microcomputadoras, que son lenguajes simbólicos o bien usar lenguajes compilados como Turbo Pascal o Turbo C.

3.3 Ventajas y desventajas del método.

Primeramente enumeraremos las desventajas.

Antes de enumerar las desventajas de este método es conveniente hacer notar que éstas no son exclusivas de este método, sino que la mayoría de los métodos del capítulo anterior también las tienen.

1. Como ya se mencionó antes, este algoritmo es útil cuando se cuenta con una minicomputadora y para microcomputadoras con un mínimo de 512 Kb si se usa MUSIMP, Turbo Pascal 5 o Turbo C 2.0, mientras que si se usa REDUCE se necesitan 640 Kb de RAM y un disco duro de 10 megabites.

2. Para iniciar el cálculo de los autovalores de la energía es preciso dar un valor inicial de ψ y un valor inicial de ϵ , este último es un valor estimativo que se escoge en forma intuitiva.

3. Se deben de hacer un buen número de cálculos para obtener la energía óptima ya que para esto es necesario barrer un intervalo (en ocasiones no tan pequeño) de ψ alrededor del punto de retorno clásico.

4. El método propuesto solo sirve para potenciales que admiten desarrollo en series de potencias alrededor de un punto.

Ventajas.

1. La principal ventaja es que este método converge con mayor rapidez que los que se habían propuesto con anterioridad, esto es debido a que en la función de onda se incorpora explícitamente el comportamiento asintótico de la función, que se puede calcular mediante el método WKB.

2. El método se puede utilizar para calcular los autovalores de la energía para cualquier potencial que tenga un desarrollo en potencias pares (potencial simétrico) y cuyos autovalores sean reales (veremos una aplicación de esto en el siguiente capítulo en donde abordaremos el problema del doble pozo), lo cual es una gran ventaja sobre otros métodos como el de Biswas[2], Saxena [3] y otros [4-6].

REFERENCIAS

- 1.- P. M. Stevenson, Phys. Rev. D. 23, 2916 (1981).
- 2.- S. N. Biswas, K. Datta, R. P. Saxena, P. K. Sivastrata, and V. S. Varma, J. Math. Phys. 14, 1190 (1973).
- 3.- G. Campoy and A. Palma, Acta Mex. Cienc. y Tecnol. II(8), 47 (1984)
- 4.- A. Palma and G. Campoy, Phys. Lett. A 121, 221 (1987).
- 5.- K. Banerjee, Proc. R. Soc. Lond. A 364, 265 (1978)
- 6.- R. Saxena and V. S. Varma, J. Phys. A: Math. Gen. 15, L149 (1982).

CAPITULO IV

EL OSCILADOR ANARMONICO CUARTICO CON DOBLE POZO

4.1 INTRODUCCION.

El oscilador anarmónico con doble pozo (figura 4.1) se describe por el Hamiltoniano:

$$H(k, \lambda) = \frac{1}{2} (p^2 - k x^2) + \lambda x^4 ; \lambda > 0 \quad (3.1)$$

con la condición de frontera

$$\Psi(x) = 0 \quad (3.2)$$

$$x \rightarrow \pm \infty$$

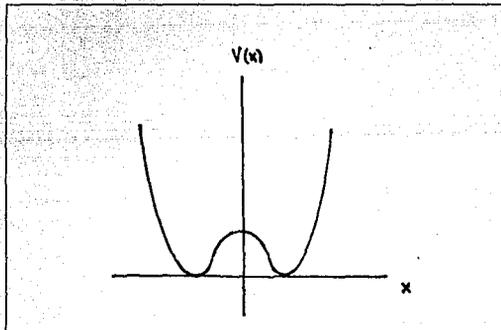


figura 4.1

Una característica de este problema es que los autovalores más bajos están muy cercanos entre sí (parejas de autovalores simétricos y antisimétricos por cada estado) cuando los dos pozos están suficientemente separados, es decir cuando $\lambda \rightarrow 0$ ya que la separación de los mínimos va como $\lambda^{-1/2}$, mientras que la profundidad del pozo va como $-1/(16\lambda)$.

Este problema al igual que el analizado en el capítulo anterior no admite solución por medio de teoría de perturbaciones, ya que el desarrollo perturbativo de los autovalores de $E_n(k, \lambda)$, en potencias del parámetro λ , es divergente para toda $\lambda > 0$ como lo demostraron Bender [1] y Simon [2]. Esto se podría entender cualitativamente del hecho de que el término λx^4 , transforma el ESPECTRO CONTINUO de $\frac{1}{2}(p^2 - kx^2)$ en un espectro totalmente DISCRETO.

Una posible alternativa de solución sería hacer un desarrollo perturbativo en el parámetro k (esto presupone que el espectro de $\frac{1}{2} p^2 + \lambda x^4$ fuera conocido), pero resulta que esta alternativa no funciona por que la perturbación se vuelve muy grande para λ pequeña , el cual es el régimen de interés.

4.2 EL METODO.

Como el problema no admite una solución perturbativa, procederemos a resolver el problema por el método de las series, visto en el capítulo anterior, para hacer esto más fácil haremos el siguiente reescalamiento en las variables x y p .

$$x \rightarrow a x' \quad y \quad p \rightarrow a^{-1} p' \quad (4.3)$$

Así que $H(k, \lambda)$ y $a^{-2}H(a^4 k, a^6 \lambda)$ son dos Hamiltonianos equivalentes y por lo tanto tienen los mismos autovalores, de donde se sigue que:

$$E_n(k, \lambda) = k^{1/2} E_n(1, \lambda') \quad (4.4)$$

donde

$$\lambda' = k^{-3/2} \lambda \quad (4.5)$$

donde también se puede observar que es un problema de un solo parámetro, así que es suficiente estudiar el problema del Hamiltoniano reducido:

$$H(1, \lambda) = \frac{1}{2} (p^2 - x^2) + \lambda x^4 \quad (4.6)$$

Por lo tanto la ecuación de Schrödinger se puede escribir como

$$d^2 \Psi / dx^2 + [2E + x^2 - \mu^2 x^4] \Psi = 0 \quad (4.7)$$

donde E es el autovalor que deseamos calcular, mientras que μ está relacionada con λ a través de:

$$\mu^2 = 2 \lambda \quad (4.8)$$

haciendo un escalamiento en x

$$x = \mu^{-1/3} \psi \quad (4.9)$$

y definiendo una nueva energía

$$\epsilon = 2 E \mu^{-2/3} \quad (4.10)$$

la ecuación (4.7) queda de la siguiente manera:

$$d^2 \Psi / d\psi^2 + [\epsilon + \mu^{-4/3} \psi^2 - \psi^4] \Psi = 0 \quad (4.11)$$

esta ecuación es la análoga a la ec. (3.6) y se resuelve de la misma manera en que se mostró en el capítulo 3 sección 1.

Para resolver la ecuación (4.11) proponemos una solución en serie de potencias *crecientes* en la variable ψ .

Sea ϕ una solución de la ecuación (4.11) de la forma

$$\phi(\psi) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \psi^n \quad (4.12)$$

si sustituimos esta solución en la ecuación diferencial (4.11) obtendremos a los coeficientes a_n a través de una relación de recurrencia para los estados pares (simétricos) y otra para los impares (antisimétricos).

Para la solución par ($n=\text{par}$) se tiene que $\phi(0)=1$ y $\phi'(0)=0$ y por lo tanto solo hay coeficientes pares :

$$a_0 = 1$$

$$a_2 = -\epsilon/2$$

$$a_4 = -(\epsilon a_2 + \mu^{-4/3})/12$$

y en general para n mayor que 2

$$a_{n+2} = (a_{n-4} - \mu^{-4/3} a_{n-2} - \epsilon a_n) / [(n+1)(n+2)] \quad (4.13)$$

mientras que para los coeficientes impares ($n=\text{impar}$) $\phi(0)=0$ y $\phi'(0)=1$ y por lo tanto solo hay coeficientes impares

$$a_1 = 1$$

$$a_3 = -\epsilon/6$$

$$a_5 = -(\epsilon a_3 + \mu^{-4/3}) / 20$$

y en general para n mayores que 3 se tiene

$$a_{n+2} = (a_{n-4} - \mu^{-4/3} a_{n-2} - \epsilon a_n) / [(n+1)(n+2)] \quad (4.14)$$

Una vez determinados los coeficientes a_n , la función de onda ϕ queda determinada para cualquier valor de ψ , pero a medida que el valor de ψ aumenta (y dado que no podemos hacer la suma infinita de términos de 4.12, sino solo hacer una suma finita de ellos) la convergencia de ϕ requiere de un número mayor de términos para converger, de tal forma que esta función de onda se vuelve poco práctica así que es conveniente utilizar una función de onda que tenga la dependencia asintótica correcta para valores de ψ mayores que 1, esta función es de la forma:

$$\psi(\psi) = \exp\left(-\frac{\psi^3}{3} + \frac{\mu^{-4/3}}{2} \psi\right) \sum b_m \psi^m \quad (4.15)$$

La parte exponencial de esta función se obtiene de hacer un cálculo WKB, para determinar los coeficientes b_m se sustituye esta solución en la ecuación diferencial (4.12), de donde se obtiene:

$$b_1 = 1 \quad (b_1 = \text{constante y escogemos a esta constante igual a 1})$$

$$b_2 = -\left(\epsilon + \frac{1}{4} \mu^{-8/3}\right) b_1 / 2$$

$$b_3 = -\left[\left(\epsilon + \frac{1}{4} \mu^{-8/3}\right) b_2 - \mu^{-4/3} b_1\right] / 4$$

y para m mayor de 3 se tiene

$$b_{m+1} = \frac{-1}{2m} \left[(m-2)(m-1) b_{m-2} - \mu^{-4/3} (m-1) b_{m-1} + \left(\epsilon + \frac{1}{4} \mu^{-8/3}\right) b_m \right] \quad (4.16)$$

Las dos soluciones (4.12) y (4.15) de la ecuación diferencial (4.11) deben de ser compatibles para todo valor de ψ diferente de cero, así que debe de cumplirse que

$$\phi(\psi) = \psi(\psi) \quad \text{y} \quad \phi'(\psi) = \psi'(\psi) \quad (4.17)$$

o bien que

$$\phi'(\psi) / \phi(\psi) = \psi'(\psi) / \psi(\psi) \quad (4.18)$$

para toda ψ donde $\phi(\psi) \neq 0$ y $\psi(\psi) \neq 0$

Para determinar la energía se define la función

$$f(\epsilon, \psi) = \Phi'(\epsilon, \psi) / \Phi(\epsilon, \psi) - \psi'(\epsilon, \psi) / \psi(\epsilon, \psi) \quad (4.19)$$

para todos los valores de ϵ y ψ donde Φ y ψ son diferentes de cero.

Esta función así definida es idénticamente cero en los valores exactos de la energía (independientemente del valor de ψ), pero es diferente de cero para cualquier otro valor de la energía.

Para determinar los autovalores de la energía de la ecuación (4.6) solo es necesario encontrar las raíces de la función (4.19), esto se hace de la manera explicada en el apartado 3.1 del capítulo anterior y utilizando el método de Newton-Raphson (ec. 3.17)

$$\epsilon_{n+1} = \epsilon_n - f(\epsilon_n, \psi^*) / f'(\epsilon_n, \psi^*)$$

donde la derivada de f se toma con respecto a la energía y ψ^* es un valor particular de ψ que se toma igual al punto de retorno clásico y después se va incrementando. Para poder utilizar este método es necesario dar un valor inicial estimativo de la energía ϵ_0 , que en la mayoría de los casos se da en forma intuitiva, pero también puede utilizarse un método modificado de teoría de perturbaciones [3] que da valores con un decimal de precisión, que es suficiente para reducir considerablemente el tiempo de cálculo.

Para calcular el punto de retorno clásico es necesario resolver la ecuación

$$\psi^4 - \mu^{-4/3} \psi^2 - \epsilon = 0 \quad (4.20)$$

cuyas soluciones reales y positivas son

$$\psi_1^* = \frac{\sqrt{\frac{\mu^{-4/3} + \sqrt{\mu^{-8/3} + 4\epsilon}}{2}}}{2} \quad \text{para toda } \epsilon$$

(4.21)

$$\psi_2^* = \frac{\sqrt{\frac{\mu^{-4/3} - \sqrt{\mu^{-8/3} + 4\epsilon}}{2}}}{2} \quad \text{para } \epsilon < 0$$

el valor de ψ^* que se utiliza en la fórmula de Newton-Raphson es el mayor de los valores de ψ_1^* y ψ_2^* .

4.3 EL ESPECTRO DE AUTOVALORES DEL OSCILADOR ANARMÓNICO CON DOBLE POZO.

Los autovalores que se obtienen mediante este método tienen una gran precisión y se muestran (tabla 4.1) para los primeros 7 estados, además de la notación del número cuántico n , se ha introducido la notación que comunmente se emplea en espectroscopia (para esta clase de problemas), es decir aquella que designa a los estados como simétricos y antisimétricos.

TABLA 4.1 Autovalores (en unidades donde $m=h=1$) del hamiltoniano reducido (ec. 4.6) para diferentes valores del parámetro anarmónico λ .

n	Estado	$\lambda=0.1$	$\lambda=1.$	$\lambda=100.$	$\lambda=5000.$
0	0^s	-0.15412486	0.51478042	3.06947839	11.41400090
1	0^a	0.14276512	2.02055207	11.03308301	40.90986393
2	1^s	1.01018887	4.19107150	21.69405461	80.28518081
3	1^a	1.9491405	4.19107150	33.91612983	125.40304180
4	2^s	3.05856712	6.70558529	47.39233225	174.13099990
5	2^a	4.28865847	9.50158529	61.92119028	228.7342296
6	3^s	5.62392055	12.06383255	77.36833237	285.71429989

Los autovalores de los estados $0^s, 0^a, 1^s$ y 1^a del oscilador anarmónico de doble pozo para el valor de $\lambda=0.1$ ya habían sido obtenidos por un método diferente creado por Banerjee [4] y resultan ser numéricamente iguales (con el número de cifras de la tabla 4.1) a los valores que reportamos en la tabla anterior. Mientras que los siguientes estados (2 y 3) así como los estados con $\lambda>1$, pueden compararse con los que se obtienen por el método variacional de Bunge [5] y Bishop [6].

Es importante notar que a medida que el parámetro anarmónico λ aumenta los autovalores del oscilador anarmónico (tabla 3.1) y los del oscilador anarmónico con doble pozo (tabla 4.1) se van pareciendo más, esto se entiende del hecho de que para λ muy grande estamos en el régimen casi puramente cuártico en ambos casos.

Como ya se había mencionado en la introducción, el régimen de mayor interés del oscilador con doble pozo es aquel en el que λ es pequeña ($\lambda < 1$), lo cual contrasta con el hecho de que para el oscilador anarmónico (cap. III) el régimen de interés es cuando λ es grande ($\lambda > 1$). Una diferencia muy significativa entre estos dos problemas es la siguiente: Cuando se calculan los autovalores del oscilador anarmónico cuártico con teoría de perturbaciones de segundo orden, para valores de λ menores de 0.1, estos tienen un error respecto a los valores exactos menores del 5% (pero al aumentar el orden en el cálculo a través de la teoría de perturbaciones los autovalores no mejoran sino que divergen), mientras que en el caso del oscilador anarmónico de doble pozo la situación es muy diferente ya que los autovalores calculados a segundo orden por teoría de perturbaciones casi nunca dan resultados con un error menor del 50% (y al aumentar el orden de la perturbación empeoran aún más).

En la tabla 4.2 se muestran algunos de los autovalores del hamiltoniano 4.6 para valores de λ menores que 0.1

TABLA 4.2 Eigenvalores (en unidades donde $m=h=1$) del hamiltoniano reducido. (ec. 4.6) para valores de λ menores de 0.1

Estado	$\lambda=0.0198$	$\lambda=0.0250$	$\lambda=0.0260$
0^s	-2.4771092	-1.8207889	-1.7260381
0^a	-2.4770027	-1.8199332	-1.7248392
1^s	-1.2093245	-0.6265414	-0.5495201
1^a	-1.2018045	-0.5755808	-0.4841286

tabla 4.2

En la tabla 4.2 podemos observar que al disminuir el valor del parámetro anarmónico λ los autovalores del hamiltoniano reducido (ec. 4.6) se van haciendo negativos y no solo eso sino que para una λ fija la separación entre los eigenvalores contiguos va tendiendo a cero, pero el espectro se sigue manteniendo discreto mientras λ sea diferente de cero, cuando λ es igual a cero el espectro completo se vuelve continuo.

REFERENCIAS

- 1.- C. M. Bender and T. T. Wu, Phys. Rev. 184, 1231 (1969).
- 2.- B. Simon, Ann. Phys. 58, 76 (1970).
- 3.- R. Fanelli and R. E. Struzynsky, J. Am. Phys. 51, 561 (1983).
- 4.- K. Banerjee and S. P. Bhatnagar, Phys Rev. D 18, 4767 (1978).
- 5.- C. F. Bunge and Annik Bunge, Jour. Chem. Phys. 43, 194 (1965).
- 6.- R. F. Bishop, M. F. Flynn y M. Znojil, Phys. Rev. A 39, 5336 (1989) y R. F. Bishop y M. F. Flynn, Phys. Rev. A38, 2211 (1988).

CAPITULO V

APLICACIONES AL ESPECTRO VIBRACIONAL DEL NH_3 Y SUS ESPECIES ISOTOPICAS.

5.1 INTRODUCCION.

La inversión del amoniaco, en la cual el átomo de nitrógeno oscila entre dos posiciones como lo ilustra la figura 1, es un viejo problema que ha sido estudiado por muchos investigadores [1,22], algunos de estos pensaron a la función potencial como un OSCILADOR ARMONICO con una barrera, mientras que otros usaron funciones muy complejas para representar el potencial de interacción [1-24].

Los niveles de energía aparecen en dobletes; un miembro de cada doblete pertenece a un estado simétrico y el otro a un estado antisimétrico.

Varios niveles de la energía de inversión han sido determinados experimentalmente por análisis de combinación de bandas y sobretonos en el infra-rojo [1-7]. El estado base y la separación del primer estado excitado del amoniaco [8-11] y sus especies deuteradas [12,14] han sido determinadas con gran precisión en la región de micro-ondas. Los valores experimentales actuales obtenidos por Benedict y Plyler [6] para el NH_3 para la altura de la barrera es de $2020 \pm 12 \text{ cm}^{-1}$ y la distancia de separación del átomo de nitrógeno al plano de los átomos de hidrógeno es de $0.382 \pm 0.004 \text{ \AA}$.

En la siguiente sección se hace un resumen sobre los métodos empíricos utilizados y la forma del potencial que se proponía para la solución del problema.

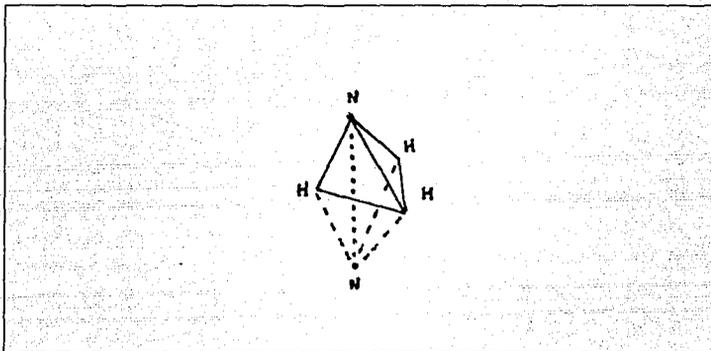


fig. 1

5.2 METODOS EMPÍRICOS.

De los primeros investigadores que se interesaron en la molécula de amoníaco podemos citar a Morse y Stueckelberg [21], Dennison y Uhlembeck [15], Rosen y Morse [22] y Manning [18].

Dennison y Uhlembeck [15] calcularon la separación entre los estados simétrico (O^s) y antisimétrico (O^a) para el estado base (O) y para el primer estado excitado del NH_3 mediante el método WKB. Weiss y Strandberg [14], 29 años después realizaron un cálculo similar al de Dennison para las especies deuteradas del NH_3 (con una barrera de 1793 cm^{-1}). En ambos casos la precisión del cálculo para el estado base es muy buena, mientras que para el primer estado excitado es del 20 %.

Manning [18] hizo un análisis completo para los niveles de energía del NH_3 y el ND_3 , tomando como potencial a la función

$$V(x) = -A \operatorname{sech}^2(x/2\tau) + B \operatorname{sech}^4(x/2\tau) \quad (5.1)$$

donde A , B y τ son parámetros que se ajustan hasta obtener el mejor valor de la energía. La variable x es la coordenada de inversión, o sea es la distancia del átomo de nitrógeno al plano de los átomos de hidrógeno.

Manning estudió separadamente al NH_3 y al ND_3 y resolvió la ecuación de Schrödinger con una base de fracciones continuas, los valores de las energías se muestran en la tabla 1.

Manning encuentra que la altura de la barrera que da las energías de la tabla 1 debe ser de 2072 cm^{-1} y la distancia de separación del átomo de nitrógeno al plano de los hidrógenos debe de ser de 0.37 a 40 \AA , la incertidumbre en este valor es un reflejo de la incertidumbre en el valor de la masa reducida.

TABLA 5.1 Niveles de energía (cm^{-1}) del NH_3 y ND_3

NH ₃		
	Experimental [6]	Manning
0 ^s	0.	0.
0 ^a	0.79	0.83
1 ^s	932.51	935.0
1 ^a	968.32	961.0
2 ^s	1597.6	1610.0
2 ^a	1910.0	1870.0
3 ^s	2383.46	2360
3 ^a	2895.48	2840
ND ₃		
0 ^s	0.	0.
0 ^a	0.053	0.2
1 ^s	745.7	746
1 ^a	749.4	748.5
2 ^s	1359	1379
2 ^a	1429	1434
3 ^s	1830	1852
3 ^a	2106.6	2140

Wall y Glocker [16] tratan la inversión en el amoníaco y sus especies deuteradas considerando una función potencial como dos potenciales de oscilador armónico desplazadas.

$$V = \frac{1}{2} k (|x| - l)^2 \quad (5.2)$$

donde $2l$ es igual a la distancia entre los mínimos (fig. 5.2) y k es la constante de fuerza. La correspondiente curva de la energía potencial consiste de dos secciones de parábolas que se intersectan en el origen, como lo señalan Wall y Glocker en el origen hay un pico que no representa bien la curva de energía potencial que debe de ser aproximadamente del doble del tamaño de la barrera real (lo que efectivamente sucede).

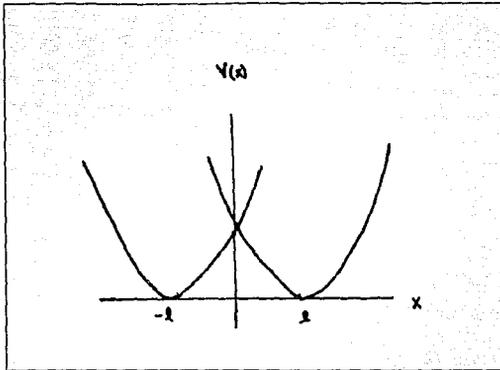


fig. 5.2

Una partícula sujeta al potencial (5.1) debe de comportarse en la vecindad de un mínimo como si estuviera sujeta a un potencial de oscilador armónico y por lo tanto la función de onda para el par de estados más bajos debe de ser de la forma

$$\psi_{0\mp} = N_{0\mp} [e^{-b(x-l)^2} \mp e^{-b(x+l)^2}] \quad (5.3)$$

En donde el signo positivo da una función de onda simétrica mientras el negativo da una función de onda antisimétrica y ambas funciones pertenecen al estado más bajo designado por la letra 0. $N_{0\mp}$ es una constante de normalización y b es igual a

$$b = (\pi/\hbar)(km)^{1/2} \quad (5.4)$$

Para el siguiente par de estados las funciones de onda son

$$\psi_{1\mp} = N_{1\mp} [(x-l)e^{-b(x-l)^2} \mp (x+l)e^{-b(x+l)^2}] \quad (5.5)$$

donde el signo positivo corresponde a la función antisimétrica y el signo negativo a la función simétrica. Cada una de las

funciones simétricas es por supuesto ortogonal a cada una de las funciones antisimétricas, pero cualquiera de las funciones no es exactamente ortogonal a otra de las funciones de la misma simetría, como también lo puntualiza Wall, para hacer la ortogonalidad completa se puede agregar a $\psi_{1\mp}$ el término

$$\frac{\mp l e^{-2bl^2}}{1 \mp e^{-2bl^2}} [e^{-b(x-l)^2} \mp e^{-b(x+l)^2}]$$

sin embargo de los valores que usan Wall y Glockler el término $2bl^2$ resulta ser mayor que 7, así que la corrección anterior resulta ser muy pequeña y se puede despreciar.

El Hamiltoniano del sistema se puede escribir como

$$H = - \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} k(|x| - l)^2 \quad (5.6)$$

definiendo

$$q^2 = 2bl^2 \quad \text{y} \quad v_0 = (1/2\pi) (k/m)^{1/2} \quad (5.7)$$

las energías del par de niveles más bajos se calcula evaluando las integrales:

$$W_0^{\pm} = \int \psi_{0\pm} H \psi_{0\pm} d\tau$$

$$W_0^{\pm} = \int \psi_{0-} H \psi_{0-} d\tau$$

$$W_1^{\pm} = \int \psi_{1+} H \psi_{1+} d\tau$$

(5.8)

$$W_1^{\pm} = \int \psi_{1-} H \psi_{1-} d\tau$$

La altura de la barrera está dada por $V(x=0) = (\hbar v_0/2)q^2$. Suponiendo que la altura de la barrera es la misma para las

moléculas NH_3 , NH_2D , NHD_2 y ND_3 se obtiene la relación entre v_0 y q :

$$v_0 q^2 = \text{constante} \quad (5.8)$$

Usando los valores medios de las frecuencias observadas [3], Wall y Glockler determinaron el valor de q^2 con el que se obtiene la mejor separación para el estado base y primer estado excitado del NH_3 , ya calculado el valor de la constante de la ecuación (5.8) se calculan las separaciones de los niveles de las otras moléculas.

Los resultados de estos cálculos no fueron satisfactorios para el NH_3 , ya que mientras que el valor experimental [7] de la separación $\text{O}^a - \text{O}^s$ en aquella época era 0.67 cm^{-1} , el modelo predecía 2.52 cm^{-1} , ahora sabemos que el valor experimental correcto [6] de ésta separación es de 0.79 cm^{-1} .

Para la separación del siguiente par de niveles el modelo predecía 30.4 cm^{-1} , mientras el valor experimental de la época daba 33 cm^{-1} , el valor actual es de 35.81 cm^{-1} . En lo que respecta a las otras moléculas (NH_2D , NHD_2 y ND_3) la concordancia del modelo y los datos experimentales de la época eran muy buenos. La altura calculada por Wall y Glockler para la barrera era de 3317 cm^{-1} , y como ellos atinadamente lo hicieron notar ésta altura es aproximadamente 50% más grande que la real porque el potencial real no tiene un pico en $x=0$, la estimación del error la obtienen al comparar sus datos con los de Manning [18].

Costain y Sutherland [17] también usan una superficie parabólica para el potencial de interacción, pero ésta superficie contiene una coordenada angular y una coordenada de distancia. Ajustando las constantes de fuerza para las frecuencias vibracionales y transformando estas coordenadas para usar una única coordenada

angular, calculan la altura de la barrera de potencial que les resulta ser de 2077 cm^{-1} .

Newton y Thomas [19] también resuelven la ecuación de Schrödinger para este problema, pero ellos proponen el siguiente potencial.

$$V(y) = K(a + b y^2)^2 / (1 + y^2)^2 \quad (5.9)$$

donde K , a y b son parámetros que se varían hasta encontrar el mejor espectro de autovalores y donde la variable y está relacionada con la coordenada de inversión x (distancia del átomo de nitrógeno al plano de los hidrógenos) y con la distancia s del centroide de los átomos de hidrógeno a un átomo de hidrógeno y con la masa reducida μ .

$$y = \mu^{-1/2} x/s \quad (5.10)$$

donde

$$\mu = 3mM/(M+3m) \quad (5.11)$$

aquí m representa la masa de un átomo de hidrógeno y M la masa del átomo de nitrógeno.

Newton y Thomas encuentran una barrera con una altura de 2295 cm^{-1} y una separación de 0.377 \AA .

Swalen e Ibers [24] usan como potencial a una función que ya había sido utilizada por Chang [23] para el óxido de trimetileno.

$$V(x) = \frac{1}{2} a x^2 + \frac{1}{2} b x^4 + c \exp(-d x^2) \quad (5.12)$$

El hamiltoniano asociado a la función potencial (5.12) es

$$H = \hbar^2 p^2 / 2\mu + \frac{1}{2} a x^2 + \frac{1}{2} b x^4 + c \exp(-d x^2) \quad (5.13)$$

donde μ es la masa reducida (que es función del ángulo de equilibrio θ_e entre el enlace N-H y el plano de los hidrógenos) y a, b, c, d son constantes del potencial. Estos cinco parámetros permitieron a Swalen e Ibers ajustar el espectro de autovalores de H (ec. 5.13) con los datos experimentales.

Para simplificar el cálculo de los autovalores de H (ec. 5.13) es conveniente simplificar el problema mediante la siguiente transformación [25] a coordenadas adimensionales.

$$P = (\hbar^2 / \mu a)^{1/4} p \quad y \quad Q = (\mu a / \hbar^2)^{1/4} q \quad (5.14)$$

Mediante la transformación anterior da el hamiltoniano reducido

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} P^2 + \frac{1}{2} Q^2 + \frac{1}{2} B Q^4 + U \exp(-C Q^2) \quad (5.15)$$

donde

$$B = bc/a^2, \quad V = c/\epsilon, \quad C = dc/a, \quad y \quad \epsilon = \hbar v_0 = (a\hbar^2/\mu)^{1/2} \quad (5.16)$$

Los autovalores de \mathcal{H} están dados en unidades de $\hbar v_0$.

Los elementos de matriz de P^2 , Q^2 y Q^4 se calculan en una representación de oscilador armónico [25,26] utilizando operadores de ascenso y descenso $P \pm iQ$. La evaluación de los elementos de matriz del término exponencial se calculan directamente haciendo la integración [20,27] con las funciones de onda:

$$\psi_n = N_n H_n \exp\left(-\frac{1}{2} Q^2\right) \quad (5.17)$$

donde N_n es el factor de normalización $(2^n n! \pi^{1/2})^{-1/2}$ y H_n es el n -ésimo polinomio de Hermite.

Todos los elementos de matriz de la ec. 5.15 pueden evaluarse, desafortunadamente hay un número infinito de elementos de matriz, así que es necesario hacer un truncamiento de la matriz, Swalen e Ibers hicieron un truncamiento en la matriz considerando polinomios de Hermite de hasta orden 20.

Swalen e Ibers usan un conjunto de 4 y 5 parámetros para hacer su cálculo, estos parámetros son : la masa reducida, el término armónico (constante de fuerza), la altura de la barrera, la altura de la pirámide (o bien el ángulo de equilibrio entre el enlace de N-H y el plano de los átomos de hidrógeno) y también para el caso de cinco variables incluyen el término anarmónico cuártico.

Swalen e Ibers usan mínimos cuadrados para ajustar las cuatro (o cinco) variables a catorce niveles de energía experimentales, así que minimizan la cantidad

$$\sum \omega (v_{\text{exp}} - v_{\text{cal}})^2 \quad (5.18)$$

donde v_{exp} es la frecuencia experimental y v_{cal} es la frecuencia calculada y la suma se hace sobre todos los niveles de energía.

Los valores que Swalen e Ibers encuentran para el NH_3 y el ND_3 se muestran en la tabla 5.2.

Tabla 5.2 niveles de energía para el NH_3 y ND_3 en cm^{-1} .

	Experimental [6]	4-variables	5-variables
NH_3			
0^s	0.	0.	0.
0^a	0.7935	0.98	0.83
1^s	932.51	928.0	930.0
1^a	968.32	967.0	966.0
2^s	1597.6	1601.0	1596.0
2^a	1910	1884	1882
3^s	2383.46	2387	2385
3^a	2895.48	2893	2879
ND_3			
0^s	0.	0.	0.
0^a	0.053	0.21	0.04
1^s	745.7	739	744
1^a	749.4	744	747
2^s	1359	1361	1365
2^a	1429	1428	1427
3^s	1830	1830	1829
3^a	2106.6	2107	2101

En la tabla 5.3 se muestran los parámetros que dan la mejor energía para el problema con 4 y 5 variables.

Tabla 5.3 Parámetros del NH₃

	4-variables	5-variables
μ (masa reducida)	4.250×10^{-24}	4.250×10^{-24} g.
a	11.83×10^4	9.24×10^4 dina/cm
b	0.	0.47×10^{21} dina/cm ³
c	2.478×10^{-12}	2.452×10^{-12} ergs
d	4.891×10^{16}	4.269×10^{16} cm ⁻²
v_0	885.6	789.9 cm ⁻¹
H (altura de barrera)	2022	2018 cm ⁻¹
θ_e	21.41°	22.12°
h_e (distancia de equilibrio)	0.374	0.382 Å

Si se supone que las distancias hidrógeno-hidrógeno permanecen constantes durante la inversión [18,19], entonces la vibración sólo involucra un cambio en la distancia entre el plano de los hidrógenos y el nitrógeno, así que la masa reducida sería simplemente

$$\mu = 3mM(M+3m)^{-1} \quad (5.19)$$

donde M es la masa del nitrógeno y m es la masa del hidrógeno o del deuterio.

Pero si se supone que las distancias nitrógeno-hidrógeno sean constantes durante la inversión [1], entonces la vibración solo involucra un cambio angular y la masa reducida es entonces igual a:

$$\mu = 3m(M + 3m \sin^2 \theta_e)(M+3m)^{-1} \quad (5.20)$$

donde θ_e es el ángulo entre el plano de los hidrógenos y un enlace N-H, el ángulo como se puede ver de la tabla III es aproximadamente de 22 grados.

La altura de la barrera que encuentran Swalen e Ibers es de 2018 cm^{-1} , la distancia de equilibrio (distancia del átomo de nitrógeno al plano de los hidrógenos) calculada es de 0.382 \AA mientras el valor experimental [6] es de 0.381 \AA .

Hay que mencionar que Swalen e Ibers tienen problemas de convergencia en su cálculo cuando incluyen el término anarmónico cuártico y como ellos lo mencionan se puede llegar a una solución aproximada pero no la óptima.

Finalmente concluyen que los niveles de energía del NH_3 y del ND_3 no son muy sensibles a la forma del potencial que se use para los cálculos.

5.3 METODOS AB-INITIO.

Bunker, Kraemer y Spirko [28] calculan un total de 54 puntos para la superficie de potencial del estado base del NH_3 , estos datos cubren una región de energías de aproximadamente 9700 cm^{-1} alrededor del equilibrio.

Los valores de las energías fueron calculados en la aproximación de interacción de configuraciones (CI), Solamente los orbitales 1s del nitrógeno se consideraron doblemente ocupados en todas las configuraciones excitadas y se usaron como bases de orbitales moleculares a los orbitales SCF. Los cálculos fueron realizados con programas para sistemas moleculares llamados MUNICH y MOLECULE. Una base del tipo Gaussiano fue utilizada, consistiendo de (11s 7p 1d) contraídas a [5s 4p 1d], para el nitrógeno y (6s 1p) contraídas a [3s 1p] para el hidrógeno. Los exponentes de las funciones de polarización fueron de 0.75 para las funciones d del nitrógeno y las p de los hidrógenos.

Para calcular las energías hacen uso del hamiltoniano de inversión no rígido, concepto que fue introducido años atrás por Spirko [29]. Pero para poder hacer el cálculo es necesario primero tener una función analítica que describa al potencial, esto se consigue ajustando por mínimos cuadrados los 54 puntos de la superficie del potencial que ya habían calculado con el programa MUNICH.

La forma analítica del potencial que escogieron [30] para el potencial de inversión es:

$$V = K_1 x^2 + K_2 x^4 + K_3 x^6 + K_4 x^8 \quad (5.21)$$

donde x es la coordenada de inversión (la distancia del nitrógeno al plano de los hidrógenos) y las k_i son las constantes de fuerza que se determinan al ajustar los datos AB-initio.

Bunker y sus colaboradores obtienen un ángulo de equilibrio (θ_e) entre un enlace N-H y el plano de los hidrógenos de 22.57 grados y la distancia de equilibrio del átomo de nitrógeno al plano de los hidrógenos de 0.390 Å, que es muy cercano al valor experimental [6] que es de 0.381 Å y obtienen una altura de la barrera igual a 1995 cm^{-1} , mientras que los valores de las energías vibracionales son como se muestran en la tercera columna de la tabla 5.4.

TABLA 5.4. Energías vibracionales del NH_3 (cm^{-1})

Estado	Experimental [6]	Bunker [28]	Campoy-Palma [32]
0^s	0.0	0.0	0.0
0^a	0.793	1.02	0.995
1^s	932.51	986.7	924.12
1^a	968.32	1032.3	981.04
2^s	1597.6	1682.0	1559.57
2^a	1910.0	2011.6	1931.34
3^s	2383.46	-----	2473.40
3^a	2895.48	-----	3065.91

Aunque los resultados del cálculo de Bunker y colaboradores da unos resultados aproximados, estos no son tan buenos como los de Swalen e Ibers [28], sin embargo debemos recordar que Swalen e Ibers utilizaron cuatro o hasta cinco parámetros ajustables para obtener los autovalores de un hamiltoniano totalmente diferente al de Bunker, mientras que Bunker y colaboradores usan una función mucho más simple, Estos últimos usan simplemente un polinomio de octavo grado y los coeficientes de este polinomio no se ajustan para obtener la mejor energía, sino que son constantes que se determinan a partir de primeros principios, ya que estos se calculan al ajustar los datos ab-initio de la superficie de potencial [28].

Campoy, Palma y Sandoval [31] estudian la barrera de inversión del NH_3 y obtienen el espectro vibracional resolviendo numéricamente la ecuación de Schrödinger para el siguiente potencial:

$$V(x) = a_0 + a_1 x^2 + a_2 x^4 + a_3 x^6 + a_4 x^8 \quad (5.22)$$

donde $a_0 = -56.4064$, $a_1 = -3.02534 \times 10^{-2}$, $a_2 = 3.14677 \times 10^{-2}$

$a_3 = -1.25084 \times 10^{-2}$ y $a_4 = 7.66007 \times 10^{-2}$

que es una función del mismo grado que la utilizada por Bunker [28], pero en este caso los coeficientes no son los mismos. Campoy y colaboradores [31] seleccionan algunos puntos de la superficie de potencial del NH_3 calculada por Bunker [28], la tabla usada para calcular los coeficientes del polinomio de octavo grado (ec. 5.22) es la siguiente:

TABLA 5.5 Valores de la energía utilizados para generar el potencial $V(x)$ (tomados de Bunker [28]).

R(a. u.)	α	x(a. u.)	E(a. u.)
1.8878	120	0.0	-56.406388
1.89	113	± 0.51011	-56.413044
1.95	113	± 0.52630	-56.411837
1.95	106	± 0.75416	-56.414996
1.95	100	± 0.90956	-56.413357
1.95	95	± 1.02302	-56.408752

En donde x es la coordenada de inversión, R es la distancia entre el nitrógeno y uno de los hidrógenos y el ángulo α es el que se forma en el sector H-N-H, este último está relacionado con el ángulo θ (el ángulo formado por un enlace N-H y el plano de los hidrógenos) mediante la fórmula:

$$\text{sen } \theta = \sqrt{1 - \frac{4}{3} \text{sen}^2 (\alpha/2)} \quad (5.23)$$

El ángulo de equilibrio θ_e que utilizan tiene el valor de $21^{\circ}49'$, que corresponde a la configuración de equilibrio según Townes y Schawlow [33], mientras que la masa reducida se calcula a través de la fórmula (5.20)

Los autovalores del hamiltoniano asociado al potencial (5.22) se calculan mediante el método desarrollado por Palma y Campoy [32] y aunque solamente usaron seis valores de la superficie de potencial de Bunker para obtener $V(x)$, los resultados de sus cálculos son mucho mejores que los de Bunker[28].

En la tabla 5.4 se encuentran los resultados de estos cálculos comparados con los valores experimentales y los cálculos de Bunker, en los cuales se puede observar que el modelo predice mejores energías que el modelo de Bunker en todos los casos

Este modelo predice una distancia de equilibrio de 0.394 \AA , mientras que el valor experimental es de 0.382 \AA y una altura de para la barrera de 1872 cm^{-1} .

Como lo mencionan Campoy y Palma la discrepancia entre sus valores calculados y los experimentales puede deberse a que para el cálculo de la función potencial solo se usaron 6 de los 54 puntos de la superficie calculada por Bunker, pero también podría ser el hecho de que este potencial polinomial crece indefinidamente a medida que x crece, mientras que la función potencial verdadera tiende a converger antes del límite de disociación molecular.

5.4 EL POTENCIAL DE OSCILADOR ANARMONICO CUARTICO.

En esta parte del trabajo abordaremos el problema de la inversión del NH_3 suponiendo que el potencial de inversión es un polinomio de cuarto grado:

$$V(x) = c_0 + c_1 x^2 + c_2 x^4 \quad (5.24)$$

donde x es la coordenada de inversión y

$$c_0 = -56.4064, \quad c_1 = -3.034493 \times 10^{-2} \quad \text{y} \quad c_2 = 2.666604 \times 10^{-2}$$

estos valores se obtienen de ajustar los datos ab-initio obtenidos por Bunker y colaboradores [28] y mostrados en la tabla 5.5, que resultan ser los mismos datos que Campoy y Palma usaron para realizar sus cálculos.

Para poder calcular en una forma simple los autovalores del hamiltoniano asociado al potencial (5.24) hay que hacer ciertas transformaciones, primero definimos un nuevo potencial V' como:

$$V' = V - c_0 \quad (5.25)$$

con lo cual estamos eliminando la constante c_0 y estamos trasladando la función al origen ($x=0$), a la ecuación (5.25) también la podemos escribir como:

$$V' = -\frac{1}{2} a x^2 + \frac{1}{2} b x^4 \quad (5.26)$$

donde

$$a = -2c_1 \quad \text{y} \quad b = 2c_2$$

El hamiltoniano asociado con (5.26) es

$$H' = \frac{\hbar^2 p^2}{2\mu} - \frac{1}{2} a x^2 + \frac{1}{2} b x^4 \quad (5.27)$$

en unidades CGS.

Como ya vimos en la sección 4.2, este es un problema de un sólo parámetro (λ), ahora escribamos el hamiltoniano reducido de H' para encontrar sus autovalores por el método descrito en el capítulo IV. Para encontrar el hamiltoniano reducido de H' es necesario hacer el cambio de variable (ec 5.14) siguiente:

$$P = (\hbar^2/\mu a)^{1/4} p \quad \text{y} \quad Q = (\mu a/\hbar^2)^{1/4} q$$

así que el hamiltoniano reducido \mathcal{H} resulta

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} P^2 - \frac{1}{2} Q^2 + \frac{1}{2} B Q^4 \quad (5.28)$$

donde $B = b\epsilon/a$ y $\epsilon = \hbar v_0 = (a\hbar^2/\mu)^{1/2}$

Hay que mencionar que los autovalores de \mathcal{H} están dados en unidades de ϵ . Si comparamos la ecuación (4.6) con la (5.28), nos damos cuenta que son idénticas si:

$$\lambda = B/2 \quad (5.29)$$

En la siguiente tabla se resumen algunas de las constantes encontradas para el NH_3 y el DN_3 .

TABLA 5.6 Constantes moleculares del NH₃ y DN₃.

μ_{NH_3}	4.250×10^{-24} g.
μ_{ND_3}	7.439×10^{-24} g.
a	$9.44\ 8736 \times 10^4$ dinas/cm.
b	2.9647418×10^{21} dinas/cm ³ .
$\nu_0(\text{NH}_3)$	791.575 cm ⁻¹ .
$\nu_0(\text{ND}_3)$	598.3143 cm ⁻¹ .
H(alura de la barrera)	1899.11 cm ⁻¹ .
θ_e	21' 49'
h (distancia de equilibrio)	0.399 Å
$\epsilon(\text{NH}_3)$	1.57245×10^{-13} ergs.
$\epsilon(\text{ND}_3)$	1.18854×10^{-13} ergs.

Es interesante hacer una comparación entre estas constantes obtenidas a partir de primeros principios y las obtenidas por Swalen e Ibers con su método empírico, en primer lugar el valor de μ es el mismo, el valor de las constantes de fuerza a son muy parecidas, no tan parecidas resultan las constantes anarmónicas, otro valor que resulta muy parecido en ambos casos es la frecuencia ν_0 , mientras que los otros valores de las demás constantes son aproximados.

El valor de la masa reducida μ se obtiene usando la fórmula 5.20 con un ángulo de equilibrio igual al tomado por Campoy y Palma es decir de 21' 49'.

Los autovalores de la ecuación (5.28) en unidades de ϵ resultan ser como se muestran en la siguiente tabla.

TABLA 5.7 Eigenvalores de \mathcal{H} (ec. 5.28) en unidades de ϵ para el NH_3 y el ND_3 .

Estado	NH_3 ($\lambda=0.026$)	ND_3 ($\lambda=0.0198$)
E ₀	-1.7260381	-2.4771092
E ₁	-1.7248392	-2.4770027
E ₂	-0.5495201	-1.2093245
E ₃	-0.4841286	-1.2018045
E ₄	0.2511510	-0.2336665
E ₅	0.6941043	-0.0781153
E ₆	1.354601	0.5659389
E ₇	2.084004	0.7958951

El espectro vibracional del NH_3 y del ND_3 puede fácilmente encontrarse a partir de la tabla (5.7) de autovalores del hamiltoniano reducido (recuerde que el hamiltoniano reducido esta dado en unidades de ϵ y que ϵ toma diferentes valores para el NH_3 y el ND_3). En la siguientes tablas se encuentran reportados los valores del espectro vibracional del NH_3 y del ND_3 .

TABLA 5.8 Espectro vibracional del NH₃ y ND₃ en cm⁻¹.

Estado	Campoy [32]	Potencial cuártico	Experimental[6]
NH ₃			
0 ^s	0.0	0.0	0.0
0 ^a	0.995	0.949	0.793
1 ^s	924.12	931.30	932.51
1 ^a	981.04	982.11	986.70
2 ^s	1559.57	1565.09	1597.6
2 ^a	1931.34	1915.72	1910.00
3 ^s	2473.40	2438.55	2383.46
3 ^a	3065.91	3014.97	2895.48
ND ₃			
0 ^s	0.0	0.0	0.0
0 ^a	0,048	0.063	0.053
1 ^s	756.01	758.53	745.70
1 ^a	760.84	763.03	749.40
2 ^s	1338.91	1342.28	1359.00
2 ^a	1442.98	1435.35	1429.00
3 ^s	1818.64	1820.70	1830.00
3 ^a	2151.52	1958.28	2106.60

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

Discusión de resultados.

En la primera parte de la tabla 5.8 se pueden observar los valores del espectro vibracional del NH_3 a lo largo de la coordenada de inversión, es claro que en este caso los valores obtenidos con el polinomio de cuarto grado (ec. 5.24) usado para representar el potencial de inversión son mejores en todos los casos que los valores obtenidos con los potenciales empleados por Bunker [28] y Campoy [31]. Las observaciones hechas por Campoy acerca de la discrepancia entre los valores calculados y los experimentales también son aplicables para el potencial anarmónico cuártico, en primer lugar solo se usaron 6 de un total de 54 puntos de la superficie de potencial y en segundo lugar el polinomio de cuarto grado crece indefinidamente con x , mientras que el potencial verdadero tiene un límite antes de que exista la disociación molecular, pero en este caso el polinomio de cuarto grado crece menos rápido que el de octavo grado y por lo tanto su autovalor será menor y más cercano al experimental (vease el valor de 3^{s} y 3^{a} de la tabla anterior).

Para el caso del ND_3 la situación es un poco más complicada por que el potencial de octavo grado (5.22) da resultados ligeramente mejores que el potencial de grado cuatro (5.24) para los estados 0^{a} , 1^{s} y 1^{a} , mientras que para los estados 2^{s} , 2^{a} y 3^{s} la situación se invierte ya que el potencial de cuarto grado da resultados ligeramente mejores que el potencial de octavo grado y para el estado 3^{a} el potencial de octavo grado da un resultado mucho mejor que el de cuarto grado.

Así que parece que las observaciones de Swalen e Ibers [24] parecen ser ciertas *Sobre la suposición de que los valores experimentales son correctos concluimos, con una pequeña sorpresa que las superficies de energía potencial para estas especies isotópicas son diferentes para el NH_3 y el ND_3 . Esto tal vez se pueda explicar mediante el hecho de que las masas reducidas son diferentes para el NH_3 y el ND_3 .*

Así de nuestro análisis concluimos que el potencial de inversión para la molécula del NH_3 está mejor representado por un polinomio de cuarto grado (ec. 5.24), mientras que el potencial de inversión del ND_3 está mejor representado por un polinomio de octavo grado.

REFERENCIAS

- 1.- H. Y. Sheng, E. F. Baker, and D. M. Dennison, Phys. Rev. 60, 786 (1941).
- 2.- W. S. Benedict, Phys. Rev. 47, 641A (1935).
- 3.- M. V. Migeotte and E. F. Baker, Phys. Rev. 50, 418 (1936).
- 4.- D. M. Dennison, Revs. Modern Phys. 12, 175 (1940).
- 5.- G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*. II. *Infrared and Raman Spectra of polyatomic Molecules* (D. Van Nostran Company, Inc. NY 1949).
- 6.- W. S. Benedict and E. K. Plyler, Can. J. Phys. 35, 1235 (1957).
- 7.- N. Wright and H. M. Randall, Phys. Rev. 44, 391 (1933).
- 8.- C. E. Cleeton and N. H. Williams, Phys. Rev. 45, 234 (1934).
- 9.- B. Bleany and R. P. Penrose, Nature 157, 339 (1946)
- 10.- W. E. Good, Phys. Rev. 70, 213 (1946).
- 11.- C. H. Townes, Phys. Rev. 70, 665 (1946).
- 12.- J. H. N. Loubser and J. A. Klein, Phys. Rev. 78, 348A (1950).
- 13.- H. Lyons, L. J. Rueger, R. G. Nuckolls, and M. Kessler, Phys. Rev. 81, 630 (1951).
- 14.- M. T. Weiss and M. W. P. Strandberg, Phys. Rev. 83, 567 (1951).
- 15.- D. M. Dennison and G. E. Uhlenbeck, Phys. Rev. 41, 313 (1932).
- 16.- F. T. Wall and G. Glockler, J. Chem. Phys. 5, 314 (1937).
- 17.- C. C. Constain and G. B. B. M. Sutherland, J. Phys. Chem. 56, 321 (1952).
- 18.- M. F. manning, J. Chem. Phys. 3, 136 (1935).
- 19.- R. R. Newton and L. H. Thomas, J. Chem. Phys. 16, 310 (1948).
- 20.- M. W. P. Strandberg, *Microwave Spectroscopy* (John Wiley & Sons, Inc. NY, 1954).

- 21.- Morse and Stueckelberg, *Helv. Phys. Acta*, **4**, 337 (1931).
- 22.- Rosen and Morse, *Phys. Rev.* **42**, 210 (1932).
- 23.- S. I. Chang, J. Zinn, J. Fernandez, and W. D. Gwinn, *J. Chem. Phys.* **33**, 1643 (1960).
- 24.- J. D. Swalen and J. Ibers, *J. Chem. Phys.* **36**, 1914 (1962).
- 25.- E. Feenberg and G. E. Poke, *Notes on the Quantum Theory of Angular Momentum* (Addison-Wesley Publishing Co., Inc. Cambridge, Mass. 1953).
- 26.- E. B. Wilson, J. C. Decius, and P. C. Cross, *Molecular Vibrations* (McGraw Hill book Co. Inc., NY 1955).
- 27.- S. I. Chang and D. Stelman, *J. Chem. Phys.* **39**, 545 (1963).
- 28.- P. R. Bunker, W. P. Kramer, and V. Špirko, *Can. J. phys.* **62**, 1801 (1984).
- 29.- V. Špirko, *J. Mol. Spectrosc.* **101**, 30 (1983).
- 30.- P. R. Bunker, W. P. Kramer, and V. Špirko, *J. Mol. Spectrosc.* **101**, 180 (1983).
- 31.- G. Campoy, A. Palma, and L. Sandoval, *Int. J. Quantum Chem. Symp.* **23**, 335 (1989).
- 32.- A. Palma and G. Campoy, *phys. Lett. A121*, 221 (1987).

CAPITULO VI

CONCLUSIONES

6.1. EL METODO PROPUESTO.

En este trabajo se ha presentado nuevo método no perturbativo para el cálculo de los autovalores y las autofunciones del oscilador anarmónico cuártico definido mediante el hamiltoniano

$$H = \frac{1}{2} (p^2 + x^2) + \lambda x^4 \quad (6.1)$$

El método que proponemos en este trabajo contiene algunas desventajas que comparte con los métodos vistos en el capítulo II. Sin embargo el método desarrollado en el presente trabajo (cap. III) tiene ciertas ventajas (sobre los otros) que lo hacen atractivo para buscar solución a otros problemas como lo expondremos más adelante, en este momento es conveniente hacer un resumen de las desventajas y ventajas del nuevo método con respecto a otros (los del capítulo II).

DESVENTAJAS:

1.- Debido a que la precisión que se requiere en los autovalores es muy grande (más de 8 cifras significativas para muchas aplicaciones) el nuevo algoritmo no es útil para usarse en microcomputadoras de poca memoria RAM (menos de 512 Kbytes). Para poder hacer el cálculo en una microcomputadora en forma eficiente se puede programar el algoritmo en lenguaje C o en Pascal,

o mejor aún hacerlo con algun paquete de *algebra simbólica* como podría ser REDUCE, MAXIMA o MATEMATICA, que cuenta con variables en las que uno puede escoger la precisión y que en algunos casos puede ser de más de cien cifras significativas (por variable).

2.- Para iniciar el cálculo de los autovalores de la energía es necesario dar un valor inicial *estimativo* de la energía ϵ y del punto de traslape η de las soluciones *ascendente* ϕ y la *asintótica* ψ , y como ambos valores se escogen en forma intuitiva es muy fácil darse cuenta que el método puede tardarse mucho en converger a los autovalores y las autofunciones del problema.

3.- El nuevo método sólo sirve para potenciales que admiten un desarrollo en serie de potencias rápidamente convergentes alrededor de un punto, mientras que para un potencial que no cumple esta condición la convergencia del método no esta asegurada.

VENTAJAS:

1.- El método converge con mayor rapidez que los métodos vistos en el capítulo II, (es decir que requiere de menos términos en el desarrollo en serie y en el número de iteraciones para calcular un autovalor) esto se debe a que en la función de onda se ha incorporado explícitamente el comportamiento asintótico de la función de onda.

2.- El método es útil para calcular los autovalores y autofunciones del oscilador anarmónico cuártico (ec. 6.1) para cualquier valor del parámetro anarmónico λ , lo cual es una clara diferencia por ejemplo con el método de Hioe y colaboradores (cap.II) que tiene fórmulas diferentes para cuando λ es pequeña y cuando es grande.

3.- El nuevo método puede usarse para calcular las autofunciones y los autovalores de la energía para el problema del doble pozo (cap. 4) casi sin hacer cambio alguno, lo cual no se puede hacer por ejemplo con el método de Biswas (cap. II).

4.- El nuevo método permite la obtención de autovalores de la energía con alto grado de precisión (tanto para el oscilador anarmónico de un solo pozo como para el de doble pozo), estando limitada esta por el tamaño de la *palabra* que puede manejar la computadora en la que se realizan los cálculos, por ejemplo en una computadora BURROUGHS (en donde se realizaron estos cálculos) en precisión simple se pueden obtener hasta 10 cifras significativas, mientras que en doble precisión es posible obtener hasta 20 cifras significativas.

PERSPECTIVAS

1.- El método se puede extender para atacar algunos problemas donde el potencial sea *asimétrico* esto implica ciertas complicaciones ya que en ese caso las autofunciones no tienen una paridad definida y por lo tanto las fórmulas de recurrencia que se obtengan contendrán un número mayor de términos.

2.- También abre la posibilidad de atacar el problema del efecto Stark en campos fuertes ya que como lo mostraron Bethe y Salpeter en su famoso libro *Quantum Mechanics of One and Two Electron Atoms* la ecuación de Schrödinger para este problema en coordenadas parabólicas se convierte en dos osciladores anarmónicos (un doble pozo normal y otro invertido) acoplados.

6.2. EL OSCILADOR ANARMONICO CUARTICO.

1.- En el problema del oscilador anarmónico cuártico (cap. III) no se puede utilizar teoría de perturbaciones para calcular las autofunciones y los autovalores de la energía, debido a que la serie perturbativa es divergente para cualquier valor del parámetro λ que sea mayor que cero, sin embargo haciendo el cálculo con métodos no perturbativos es posible encontrar tanto las autofunciones como los autovalores de la energía, mostrando estos últimos que no existen cruzamiento entre las diferentes líneas de autovalores que pueden dibujarse como función de λ , como se muestra en la figura 2.1 del capítulo II.

2.- Cuando $\lambda \rightarrow 0$ (régimen armónico) el problema se reduce al del oscilador armónico y los autovalores de la ec. 6.1 se acercan a $(n + 1/2)$.

3.- Cuando $\lambda \rightarrow \infty$ (régimen anarmónico) el problema se convierte en el de una partícula sujeta a un potencial x^4 , ya que este término es el más dominante en (6.1) y los autovalores se acercan a $C_n \lambda^{1/3}$, donde C_n depende del número cuántico n (ver sección 2.5).

6.3 EL OSCILADOR ANARMONICO DE DOBLE POZO.

1.- Este problema (cap. IV) es por demás interesante ya que tampoco se puede resolver mediante teoría de perturbaciones, por que al igual que en el caso del oscilador anarmónico cuártico el desarrollo perturbativo de los autovalores de la energía ϵ_n en potencias del parámetro anarmónico λ diverge para cualquier valor de λ mayor de cero.

2.- Una diferencia sustancial del oscilador anarmónico de doble pozo con el de un sólo pozo es que, mientras que en este último cuando hacemos $\lambda=0$ el espectro de autovalores de la energía se

conserva *discreto* (se convierte en el espectro del oscilador armónico), en el caso del doble pozo cuando $\lambda = 0$ es un espectro totalmente *continuo*, y al introducir el término λx^4 , el *espectro continuo* se convierte en un *espectro totalmente discreto*, en el cual las parejas de autovalores correspondientes a los estados *simétricos* y *antisimétricos* contiguos 0^a y 0^s se encuentran muy cercanos entre si.

3.- Al hacer $\lambda \rightarrow 0$ los autovalores de la energía se hacen más negativos y los niveles de energía se van acercando más, pero el espectro se conserva totalmente *discreto*.

6.4 EL ESPECTRO VIBRACIONAL DEL NH_3 .

Aunque el problema es bastante viejo no deja de ser atractivo para ensayar nuevos modelos para el potencial de inversión y calcular el espectro vibracional para posteriormente compararlo con el experimental, los primeros intentos que se hicieron en este sentido fueron hechos mediante métodos *empíricos* guiados principalmente por la intuición, algunos de estos métodos daban una explicación cualitativa correcta del fenómeno , pero los valores que predecían para las frecuencias de inversión estaban muy lejos de los datos experimentales, el método empírico que ha tenido mayor éxito se debe a Swalen e Ibers (sec. 5.3) que usando un hamiltoniano con cuatro y cinco parámetros ajustables, reproducían con mucha precisión el espectro experimental, hay que mencionar que el potencial que ellos usan es en un caso un oscilador armónico más una gaussiana y en el otro es un oscilador anarmónico cuártico más una gaussiana, pero en este modelo el término cuártico es positivo y lo que produce el pozo es la gaussiana.

En el caso de los métodos AB-initio (sec. 5.3) fueron introducidos por Bunker y colaboradores y después mejorados por Palma y colaboradores, podemos afirmar que aunque los resultados

de los cálculos no son tan buenos como los obtenidos por Swalen con su método empírico, si son obtenidos mediante primeros principios (el polinomio que representa el potencial de inversión se obtiene de un ajuste de datos obtenidos mediante programas de calculos moleculares). Ambos grupos (Bunker y Palma) utilizan un polinomio de octavo grado para representar el potencial de inversión del NH_3 .

6.5 EL POTENCIAL DEL OSCILADOR ANARMONICO DE DOBLE POZO Y LA INVERSION DEL NH_3 .

En este trabajo se sugiere representar al potencial de inversión del NH_3 mediante un potencial de oscilador anarmónico cuártico con doble pozo, se encuentra al hacer el cálculo que el espectro obtenido mediante este potencial para el NH_3 (que sólo cuenta con un parámetro, que además no es arbitrario, sino que se encuentra al ajustar datos AB-inicio obtenidos mediante un programa de calculos moleculares) reproduce mejor el espectro experimental que cuando se usa un polinomio de octavo grado.

Los resultados obtenidos con esta nueva propuesta son bastante buenos a pesar de que sólo se usaron 6 puntos (de un total de 54) de la superficie de potencial calculada por Bunker y colaboradores, hay que destacar que estos mismos 6 puntos fueron usados por el grupo de Palma para hacer sus cálculos.

Un problema evidente de este modelo es que el potencial cuártico crece indefinidamente cuando $x \rightarrow \infty$ (lo mismo le sucede al potencial representado por un polinomio de octavo grado), mientras que el potencial verdadero tiene un límite en el cual la molécula se disocia.

En el caso del ND_3 podemos concluir que el modelo de potencial de inversión más adecuado no es el de un oscilador anarmónico cuártico con doble pozo ya que el de octavo grado dá mejores

resultados para un número mayor de estados que el polinomio de cuarto grado. Esto concuerda perfectamente con lo que Swalen e Ibers observaron al usar su método empírico.