



*Medidas de información
de funciones especiales
y sistemas mecano-cuánticos,
y dinámica molecular en presencia
de campos eléctricos homogéneos
y dependientes del tiempo*

TESIS DOCTORAL

por

Pablo Sánchez Moreno

Departamento de Física Atómica, Molecular y Nuclear

Universidad de Granada

Febrero, 2008

Tesis doctoral dirigida por:

Dra. Rosario González Férez

Dr. Jesús Sánchez-Dehesa

Dr. Rafael Yáñez García

A mi familia.
Y sobre todo a Isa...

Dña. Rosario González Férez, Doctora en Ciencias Físicas y Profesora Contratada Doctora del Departamento de Física Atómica, Molecular y Nuclear de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada,

D. Jesús Sánchez-Dehesa Moreno-Cid, Doctor en Física, Doctor en Matemáticas y Catedrático del Departamento de Física Atómica, Molecular y Nuclear de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada, y

D. Rafael Yáñez García, Doctor en Ciencias Físicas y Profesor Titular del Departamento de Matemática Aplicada de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada,

MANIFIESTAN:

Que la presente Memoria titulada “Medidas de información de funciones especiales y sistemas mecano-cuánticos, y dinámica molecular bajo la acción de campos eléctricos variables”, presentada por Pablo Sánchez Moreno para optar al Grado de Doctor en Física, ha sido realizada bajo nuestra dirección en el Departamento de Física Atómica, Molecular y Nuclear de la Universidad de Granada y el Instituto Carlos I de Física Teórica y Computacional de la Universidad de Granada.

Granada, 21 de Enero de 2008

Fdo.: Rosario González Férez

Fdo.: Jesús Sánchez-Dehesa Moreno-Cid

Fdo.: Rafael Yáñez García

Memoria presentada por Pablo Sánchez Moreno para optar al Grado de Doctor en Física por la Universidad de Granada.

Fdo.: Pablo Sánchez Moreno

Título de Doctor con Mención Europea

Con el fin de obtener la Mención Europea en el Título de Doctor (aprobada en Junta de Gobierno de la Universidad de Granada el 5 de Febrero de 2001), se han cumplido, en lo que atañe a esta Tesis Doctoral y a su Defensa, los siguientes requisitos:

1. Se han incluido varios resúmenes en inglés como parte de esta Memoria.
2. Uno de los miembros del tribunal proviene de una universidad europea no española.
3. Una parte de la defensa se ha realizado en inglés.
4. Una parte de esta Tesis Doctoral se ha realizado en Alemania, en el Departamento de Química Teórica de la Universidad de Heidelberg.

Agradecimientos

En primer lugar me gustaría agradecer a mis directores de tesis Jesús, Rosario y Rafa, su ayuda, discusiones científicas y apoyo de todo tipo. A Jesús por su confianza y motivación, por haber sido a veces mucho más que un director. A Rosario por su entrega y perseverancia, y por haberme enseñado a escribir, aunque yo me quejara. Y a Rafa por su ilusión en todo lo que hacía, y por haberme enseñado las primeras piedras del camino. No sólo en lo académico merecen mi reconocimiento, también en lo personal. Hacia ellos reitero mi más sincero agradecimiento por todo lo que han hecho por mí, y por ser tan buenos amigos. También quiero agradecer a Peter Schmelcher que me aceptara para ir a Heidelberg, y que allí, con ganas, me ayudara en el trabajo, a pesar de sus múltiples obligaciones.

También tengo que agradecer la inestimable ayuda que siempre me han prestado todos y cada uno de los miembros del grupo y nuestro administrativo. Alejandro, Elvira, Juan Carlos, Andrei, Alberto,..., mil gracias.

Al Departamento de Física Atómica, Molecular y Nuclear, y al Instituto Carlos I de Física Teórica y Computacional, les agradezco su apoyo institucional, y el soporte ofrecido.

Agradezco la ayuda económica recibida por parte del Ministerio de Ciencia y Tecnología, la Junta de Andalucía y la Universidad de Granada, en la forma de beca FPU, ayudas para la asistencia a congresos y la realización de estancias breves, y proyectos coordinados Hispano-Alemanes.

Por supuesto, abrigo un especial agradecimiento a mi familia. A mis padres, a mi hermana Irene y a mis abuelas Consuelo y Maruja. Todos ellos me han hecho ser como soy. Muchas gracias por enseñarme a disfrutar y a luchar, a reír y a llorar, por comprenderme, ayudarme y animarme, sin ser quizá conscientes de ello.

Como no podía ser de otra manera, mi más profundo agradecimiento va para Isa. Su ayuda en las situaciones difíciles, en los ratos de nervios, y cuando el futuro no estaba nada claro, ha sido decisivo en todo momento. Sin su paciencia y comprensión infinitas, el apoyo mutuo durante las estancias, su complicidad..., esta Tesis hubiera sido completamente diferente, estoy seguro.

También doy las gracias a los becarios de mi departamento, a los que están aquí y a los que están por ahí. Por esas tardes de jueves. Por Radio-Becario. Por enseñarme lo que es procrastinar. Por fundar Papelera. Por tantas conversaciones frikies.

A los becarios del 114, en especial a los Knights of the Trivial, y a toda la buena gente que allí se junta. Por ser el salón recreativo del edificio de Físicas. Por el Quake III y el Nexuiz. Por esas cenas temáticas. Por descubrirme un vasto mundo de canciones de karaoke. Por Georgie Dann. Por el trivial de

Granada-Málaga y el de Michael Landon. Por el Bar K-ito. Por las aventuras en Fez.

A la Royal Marathonian Society, y a la Bundesfilm marathonvereinigung, su representación en Alemania. Por esos días de cine, cafeína y pizzas precocinadas. Por futuras ediciones en una pantalla decente.

A mis compañeros de promoción. Por las largas conversaciones telefónicas en tiempos de exámenes. Por esas dos barras de San Alberto. Por nuestro fabuloso viaje a la Alpujarra, de donde salimos vivos de milagro a pesar de perdernos por el monte y de la subida a O.Sel.Ing.

A mis amigos de la Vega. Por no dejar de serlo a pesar de que no nos vemos mucho. Por las barbacoas en la piscina, los campings, los cines, las tardes de brisca y los lejanos paseos en bici. Y porque vamos a seguir juntos muchos años más.

A los españoles en Heidelberg. Por las comidas juntos, los mercados de navidad juntos, por quejarnos de Alemania juntos, y por querer a Alemania juntos.

A los alemanes en Heidelberg. Por las comidas juntos, las fiestas juntos, por quejarnos de los comedores juntos, y por su ayuda incondicional en todo momento.

Al Capitán Kirk y al Capitán Picard, por indicar cómo ir “a donde nadie ha llegado jamás”. Al Señor Spock y a Data. Y ya de paso, a Zoiberg y a Bender también. A Spiderman, Superman y los Vengadores (en especial al Capi). A Mario y a Link. A todos ellos por entretenerme en los ratos de asueto, y por representar esa fascinante mitología actual.

A Jean Michel Jarre, Air y Queen, por ser muchas veces la banda sonora de Fortran 77.

Índice general

Foreword	XVII
Introducción	XXI
I Funciones especiales y teoría de la información.	1
1. Medidas de información y relaciones de incertidumbre	3
<i>Summary: Information-theoretic measures and uncertainty relations</i>	3
La información	6
1.1. Introducción	7
1.2. Medidas de información con carácter global	8
1.3. Información de Fisher	10
1.3.1. Definición y aplicaciones	10
1.3.2. Relación con otras medidas de información	12
1.3.3. Ejemplos	13
1.4. Información de Fisher relativa	15
1.5. Relaciones de incertidumbre	17
2. Información de Fisher de las funciones especiales a partir de sus ecuaciones diferenciales	21
<i>Summary: Fisher information of special functions from their differential equations</i>	21
2.1. Introducción	23
2.2. Información de Fisher	25
2.2.1. Aplicaciones a funciones de onda no relativistas, funciones de Airy y funciones de tipo Rakhmanov	26
2.3. Información de Fisher relativa	32
2.3.1. Aplicaciones a las funciones de onda no relativistas D -dimensionales y a las funciones de tipo hipergeométrico	33
2.4. Conclusiones	37

3. Plano de Cramer-Rao de los polinomios ortogonales clásicos	39
<i>Summary: Cramer-Rao information plane for classical orthogonal polynomials</i>	
<i>polynomials</i>	39
3.1. Introducción	41
3.2. Plano y producto informacional de Cramer-Rao	43
3.3. Información de Fisher y varianza de los polinomios ortogonales clásicos	45
3.4. Discusión del plano de Cramer-Rao	48
3.4.1. Polinomios de Hermite	48
3.4.2. Polinomios de Laguerre	48
3.4.3. Polinomios de Jacobi	53
3.5. Conclusiones y problemas pendientes	58
II Mecánica cuántica y teoría de la información. Relaciones de incertidumbre.	61
4. Medidas de información del potencial lineal monodimensional	63
<i>Summary: Information measures of a linear potential</i>	63
4.1. Introducción	65
4.2. Entropía de Shannon de los estados altamente excitados	67
4.2.1. Asintótica de la integral entrópica de Airy	68
4.2.2. Asintótica de un funcional sinusoidal variante	71
4.3. Información de Fisher: cálculo exacto	75
4.4. Conclusiones y problemas abiertos	76
5. Información de Fisher de una partícula en un potencial central D-dimensional arbitrario	79
<i>Summary: Fisher information of a particle in an arbitrary D-dimensional central potential</i>	79
5.1. Introducción	81
5.2. Sistemas tridimensionales	83
5.2.1. Densidades de probabilidad	83
5.2.2. Información de Fisher en términos de los valores esperados radiales	85
5.2.3. Relación de incertidumbre	88
5.2.4. Aplicación a algunos sistemas elementales	90
5.3. Sistemas D -dimensionales	93
5.3.1. Densidades de probabilidad	94
5.3.2. Informaciones de Fisher a partir de los valores esperados radiales	97
5.3.3. Desigualdades radiales	98
5.3.4. Relación de incertidumbre	100

5.3.5.	Relación de Heisenberg para potenciales centrales . . .	102
5.3.6.	Mejora de las desigualdades radiales	103
5.3.7.	Mejora de la relación de incertidumbre	105
5.3.8.	Aplicación a algunos sistemas elementales	106
5.3.9.	Desigualdades de Cramer-Rao de potenciales centrales	113
5.3.10.	Cotas a la energía cinética y a la susceptibilidad dia- magnética	113
5.4.	Conclusiones	114
6.	Acotación de la energía cinética para partículas confinadas en potenciales centrales multidimensionales	117
	<i>Summary: Lower bounds to the kinetic energy for particles in cen- tral potentials</i>	<i>117</i>
6.1.	Introducción	119
6.2.	Cotas inferiores para sistemas generales	121
6.3.	Cotas inferiores en términos de valores esperados radiales . .	123
6.3.1.	Dinámica de sistemas centrales	124
6.3.2.	Método general de acotación	125
6.3.3.	Cotas inferiores óptimas en λ pero no en a	127
6.3.4.	Cotas inferiores óptimas en λ y en a	129
6.4.	Cotas inferiores en términos de valores esperados logarítmicos	131
6.5.	Estudio de los resultados en algunos sistemas elementales . .	133
6.5.1.	Oscilador armónico isótropo	133
6.5.2.	Átomo de hidrógeno	134
6.6.	Conclusiones	135
III	Dímeros alcalinos en campos eléctricos.	139
7.	Aspectos teóricos de la dinámica de dímeros heteronucleares en presencia de campos eléctricos	141
	<i>Summary: Theoretical aspects of the dynamics of heteronuclear dimers in electric fields</i>	<i>141</i>
7.1.	Introducción	144
7.2.	El Hamiltoniano rovibracional	148
7.3.	Aproximaciones al Hamiltoniano	155
7.3.1.	Aproximación del rotador rígido	155
7.3.2.	Aproximación del rotador efectivo	156
7.4.	Método computacional	158
7.4.1.	Aproximación de <i>split-operator</i>	158
7.4.2.	Transformada rápida de Fourier	159
7.4.3.	Representaciones en base finita y variable discreta . .	159
7.4.4.	Características de los cálculos computacionales lleva- dos a cabo	162

8. Dinámica molecular rotacional en presencia de campos eléctricos homogéneos dependientes del tiempo	165
<i>Summary: Molecular rotational dynamics in time-dependent homogeneous electric fields</i>	165
8.1. Introducción	169
8.2. Dinámica en presencia de un campo dependiente del tiempo .	171
8.2.1. Aproximación de N modos de la dinámica rotacional .	172
8.2.2. Potencial electrónico y momento dipolar de la molécula de LiCs	178
8.2.3. Población rotacional tras el apagado del campo	178
8.2.4. Pulso en el régimen de frecuencias	186
8.2.5. Análisis de la población pendular en el régimen de campo constante	188
8.3. Dinámica en presencia de una combinación de campos dependientes del tiempo y perpendiculares entre sí	191
8.3.1. Efecto de la rotación del campo	195
8.3.2. Población rotacional tras el pulso	199
8.4. Conclusiones	207
Aportaciones del autor / Author's contributions	213
Bibliografía / Bibliography	215
Índice de figuras	237
Índice de tablas	243

Foreword

This Thesis is a multidisciplinary contribution to the theory of special functions (see Part I: Special functions and information theory), to the information theory of quantum-mechanical systems (see Part II: Quantum mechanics and information theory. Uncertainty relations), and to the molecular physics (see Part III: Alkali dimers in electric fields).

In Part I, conformed by three chapters, various information-theoretic measures of the solutions of second order differential equations of hypergeometric type are studied. These solutions correspond to numerous special functions of applied mathematics and mathematical physics, which often control the wavefunctions of a great deal of quantum-mechanical systems. Emphasis is made on the Fisher informations because of their qualitatively different character (e.g., locality), with respect to the rest of information-theoretic measures (e.g. Shannon, Rényi and Tsallis entropies).

In the introductory Chapter 1 the information-theoretic measures used in this work are presented and discussed. Furthermore, the uncertainty relations fulfilled by these information-theoretic measures are also shown. Chapter 2 presents a method to compute the Fisher information of the Rakhmanov densities associated to special functions, in terms of the coefficients of the second order differential equations which they satisfy. In particular, we obtain the Fisher information for the classical families of orthogonal polynomials, i.e. Hermite, Laguerre and Jacobi. This chapter represents a new contribution to the determination of theoretical properties of special functions from the differential equations satisfied by them. Chapter 3 introduces two composite information-theoretic measures which take jointly into account a global (variance) and a local (Fisher information) quantity: the Cramer-Rao plane and the associated product. The classical families of orthogonal polynomials are investigated by means of these two information-theoretic measures.

Part II of the thesis involves Chapters 4 to 6, and deals with the computation of information-theoretic measures of quantum-mechanical systems, finding new uncertainty relations and bounds to some physical quantities like the kinetic energy. Moreover, the second and third chapters of this part

focus on central systems with arbitrary dimensionality, which include the most important prototypical quantum-mechanical systems.

Chapter 4 deals with the computation of the Shannon entropy and the Fisher information of the quantum probability densities of a particle under a monodimensional linear potential. The asymptotic behaviour of the Shannon information is analytically calculated, while the Fisher information is exactly determined for all the states of the system. In Chapter 5, the Fisher information for D -dimensional systems under the influence of central potentials is explicitly determined in terms of radial expectation values of the corresponding probability density. Also, an uncertainty relation in terms of the Fisher information in the position and momentum spaces is discovered for these central systems. This uncertainty relation has a quantum-mechanical status similar to the Bialynicky-Birula-Mycielski entropic relation, based on the Shannon entropy, and the Heisenberg uncertainty relation, based on the variance. As a byproduct, the Heisenberg relation is also improved for central systems. Finally, Chapter 6 presents an inequality-based methodology to obtain rigorous lower bounds of various kinds to the kinetic energy in central systems. These lower bounds are always expressed in terms of radial expectation values.

Part III, with Chapters 7 and 8, is devoted to the study of the rotational dynamics of diatomic heteronuclear molecules in external homogeneous time-dependent electric fields. Over the last decade, the theoretical and experimental investigations of ultracold molecules, including both their properties and production, have become a cornerstone in modern molecular physics. A special attention is required for the analysis of these systems in external fields. The techniques to trap, cool and manipulate these systems are based on the application of external fields, which modify simultaneously their internal structure. This work is a contribution to the theoretical analysis of the control of their rotational and vibrational motions by means of time-dependent electric fields.

Chapter 7 describes the theoretic and computational tools and techniques used to analyze these systems. We derive the full rovibrational Hamiltonian indicating the approximations performed; e.g., the Born-Oppenheimer one that allows us to separate the electronic and nuclear motions. Moreover, the approximations of the rigid rotor and the effective rotor are also presented. They describe the effect of the field on the rotational dynamics assuming that molecules can be treated as rigid and that the vibrational part is not affected by the field. Finally, the hybrid computational technique used to perform the temporal evolution of the system is shown and described. It combines the split-operator method for the time evolution operator with the fast Fourier transform and the discrete variable and finite basis representations.

In Chapter 8, the LiCs molecule in presence of a combination of external

time-dependent electric fields is analyzed. In a first step, a single electric field oriented along the \hat{z} -axis in the laboratory frame is considered. Its time profile consists in an exponential switching on, followed by a constant field regime, and finishes with an exponential switching off. The rotational population during the constant field and final field-free regimes is studied as we change the duration of the switching times. In particular, a robust prediction of the number of excited states in these two regimes is possible. However, in the post-pulse regime, the contribution of each partial wave to the dynamics is quite sensitive to these switching times. Also, the wave packet shows a wide variety of orientation and localization phenomena in the field-free regime, where the dynamics is periodic, and the period is a fraction of the molecular rotational period.

In a second step, a new component of the electric field along the \hat{x} -axis is considered. After the switching on along the \hat{z} direction, the field rotates towards the \hat{x} -axis with constant strength, and it switches off along the \hat{x} direction. We have focused our attention to the possibility of transferring population to states with a non-vanishing magnetic quantum number. The contribution of these levels is meaningful only if the rotation of the field is a non-adiabatic process, i.e. its duration should be below a molecular rotational period. Indeed, the adiabatic regime is already reached if it takes a rotational period to rotate the field. Finally, we have analyzed the modification of the orientation and localization phenomena with the introduction of the rotation of the field.

Introducción

Esta tesis es una contribución multidisciplinar a la teoría de funciones especiales (ver Parte I: Funciones especiales y teoría de la información), a la teoría de la información de los sistemas cuánticos (ver Parte II: Mecánica cuántica y teoría de la información. Relaciones de incertidumbre), y a la física molecular (ver Parte III: Dímeros alcalinos en campos eléctricos).

En la Parte I, que está conformada por tres capítulos, se investigan varias medidas de información de las soluciones de ecuaciones diferenciales de tipo hipergeométrico e hipergeométrico generalizado. Entre las citadas soluciones se encuentran un gran número de funciones especiales de la matemática aplicada y de la física matemática, que aparecen de forma natural en la formulación matemática de una gran cantidad de problemas físicos. Se calcula la información de Fisher y las entropías de Shannon, Rényi y Tsallis, que cuantifican de forma complementaria el esparcimiento de estas funciones de un modo más apropiado que la varianza. Además, se consideran otras medidas de información, como los planos y los productos de información, que combinan dos de las medidas de esparcimiento ya citadas.

El Capítulo 1 introduce los elementos fundamentales de la teoría de la información que se usarán en las dos primeras partes: las medidas teóricas de información, tales como e.g. la entropía de Shannon, y la información de Fisher. Además, se mencionan algunas de sus propiedades y, en particular, las relaciones de incertidumbre que satisfacen. El Capítulo 2 aborda el cálculo analítico de la información de Fisher de las densidades de probabilidad, asociadas a las soluciones de ecuaciones diferenciales de tipo hipergeométrico e hipergeométrico generalizado, a partir de los valores esperados de los coeficientes de dichas ecuaciones diferenciales. Este estudio se hace de forma general para cualquier ecuación y posteriormente se presentan casos concretos con el fin de ilustrar esta técnica. El Capítulo 3 presenta dos nuevas medidas de información: el plano de Cramer-Rao, en el cual se representan la información de Fisher y la varianza, y el producto de Cramer-Rao, consistente en el producto de estas dos medidas de esparcimiento. Las tres familias de polinomios clásicas, i.e. Hermite, Laguerre y Jacobi, se estudian en el marco de estas nuevas medidas de información.

La Parte II de la Tesis, que consta de los capítulos 4 al 6, aborda el cálculo de las distintas medidas de información de sistemas mecano-cuánticos realistas, encontrándose nuevas relaciones de incertidumbre y cotas a magnitudes físicas relevantes como la propia información de Fisher o la energía cinética. Además, en el segundo y tercer capítulo de esta parte se hace hincapié en los sistemas sometidos a potenciales centrales, entre los que se incluyen todos los sistemas de dos cuerpos cuya interacción depende únicamente de la distancia entre los mismos, como es el caso del átomo hidrogenoide; o sistemas prototípicos clave en el desarrollo de la mecánica cuántica y con multitud de aplicaciones, como es el oscilador armónico.

El Capítulo 4 plantea el cálculo de la entropía de Shannon y la información de Fisher de la densidad de probabilidad mecano-cuántica de una partícula en un potencial central lineal monodimensional. Mientras la información de Fisher se calcula de forma analítica para todos los estados del sistema, para la entropía de Shannon se halla su comportamiento asintótico en el límite de los estados altamente excitados. En el Capítulo 5 se aborda el problema general del cálculo de la información de Fisher para sistemas centrales en espacios de dimensionalidad arbitraria. Se encuentran expresiones cerradas de la información de Fisher en los espacios de posiciones y momentos en términos de los valores esperados radiales de la densidad de probabilidad y se halla una relación de incertidumbre basada en estas medidas de información. Esta relación es comparable a la relación de incertidumbre entrópica de Bialynicki-Birula y Mycielski basada en la entropía de Shannon, y a la relación de incertidumbre de Heisenberg basada en la varianza, la cual, además, se consigue mejorar para estos sistemas. En el Capítulo 6 se continúa el estudio de los sistemas centrales de dimensionalidad arbitraria, centrándose en la acotación de la energía cinética de sistemas monoparticulares por medio de algunos valores esperados radiales de posición. Finalmente, habida cuenta de la reciprocidad entre los espacios de posiciones y momentos, se pueden definir cotas similares para la susceptibilidad diamagnética a partir de las cotas a la energía cinética.

En la tercera y última parte de esta Tesis, que consta de los capítulos 7 y 8, se estudia de la dinámica rotacional de las moléculas diatómicas heteronucleares bajo la acción de campos eléctricos externos homogéneos y variables con el tiempo. En los últimos años, el análisis teórico y experimental de moléculas ultrafrías, tanto de sus propiedades como de su producción, se ha convertido en una piedra angular de la moderna física molecular. El tratamiento de estos sistemas en presencia de campos externos requiere una atención especial. Estos campos permiten atrapar, enfriar y manipular el sistema, modificando simultáneamente de forma significativa su estructura interna. Este trabajo es una contribución al análisis teórico del control de los movimientos rotacional y vibracional por medio de campos eléctricos dependientes del tiempo.

El Capítulo 7 es meramente descriptivo e incluye las herramientas teórico-computacionales necesarias para este trabajo. En él se deriva el Hamiltoniano que gobierna el movimiento rovibracional de un dímero polar en presencia de dichos campos eléctricos, y se indican las aproximaciones realizadas; en particular la de Born-Oppenheimer, que permite separar el movimiento electrónico del nuclear. Además, se exponen las aproximaciones del rotador rígido y el rotador efectivo al Hamiltoniano que describen la acción del campo en la dinámica rotacional de aquellos sistemas que se pueden considerar como rígidos. Se concluye describiendo brevemente la técnica computacional híbrida empleada para llevar a cabo la evolución temporal, que combina el método de división del operador evolución o método del *split-operator*, la transformada de Fourier rápida, y las representaciones de variable discreta y de base finita.

En el Capítulo 8 se discuten y analizan los resultados obtenidos para la molécula de LiCs sometida a una combinación de campos eléctricos dependientes del tiempo. En primer lugar, el campo solo tiene componente en el eje \hat{z} del sistema de referencia del laboratorio, y se lleva a cabo un encendido y apagado exponencial del mismo. Se realiza un detallado análisis de la dinámica rotacional en los regímenes de intensidad constante y post-pulso, al variar los tiempos característicos de este proceso. En particular, se ha demostrado que es posible predecir de forma robusta el número de estados pendulares o de ondas parciales necesarios para describir correctamente la dinámica rotacional en estos dos regímenes. Sin embargo, una vez que el campo ha sido apagado, la contribución específica de cada estado rotacional es muy sensible a los tiempos de encendido y apagado. El paquete de ondas final muestra una gran variedad de fenómenos de localización y orientación molecular. Estos efectos son periódicos en el tiempo, y su periodo es una fracción del periodo rotacional molecular.

En segundo lugar, tras encender la componente z del campo, éste se rota hacia el eje \hat{x} manteniendo siempre la intensidad constante, y finalmente se apaga. Se ha investigado la variación de la dinámica rotacional con la duración de la rotación, centrandó nuestra atención en la posibilidad de transferir población a estados con número cuántico magnético no nulo. Se ha mostrado que la contribución de esos niveles es significativa solo si la rotación es no-adiabática, i.e. su duración ha de ser inferior al periodo rotacional de la molécula. De hecho el régimen adiabático se alcanza para giros de duración igual o superior a un periodo rotacional. Finalmente, se ha analizado también el efecto de la rotación del campo sobre los fenómenos de localización y orientación del paquete de ondas final.

Parte I

Funciones especiales y teoría de la información.

Capítulo 1

Medidas de información y relaciones de incertidumbre

Summary: Information-theoretic measures and uncertainty relations

This chapter introduces and discusses the information-theoretic measures that appear in the first two parts of this Thesis. These quantities play an important role in modern information theory. They are functionals of a characteristic probability density of the systems. Those traditionally used in engineering, physics or applied mathematics, usually are different measures of the spreading of the density, as the well known variance, that, for a D -dimensional density $\rho(\vec{r})$, $\vec{r} \in \Delta \subseteq \mathbb{R}^D$, has the following expression,

$$V_\rho = \langle r^2 \rangle - |\langle \vec{r} \rangle|^2;$$

or the Shannon entropy [244, 245]:

$$S_\rho = - \int_{\Delta} \rho(\vec{r}) \ln \rho(\vec{r}) d^D r,$$

that, contrary to the variance, does not measure the spreading of the density with respect to a specific point. Two other important spreading measures are the Rényi [225] and Tsallis [263] entropies. These four spreading measures have a global character, so that they do not depend on the pointwise characteristics of the density.

Recently, the Fisher information has gained importance. However, its basic properties are not completely well known yet, despite its early origin in 1925 [87]. Its local character is the main difference with respect to the previous global information measures. It is defined as the expectation value of the logarithmic gradient of the density,

$$I_\rho = \left\langle \left| \vec{\nabla}_D \ln \rho(\vec{r}) \right|^2 \right\rangle = \int_{\Delta} \rho(\vec{r}) |\vec{\nabla}_D \ln \rho(\vec{r})|^2 d^D r = \int_{\Delta} \frac{|\vec{\nabla}_D \rho(\vec{r})|^2}{\rho(\vec{r})} d^D r.$$

This information-theoretic measure is used in several scientific fields. Among its applications we can find the description of various density functionals as the kinetic and Weissäcker energies [182, 204, 231–233], the prediction of some non-linear phenomena, as the avoided crossings between atomic and molecular levels under external electric and magnetic fields [105], or the correlation in many electron systems [234]. Also, it has been used to derive numerous fundamental equations in physics, as the Schrödinger and Klein-Gordon equations [93, 224], through the principle of extreme Fisher information, in the same way as the Shannon entropy for the maximum entropy techniques [146, 147].

The Fisher information is, according to its definition, a measure of the gradient content of a probability density, and it increases as the latter grows. Thus, the Fisher information is a local quantity; it grasps the irregularities of the function under study. Smooth and wide densities, with a low gradient content, obtain low values of the Fisher information. An extreme situation is the uniform distribution in an interval $[a, b]$,

$$\rho_U(x) = \frac{1}{b-a}; \quad x \in [a, b],$$

whose Fisher information is $I_{\rho_U} = 0$. On the contrary, if the density shows important maxima, with high gradients between them, the Fisher information has a higher value, that grows with the number of maxima. This is the case, e.g. for the density

$$\rho_S(x) = \frac{1}{\pi} \sin^2 nx; \quad x \in [-\pi, \pi], \quad n = 1, 2, \dots,$$

which increases its oscillatory behaviour with the parameter n . The corresponding Fisher information is

$$I_{\rho_S} = 4n^2,$$

that, as expected, also grows with n . This illustrates that this quantity measures the wiggleness of the density; it quantifies its oscillatory character because it is closely related to the number of nodes per unit of increment of x . Nevertheless, for a smooth density with a single maximum, the Fisher information decreases as the spreading of the density grows, behaving in this situation as a global measure. A paradigmatic case in this group is the Gaussian distribution,

$$\rho_G(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp \left[-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2} \right]; \quad x \in (-\infty, +\infty),$$

with variance $V_{\rho_G} = \sigma^2$, whose Fisher information is $I_{\rho_G} = 1/\sigma^2$, i.e. inversely proportional to the variance. Besides, for densities with local irregularities, such as discontinuities or points where the slope tends to infinity, the Fisher information can diverge.

The Fisher information can be related to other information measures, as the Shannon entropy through the de Bruijn identity [56],

$$\left. \frac{d}{d\epsilon} S_{\rho+\sqrt{\epsilon}\rho_G} \right|_{\epsilon=0} = \frac{1}{2} I_\rho,$$

where ρ_G is a Gaussian distribution with zero mean and variance equal to one. This expression shows that the Fisher information of a density can be seen as the variation of the Shannon information of the density when it is perturbed by a normal distribution. On the other hand, these two measures are related by means of the following Shannon inequality [251],

$$N_\rho I_\rho \geq D$$

where

$$N_\rho = \frac{1}{2\pi e} \exp\left(\frac{2}{D} S_\rho\right),$$

is the entropic power. The Fisher information and the variance can be related by the well known Cramer-Rao inequality,

$$V_\rho I_\rho \geq D^2.$$

The relative Fisher information [125] of the density $\rho_1(\vec{r})$ with respect to the density $\rho_2(\vec{r})$, both in $\Delta \subseteq \mathbb{R}^D$,

$$I_{\rho_1, \rho_2} = \int_{\Delta} \rho_1(\vec{r}) \left| \vec{\nabla} \ln \frac{\rho_1(\vec{r})}{\rho_2(\vec{r})} \right|^2 d^D r,$$

is considered in detail in this Thesis and used in different situations. This quantity allows us to discriminate between the two functions from a Fisher information point of view, measuring the difference between their irregularities. Besides, $I_{\rho_1, \rho_2} = 0$ if and only if $\rho_1 = \rho_2$.

Associated to each uncertainty measure there exists an uncertainty relation. These relations, which are the essential reason for the probabilistic character of the quantum theory, establish a connection between the probability densities of canonically conjugated variables, such as the position and momentum. The standard uncertainty relation is the Heisenberg uncertainty principle,

$$V_\rho V_\gamma \geq \frac{D^2}{4},$$

between the variance of the probability distributions in the position and momentum space of a quantum-mechanical system. Notice that the lower bound of this inequality depends on the dimensionality of the space. Moreover, it indicates how accurate measures of the position of a particle imply a large momentum indetermination, and conversely. The uncertainty relations associated to the information-theoretic measures mentioned above,

whose analytical expressions have been already determined [29, 32, 221], are more stringent than the variance-based standard uncertainty relation. In particular, the Shannon-entropy-based uncertainty relation is given by

$$S_\rho + S_\gamma \geq D(1 + \ln \pi).$$

However, an uncertainty relation based on the Fisher information has not been proposed yet. This problem is considered in the Chapter 5 of this Thesis, where an expression of the type

$$I_\rho I_\gamma \geq K$$

is found for central systems, where K depends on the dimensionality of the space as well as on the specific system under consideration; and, finally, the general validity of the relation $I_\rho I_\gamma \geq 4D^2$ is conjectured for arbitrary (i.e. not necessarily of central character) quantum systems.

La información

La información es un concepto abstracto que puede interpretarse en el sentido habitual: lo que se proporciona cuando se comunica algo a alguien. En este sentido, la información está estrechamente asociada con las nociones de conocimiento, lenguaje y significado. Pero la información puede interpretarse también en un sentido técnico que se especifica por un vocabulario físico-matemático. En este sentido la información se ha usado, por ejemplo, (i) para describir las correlaciones y las propiedades estadísticas de las señales, tal como en teoría de comunicaciones con el concepto de información de Shannon [244, 245], (ii) para caracterizar la inferencia estadística, tal como la información de Fisher [87], (iii) para definir ciertas nociones abstractas de estructura, tales como la complejidad vía la información algorítmica [51, 160] o el rol funcional vía la información biológica [145].

De hecho, todas estas medidas de información y otras relacionadas, se han utilizado con distinto éxito en multitud de direcciones y aplicaciones [153], en biología molecular, ciencias medio-ambientales, computación cuántica, economía, física, ingeniería, lingüística y matemáticas, entre otras. En esta memoria se usan las medidas de información como medidas de incertidumbre en el sentido de Shannon. Esto merece una explicación dado que información e incertidumbre no son consideradas habitualmente como términos sinónimos sino opuestos entre sí. La incertidumbre surge cuando se tiene menos información que la información total requerida para describir un sistema y su entorno. Ambos términos están estrechamente asociados entre sí de forma que la información que proporciona un experimento, por ejemplo, es igual a la cantidad de incertidumbre que se elimina.

Siguiendo a Shannon, interpretaremos las medidas de información como medidas de incertidumbre sobre el resultado de un experimento basado en

una distribución de probabilidad dada. Esta incertidumbre surge, desde luego, porque esta distribución de probabilidad no nos permite predecir con exactitud el resultado. En este sentido, la medida de información es una medida de la carencia de información acerca del resultado del experimento. Por otra parte, nuestra incertidumbre se elimina cuando se realiza el experimento y se llega a conocer el resultado. Así pues, una medida de información puede interpretarse como la cantidad de información que se gana o, más exactamente, que se espera ganar con la realización del experimento. Entonces, cuando la incertidumbre es pequeña (i.e. cuando casi se puede predecir el resultado de un experimento a partir de la distribución de probabilidad dada), la información que se gana al realizar el experimento es también pequeña.

1.1. Introducción

En este capítulo se introducen las medidas de información que aparecen en las dos primeras partes de esta Tesis. Estas magnitudes, que se expresan por medio de funcionales aplicados a una densidad característica del sistema bajo estudio, juegan un papel fundamental en la moderna teoría de la información de los sistemas físicos [66, 93, 141, 198, 199, 206–209, 262, 263]. En ingeniería, física y matemática aplicada, se han usado mayoritariamente aquellas medidas de información que ofrecen una estimación de carácter global del esparcimiento de la densidad de probabilidad, como son la varianza y las entropías de Shannon, Rényi o Tsallis; esto es, medidas que no dependen de las características locales de la densidad a la que se aplican, pudiendo ésta incluso mostrar discontinuidades. Recientemente, se ha comenzado a usar de forma generalizada la información de Fisher [61, 65, 93, 141, 181, 182, 184, 198, 199, 239][A2–A6, A9] que, como se expone más adelante, difiere cualitativamente de las anteriores en que no es una medida de carácter global, sino local; es decir, es una magnitud que depende muy sensiblemente del comportamiento punto a punto de la densidad dado que es un funcional del gradiente de la misma. Además, se hace aquí hincapié en el concepto de información de Fisher relativa [A9] de una densidad de probabilidad respecto a una función no negativa u otra densidad de probabilidad. Por último, se presentan las relaciones de incertidumbre que satisfacen las medidas de información mencionadas, que tendrán un papel destacado en la segunda parte de esta Tesis.

Los contenidos de este capítulo son los siguientes. En la Sección 1.2 se describen las medidas de información con carácter global, i.e. la varianza y las entropías de Shannon, Rényi y Tsallis. A continuación, en la Sección 1.3 se define la información de Fisher y se enumeran sus múltiples usos y relaciones con otras medidas de información. En la Sección 1.4 se describe la información de Fisher relativa. Por último se describen las relaciones de

incertidumbre entre medidas de información en la Sección 1.5.

1.2. Medidas de información con carácter global

Varianza

La varianza V_ρ de una densidad monodimensional $\rho(x)$, $x \in (a, b)$, se define como

$$V_\rho = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2,$$

donde el valor esperado de una función $f(x)$ es

$$\langle f(x) \rangle = \int_a^b f(x)\rho(x)dx.$$

Cuando se considera una densidad D -dimensional $\rho(\vec{r})$, $\vec{r} \in \Delta \subseteq \mathbb{R}^D$, la varianza se define como

$$V_\rho = \langle r^2 \rangle - |\langle \vec{r} \rangle|^2,$$

donde $r^2 = |\vec{r}|^2$ y el valor esperado de una función $f(\vec{r})$ viene dado por

$$\langle f(\vec{r}) \rangle = \int_\Delta f(\vec{r})\rho(\vec{r})d^D r.$$

La varianza mide el esparcimiento de la densidad en torno al centroide de la misma. Más precisamente, la desviación estándar o desviación cuadrática media $\sigma = V_\rho^{1/2}$ es una medida de la separación de la(s) región(es) de concentración de la densidad con respecto a un punto particular de ella, a saber, el valor medio o centroide. En esta magnitud se da mucho peso a las colas de la distribución, y cuando el dominio de la densidad se extiende hasta infinito en alguna dirección, la varianza puede llegar a ser divergente si la densidad en cuestión no decae con la suficiente rapidez hacia cero en esa dirección (e.g., la densidad de Cauchy).

Entropía de Shannon

Definida por Claude E. Shannon [244, 245] como una medida de la incertidumbre en un mensaje, la entropía de Shannon es la magnitud fundacional de la moderna teoría de la información. Sin embargo aquí se usará de forma similar a la varianza como una medida de dispersión de una densidad de probabilidad.

La entropía de Shannon S_ρ de una densidad monodimensional $\rho(x)$, $x \in (a, b)$, se define como

$$S_\rho = - \int_a^b \rho(x) \ln \rho(x) dx. \quad (1.1)$$

Si la densidad es $\rho(\vec{r})$, definida en un dominio D -dimensional $\Delta \subseteq \mathbb{R}^D$, entonces se tiene que

$$S_\rho = - \int_{\Delta} \rho(\vec{r}) \ln \rho(\vec{r}) d^D r.$$

La entropía de Shannon, a diferencia de la varianza, no mide el esparcimiento de la densidad en torno a ningún punto concreto. Además, no da tanta importancia como la varianza a las colas de la distribución, resultando finita para densidades cuya varianza diverge.

A menudo, para garantizar la no negatividad de la medida, se suele utilizar una función exponencial de S_ρ ; en particular la potencia entrópica de Shannon definida por

$$N_\rho = \frac{1}{2\pi e} e^{\frac{2}{D} S_\rho}. \quad (1.2)$$

Puede mostrarse fácilmente que para la densidad Gaussiana

$$\rho_G(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp \left[-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2} \right]; \quad x \in (-\infty, +\infty). \quad (1.3)$$

la potencia entrópica de Shannon es igual a la varianza σ^2 .

Entropía de Rényi

La entropía de Rényi [225] de una densidad monodimensional $\rho(x)$, $x \in (a, b)$, se define como

$$R_\rho^{(q)} = \frac{1}{1-q} \ln \int_{\Delta} \rho^q(x) dx,$$

donde $q \in \mathbb{R}$ es un parámetro. En el límite $q \rightarrow 1$, se recupera la entropía de Shannon,

$$S_\rho = \lim_{q \rightarrow 1} R_\rho^{(q)}.$$

Entropía de Tsallis

Esta medida de información fue introducida por Havrda y Charvát [131] y estudiada detalladamente por Aczél y Daróczy [3], pero fue Tsallis [263] el que puso de manifiesto su enorme interés y versatilidad [262], particularmente para sistemas no extensivos. En efecto, Tsallis redescubrió esta medida al intentar extender la mecánica estadística de Boltzmann-Gibbs con el fin de generar una distribución en equilibrio caracterizada por una ley de potencias, dando lugar así a la mecánica estadística no extensiva. Al contrario que las entropías de Shannon y Rényi, la entropía de Tsallis de un sistema es una medida no aditiva o no extensiva (i.e., no es igual a la suma de las entropías de cada parte del sistema).

La entropía de Tsallis de una densidad monodimensional $\rho(x)$, $x \in (a, b)$, se define como

$$T_\rho^{(q)} = \frac{1}{q-1} \left(1 - \int_\Delta \rho^q(x) dx \right),$$

donde $q \in \mathbb{R}$ es un parámetro. En el límite $q \rightarrow 1$ esta medida se reduce a la entropía de Shannon S_ρ .

1.3. Información de Fisher

1.3.1. Definición y aplicaciones

El concepto de información de Fisher de una densidad de probabilidad y sus propiedades básicas no se conocen todavía suficientemente a pesar de su temprano origen en 1925 [87], y el creciente número de aplicaciones aparecidas en los últimos años en sistemas extensivos [60, 61, 64, 91–93, 105, 122, 123, 182, 197, 213, 215, 231, 234, 239, 251][A2-A4,A6] y no extensivos [49, 210, 214]. Incluso se han definido varias extensiones cuánticas para la misma [180, 185, 186]. La información de Fisher de una densidad de probabilidad monodimensional $\rho(x)$, $x \in (a, b)$, se define como el valor esperado del cuadrado de la derivada logarítmica de la densidad:

$$I_\rho = \left\langle \left[\frac{d}{dx} \ln \rho(x) \right]^2 \right\rangle = \int_a^b \rho(x) \left[\frac{d}{dx} \ln \rho(x) \right]^2 dx = \int_a^b \frac{[\rho'(x)]^2}{\rho(x)} dx,$$

y su versión D -dimensional para una densidad $\rho(\vec{r})$ con soporte $\Delta \subseteq \mathbb{R}^D$ es

$$I_\rho = \left\langle \left| \vec{\nabla}_D \ln \rho(\vec{r}) \right|^2 \right\rangle = \int_\Delta \rho(\vec{r}) \left| \vec{\nabla}_D \ln \rho(\vec{r}) \right|^2 d^D r = \int_\Delta \frac{\left| \vec{\nabla}_D \rho(\vec{r}) \right|^2}{\rho(\vec{r})} d^D r. \quad (1.4)$$

La monografía de Frieden [93] ofrece una visión exhaustiva de esta medida de información hasta el año 2003, sus propiedades y aplicaciones a un enorme conjunto de fenómenos naturales y campos de la ciencia.

De acuerdo con la definición (1.4), la información de Fisher mide el contenido de gradiente de una densidad de probabilidad, aumentando a medida que crece el mismo. Por tanto, la información de Fisher refleja la irregularidad de la función en cuestión. Densidades suaves y anchas, con un bajo contenido de gradiente, tienen valores bajos de la información de Fisher. Al contrario, si $\rho(\vec{r})$, aun siendo todavía suficientemente suave, muestra un claro sesgo hacia determinados valores de \vec{r} , aumentando su pendiente hacia un valor máximo en estos puntos, la información de Fisher será alta, y crecerá con el número de máximos (o de ceros si los tuviera) de la distribución; al menos cuando estos se localicen en una región acotada del dominio, (véase por ejemplo el caso de la distribución sinusoidal en la Subsección 1.3.3).

Para densidades suaves con un único máximo la información de Fisher resulta una medida de la concentración de la densidad en torno al mismo, siendo en este caso una medida del esparcimiento de las densidades al igual que las medidas con carácter global antes enumeradas, (véase el ejemplo de la distribución normal en la Subsección 1.3.3). Así, una densidad uniforme o prácticamente plana implica una gran incertidumbre (gran desorden), lo que se traduce en una falta de predicción a lo largo de su rango de validez, mientras que una densidad concentrada en torno a ciertos valores de \vec{r} muestra una baja incertidumbre (bajo desorden).

Finalmente, se pueden encontrar distribuciones con irregularidades locales, tales como discontinuidades o puntos donde el gradiente de la densidad tiende a infinito, para las que la información de Fisher puede divergir. Todo esto indica que la información de Fisher es una medida de carácter local, (i.e., sensible a variaciones locales de la densidad), al contrario que la varianza V_ρ o la entropía de Shannon S_ρ , que tienen un carácter global.

La información de Fisher ha sido usada en numerosas situaciones físico-matemáticas. Entre otras cabe mencionar las siguientes.

- En la descripción de varios funcionales de la densidad [92,93,204], como la energía cinética [182,232,233,241] y la de Weissäcker [204,231–233],
- Para derivar numerosas ecuaciones fundamentales de la física y leyes de conservación, (e.g. como las ecuaciones de movimiento de Schrödinger y Klein-Gordon [93,224] y la ecuación de Euler de la teoría funcional de la densidad [197]) a partir del principio de extremización de la información de Fisher, al igual que la entropía de Shannon es el punto de partida de los métodos de máxima entropía [99,146,147].
- En la predicción de algunos fenómenos no lineales, como los cruces evitados de autoestados, en sistemas atómicos y moleculares bajo campos eléctricos y magnéticos externos intensos [105], o la correlación en sistemas de muchos electrones [234].
- En la medida de la no clasicidad de sistemas cuánticos [122,123].
- Para derivar relaciones de incertidumbre de tipo Cramer-Rao [87,93,182,229,231,234,251].
- En la fundación de una nueva termodinámica clásica carente del concepto de entropía de Boltzmann [91,92,213].
- Además de emplearse la información de Fisher como una medida de la suavidad de la densidad de probabilidad $\rho(\vec{r})$, su interpretación como medida de desorden ha sido discutida en profundidad por Frieden [90,93].

Para muchos otros aspectos y detalles de la información de Fisher, sus propiedades y aplicaciones, véanse las referencias [56, 60–62, 64, 65, 90, 93, 105, 122–124, 182, 197, 231, 233, 234, 241, 251, 275][A2,A3,A6].

1.3.2. Relación con otras medidas de información

La información de Fisher y la entropía de Shannon están relacionadas por la elegante formula de de Bruijn [56]

$$\left. \frac{d}{d\epsilon} S_{\rho+\sqrt{\epsilon}\rho_G} \right|_{\epsilon=0} = \frac{1}{2} I_\rho,$$

donde ρ_G es una distribución Gaussiana estándar monodimensional de media nula y varianza igual a la unidad. Esta relación indica cómo la información de Fisher de una densidad se puede contemplar como la variación de la entropía de Shannon de la densidad perturbada por una distribución normal. También se conoce la desigualdad de Shannon para densidades D -dimensionales [251],

$$N_\rho I_\rho \geq D,$$

donde N_ρ es la potencia entrópica de Shannon (1.2).

Por otra parte, la información de Fisher se relaciona con la varianza mediante la conocida desigualdad de Cramer-Rao [39, 40, 74, 133, 180, 183, 233, 251]

$$V_\rho I_\rho \geq D^2, \tag{1.5}$$

que da pie a escribir la desigualdad

$$\langle r^2 \rangle I_\rho \geq D^2, \tag{1.6}$$

si $\langle \vec{r} \rangle = 0$, i.e. $V_\rho = \langle r^2 \rangle$, que es el caso, por ejemplo, cuando la densidad tiene simetría par respecto al origen, lo que ocurre cuando consideramos sistemas mecano-cuánticos centrales. Cabe destacar que la cota inferior de la desigualdad de Cramer-Rao se alcanza en el caso de la distribución Gaussiana D -dimensional. En el caso monodimensional ($D = 1$), con densidades del tipo $\rho(x)$, tenemos simplemente que $V_\rho I_\rho \geq 1$. Ahora bien, cuando $x \in [0, +\infty)$, se pueden encontrar distribuciones de probabilidad cuyo producto $V_\rho I_\rho$ es estrictamente menor que la unidad. Hasta donde alcanza el conocimiento bibliográfico del autor, no se ha encontrado una cota inferior general en este caso para este producto. No obstante, se sigue cumpliendo la desigualdad de Cramer-Rao si la desigualdad en cuestión satisface la condición de contorno $\rho(0) = 0$; en caso contrario, sí se puede demostrar de forma rigurosa que las densidades definidas en el intervalo $[0, +\infty)$ satisfacen que

$$\langle x^2 \rangle I_\rho \geq 1.$$

Finalmente, si el intervalo de definición de la densidad es finito, i.e. si $x \in (a, b)$, existe una densidad para la cual la información de Fisher es nula,

esta es la distribución constante $\rho(x) = 1/(b - a)$. Por tanto la única cota válida para el producto de la información de Fisher y la varianza (también llamado producto Fisher-Heisenberg o producto Cramer-Rao) es la trivial, $V_\rho I_\rho \geq 0$. Sin embargo, todas aquellas densidades que cumplan las condiciones de contorno $\rho(a) = \rho(b) = 0$, sí satisfacen la desigualdad de Cramer Rao estándar $V_\rho I_\rho \geq 1$.

Siguiendo con el caso monodimensional, existe una relación más entre la información de Fisher y la varianza. Se trata de sus propiedades de escalamiento cuando la densidad de probabilidad $\rho(x)$ se transforma en $\hat{\rho}(x) = a\rho(ax)$ mediante el factor de escala positivo a . La nueva densidad de probabilidad sigue normalizada a la unidad, y el efecto del factor a es el de estrechar la densidad si $a > 1$, o el de ensancharla si $a < 1$. Las informaciones de Fisher y las varianzas de las densidades $\rho(x)$ y $\hat{\rho}(x)$ se relacionan de la siguiente forma,

$$I_{\hat{\rho}} = a^2 I_\rho, \quad (1.7)$$

$$V_{\hat{\rho}} = a^{-2} V_\rho. \quad (1.8)$$

Estas dos relaciones implican que el producto informacional $I_\rho V_\rho$ es invariante bajo estos cambios de escala, i.e. que

$$I_{\hat{\rho}} V_{\hat{\rho}} = I_\rho V_\rho.$$

Las propiedades de la información de Fisher relacionadas con el concepto de incertidumbre han sido claramente mostradas por las desigualdades de Stam [74, 229, 231, 251], que combinan magnitudes de los espacios de posiciones y momentos,

$$I_\rho \leq 4\langle p^2 \rangle, \quad (1.9)$$

$$I_\gamma \leq 4\langle r^2 \rangle, \quad (1.10)$$

donde $\gamma(\vec{p})$ es la densidad correspondiente en el espacio de momentos.

Y también se han hallado otras muchas desigualdades que relacionan la información de Fisher con estos y otros valores esperados de tipo potencial y logarítmico de la densidad [52, 133, 180, 183, 233][A2,A3,A5].

1.3.3. Ejemplos

La información de Fisher se ha evaluado de forma analítica, obteniéndose una expresión cerrada, para varias distribuciones de probabilidad [56, 275]: la Gaussiana, la t de Student y algunas distribuciones potenciales y exponenciales. Merece la pena recoger aquí que $I_{\rho_U} = 0$ para la distribución uniforme, definida en el intervalo (a, b) ,

$$\rho_U(x) = \frac{1}{b - a}$$

y $I_{\rho_G} = 1/\sigma^2$ para la distribución Gaussiana con varianza $V_{\rho_G} = \sigma^2$, dada por la ecuación (1.3).

Se observa claramente en este último ejemplo que, dada una distribución unimodal suficientemente suave, la información de Fisher es más pequeña conforme más extendida está la distribución. Sin embargo, es mucho más interesante el hecho de que las distribuciones sinusoidales de tipo Chebyshev

$$\rho_S(x) = \frac{1}{\pi} \sin^2(nx); \quad x \in [-\pi, \pi], \quad n = 1, 2, \dots$$

y

$$\tilde{\rho}_S(x) = \frac{1}{2n\pi} \frac{\sin^2(nx)}{\sin^2 x}; \quad x \in [-\pi, \pi], \quad n = 1, 2, \dots,$$

tienen una información de Fisher dependiente del parámetro n ; a saber,

$$I_{\rho_S} = 4n^2$$

y

$$I_{\tilde{\rho}_S} = \frac{4}{3}(n^2 - 1),$$

respectivamente, indicando que cuanto más oscilatoria es $\rho(x)$, más grande es I_ρ .

Una combinación de los dos casos prototípicos anteriores se puede obtener con la densidad de probabilidad

$$\hat{\rho}_G = \frac{1}{\sqrt{2\pi s^2}} (1 + \coth(n^2 s^2)) \exp\left[-\frac{x^2}{2s^2}\right] \sin^2(nx),$$

que superpone la oscilación de la primera densidad de tipo Chebyshev a la distribución Gaussiana. La información de Fisher es

$$I_{\hat{\rho}_G} = 2n^2 + \frac{1}{s^2} + 2n^2 \coth(n^2 s^2),$$

que crece cuadráticamente con n y decrece cuadráticamente con s , al igual que la información de Fisher de las densidades de tipo Chebyshev y Gaussiana, respectivamente.

En este caso tenemos dos parámetros, n y s , que controlan por separado, respectivamente, el grado de oscilación y el grado de esparcimiento de la densidad. Sin embargo, cuando se consideran densidades en las que un único parámetro regula ambos fenómenos simultáneamente, no se puede prever el comportamiento de la información de Fisher a priori. Un ejemplo lo tenemos en la densidad para el átomo hidrogenoide tridimensional en el espacio de posiciones (véase la ecuación (5.17)), donde el grado de excitación n aumenta el número de oscilaciones de la densidad al mismo tiempo que la expande. El resultado es que la información de Fisher disminuye con el valor de n , indicando que el efecto de expansión de la densidad es determinante sobre el del aumento de las oscilaciones de la misma.

1.4. Información de Fisher relativa

La información de Fisher relativa [125] de la densidad de probabilidad $\rho_1(\vec{r})$ con respecto a la densidad de probabilidad $\rho_2(\vec{r})$, ambas con el mismo dominio Δ , se define como

$$I_{\rho_1, \rho_2} = \int_{\Delta} \rho_1(\vec{r}) \left| \vec{\nabla} \ln \frac{\rho_1(\vec{r})}{\rho_2(\vec{r})} \right|^2 d^D r. \quad (1.11)$$

Esta magnitud permite discriminar entre las densidades $\rho_1(\vec{r})$ y $\rho_2(\vec{r})$, siendo igual a cero cuando coinciden. Esta diferencia se contempla desde el punto de vista de la información de Fisher, por lo que la información de Fisher relativa mide cuan diferentes son las irregularidades entre las dos funciones. Por tanto, como era de esperar, cuando $\rho_1 = \rho_2$, la información de Fisher relativa se anula.

Sin embargo, también se puede definir la información de Fisher relativa de una densidad $\rho(\vec{r})$ respecto a una función $\zeta(\vec{r})$ no negativa, no necesariamente normalizada a la unidad, según la siguiente expresión

$$I_{\rho, \zeta} = \int_{\Delta} \rho(\vec{r}) \left| \vec{\nabla} \ln \frac{\rho(\vec{r})}{\zeta(\vec{r})} \right|^2 d^D r. \quad (1.12)$$

Un caso interesante es aquel en el que se considera una densidad $\rho(\vec{r})$ normalizada a la unidad respecto a una función peso $\omega(\vec{r})$ de la siguiente manera

$$\int_{\Delta} \rho(\vec{r}) \omega(\vec{r}) d^D r = 1,$$

y se calcula su información de Fisher respecto al peso $\omega(\vec{r})$. En tal caso se toma como densidad el producto normalizado a la unidad $\rho(\vec{r})\omega(\vec{r})$ y, abusando de la notación anterior, se define esta magnitud como $I_{\rho, \omega}$,

$$\begin{aligned} I_{\rho, \omega} &= \int_{\Delta} \rho(\vec{r}) \omega(\vec{r}) \left| \vec{\nabla} \ln \frac{\rho(\vec{r}) \omega(\vec{r})}{\omega(\vec{r})} \right|^2 d^D r \\ &= \int_{\Delta} \rho(\vec{r}) \left| \vec{\nabla} \ln \rho(\vec{r}) \right|^2 \omega(\vec{r}) d^D r \\ &= \int_{\Delta} \frac{|\vec{\nabla} \rho(\vec{r})|^2}{\rho(\vec{r})} \omega(\vec{r}) d^D r. \end{aligned} \quad (1.13)$$

Cabe destacar que las expresiones (1.12) y (1.13) se reducen, para $\zeta(\vec{r}) = 1$ y $\omega(\vec{r}) = 1$, respectivamente, a la expresión (1.4), $I_{\rho, 1} = I_{\rho}$. Nótese, por consiguiente, que la información de Fisher I_{ρ} estándar es la información de Fisher relativa de la densidad $\rho(\vec{r})$ respecto a la función uniforme.

Para entender mejor la noción de información de Fisher relativa entre dos distribuciones, vamos a calcularla en los dos casos particulares siguientes:

- (a) Información de Fisher entre dos densidades de probabilidad de tipo Freud, dadas por

$$\rho_\mu(x) = \frac{1}{\Gamma\left(1 + \frac{1}{\mu}\right)} e^{-x^\mu}; \quad x \in [0, \infty), \quad \mu > 0. \quad (1.14)$$

Estas distribuciones, con un parámetro positivo μ , juegan un papel fundamental en numerosas áreas científicas, desde ingeniería de comunicaciones [281] a la teoría de funciones especiales en física matemática y matemática aplicada [271]. A partir de la ecuación (1.11) se obtiene la expresión

$$I_{\rho_\mu, \rho_\nu} = \frac{1}{\Gamma(1/\mu)} \left[\mu^2 \Gamma\left(2 - \frac{1}{\mu}\right) - 2\mu\nu \Gamma\left(\frac{\mu + \nu + 1}{\mu}\right) + \nu^2 \Gamma\left(\frac{2\nu - 1}{\mu}\right) \right]; \quad \mu > \frac{1}{2}, \nu > \frac{1}{2},$$

para la información de Fisher relativa entre dos miembros arbitrarios (μ, ν) de esta clase tipo Freud (1.14), y

$$I_{\rho_\mu, \rho_2} = \frac{1}{\Gamma(1/\mu)} \left[\mu^2 \Gamma\left(2 - \frac{1}{\mu}\right) - 4\mu \Gamma\left(1 + \frac{1}{\mu}\right) + 4\Gamma\left(\frac{3}{\mu}\right) \right],$$

para la información de Fisher de una densidad de tipo Freud $\rho_\mu(x)$ con respecto a la densidad Gaussiana $\rho_2(x)$. Merece la pena destacar cómo la información de Fisher relativa I_{ρ_μ, ρ_ν} se anula cuando los dos parámetros coinciden $\mu = \nu$.

En la Figura 1.1 se representa la información de Fisher relativa I_{ρ_μ, ρ_2} en función de μ . Esta magnitud tiene un comportamiento parabólico asimétrico con un mínimo igual a cero en $\mu = 2$, como es de esperar puesto que las dos densidades involucradas son iguales. Para $\frac{1}{2} < \mu \leq 2$ la densidad de tipo Freud se aproxima rápidamente a la densidad Gaussiana, mientras que para $\mu > 2$ la densidad de tipo Freud se aleja monótonamente, y casi linealmente, de la misma.

- (b) Información de Fisher relativa entre las densidades de tipo Jacobi, dadas por

$$\rho_{\alpha, \beta}(x) = \frac{(1-x)^\alpha (1+x)^\beta}{2^{\alpha+\beta+1} B(\alpha+1, \beta+1)}; \quad x \in [-1, 1], \quad \alpha, \beta > -1,$$

y la densidad de Chebyshev $\rho_C(x) \equiv \rho_{-1/2, -1/2}(x) = \pi^{-1}(1-x^2)^{-1/2}$. La expresión resultante es la siguiente

$$I_{\rho_{\alpha, \beta}, \rho_C} = \frac{(\alpha + \beta)(\alpha + \beta + 1)(4(\alpha^2 \beta + \beta^2 \alpha) + 5(\alpha - \beta)^2 - 3(\alpha + \beta) - 2)}{16\alpha\beta(\alpha - 1)(\beta - 1)};$$

$$\alpha, \beta > 1,$$

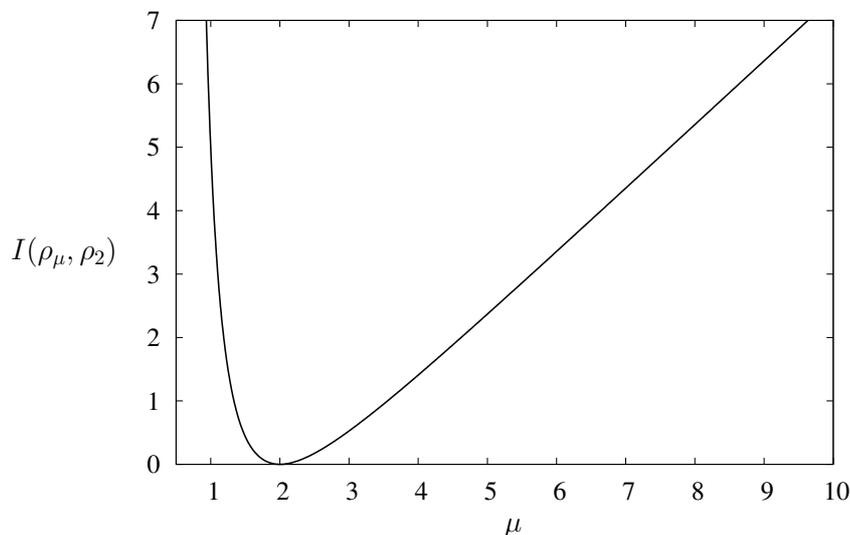


Figura 1.1: Información de Fisher relativa I_{ρ_μ, ρ_2} para la clase de tipo Freud en función de μ .

que es simétrica bajo el intercambio de α y β . En la Figura 1.2, se representa esta magnitud en función de α para $\beta = 2$. Aquí otra vez se observa un comportamiento parabólico asimétrico con un mínimo no nulo en torno a $\alpha = 2,22$. Este mínimo se alcanza rápidamente y posteriormente la información de Fisher relativa crece de forma monótona y suave.

Cabe destacar que la información de Fisher de la densidad de Chebyshev $\rho_C(x)$ diverge, pero sin embargo sí se puede definir la información de Fisher relativa de una densidad $\rho_{\alpha, \beta}(x)$ respecto a $\rho_C(x)$.

1.5. Relaciones de incertidumbre

Las relaciones de incertidumbre o relaciones de desigualdad que satisfacen las medidas de incertidumbre, juegan un papel fundamental en la descripción mecano-cuántica de los sistemas físicos. Éstas establecen que las distribuciones de probabilidad de variables canónicamente conjugadas de un sistema físico no pueden estar simultáneamente localizadas en torno a un valor. La relación de incertidumbre estándar es el principio de incertidumbre de Heisenberg, basado en la varianza, y que se puede expresar como

$$V_\rho V_\gamma \geq \frac{D^2}{4}$$

donde V_ρ y V_γ representan la varianza de las densidades de probabilidad normalizadas a la unidad en el espacio de posiciones $\rho(\vec{r})$ y en el espacio de

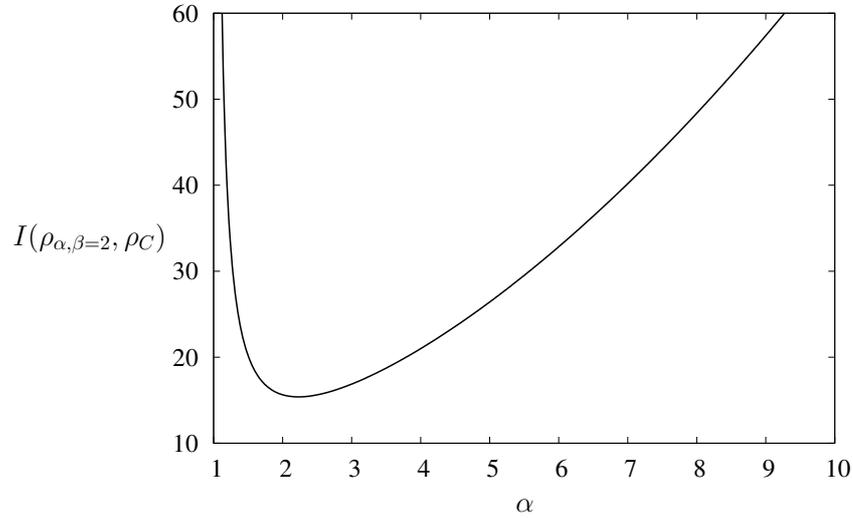


Figura 1.2: Información de Fisher relativa $I_{\rho_{\alpha,\beta=2},\rho_C}$ para la densidad de tipo Jacobi respecto a la de tipo Chebyshev en función de α .

momentos $\gamma(\vec{p})$, respectivamente. Esta desigualdad es relevante en mecánica cuántica no por su precisión, generalmente pequeña, sino porque indica que medidas precisas de la posición de una partícula implican una gran indeterminación en la medida de su momento. Este principio y sus generalizaciones [267] reflejan lo inadecuados que resultan los conceptos clásicos de posición y momento aplicados a los sistemas cuánticos.

La relación de incertidumbre estándar reúne en una fórmula sencilla la medida de incertidumbre más familiar (la desviación estándar, o su cuadrado, la varianza) y el aspecto más característico de la teoría cuántica (la no conmutatividad). Parece, por tanto que esta relación satisface de la forma más simple el punto de vista de Heisenberg: la relación de incertidumbre está directamente relacionada con la regla de conmutación, siendo esto la razón esencial del carácter probabilista de la teoría cuántica. Esto ha conducido a la creencia general de que el principio de incertidumbre está estrechamente relacionado con la no conmutatividad. No obstante, la relación de incertidumbre estándar presenta varios defectos [267]. Heisenberg usó pero no defendió el concepto de incertidumbre, limitándose a decir que podía ser interpretado como un error medio. Kennard fue el primero en elegir la desviación estándar como una medida cuantitativa de la incertidumbre, pero ni él ni Heisenberg explicaron por qué esta elección es adecuada. De hecho nadie cuestionó tal elección en varias décadas desde el nacimiento de la teoría cuántica. Parece que el uso del término error y la utilización del ejemplo Gaussiano indican, o al menos corroboran, una confusión entre las incertidumbres del principio de incertidumbre y de la teoría clásica de los errores de medida.

Las incertidumbres en teoría cuántica son de una naturaleza diferente a las de la teoría clásica de errores. La distribución de probabilidad de los resultados posibles en un experimento está determinada por la función de onda del sistema, no por una ley general de errores. Por consiguiente, la distribución de probabilidad no es necesariamente Gaussiana sino que puede tener una forma arbitraria. La desviación estándar puede ser una medida útil de la anchura para las distribuciones Gaussianas pero, ciertamente, no es una medida útil para distribuciones generales, al menos no para el propósito del principio de incertidumbre. Vale la pena subrayar que la desviación estándar diverge incluso en las ilustraciones más sencillas del principio de incertidumbre (ver, e.g. [137, 267, 268]).

El uso de magnitudes informacionales, como la entropía de Shannon [244, 245], la de Rényi [126, 225] o la de Tsallis [131, 263], como medidas de indeterminación ha permitido obtener relaciones de incertidumbre más precisas que la de Heisenberg. Estas tres magnitudes entrópicas constituyen medidas complementarias del dominio en el que la distribución de probabilidad está esparcida, mientras que la desviación estándar es una medida de la separación de la(s) región(es) de concentración con respecto a un punto particular de la distribución, el centroide o valor medio. Un caso prototípico es el de la relación de incertidumbre entrópica [26, 32, 138]

$$S_\rho + S_\gamma \geq D(1 + \ln \pi),$$

donde S_ρ es la entropía de Shannon de una densidad de probabilidad D -dimensional en el espacio \mathbb{R}^D [244, 245], y S_γ representa la correspondiente entropía de Shannon en el espacio de momentos. Esta relación fue conjeturada por Hirshman [138] en 1957 y demostrada por Beckner [26] y Bialynicki-Birula y Mycielski [32] en 1975. También se suele formular en términos de las potencias entrópicas (1.2) como

$$N_\rho N_\gamma \geq \frac{1}{4},$$

con lo que la cota inferior resulta independiente de la dimensionalidad D . Con las entropías de Rényi y Tsallis también se han encontrado sendas relaciones de incertidumbre, de forma que se tiene que

$$R_\rho^{(q)} + R_\gamma^{(p)} \geq -\frac{1}{2(1-q)} \ln \frac{q}{\pi} - \frac{1}{2(1-p)} \ln \frac{p}{\pi},$$

para la entropía de Rényi [29] (ver también [121, 187, 267]), y

$$\frac{[1 + (1-p)T_\gamma^{(p)}]^{\frac{1}{2p}}}{[1 + (1-q)T_\rho^{(q)}]^{\frac{1}{2q}}} \geq \pi^{\frac{n}{4} \left(\frac{1}{p} - \frac{1}{q}\right)} q^{\frac{n}{4q}} p^{-\frac{n}{4p}},$$

para la entropía de Tsallis [221]; donde $1/q + 1/p = 2$.

Se conocen por tanto las relaciones de incertidumbre posición-momento asociadas con las cuatro medidas de indeterminación de carácter global más conocidas en mecánica cuántica: la varianza y las entropías de Shannon, Rényi y Tsallis. Por el contrario no se conocía la correspondiente relación de incertidumbre asociada a la única medida de indeterminación de carácter local más utilizada, la información de Fisher. En el Capítulo 5 de esta Tesis se aborda este problema, hallándose la siguiente relación de incertidumbre para sistemas con potenciales centrales [64][A6],

$$I_\rho I_\gamma \geq K,$$

donde K es una constante que depende de la dimensionalidad del espacio y de los números cuánticos que caracterizan el estado del sistema. Y se conjetura la validez general de la relación $I_\rho I_\gamma \geq 4D^2$; es decir que esta relación debe cumplirse para cualquier tipo de sistemas mecano-cuánticos (i.e., no solo para los sistemas esféricamente simétricos).

Capítulo 2

Información de Fisher de las funciones especiales a partir de sus ecuaciones diferenciales

Summary: Fisher information of special functions from their differential equations

The special functions in mathematical physics or applied mathematics are usually solutions of linear second order differential equations of the kind

$$u''(x) + a(x)u'(x) + b(x)u(x) = 0. \quad (2.1)$$

The purpose of this chapter is to compute analytically the Fisher information of these functions in terms of the coefficients $a(x)$ and $b(x)$ of the differential equations they satisfy. This quantity is defined as the Fisher information of the Rakhmanov probability density $\rho(x)$ of the function $u(x)$ given by $\rho(x) = u^2(x)$, provided that $u(x) \in \mathbb{R}$. If this function is defined on the interval $\Delta = (x_1, x_2)$, the Fisher information of the Rakhmanov density takes the form

$$I[u] \equiv I_\rho = \int_\Delta \frac{[\rho'(x)]^2}{\rho(x)} dx = 4 \int_\Delta [u'(x)]^2 dx.$$

The expression of the Fisher information in terms of expectation values of the coefficients $a(x)$ and $b(x)$ of the differential equation is found in this chapter to be

$$I[u] = 4\langle b(x) \rangle - 2\langle a'(x) \rangle + [2a(x)u^2(x) + 4u(x)u'(x)]_\Delta,$$

where the boundary term is defined as

$$[f(x)]_{\Delta} = f(x)|_{x_1}^{x_2} = f(x_2) - f(x_1).$$

The application of this expression to the non-relativistic quantum wave functions is an interesting corollary of this result. The differential equation satisfied by the wave functions is the Schrödinger equation

$$-\frac{1}{2}u''(x) + V(x)u(x) = Eu(x),$$

with the potential $V(x)$ and the value of the energy E . This equation can be expressed in the form (2.1), with $a(x) = 0$ and $b(x) = 2[E - V(x)]$. The resulting Fisher information is

$$I[u] = 8[E - \langle V(x) \rangle],$$

that coincides with the value obtained in Chapter 5 of this Thesis by completely different means.

As a second interesting example we consider the computation of the Fisher information of the classical families of orthogonal polynomials (Hermite, Laguerre and Jacobi), whose second order equations are well known [201]. The resulting expressions [239] are the following:

$$I[\hat{H}_n] \equiv I[u_n^H] = 4n + 2,$$

$$I[\hat{L}_n^{(\alpha)}] \equiv I[u_n^L] = \frac{(2n+1)\alpha+1}{\alpha^2-1}, \quad \alpha > 1,$$

and

$$\begin{aligned} I[\hat{P}_n^{(\alpha,\beta)}] &\equiv I[u_n^J] \\ &= \frac{(2n+\alpha+\beta+1)}{4(n+\alpha+\beta-1)} \\ &\quad \times \left[n(n+\alpha+\beta-1) \left(\frac{n+\alpha}{\beta+1} + 2 + \frac{n+\beta}{\alpha+1} \right) \right. \\ &\quad \left. + (n+1)(n+\alpha+\beta) \left(\frac{n+\alpha}{\beta-1} + 2 + \frac{n+\beta}{\alpha-1} \right) \right], \\ &\quad \alpha, \beta > 1, \end{aligned}$$

for the Hermite, Laguerre and Jacobi families, respectively.

The relative Fisher information can also be computed by means of this method. Following Chapter 1, the relative Fisher information of the density $\rho(x) = u^2(x)\omega(x)$ with respect to the weight $\omega(x)$ is then defined as

$$I_{\omega}[u] \equiv I_{\rho,\omega} = \int_{\Delta} \frac{[\rho'(x)]^2}{\rho(x)} \omega(x) dx = 4 \int_{\Delta} [u'(x)]^2 \omega(x) dx,$$

that, in terms of the coefficients $a(x)$ and $b(x)$ can be written as

$$I_\omega[u] = 4\langle b(x) \rangle_\omega - 2\langle a'(x) \rangle_\omega + 2 \left\langle \frac{\omega''(x) - \omega'(x)a(x)}{\omega(x)} \right\rangle_\omega + \{4u(x)u'(x)\omega(x) + 2u^2(x)[\omega(x)a(x) - \omega'(x)]\}_\Delta.$$

Again, this expression can be applied to any special function satisfying the general second-order equation (2.1). In particular, we have obtained that the relative Fisher information of their Rakhmanov densities with respect to the characteristics weights of these polynomials has the following value

$$I_\omega(\hat{H}_n) = 8n,$$

$$I_\omega(\hat{L}_n^{(\alpha)}) = \frac{4n}{\alpha + 1}; \alpha > 1,$$

and

$$I_\omega(\hat{P}_n^{(\alpha, \beta)}) = \frac{n(n+1+\alpha+\beta)(2n+1+\alpha+\beta)(\alpha+\beta+2)}{(\alpha+1)(\beta+1)}; \alpha, \beta > 1,$$

for the Hermite, Laguerre and Jacobi polynomials, respectively. Applications to other special functions of physico-mathematical interest are also shown, such as hypergeometric-type functions and non-relativistic D -dimensional wave functions.

The contents of this chapter conform the following paper: R.J. Yáñez, P. Sánchez-Moreno, A. Zarzo and J.S. Dehesa, *Fisher information of special functions and second-order differential equations*. Submitted to J. Math. Anal. Appl., 2008. Reference [A9].

2.1. Introducción

Las funciones especiales de la matemática aplicada y de la física matemática son generalmente soluciones de ecuaciones diferenciales ordinarias que controlan una enorme cantidad de problemas físicos [201]. Estas ecuaciones diferenciales, normalmente lineales y de segundo orden, tienen la forma

$$u''(x) + a(x)u'(x) + b(x)u(x) = 0, \quad (2.2)$$

donde $a(x)$ y $b(x)$ son funciones con las condiciones adecuadas de regularidad. Una gran cantidad de ecuaciones diferenciales resolubles de manera exacta se pueden escribir como un caso particular de la ecuación (2.2) con la forma

$$u'' + \frac{\tilde{\tau}(x)}{\sigma(x)}u' + \frac{\tilde{\sigma}(x)}{\sigma^2(x)}u = 0, \quad (2.3)$$

donde $\sigma(x)$ y $\tilde{\sigma}(x)$ son polinomios de, a lo sumo, segundo grado, y $\tilde{\tau}(x)$ es un polinomio de, a lo sumo, primer grado. Esta es la ecuación generalizada de tipo hipergeométrico [201, 289], también llamada de Fuchs o, más adecuadamente, de Nikiforov-Uvarov. Tienen esta forma las ecuaciones mecano-cuánticas relativistas y no relativistas (e.g. Schrödinger, Klein-Gordon, Dirac) de sistemas monoparticulares sometidos a potenciales centrales con un número de dimensiones arbitrario, además de las ecuaciones que describen numerosos fenómenos físicos en sistemas de muchas partículas (átomos, moléculas, núcleos), y algunas ecuaciones clásicas (e.g. Laplace, Helmholtz); véanse las referencias [23, 88, 201, 289].

Las funciones especiales que aparecen tanto en física clásica como física cuántica (e.g. funciones hipergeométricas, funciones hipergeométricas confluentes, armónicos esféricos, polinomios ortogonales clásicos) a menudo pertenecen a la gran familia de las funciones de tipo hipergeométrico generalizado, a las que se hará referencia de aquí en adelante como funciones de tipo Nikiforov-Uvarov, en honor a los dos investigadores por sus poderosas técnicas e ideas unificadoras en el tratamiento de estos objetos. Así, las funciones especiales que nos interesan son soluciones de ecuaciones diferenciales de segundo orden de la forma (2.3). Nótese que cuando $\sigma(x)$ es un polinomio cuadrático, la ecuación (2.3) es un caso especial de la ecuación de Riemann con tres puntos singulares diferentes y con uno de ellos en infinito [143, 196, 279]. Además, mediante un cambio adecuado de la variable dependiente $u(x) \rightarrow y(x)$, la ecuación (2.3) puede transformarse en la ecuación de tipo hipergeométrico [201]

$$\sigma(x)y'' + \tau(x)y' + \lambda y = 0, \quad (2.4)$$

bastante más simple, donde $\tau(x)$ es un polinomio de, a lo sumo, primer grado y λ es una constante. Las funciones hipergeométricas y las funciones hipergeométricas confluentes son casos particulares de funciones de tipo hipergeométrico con $\sigma(x) = x(1-x)$ y $\sigma(x) = x$, respectivamente.

Es por tanto un planteamiento natural para la física matemática, obtener las propiedades algebraicas de las funciones especiales, y así, en particular, de las funciones de onda mecano-cuánticas de los sistemas físicos, directamente de las ecuaciones diferenciales que satisfacen, ya sean del tipo (2.2), (2.3) o (2.4). Esta aproximación fue empleada por vez primera por Arnold F. Nikiforov y Vasili B. Uvarov [201] que desarrollaron una elegante técnica para determinar numerosas propiedades algebraicas de las funciones de tipo hipergeométrico y algunas de las de tipo hipergeométrico generalizado.

Esta técnica, que funciona cuando los coeficientes $\sigma(x)$ y $\tau(x)$ no dependen del parámetro espectral λ [283], fue posteriormente desarrollada y extendida para hallar relaciones de recurrencia a tres y cuatro términos, lineales y no lineales, para las funciones de tipo hipergeométrico [68, 70, 71, 283, 284] y aplicada a algunos problemas mecano-cuánticos [47, 48]. Recientemente

esta técnica se ha generalizado al caso en el que los coeficientes polinómicos de la ecuación (2.4) dependen del parámetro λ [290]; correspondiendo este caso al de numerosas ecuaciones de onda físicas reales. La técnica de Zarzo et al. [290] todavía no ha sido, sin embargo, suficientemente bien explorada desde un punto de vista fundamental ni aplicado. Por completitud, cabe mencionar aquí el reciente criterio de Saad et al. [235] en cuanto a las soluciones polinómicas de la ecuación (2.2), y la interesante teoría sobre las soluciones polinómicas ortogonales de ecuaciones en diferencias y en derivadas parciales de órdenes superiores de Littlejohn et al. [83, 173], además de su clasificación basada en conceptos de álgebras de Lie [114, 266].

El propósito de este capítulo es el cálculo analítico de la información de Fisher y de la información de Fisher relativa de las funciones especiales, en términos de valores esperados de los coeficientes que caracterizan las ecuaciones diferenciales (2.2), (2.3) o (2.4), que satisfacen. También se aplican las expresiones resultantes a varias ecuaciones de segundo orden específicas.

La información de Fisher, que fue utilizada en primer lugar en disciplinas como la estadística y la ingeniería eléctrica y posteriormente en la física cuántica [93], no solo mide el esparcimiento de las soluciones de ecuaciones diferenciales, en el dominio de definición de la variable correspondiente, de una forma complementaria y cualitativamente diferente a la conocida varianza, u otras medidas de carácter global (e.g. las entropías de Shannon, Rényi o Tsallis), sino que también cuantifica el carácter oscilatorio de estas soluciones.

La estructura de este capítulo es la siguiente. En la sección 2.2 se encuentran las expresiones explícitas de la información de Fisher de las ecuaciones diferenciales (2.2), (2.3) y (2.4) en términos de valores esperados de sus coeficientes, y se aplican a ecuaciones concretas de interés físico-matemático. En la Sección 2.3 se halla la información de Fisher relativa de algunas funciones de tipo Nikiforov-Uvarov que aparecen en el estudio de los sistemas mecano-cuánticos D -dimensionales. Finalmente se extraen las conclusiones correspondientes y se proponen varios problemas de interés, cuya solución no se conoce aún.

Los resultados obtenidos en este primer estudio han dado lugar al siguiente artículo: R.J. Yáñez, P. Sánchez-Moreno, A. Zarzo y J.S. Dehesa, *Fisher information of special functions and second-order differential equations*. Enviado a J. Math. Anal. Appl., 2007. Referencia [A9].

2.2. Información de Fisher

En esta sección se define la información de Fisher de la densidad de probabilidad asociada a las soluciones de una ecuación diferencial de segundo orden del tipo (2.2), y, bajo ciertas condiciones, se expresa en términos de los valores esperados de sus coeficientes $a(x)$ y $b(x)$. Posteriormente se aplican

los resultados generales obtenidos a varios tipos de funciones especiales.

El esparcimiento y el carácter oscilatorio de las soluciones reales $u(x) \in L_2(\Delta)$ de la ecuación diferencial (2.2) a lo largo de su dominio de definición $\Delta = (x_1, x_2)$, en la recta real, puede ser medido por medio de la información de Fisher I_ρ de la densidad de probabilidad asociada $\rho(x) = u^2(x)$, que viene dada por la integral

$$I[u] \equiv I_\rho = \int_{\Delta} \frac{[\rho'(x)]^2}{\rho(x)} dx = 4 \int_{\Delta} [u'(x)]^2 dx. \quad (2.5)$$

A menudo, por abuso del lenguaje, nos referiremos como “información de Fisher $I[u]$ de la función $u(x)$ ” a la información de Fisher de la densidad de probabilidad asociada $\rho(x)$. Suponiendo que la integral esté bien definida (i.e. $u' \in L_2(\Delta)$), dos integraciones por partes y la ecuación (2.2) nos conducen a la expresión

$$I[u] = 4\langle b(x) \rangle - 2\langle a'(x) \rangle + [2a(x)u^2(x) + 4u(x)u'(x)]_{\Delta} \quad (2.6)$$

donde el término de frontera (t.f.) se define como

$$[f(x)]_{\Delta} = f(x)|_{x_1}^{x_2} = f(x_2) - f(x_1).$$

Para que la igualdad (2.6) sea correcta es suficiente que el producto $u(x)u'(x)$ sea de variación acotada en Δ y que existan los valores esperados $\langle b(x) \rangle$ y $\langle a'(x) \rangle$, que vienen definidos por

$$\langle f(x) \rangle = \int_{\Delta} f(x)u^2(x)dx.$$

La información de Fisher de la ecuación generalizada de tipo hipergeométrico (2.3), que se define como la información de Fisher de sus soluciones, puede entonces obtenerse por medio de las funciones $a(x) = \tilde{\tau}(x)/\sigma(x)$ y $b(x) = \tilde{\sigma}(x)/\sigma^2(x)$ y de la ecuación (2.6), llegando al resultado siguiente

$$I[u] = \left\langle \frac{4\tilde{\sigma}(x) - 2\tilde{\tau}'\sigma(x) + 2\tilde{\tau}(x)\sigma'(x)}{\sigma^2(x)} \right\rangle + \left[2\frac{\tilde{\tau}(x)}{\sigma(x)}u^2(x) + 4u(x)u'(x) \right]_{\Delta}.$$

2.2.1. Aplicaciones a funciones de onda no relativistas, funciones de Airy y funciones de tipo Rakhmanov

A continuación se usan estas expresiones generales para el cálculo de la información de Fisher de algunas funciones especiales, que satisfacen ecuaciones diferenciales que aparecen frecuentemente en diversos campos de la ciencia.

Funciones de onda no relativistas

El movimiento de una partícula en el potencial mecano-cuántico $V(x)$, $-\infty < x < +\infty$ está regido por la ecuación de Schrödinger

$$-\frac{1}{2}u''(x) + V(x)u(x) = Eu(x),$$

donde E denota la energía total de la partícula. Esta ecuación puede ser escrita de la forma (2.2) con $a(x) = 0$ y $b(x) = 2[E - V(x)]$. Entonces, si $u(x)$ es una función real, es directo hallar a partir de la expresión (2.6) la información de Fisher para las soluciones físicamente admisibles de esta ecuación (que son las funciones de onda normalizadas a la unidad de los estados mecano-cuánticos del sistema),

$$I[u] = 8[E - \langle V(x) \rangle].$$

Esta expresión muestra que la información de Fisher es, salvo un factor 8, la energía cinética de la partícula, como ya ha sido hallado por diferentes medios [182, 232, 233, 241]. En este sentido, véase el estudio exhaustivo llevado a cabo para la información de Fisher de los potenciales centrales en el Capítulo 5.

Funciones de Airy

El movimiento de una partícula sujeta a un potencial lineal está gobernado por una ecuación de Schrödinger que resulta ser una ecuación diferencial de Airy, como se halla en [A1] y en el Capítulo 4. Allí se calcula la información de Fisher por el método expuesto en este capítulo, obteniéndose que

$$I_{\rho_n} = -\frac{4}{3}\beta_n\alpha^2 = \frac{8}{3}E_n,$$

donde $\rho_n(x)$ es la densidad de probabilidad asociada al estado n -ésimo, β_n es un cero de la función de Airy si n es impar, o de su derivada si n es par, $\alpha = (2F)^{1/3}$, siendo F la intensidad del potencial, y E_n es la energía correspondiente al estado n -ésimo.

Funciones de tipo Rakhmanov

Se definen [177, 201] como

$$u_\nu(x) = y_\nu(x)\sqrt{\omega(x)},$$

donde $y_\nu(x)$ es una función de tipo hipergeométrico, y por tanto satisface la ecuación (2.4)

$$\sigma(x)y_\nu'' + \tau(x)y_\nu' + \lambda_\nu y_\nu = 0, \quad (2.7)$$

donde $\sigma(x)$ y $\tau(x)$ son polinomios de grados ≤ 2 y ≤ 1 , respectivamente; ν es un cero de la ecuación

$$\lambda_\nu + \nu\tau' + \frac{1}{2}\nu(\nu - 1)\sigma'' = 0, \quad (2.8)$$

y $\omega(x)$ es solución de la ecuación de Pearson

$$[\sigma(x)\omega(x)]' = \tau(x)\omega(x). \quad (2.9)$$

Se puede mostrar [177] que las funciones $u_\nu(x)$ satisfacen una ecuación diferencial de segundo orden de la forma (2.2) con coeficientes

$$a(x) = \frac{\sigma'(x)}{\sigma(x)}, \quad (2.10)$$

$$b(x) = \frac{1}{4\sigma^2(x)} \{2\sigma(x)(2\lambda_\nu - \tau' + \sigma'') - (\tau(x) - \sigma'(x))^2\}, \quad (2.11)$$

que es una ecuación diferencial generalizada de tipo hipergeométrico (2.3). La densidad de probabilidad asociada es

$$\rho_\nu(x) = |u_\nu(x)|^2 = y_\nu^2(x)\omega(x),$$

llamada densidad de tipo Rakhmanov puesto que fue este matemático quien mostró [222, 248] que en el caso en el que ν es un número entero positivo n , esta densidad controla el comportamiento asintótico ($n \rightarrow \infty$) del cociente de polinomios $y_{n+1}(x)/y_n(x)$. La información de Fisher de esta densidad puede ser fácilmente obtenida sustituyendo los valores (2.10) y (2.11) en la expresión (2.6), obteniéndose la expresión general

$$\begin{aligned} I[u_\nu] &= \left\langle \frac{[\sigma'(x)]^2 + 2\tau(x)\sigma'(x) - \tau^2(x)}{\sigma^2(x)} + \frac{4\lambda_\nu - 2\tau'(x)}{\sigma(x)} \right\rangle + \text{t.f.} \\ &= C_1 \left\langle \frac{x^2}{\sigma^2(x)} \right\rangle + C_2 \left\langle \frac{x}{\sigma^2(x)} \right\rangle \\ &\quad + C_3 \left\langle \frac{1}{\sigma^2(x)} \right\rangle + C_4 \left\langle \frac{1}{\sigma(x)} \right\rangle + \text{t.f.} \end{aligned} \quad (2.12)$$

donde las constantes C_i ($i = 1, \dots, 4$) vienen dadas por

$$\begin{aligned} C_1 &= 2\sigma''\tau' + [\sigma'']^2 - [\tau']^2, \\ C_2 &= 2(\tau(0) + \sigma'(0))\sigma'' - 2(\tau(0) - \sigma'(0))\tau', \\ C_3 &= -\tau(0)^2 + 2\sigma'(0)\tau(0) + \sigma'(0)^2, \\ C_4 &= -2((2\nu + 1)\tau' + (\nu - 1)\nu\sigma''), \end{aligned}$$

el término de frontera t.f. es

$$\left[4y_\nu(x)y'_\nu(x)\omega(x) + \frac{2\tau(x)}{\sigma(x)}y_\nu^2(x)\omega(x) \right]_\Delta,$$

y, en este caso, los valores esperados vienen definidos como

$$\langle f(x) \rangle = \int_{\Delta} f(x) [y_{\nu}(x)]^2 \omega(x) dx. \quad (2.13)$$

Apliquemos ahora este resultado general a varios casos particulares; a saber las funciones de Hermite, Laguerre y Jacobi que vienen dadas por

$$u_n^H(x) = \hat{H}_n(x) \sqrt{e^{-x^2}}; \Delta = (-\infty, +\infty) \quad (2.14)$$

$$u_n^L(x) = \hat{L}_n^{(\alpha)}(x) \sqrt{x^{\alpha} e^{-x}}; \Delta = [0, \infty) \quad (2.15)$$

$$u_n^J(x) = \hat{P}_n^{(\alpha, \beta)}(x) \sqrt{(1-x)^{\alpha} (1+x)^{\beta}}; \Delta = [-1, +1], \quad (2.16)$$

respectivamente, donde $\hat{H}_n(x)$, $\hat{L}_n^{(\alpha)}(x)$ y $\hat{P}_n^{(\alpha, \beta)}(x)$ denotan los polinomios ortonormales de Hermite, Laguerre y Jacobi [201], siendo el parámetro ν un número entero positivo n .

Las expresiones de los valores esperados y de las constantes C_i que aparecen en la ecuación (2.12) para estas tres funciones ortonormales, recogidos en la Tablas 2.1 y 2.2, y el hecho de que el término de frontera se anula en el caso de Hermite, Laguerre (si $\alpha > 1$) y Jacobi (si $\alpha, \beta > 1$), nos permite obtener las expresiones

$$I[\hat{H}_n] \equiv I[u_n^H] = 4n + 2, \quad (2.17)$$

$$I[\hat{L}_n^{(\alpha)}] \equiv I[u_n^L] = \frac{(2n+1)\alpha+1}{\alpha^2-1}, \quad \alpha > 1,$$

y

$$\begin{aligned} I[\hat{P}_n^{(\alpha, \beta)}] &\equiv I[u_n^J] \\ &= \frac{(2n+\alpha+\beta+1)}{4(n+\alpha+\beta-1)} \\ &\quad \times \left[n(n+\alpha+\beta-1) \left(\frac{n+\alpha}{\beta+1} + 2 + \frac{n+\beta}{\alpha+1} \right) \right. \\ &\quad \left. + (n+1)(n+\alpha+\beta) \left(\frac{n+\alpha}{\beta-1} + 2 + \frac{n+\beta}{\alpha-1} \right) \right], \\ &\alpha, \beta > 1, \end{aligned}$$

para la información de Fisher de la densidad de Rakhmanov de los polinomios ortogonales clásicos, ya hallada en [239] usando una técnica diferente. El valor para los polinomios de Hermite (2.17) ha sido también encontrado por Hall [122] al calcular las informaciones de Fisher de los autoestados de un oscilador armónico monodimensional, que coinciden con los polinomios de Hermite.

Cabe mencionar, por completitud, que la información de Fisher es también finita para los polinomios de Laguerre con $\alpha = 0$ y para los polinomios

	$\hat{H}_n(x)$	$\hat{L}_n^{(\alpha)}(x)$ ($\alpha > 1$)
(a, b)	$(-\infty, +\infty)$	$[0, +\infty)$
$\omega(x)$	e^{-x^2}	$x^\alpha e^{-x}$
a_n	$\sqrt{(n+1)/2}$	$-\sqrt{(n+1)(n+\alpha+1)}$
b_n	0	$2n + \alpha + 1$
$\sigma(x)$	1	x
$\tau(x)$	$-2x$	$\alpha + 1 - x$
λ_n	$2n$	n
C_1	-4	-1
C_2	0	2α
C_3	0	$2 - \alpha^2$
C_4	$8n + 4$	$4n + 2$
$\left\langle \frac{x^2}{\sigma^2(x)} \right\rangle$	$n + \frac{1}{2}$	1
$\left\langle \frac{x}{\sigma^2(x)} \right\rangle$	0	$\frac{1}{\alpha}$
$\left\langle \frac{1}{\sigma^2(x)} \right\rangle$	1	$\frac{2n + \alpha + 1}{\alpha(\alpha^2 - 1)}$
$\left\langle \frac{1}{\sigma(x)} \right\rangle$	1	$\frac{1}{\alpha}$

Tabla 2.1: Dominio de definición (a, b) del polinomio, función peso $\omega(x)$, coeficientes a_n y b_n de la ecuación de recurrencia, coeficientes $\sigma(x)$, $\tau(x)$ y λ_n de la ecuación diferencial (2.7), constantes C_i de la ecuación (2.12) y valores esperados de las ecuaciones (2.12) y (2.23) para las familias de polinomios ortogonales de Hermite $\hat{H}_n(x)$ y Laguerre $\hat{L}_n^{(\alpha)}(x)$.

	$\hat{P}_n^{(\alpha, \beta)}(x) \ (\alpha, \beta > 1)$
(a, b)	$[-1, +1]$
$\omega(x)$	$(1-x)^\alpha(1+x)^\beta$
a_n	$\frac{2}{2n + \alpha + \beta + 2} \sqrt{\frac{(n+1)(n+\alpha+1)(n+\beta+1)(n+\alpha+\beta+1)}{(2n+\alpha+\beta+1)(2n+\alpha+\beta+3)}}$
b_n	$\frac{\alpha^2 - \beta^2}{(2n + \alpha + \beta)(2n + \alpha + \beta + 2)}$
$\sigma(x)$	$1 - x^2$
$\tau(x)$	$\beta - \alpha - (\alpha + \beta + 2)x$
λ_n	$n(n + \alpha + \beta + 1)$
C_1	$8 - (\alpha + \beta)^2$
C_2	$2(\beta^2 - \alpha^2)$
C_3	$-(\beta - \alpha)^2$
C_4	$2(\alpha + \beta + 2 + 2n(n + \alpha + \beta + 1))$
$\left\langle \frac{x^2}{\sigma^2(x)} \right\rangle$	$\left\langle \frac{1}{\sigma^2(x)} \right\rangle - \left\langle \frac{1}{\sigma(x)} \right\rangle$
$\left\langle \frac{x}{\sigma^2(x)} \right\rangle$	$\frac{(\beta - \alpha)(\alpha + \beta + 2n + 1)}{16\alpha(\alpha^2 - 1)\beta(\beta^2 - 1)} \{(\alpha + 1)(\beta + 1)(\alpha + \beta - 1)(\alpha + \beta) + 2(\alpha^2 + \beta\alpha + \beta^2 - 1)n(\alpha + \beta + n + 1)\}$
$\left\langle \frac{1}{\sigma^2(x)} \right\rangle$	$\frac{(\alpha + \beta)(\alpha + \beta + 2n + 1)}{16\alpha(\alpha^2 - 1)\beta(\beta^2 - 1)} \{(\alpha + 1)(\beta + 1)(\alpha + \beta - 2)(\alpha + \beta - 1) + 2(\alpha^2 - \beta\alpha + \beta^2 - 1)n(\alpha + \beta + n + 1)\}$
$\left\langle \frac{1}{\sigma(x)} \right\rangle$	$\frac{(\alpha + \beta)(2n + \alpha + \beta + 1)}{4\alpha\beta}$

Tabla 2.2: Igual que la Tabla 2.1 para los polinomios de Jacobi ($\hat{P}_n^{(\alpha, \beta)}(x)$).

de Jacobi con $(\alpha = 0, \beta = 0)$, $(\alpha = 0, \beta > 1)$ y $(\alpha > 1, \beta = 0)$. Sin embargo, algunos de los valores esperados involucrados en la ecuación (2.12) no existen en estos casos. Estamos obligados por tanto a considerar el problema desde el principio, antes de la integración por partes de la ecuación (2.6), y usar desde ese punto las técnicas ya conocidas para polinomios ortogonales clásicos empleadas en la referencia [239] donde se obtuvieron por primera vez los valores explícitos de la información de Fisher para estos casos. Las expresiones de la información de Fisher de los polinomios de Jacobi en estos casos particulares también se pueden encontrar en la Sección 3.3.

2.3. Información de Fisher relativa

En esta sección consideramos la información de Fisher relativa de la densidad de probabilidad asociada a las soluciones de una ecuación diferencial de segundo orden, del tipo dado en (2.2), respecto a una función peso $\omega(x)$ arbitraria y no negativa, expresándola en términos de los coeficientes $a(x)$ y $b(x)$. Posteriormente se usarán estos resultados en varias funciones especiales relevantes en matemática aplicada y en física cuántica D -dimensional.

Como ya se ha hecho anteriormente, para las soluciones $u(x) \in L_2(\Delta)$ de la ecuación (2.2) se puede definir la densidad de probabilidad $\rho(x) = u^2(x)$. Entonces, por medio de la definición (1.13), se puede analizar la separación relativa de esta densidad respecto a una función peso arbitraria no negativa $\omega(x)$ por medio de la información de Fisher relativa entre ellas:

$$I_\omega[u] \equiv I_{\rho,\omega} = \int_\Delta \frac{[\rho'(x)]^2}{\rho(x)} \omega(x) dx = 4 \int_\Delta [u'(x)]^2 \omega(x) dx. \quad (2.18)$$

Nótese que esta expresión se reduce a la dada en la expresión (2.5) si consideramos una función $\omega(x)$ uniforme en Δ ; esto es $I_1[u] = I[u]$.

Calculemos ahora la información de Fisher relativa $I_\omega[u]$ a partir de la ecuación diferencial (2.2). Esto se puede llevar a cabo de una forma similar a la empleada en la Sección 2.2 para $I[u]$. Así, se obtiene la expresión

$$I_\omega[u] = 4\langle b(x) \rangle_\omega - 2\langle a'(x) \rangle_\omega + 2 \left\langle \frac{\omega''(x) - \omega'(x)a(x)}{\omega(x)} \right\rangle_\omega + \text{t.f.}, \quad (2.19)$$

con el término de frontera

$$\text{t.f.} = \{4u(x)u'(x)\omega(x) + 2u^2(x)[\omega(x)a(x) - \omega'(x)]\}_\Delta \quad (2.20)$$

y el valor esperado

$$\langle f(x) \rangle_\omega = \int_\Delta f(x)u^2(x)\omega(x)dx.$$

Ha de señalarse que una condición suficiente para la validez de (2.19) es la existencia de los valores esperados $\langle b(x) \rangle_\omega$ y $\langle a'(x) \rangle_\omega$ por una parte, junto con

que las funciones $u(x)u'(x)\omega(x)$ y $u(x)^2(\omega'(x) - a(x)\omega(x))$ sean de variación acotada en el dominio Δ , por otra.

Entonces, la información de Fisher relativa de (las soluciones de) la ecuación de tipo hipergeométrico generalizado (2.3) respecto a una función peso $\omega(x)$ se obtiene a partir de las ecuaciones (2.19) y (2.20) con los coeficientes $a(x) = \tilde{\tau}(x)/\sigma(x)$ y $b(x) = \tilde{\sigma}(x)/\sigma^2(x)$. El resultado es

$$I_\omega[u] = \left\langle \frac{4\tilde{\sigma}(x) - 2\tilde{\tau}'\sigma(x) + 2\tilde{\tau}(x)\sigma'(x)}{\sigma^2(x)} \right\rangle_\omega + 2 \left\langle \frac{\omega''(x) - \omega'(x)\tilde{\tau}(x)/\sigma(x)}{\omega(x)} \right\rangle_\omega + \text{t.f.}$$

donde

$$\text{t.f.} = \left\{ 4u(x)u'(x)\omega(x) + 2u^2(x) \left[\omega(x)\frac{\tilde{\tau}(x)}{\sigma(x)} - \omega'(x) \right] \right\}_\Delta.$$

2.3.1. Aplicaciones a las funciones de onda no relativistas D -dimensionales y a las funciones de tipo hipergeométrico

A continuación se usan estas expresiones para calcular la información de Fisher relativa de varias funciones especiales de interés.

Funciones de onda no relativistas D -dimensionales

La ecuación de movimiento de una partícula sometida a un potencial D -dimensional con simetría esférica $V_D(r)$ es la ecuación de Schrödinger

$$\left[-\frac{1}{2}\vec{\nabla}_D^2 + V_D(r) \right] \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}),$$

donde $\vec{\nabla}_D^2$ denota el operador Laplaciano

$$\vec{\nabla}_D^2 = \frac{1}{r^{D-1}} \frac{\partial}{\partial r} r^{D-1} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\Lambda^2}{r^2},$$

con

$$\Lambda^2 = - \sum_{i=1}^{D-1} \frac{(\sin \theta_i)^{i+1-D}}{\left(\prod_{j=1}^{i-1} \sin \theta_j \right)^2} \frac{\partial}{\partial \theta_i} \left[(\sin \theta_i)^{D-i-1} \frac{\partial}{\partial \theta_i} \right],$$

y donde $\{E, \psi(\vec{r})\}$ son los autovalores y las correspondientes autofunciones que caracterizan las funciones de onda de la partícula con coordenadas hiperesféricas $\vec{r} \equiv (r, \Omega_{D-1})$: el radio r y los ángulos $\Omega_{D-1} \equiv (\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_{D-1})$. Este problema es separable (véase e.g. [21][A6]), de forma que

$$\psi_{E,l,\{\mu\}}(\vec{r}) = R_{E,l}(r)\mathcal{Y}_{l,\{\mu\}}(\Omega_{D-1}),$$

donde $R(r)$ y $\mathcal{Y}(\Omega_{D-1})$ denotan la función de onda radial y los armónicos hiperesféricos [21], que se caracterizan por los números cuánticos ($l \equiv \mu_1, \mu_2, \dots, \mu_{D-1} \equiv (l, \{\mu\})$). Por su parte, $R(r)$ satisface la siguiente ecuación de Schrödinger radial D -dimensional [21, 53]

$$-\frac{1}{2}R'' - \frac{D-1}{2r}R' + \left[\frac{l(l+D-2)}{r^2} + V_D(r) \right] R = ER. \quad (2.21)$$

Entonces, la densidad de probabilidad mecano-cuántica de la partícula es

$$\rho(\vec{r}) = |\psi_{E,l,\{\mu\}}(\vec{r})|^2 = R_{E,l}^2(r) |\mathcal{Y}_{l,\{\mu\}}(\Omega_{D-1})|^2,$$

si $R_{E,l}(r)$ es real, y cuya información de Fisher viene dada por

$$I[\rho] = \int \rho(\vec{r}) |\vec{\nabla}_D \ln \rho(\vec{r})|^2 d^D r = \int \frac{|\vec{\nabla}_D \rho(\vec{r})|^2}{\rho(\vec{r})} d^D r, \quad (2.22)$$

donde el elemento de volumen es

$$d^D r = r^{D-1} dr d\Omega_{D-1}; \quad d\Omega_{D-1} = \left(\prod_{j=1}^{D-2} (\sin \theta_j)^{2\alpha_j} d\theta_j \right) d\theta_{D-1},$$

con $2\alpha_j = D - j - 1$. La expresión (2.22) puede ser escrita como

$$I[\rho] = I_\omega[R] + I[\mathcal{Y}],$$

donde

$$I[\mathcal{Y}] = \int_{S_D} \frac{|\vec{\nabla}_{D-1} |\mathcal{Y}_{l,\{\mu\}}(\Omega_{D-1})|^2|^2}{|\mathcal{Y}_{l,\{\mu\}}(\Omega_{D-1})|^2} d\Omega_{D-1}$$

denota la parte angular de la información de Fisher, que ha sido recientemente calculada [62], y

$$I_\omega[R] = \int_0^\infty \frac{[\frac{d}{dr} R^2(r)]^2}{R^2(r)} \omega(r) dr; \quad \omega(r) = r^{D-1}$$

es la información de Fisher relativa radial, que describe la parte radial de $I[\rho]$, en cuyo cálculo estamos interesados. La comparación entre las ecuaciones (2.2) y (2.21), junto con la fórmula (2.19) nos permite obtener que

$$I_\omega[R] = 8[E - \langle V_D \rangle] - 4l(l+D-2)\langle r^{-2} \rangle,$$

que muestra la conexión explícita de la información de Fisher relativa, la energía cinética y el, así llamado, potencial centrífugo ficticio [240].

Funciones de tipo hipergeométrico

Las funciones $y_\nu(x)$ de tipo hipergeométrico, como ya ha sido comentado, satisfacen las ecuaciones (2.4) ó (2.7) y (2.8). Su información de Fisher relativa con respecto al peso de Pearson $\omega(x)$ dado por la ecuación (2.9) está definida como la información de Fisher relativa de la densidad de probabilidad asociada $\rho(x) = |y_\nu(x)|^2$ respecto a la función $\omega(x)$. Esta magnitud, de acuerdo con la expresión (2.18), es

$$I_\omega[y_\nu] = 4 \int_{\Delta} [y'_\nu(x)]^2 \omega(x) dx$$

y los valores esperados correspondientes vendrían dados por

$$\langle f(x) \rangle_\omega = \int_{\Delta} f(x) [y_\nu(x)]^2 \omega(x) dx,$$

i.e. se corresponden exactamente con aquellos definidos en la ecuación (2.13) de la sección anterior, y por tanto $\langle f(x) \rangle_\omega = \langle f(x) \rangle$.

Dado que las ecuaciones (2.4) ó (2.7) tienen la forma (2.2) con $a(x) = \tau(x)/\sigma(x)$ y $b(x) = \lambda_\nu/\sigma(x)$, la información de Fisher relativa se puede expresar de la siguiente manera

$$\begin{aligned} I_\omega[y_\nu] &= 2 \left\langle \frac{(2\sigma' - \tau)\sigma'}{\sigma^2} \right\rangle + 2(2\lambda_\nu - \sigma'') \left\langle \frac{1}{\sigma} \right\rangle + \text{t.f.} \\ &= K_1 \left\langle \frac{x^2}{\sigma^2(x)} \right\rangle + K_2 \left\langle \frac{x}{\sigma^2(x)} \right\rangle \\ &\quad + K_3 \left\langle \frac{1}{\sigma^2(x)} \right\rangle + K_4 \left\langle \frac{1}{\sigma(x)} \right\rangle + \text{t.f.}, \end{aligned} \quad (2.23)$$

donde las constantes K_i ($i = 1, \dots, 4$) vienen dadas por

$$\begin{aligned} K_1 &= 2\sigma'' (2\sigma'' - \tau'), \\ K_2 &= -2(\sigma'(0)(\tau' - 4\sigma''(0)) + \tau(0)\sigma''), \\ K_3 &= 2\sigma'(0)(2\sigma'(0) - \tau(0)), \\ K_4 &= -4\nu\tau' - 2((\nu - 1)\nu + 1)\sigma'', \end{aligned}$$

el término de frontera es

$$\left[4y_\nu(x)y'_\nu(x)\omega(x) + 2\frac{\sigma'(x)}{\sigma(x)}|y_\nu(x)|^2\omega(x) \right]_{\Delta},$$

y, como ya se ha dicho, los valores esperados se definen según la ecuación (2.13).

Para ilustrar la utilidad de estas expresiones generales, vamos a aplicarlas a las familias clásicas de polinomios ortogonales, por lo que el parámetro ν de la ecuación (2.23) es ahora un entero positivo n . Así, resulta que el término

	$\hat{H}_n(x)$	$\hat{L}_n^{(\alpha)}(x)$ ($\alpha > 1$)	$\hat{P}_n^{(\alpha,\beta)}(x)$ ($\alpha, \beta > 1$)
K_1	0	0	$-4(\alpha + \beta - 2)$
K_2	0	2	$4(\beta - \alpha)$
K_3	0	$2 - 2\alpha$	0
K_4	$8n$	$4n$	$4(n(n + \alpha + \beta + 1) + 1)$

Tabla 2.3: Constantes K_i de la ecuación (2.23) para las familias de polinomios ortonormales de Hermite, Laguerre y Jacobi.

de frontera de la ecuación (2.23) se anula para las familias de Hermite, Laguerre (si $\alpha > 1$) y Jacobi (si $\alpha, \beta > 1$). Los valores esperados y las constantes K_i que aparecen en la ecuación (2.23) están dados en las Tablas 2.1, 2.2 y 2.3, respectivamente. Los valores resultantes son

$$I_\omega(\hat{H}_n) = 8n,$$

$$I_\omega(\hat{L}_n^{(\alpha)}) = \frac{4n}{\alpha + 1}; \alpha > 1,$$

y

$$I_\omega(\hat{P}_n^{(\alpha,\beta)}) = \frac{n(n + 1 + \alpha + \beta)(2n + 1 + \alpha + \beta)(\alpha + \beta + 2)}{(\alpha + 1)(\beta + 1)}; \alpha, \beta > 1,$$

para la información de Fisher de las densidades asociadas a los polinomios ortonormales de Hermite $\hat{H}_n(x)$, Laguerre $\hat{L}_n^{(\alpha)}(x)$ y Jacobi $\hat{P}_n^{(\alpha,\beta)}(x)$, respecto a las funciones peso $\omega_H(x) = \exp(-x^2)$, $\omega_L(x) = x^\alpha e^{-x}$ y $\omega_J(x) = (1 - x)^\alpha (1 + x)^\beta$, respectivamente.

La información de Fisher existe en realidad cuando $\alpha > -1$ para los polinomios de Laguerre y cuando $\alpha, \beta > -1$ en el caso Jacobi, y diverge para otros valores, por lo que las expresiones que proporciona la ecuación (2.23) no cubren todo el rango de valores para los que existe esta magnitud. Sin embargo, la información de Fisher es una función analítica de los parámetros, por lo que los valores obtenidos a partir de la ecuación (2.23) pueden ser extendidos a todo el rango de valores.

En la Figura 2.1 la información de Fisher relativa $I_\omega(\hat{P}_n^{(\alpha,\beta)})$ se representa como una función de α para $n = 1$, $\beta = 1$. Nótese cómo esta magnitud crece cuando α tiende a -1 y a $+\infty$. En estos casos, tanto la densidad como la función peso se desplazan hacia $+1$ y -1 , respectivamente, incrementando el contenido de gradiente. Sin embargo, dado que la densidad para $n = 1$ tiene

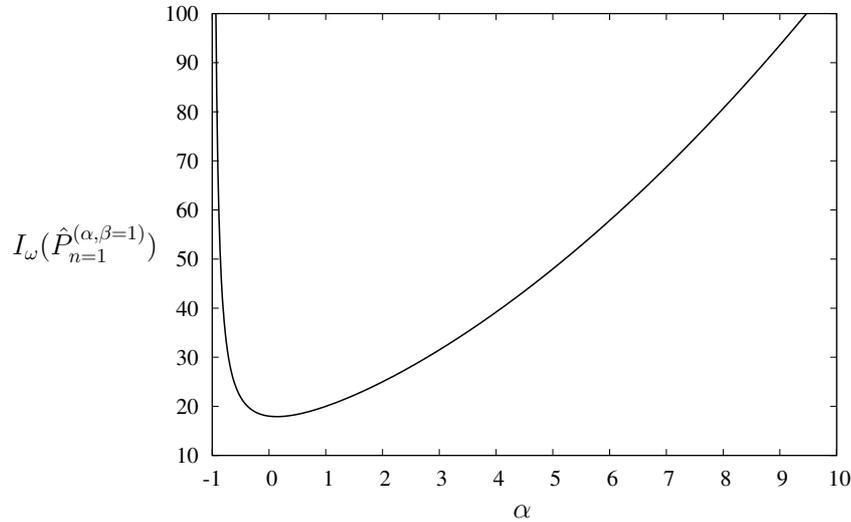


Figura 2.1: Información de Fisher relativa $I_{\omega}(\hat{P}_{n=1}^{(\alpha, \beta=1)})$ en función del parámetro α .

un cero en el intervalo de ortogonalidad, el contenido en gradiente aumenta más rápidamente para esta función que para la función peso, lo que conlleva un crecimiento en la información de Fisher relativa entre ambas.

2.4. Conclusiones

En este capítulo se presenta en primer lugar una metodología simple para calcular la información de Fisher de funciones especiales, basada en las ecuaciones diferenciales que satisfacen; incluyendo por tanto como casos particulares a las familias clásicas de polinomios ortogonales. Se ha ilustrado la expresión general resultante (dada en términos de valores esperados de los coeficientes de la ecuación diferencial) con los casos de las funciones de onda no relativista de un sistema mecano-cuántico monodimensional, donde la información de Fisher está íntimamente relacionada con magnitudes físicas del mismo; las funciones de Airy y las funciones de tipo Rakhmanov, obteniéndose la conocida información de Fisher de los polinomios ortogonales clásicos [239], como un caso particular y a modo de comprobación.

En segundo lugar se ha discutido el concepto de información de Fisher relativa entre una distribución de probabilidad y una función no negativa, y su cálculo a partir de las ecuaciones diferenciales que satisfacen las funciones de interés. Los resultados se han ilustrado por medio de problemas de física cuántica no relativista D -dimensional, donde la información de Fisher relativa se relaciona con magnitudes físicas fundamentales de estos sistemas. También se ha calculado la información de Fisher relativa de las funcio-

nes de tipo hipergeométrico, y se han hallado expresiones explícitas de tal magnitud al considerar los polinomios ortogonales clásicos.

Cabe destacar que, a través de este método basado en la ecuación diferencial de segundo orden, ha sido posible calcular de forma analítica la información de Fisher de las funciones planteadas, al contrario de lo que ocurre con otras medidas de información como la entropía de Shannon, sobre la que no existen expresiones analíticas explícitas salvo para los polinomios de Chebyshev [66,67,282] y otras subfamilias de polinomios de Gegenbauer [44,58,237] donde se han usado técnicas derivadas del análisis complejo.

Capítulo 3

Plano de Cramer-Rao de los polinomios ortogonales clásicos

Summary: Cramer-Rao information plane for classical orthogonal polynomials

The classical families of polynomials orthogonal with respect to a weight function $\omega(x)$ (Hermite, Laguerre and Jacobi), have been applied to many scientific fields [6, 46, 201, 254]. In particular these three families of polynomials control the wave function in numerous quantum systems [23, 201, 269].

The spreading of the associated densities to these polynomials can be complementarily studied by means of the variance V_ρ and various information measures such as the Shannon entropy S_ρ or the Fisher information I_ρ . In this chapter, the variance of the classical families of orthogonal polynomials is analytically determined in terms of the coefficients of the recurrence relation they satisfy. The Fisher information, computed in the previous chapter, is also considered. Moreover, two new information measures are proposed: the informational product (also called Fisher-Heisenberg or Cramer-Rao product) $\mathcal{P}_\rho = V_\rho I_\rho$ between the variance and the Fisher information and the Cramer-Rao information plane where these two measures are represented in each of its axes.

These two composite measures are motivated by the Cramer-Rao inequality,

$$V_\rho I_\rho \geq C,$$

where the constant $C \geq 0$ depend on the definition interval of the density. Let us notice that (i) the information-theoretic product $\mathcal{P}_\rho = V_\rho I_\rho$ has a lower bound, and (ii) the position of the density in the Cramer-Rao plane cannot be arbitrarily near to both axes simultaneously. Besides, due to the

transformation properties of the Fisher information and the variance under a change of scale in the density of the type $\hat{\rho}(x) = a\rho(ax)$:

$$\begin{aligned} I_{\hat{\rho}} &= a^2 I_{\rho}, \\ V_{\hat{\rho}} &= a^{-2} V_{\rho}, \end{aligned}$$

the Cramer-Rao product remains unchanged under such scale transformations.

The expressions of the Fisher information for the classical polynomials were obtained in the previous chapter. The variance has the expression

$$V(p_n) = \int_a^b (x - \langle x \rangle_n)^2 \rho_n(x) dx = \langle x^2 \rangle_n - \langle x \rangle_n^2,$$

where

$$\begin{aligned} \langle x \rangle_n &= \int_a^b x p_n^2(x) \omega(x) dx = b_n, \\ \langle x^2 \rangle_n &= \int_a^b x^2 p_n^2(x) \omega(x) dx = a_n^2 + b_n^2 + a_{n-1}^2, \end{aligned}$$

so that its final value is,

$$V(p_n) = a_n^2 + a_{n-1}^2,$$

where a_n and b_n are the coefficients of the recurrence relation satisfied by the corresponding family of polynomials p_n ,

$$x p_n(x) = a_n p_{n+1}(x) + b_n p_n(x) + a_{n-1} p_{n-1}(x).$$

The expressions for the classical families are

$$V(H_n) = n + \frac{1}{2},$$

$$V(L_n^{(\alpha)}) = 2n^2 + 2(\alpha + 1)n + \alpha + 1,$$

and

$$\begin{aligned} V(P_n^{(\alpha, \beta)}) &= \frac{4(n+1)(n+\alpha+1)(n+\beta+1)(n+\alpha+\beta+1)}{(2n+\alpha+\beta+1)(2n+\alpha+\beta+2)^2(2n+\alpha+\beta+3)} \\ &\quad + \frac{4n(n+\alpha)(n+\beta)(n+\alpha+\beta)}{(2n+\alpha+\beta-1)(2n+\alpha+\beta)^2(2n+\alpha+\beta+1)}, \end{aligned}$$

for the Hermite, Laguerre and Jacobi polynomials, respectively.

The Hermite polynomials only depend on the degree n , and as it increases, the oscillatory character and the spreading of the associated Rakhmanov density also increases. Then, both the variance and Fisher information grow with n , and this family of polynomials is represented in the Cramer-Rao

plane as a discrete set of points with increasing values of I_ρ and V_ρ . (See Figure 3.1).

The Laguerre polynomials depend on the parameter α and the degree n . The latter one has an effect similar to that in the Hermite polynomials; so, the Fisher information and variance grow with it. The parameter α expands the density without increasing the oscillatory behaviour. Thus, the variance grows with α , but the Fisher information decreases with it. In the Cramer-Rao plane, the Laguerre polynomials with $\alpha = 0$ form a discrete set of points with increasing values of V_ρ and I_ρ . Besides, the Laguerre polynomials with $\alpha > 1$ form a set of curves, where each of them is identified with a value of n and whose Fisher information decreases with α . (See Figure 3.6).

The Jacobi polynomials depend on a pair of parameters α and β and the degree n . Again, n controls the oscillatory behavior of the density, so the Fisher information grows with it. However, as the density is confined in a finite interval, the variance is bounded, and tends to $1/2$ for large values of n . The behaviour with the parameters α and β is more complex than for the previous polynomials. However, for large values of the parameters, the Fisher information diverges while the variance tends to zero. In the Cramer-Rao plane, the Jacobi polynomials with $\alpha = \beta = 0$ form a discrete set of points with increasing values of the Fisher information. The polynomials with $\alpha > 1, \beta = 0$ (or $\alpha = 0, \beta > 1$) form a set of curves that take lower values of the variance as α increases. Finally, the polynomials with $\alpha, \beta > 1$ are represented by an area for every value of n . The envelopes of such areas are given by the (Gegenbauer) polynomials with $\alpha = \beta$. (See Figure 3.14).

The contents of this chapter conform the following paper: J.S. Dehesa, P. Sánchez-Moreno and R.J. Yáñez, *Cramer-Rao information plane of orthogonal hypergeometric polynomials*, J. Comp. Appl. Math. **186** (2006) 523-541. Reference [A4].

3.1. Introducción

Los polinomios hipergeométricos continuos $\{p_n(x); n = 0, 1, \dots\}$ ortogonales con respecto a una función peso $\omega(x)$ en el intervalo real (a, b) , esto es, los polinomios que satisfacen que

$$\int_a^b p_n(x)p_m(x)\omega(x)dx = \delta_{mn}, \quad m, n \in \mathbb{N}$$

han demostrado su aplicabilidad no solo en las matemáticas sino también en muchas otras ciencias [6, 46, 201, 254]. En particular, las tres familias principales de polinomios ortogonales (Hermite, Laguerre y Jacobi) controlan las funciones de onda de los estados mecano-cuánticos de numerosos sistemas físicos definidos por ecuaciones de Schrödinger integrables [23, 201, 269].

La distribución de los polinomios ortogonales clásicos $\{p_n(x)\}$ en el intervalo de ortogonalidad (a, b) y el esparcimiento de su densidad de probabilidad asociada $\rho_n(x) = p_n^2(x)\omega(x)$ también definida en (a, b) , puede ser analizada no sólo por medio de la familiar varianza (que cuantifica la probabilidad alrededor de un punto concreto del intervalo, el centroide) sino también por magnitudes extraídas de la teoría de información, como son la información de Fisher [87] y la entropía de Shannon [244], que miden de forma complementaria y cualitativamente diferente el esparcimiento de los polinomios a lo largo de todo el intervalo soporte, sin dependencia alguna con ningún punto particular de dicho intervalo. La densidad $\rho_n(x)$ es relevante desde un punto de vista tanto matemático como físico. Esta función determina el comportamiento del cociente p_{n+1}/p_n cuando $n \rightarrow \infty$, como fue demostrado por Rakhmanov [222, 248]. Por otra parte, describe la densidad de probabilidad de los estados cuánticos de varios sistemas físicos prototípicos tales como el oscilador armónico, el átomo de hidrógeno o el rotador rígido [101], además de ser una muy buena aproximación a la densidad mecano-cuántica de muchos otros sistemas físicos [23, 201, 269].

El estudio de la distribución de los polinomios ortogonales clásicos por medio de medidas informacionales teóricas comenzó en los años noventa con el cálculo de su entropía de Shannon [13, 66, 67]. Los resultados hasta 2001 respecto a esta magnitud se encuentran recopilados en la referencia [63], donde también se puede ver en detalle la conexión entre estos polinomios clásicos y sus densidades de Rakhmanov asociadas $\rho_n(x)$ con algunos problemas de la física cuántica. Además, se ha puesto de manifiesto que este funcional logarítmico de la densidad de Rakhmanov no puede calcularse analíticamente de forma exacta, salvo para los polinomios de Chebyshev de primera y segunda clase [66, 67, 282] y para otras subfamilias de los polinomios de Gegenbauer [44, 58, 237]. Por ello, el esfuerzo investigador se centró inicialmente en la determinación del comportamiento asintótico (i.e., para grandes valores del grado n) de la entropía de Shannon de los polinomios ortogonales clásicos [13, 14, 16, 63, 169] y de otras clases polinómicas de ortogonalidad no estándar [42, 69, 271, 282], y posteriormente en el desarrollo de métodos computacionales eficientes para el cálculo numérico de tal magnitud en polinomios ortogonales de cualquier grado en un intervalo compacto [43].

La información de Fisher de los polinomios ortogonales clásicos, por el contrario, sí ha podido calcularse exactamente en 2005 [239] y, más recientemente, usando un método basado en la ecuación diferencial que satisfacen los polinomios tal como se describe en el capítulo anterior [A9]. Esto ha sido posible debido, esencialmente, a que esta magnitud es un funcional de la derivada de los polinomios, lo que facilita enormemente su cálculo analítico. La información de Fisher cuantifica el carácter oscilatorio de los polinomios; mide la concentración internodal de la nube de probabilidad de Rakhmanov asociada. Tiene, por tanto, una propiedad de localidad de la que no gozan

las otras dos medidas de esparcimiento (varianza, entropía de Shannon).

En este capítulo se abordan nuevas medidas de esparcimiento de los polinomios ortogonales; a saber los planos de información y los productos de incertidumbre o de información asociados que involucran dos de las tres medidas de esparcimiento antes mencionadas (varianza, información de Fisher y entropía de Shannon). Aquí nos centraremos en el plano de Cramer-Rao y en el producto informacional de Fisher-Heisenberg asociado, que involucran la información de Fisher y la varianza (también llamada medida de dispersión o medida de Heisenberg en contextos estadísticos y mecano-cuánticos, respectivamente).

Los planos de información y sus productos de incertidumbre asociados han mostrado una serie de propiedades de invariancia peculiares que no poseen las medidas de información individuales involucradas en ellos, habiendo demostrado su utilidad en teoría de señales [275], física atómica y molecular [106, 107, 234, 286], tecnología de la información y teoría de la información de sistemas mecano-cuánticos [50, 167, 175, 176, 206–209, 243, 247].

La estructura de este capítulo es la siguiente. En la Sección 3.2 se define el plano de Cramer-Rao y el producto de incertidumbre asociado, y se discuten sus propiedades principales. Posteriormente, en la Sección 3.3 se estudia la información de Fisher y la varianza de las tres familias clásicas de polinomios ortogonales en el intervalo real. En la Sección 3.4, la información de Fisher, la varianza, el plano y el producto informacional de Cramer-Rao se discuten en detalle para estas mismas tres familias de polinomios. Finalmente, se destacan algunas conclusiones y diversos problemas abiertos en la Sección 3.5.

Los resultados obtenidos en este primer estudio han dado lugar al siguiente artículo: J.S. Dehesa, P. Sánchez-Moreno y R.J. Yáñez, *Cramer-Rao information plane of orthogonal hypergeometric polynomials*, J. Comp. Appl. Math. **186** (2006) 523-541. Referencia [A4].

3.2. Plano y producto informacional de Cramer-Rao

Consideremos una función de densidad de probabilidad, normalizada a la unidad, $\rho(x)$. Su información de Fisher [87, 93], definida en el Capítulo 1, es el valor esperado del cuadrado de la derivada del logaritmo de $\rho(x)$, i.e.

$$I_\rho = \int_{\Delta} \rho(x) \left[\frac{d}{dx} \ln \rho(x) \right]^2 dx, \quad (3.1)$$

y la varianza de $\rho(x)$ viene dada por

$$V_\rho = \int_{\Delta} (x - \langle x \rangle)^2 \rho(x) dx = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2, \quad (3.2)$$

donde $\langle x^m \rangle$ es el valor esperado de x^m .

Estas dos magnitudes miden de forma diferente el esparcimiento de la densidad $\rho(x)$, dada la diferencia funcional que existe entre sus definiciones. La información de Fisher es esencialmente un funcional local de la densidad $\rho(x)$ por lo que es muy sensible a variaciones locales de la misma. Por el contrario, la varianza es una medida global de la densidad, en un sentido incluso más fuerte que la entropía de Shannon debido al menor peso que le da ésta a las colas de la distribución.

La relación de Cramer-Rao (1.5):

$$V_\rho I_\rho \geq C,$$

donde $C \geq 0$ es una constante, muestra que la información de Fisher y la varianza están estrechamente relacionadas, por lo que la caracterización de la densidad $\rho(x)$ resulta bastante más completa cuando se analiza desde el punto de vista de su posición en un plano cuyas coordenadas son la información de Fisher y la varianza. Este plano se llama, por razones evidentes, plano de Cramer-Rao o incluso de Fisher-Heisenberg. Como ya se dijo en la Subsección 1.3.2, la cota C es igual a la unidad cuando el dominio de definición de la densidad $\rho(x)$ es toda la recta real, mientras que se tiene trivialmente que $C = 0$ para aquellas densidades definidas en un intervalo finito (a, b) . No se conoce una cota general no trivial para el caso en el que el dominio de definición es un intervalo semi-infinito del tipo $(0, +\infty)$. Sin embargo, cuando la densidad de probabilidad se anula en los límites finitos de su intervalo de definición, i.e. $\rho(a) = \rho(b) = 0$ si el dominio es (a, b) , o $\rho(0) = 0$ si el dominio es $(0, +\infty)$, resulta que dichas densidades sí cumplen la desigualdad de Cramer-Rao estándar $V_\rho I_\rho \geq 1$.

La desigualdad de Cramer-Rao motiva la introducción de una nueva medida de información: el producto informacional Fisher-Heisenberg

$$\mathcal{P}_\rho = I_\rho V_\rho, \quad (3.3)$$

que está acotado inferiormente por la cota de la desigualdad de Cramer-Rao. Además, teniendo en cuenta las relaciones de escalamiento de la información de Fisher (1.7) y de la varianza (1.8),

$$\begin{aligned} I_{\hat{\rho}} &= a^2 I_\rho, \\ V_{\hat{\rho}} &= a^{-2} V_\rho, \end{aligned}$$

donde $\hat{\rho}(x) = a\rho(ax)$, podemos concluir que el producto informacional Fisher-Heisenberg es invariante bajo tales cambios de escala.

Finalmente, merece la pena destacar la posición de la distribución Gaussiana en el plano Cramer-Rao. El producto informacional para cualquier distribución de este tipo es igual a la unidad, $\mathcal{P}_\rho = I_\rho V_\rho = 1$, por lo que tales densidades pertenecen a la curva $I_\rho V_\rho = 1$, que constituye la frontera inferior de la región que ocuparían las densidades de probabilidad que cumplen la desigualdad de Cramer-Rao estándar.

3.3. Información de Fisher y varianza de los polinomios ortogonales clásicos

Sea $\{p_n(x)\}$ una sucesión de polinomios ortogonales reales con respecto a la función peso $\omega(x)$ en el intervalo $(a, b) \subseteq \mathbb{R}$, i.e.

$$\int_a^b p_n(x)p_m(x)\omega(x) = \delta_{n,m} ; m, n \in \mathbb{N}$$

donde $\deg p_n(x) = n$. Consideramos que la función peso $\omega(x)$ es no negativa, i.e. $\omega(x) \geq 0, \forall x \in (a, b)$. Entonces las funciones

$$\rho_n(x) = p_n^2(x)\omega(x) \tag{3.4}$$

son densidades de probabilidad normalizadas a la unidad.

Estos polinomios $p_n(x)$ se llaman de tipo hipergeométrico, y pueden ser reducidos por medio de cambios de variable lineales a una de las tres familias clásicas, i.e. Hermite, Laguerre y Jacobi, que pueden ser caracterizadas de diversas formas [4, 5, 189, 201]. Estos polinomios satisfacen la siguiente ecuación diferencial

$$\sigma(x)p_n''(x) + \tau(x)p_n'(x) + \lambda_n p_n(x) = 0, \tag{3.5}$$

donde $\sigma(x)$ y $\tau(x)$ son polinomios de, a lo sumo, segundo y primer grado, respectivamente y se define el escalar como $\lambda_n = n\tau' + \frac{1}{2}n(n-1)\sigma''$. Además, estos polinomios cumplen una relación de recurrencia a tres términos

$$xp_n(x) = a_n p_{n+1}(x) + b_n p_n(x) + a_{n-1} p_{n-1}(x), \tag{3.6}$$

donde a_n y b_n son escalares. En las tablas 2.1 y 2.2 se pueden encontrar los coeficientes de estas dos expresiones para las tres familias clásicas de polinomios ortogonales.

Al igual que en el capítulo anterior, las medias de información de los $p_n(x)$ se definen como las medidas de información de las densidades de Rakhmanov $\rho_n(x)$ asociadas definidas en la ecuación (3.4), y proporcionan una forma de medir cuantitativamente el esparcimiento de los polinomios en el intervalo (a, b) . Entonces, la información de Fisher $I(p_n)$ de los polinomios ortogonales clásicos $p_n(x)$ es, de acuerdo con la ecuación (3.1), la integral

$$\begin{aligned} I[p_n] &= \int_a^b \rho_n(x) \left[\frac{d}{dx} \ln \rho_n(x) \right]^2 dx \\ &= \int_a^b p_n^2(x)\omega(x) \left\{ \frac{d}{dx} \ln [p_n^2(x)\omega(x)] \right\}^2 dx \end{aligned}$$

La información de Fisher para los polinomios ortonormales clásicos ya ha sido discutida en el capítulo anterior, donde se dan las expresiones para

cada una de las distintas familias. A continuación se resumen brevemente estos resultados de forma esquemática.

Esta magnitud se ha calculado analíticamente [239] por medio de la ecuación diferencial (3.5) y las Tablas 2.1 y 2.2. Los valores obtenidos para la información de Fisher son

- Polinomios de Hermite $H_n(x)$, $n = 0, 1, 2, \dots$:

$$I(H_n) = 4n + 2 \quad (3.7)$$

- Polinomios de Laguerre $L_n^{(\alpha)}(x)$, $\alpha > -1$ y $n = 0, 1, 2, \dots$:

$$I(L_n^{(\alpha)}) = \begin{cases} 4n + 1 & \text{si } \alpha = 0 \\ \frac{(2n + 1)\alpha + 1}{\alpha^2 - 1} & \text{si } \alpha > 1 \\ \infty & \text{en otro caso} \end{cases} \quad (3.8)$$

- Polinomios de Jacobi $P_n^{(a,b)}(x)$; $\alpha, \beta > -1$ y $n = 0, 1, 2, \dots$:

$$I(P_n^{(\alpha,\beta)}) \quad (3.9)$$

$$= \begin{cases} \frac{2n+\alpha+\beta+1}{4(n+\alpha+\beta-1)} \left[n(n+\alpha+\beta-1) \left(\frac{n+\alpha}{\beta+1} + 2 + \frac{n+\beta}{\alpha+1} \right) \right. \\ \quad \left. + (n+1)(n+\alpha+\beta) \left(\frac{n+\alpha}{\beta-1} + 2 + \frac{n+\beta}{\alpha-1} \right) \right] & \text{si } \alpha, \beta > 1 \\ \frac{2n+\alpha+1}{4} \left[\frac{n^2}{\alpha+1} + n + (4n+1)(n+\alpha+1) + \frac{(n+1)^2}{\alpha-1} \right] & \text{si } \alpha > 1, \beta = 0 \\ 2n(n+1)(2n+1) & \text{si } \alpha, \beta = 0 \\ \infty & \text{en otro caso} \end{cases}$$

Donde se ha de tener en cuenta la simetría $I(P_n^{(\alpha,\beta)}) = I(P_n^{(\beta,\alpha)})$ entre los parámetros α y β para el caso $\alpha = 0, \beta > 1$.

Los polinomios de Legendre $P_n(x)$ y de Gegenbauer $C_n^\lambda(x)$ están relacionados con los polinomios de Jacobi a través de las siguientes relaciones,

$$P_n(x) = P_n^{(0,0)}(x), \quad C_n^\lambda = P_n^{(\lambda-1/2, \lambda-1/2)}(x),$$

respectivamente. Por tanto, a partir de la ecuación (3.9), podemos obtener las informaciones de Fisher de estas dos subfamilias de los polinomios de Jacobi. Se obtiene

$$I(P_n) = 2n(n+1)(2n+1)$$

para los polinomios de Legendre, y

$$I(C_n^\lambda) = \frac{2n+2\lambda}{2} \left[\frac{n(n+2\lambda)}{\lambda + \frac{1}{2}} + \frac{(n+1)(n+2\lambda-1)}{\lambda - \frac{3}{2}} \right], \quad \alpha > 1,$$

para los polinomios de Gegenbauer con parámetro λ .

3. Plano de Cramer-Rao de los polinomios ortogonales clásicos 47

Merece la pena destacar que para valores elevados del grado n , la información de Fisher es una función lineal de n para los polinomios de Laguerre y de Hermite, mientras que el comportamiento asintótico va como n^3 para los de Jacobi.

La varianza de los polinomios ortogonales clásicos es, de acuerdo con la ecuación (3.2),

$$V(p_n) = \int_a^b (x - \langle x \rangle_n)^2 \rho_n(x) dx = \langle x^2 \rangle_n - \langle x \rangle_n^2,$$

donde

$$\langle x \rangle_n = \int_a^b x p_n^2(x) \omega(x) dx = b_n,$$

$$\langle x^2 \rangle_n = \int_a^b x^2 p_n^2(x) \omega(x) dx = a_n^2 + b_n^2 + a_{n-1}^2,$$

por lo que,

$$V(p_n) = a_n^2 + a_{n-1}^2$$

es la varianza en términos de los coeficientes de la relación de recurrencia (3.6). Por medio de estos coeficientes dados en las Tablas 2.1 y 2.2, se obtienen los siguientes valores para las varianzas de los polinomios ortogonales clásicos.

- Polinomios de Hermite $H_n(x)$; $n = 0, 1, 2, \dots$:

$$V(H_n) = n + \frac{1}{2} \quad (3.10)$$

- Polinomios de Laguerre $L_n^{(\alpha)}(x)$; $\alpha > -1$ y $n = 0, 1, 2, \dots$:

$$V(L_n^{(\alpha)}) = 2n^2 + 2(\alpha + 1)n + \alpha + 1 \quad (3.11)$$

- Polinomios de Jacobi $P_n^{(\alpha, \beta)}(x)$; $\alpha, \beta > -1$ y $n = 0, 1, 2, \dots$:

$$V(P_n^{(\alpha, \beta)}) = \frac{4(n+1)(n+\alpha+1)(n+\beta+1)(n+\alpha+\beta+1)}{(2n+\alpha+\beta+1)(2n+\alpha+\beta+2)^2(2n+\alpha+\beta+3)} + \frac{4n(n+\alpha)(n+\beta)(n+\alpha+\beta)}{(2n+\alpha+\beta-1)(2n+\alpha+\beta)^2(2n+\alpha+\beta+1)} \quad (3.12)$$

Nótese que el comportamiento asintótico (i.e. para grandes valores de n) de la varianza de estos polinomios es n y $2n^2$ para los casos de Hermite y Laguerre, respectivamente, y tiende a $1/2$ para los polinomios de Jacobi

3.4. Discusión del plano de Cramer-Rao

En esta sección se calcula la información de Fisher $I(p_n)$ y la varianza $V(p_n)$ de los polinomios de Hermite, Laguerre y Jacobi, y se describe la región ocupada por estos polinomios en el plano de Cramer-Rao, esto es, el conjunto de puntos (I, V) que se obtiene para cada una de las familias de polinomios. Además, teniendo en cuenta las ecuaciones (3.3) y (3.4), se define una nueva medida informacional para estudiar la dispersión de las densidades de Rakhmanov de los polinomios ortogonales clásicos y, en consecuencia, de los propios polinomios ortogonales. Esta nueva medida de información es el producto $\mathcal{P}(p_n) = I(p_n)V(p_n)$.

3.4.1. Polinomios de Hermite

Para los polinomios de Hermite $H_n(x)$, $n = 0, 1, 2, \dots$, de acuerdo con las ecuaciones (3.7) y (3.10), se tiene que tanto la información de Fisher $I(H_n)$ como la varianza $V(H_n)$ crecen linealmente con el grado n de los polinomios. Es más, se observa que $I(H_n) = 4V(H_n)$. La región que estos polinomios ocupan en el plano Cramer-Rao aparece como la sucesión discreta de puntos de la Figura 3.1. En cuanto al producto informacional, resulta

$$\mathcal{P}(H_n) = (2n + 1)^2 - 1.$$

Nótese que cualquiera de estas medidas de información puede usarse para determinar el grado del polinomio correspondiente. Por ejemplo, el grado n de un polinomio con un valor de la información de Fisher igual a I , es $(I - 2)/4$. Si la varianza es V , el grado es $n = V - 1/2$; o en términos del producto informacional $n = (\sqrt{\mathcal{P}} - 1)/2$. Esto es trivial debido a que los polinomios de Hermite están definidos por un solo parámetro n , el grado, y por tanto, una sola medida de información que sea biyectiva en este parámetro basta para identificar el polinomio medido.

Es posible comprender el comportamiento de estas medidas de información mediante la Figura 3.2, que muestra las densidades de Rakhmanov $\rho_n(x) = H_n^2(x) \exp(-x^2)$ (véase la ecuación (3.4)) de los polinomios de Hermite con grados $n = 0, 2$ y 4 . Se aprecia que el comportamiento oscilatorio de la densidad aumenta de forma regular con n provocando que la información de Fisher crezca de forma lineal con el grado. Además, la densidad se va expandiendo hasta distancias cada vez más alejadas del origen, por lo que la varianza también crece con n . El producto informacional también refleja este fenómeno, pero considerablemente incrementado.

3.4.2. Polinomios de Laguerre

La información de Fisher de los polinomios de Laguerre $I(L_n^{(\alpha)})$, $n = 0, 1, 2, \dots$, con parámetro α es finita sólo si $\alpha = 0$ ó $\alpha > 1$, como se ha visto

3. Plano de Cramer-Rao de los polinomios ortogonales clásicos 49

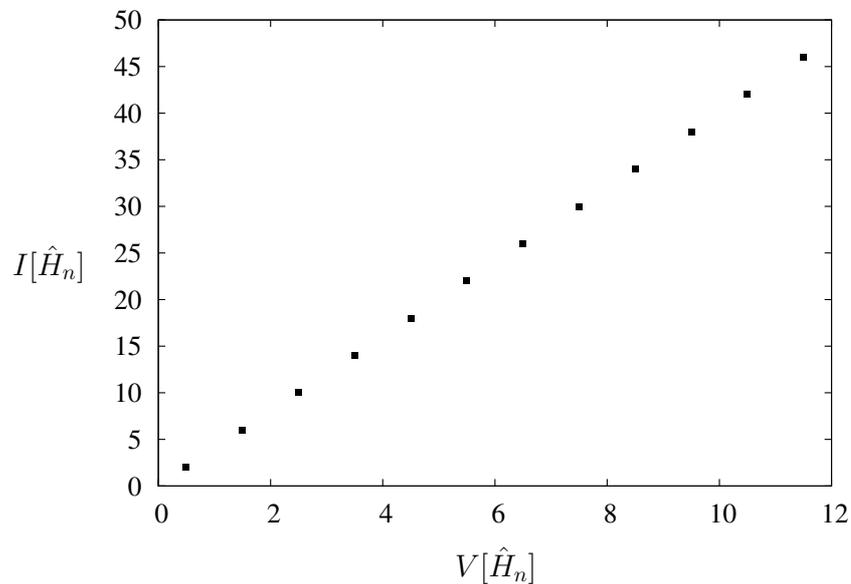


Figura 3.1: Plano de Cramer-Rao de los polinomios de Hermite. Información de Fisher y varianza crecen con el grado n desde el valor mínimo para $n = 0$.

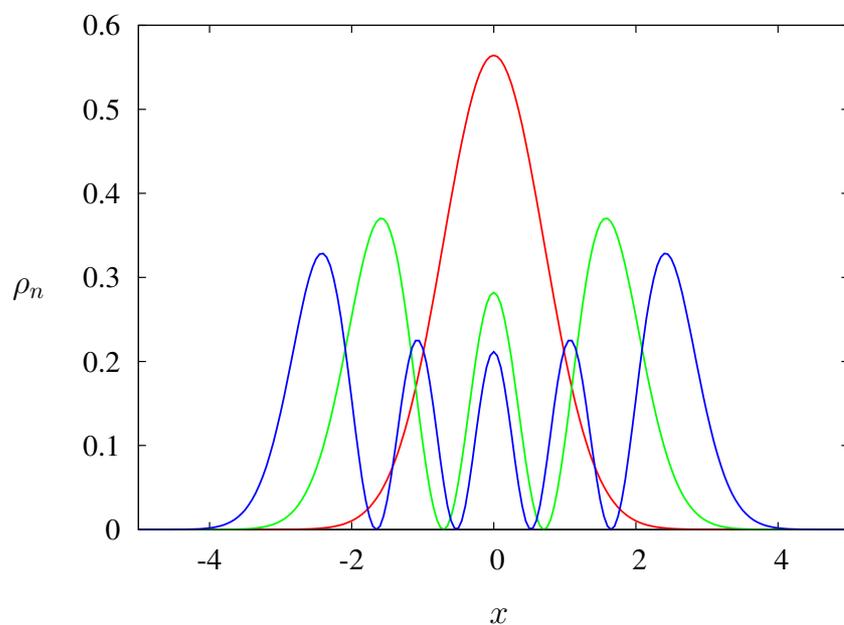


Figura 3.2: Densidades de probabilidad de Rakhmanov $\rho_n(x) = \hat{H}_n(x) \exp(-x^2)$ para los polinomios de Hermite con grados $n = 0$ (línea roja), $n = 2$ (línea verde) y $n = 4$ (línea azul).

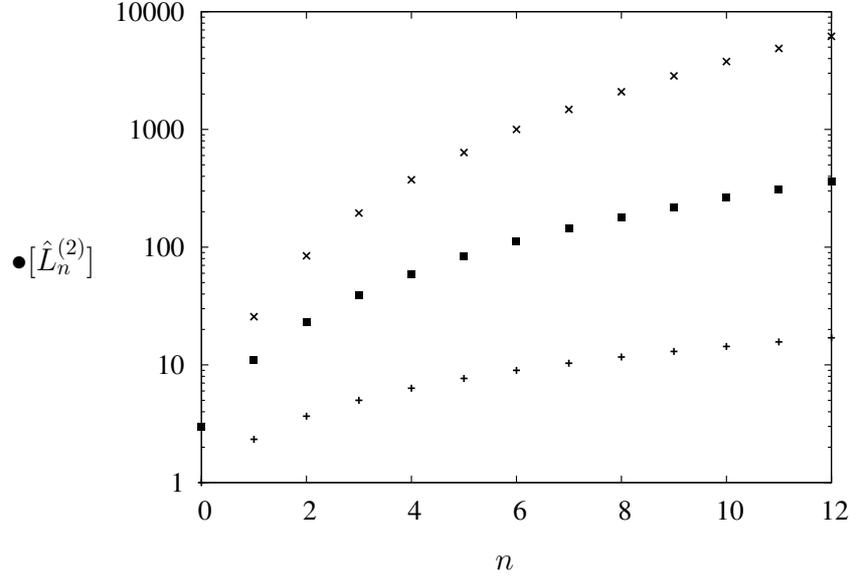


Figura 3.3: Varianza $V(\hat{L}_n^{(2)})$ (■), información de Fisher $I(\hat{L}_n^{(2)})$ (+) y producto informacional $\mathcal{P}(\hat{L}_n^{(2)})$ (×), de los polinomios de Laguerre con parámetro $\alpha = 2$ en función del grado n .

en la sección anterior. En ambos casos, la información de Fisher depende linealmente del grado del polinomio, mientras que la varianza (que es finita si $\alpha > -1$) depende cuadráticamente de n . El producto informacional $\mathcal{P}(L_n^{(\alpha)})$ es

$$\mathcal{P}(L_n^{(\alpha)}) = \begin{cases} (2n^2 + 2(\alpha + 1)n + \alpha + 1)(4n + 1) & \text{si } \alpha = 0 \\ (2n^2 + 2(\alpha + 1)n + \alpha + 1) \frac{(2n + 1)\alpha + 1}{\alpha^2 - 1} & \text{si } \alpha > 1 \\ +\infty & \text{en otro caso} \end{cases}$$

donde se observa la dependencia cúbica de esta magnitud con el grado, debido, claro está, al efecto multiplicativo de información de Fisher y varianza. En la Figura 3.3 se muestran estas tres medidas de información para los polinomios de Laguerre $L_n^{(\alpha)}$ de parámetro $\alpha = 2$ en función del grado n .

En cuanto a la dependencia con el parámetro α , estas magnitudes informacionales permiten estimar cuantitativamente la variación del carácter oscilatorio y del esparcimiento de las densidades de Rakhmanov asociadas a estos polinomios $\rho_n(x; \alpha) = [L_n^{(\alpha)}(x)]^2 x^\alpha \exp(-x)$ cuando variamos dicho parámetro. Así, la información de Fisher decrece con α , tendiendo a cero monótonamente con el siguiente comportamiento asintótico cuando α tiende a infinito:

$$I(L_n^{(\alpha)}) = \frac{2n}{\alpha} + O(\alpha^{-2}), \quad \alpha \gg 1.$$

En cuanto a la varianza, ésta crece linealmente con el parámetro α desde

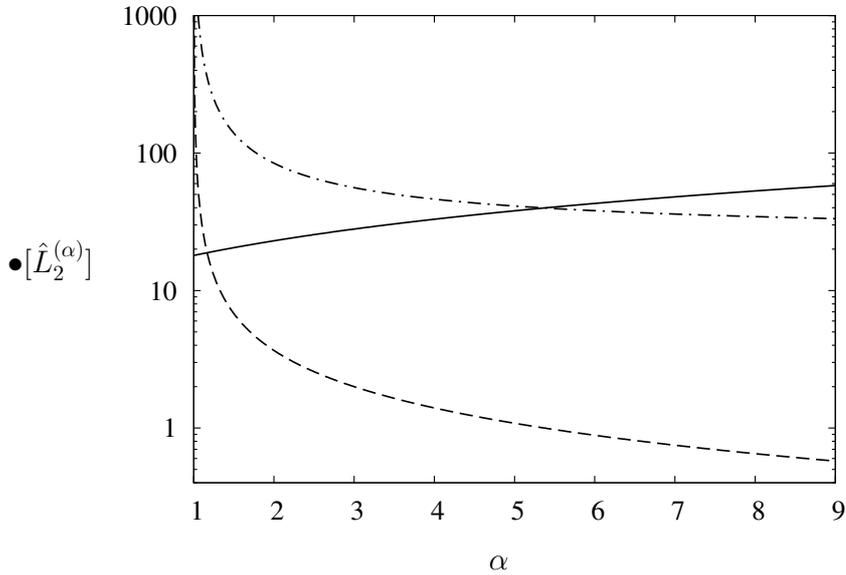


Figura 3.4: Varianza $V(\hat{L}_2^{(\alpha)})$ (línea continua), información de Fisher $I(\hat{L}_2^{(\alpha)})$ (línea discontinua) y producto informacional $\mathcal{P}(\hat{L}_2^{(\alpha)})$ (línea a puntos y rayas), de los polinomios de Laguerre con grado $n = 2$ en función del parámetro α .

el valor $V(L_n^{(-1)}) = 2n^2$ para $\alpha = -1$. El producto informacional $\mathcal{P}(L_n^{(\alpha)})$ decrece monótonamente con α , y tiende a la siguiente constante distinta de cero

$$\mathcal{P}(L_n^{(\alpha)}) \sim 2n(2n + 1), \alpha \gg 1.$$

En la Figura 3.4 se muestran estas tres medidas de información para los polinomios de Laguerre $L_n^{(\alpha)}$ con grado $n = 2$ en función del parámetro α .

Estos comportamientos pueden ser explicados mediante la Figura 3.5 donde se representan las densidades de Rakhmanov asociadas a los polinomios de Laguerre $L_0^{(0)}$, $L_0^{(2)}$, $L_2^{(0)}$ y $L_2^{(2)}$. Se observa claramente que, para un valor dado de α , la densidad aumenta el número de oscilaciones con n , al tiempo que se extiende más en el intervalo, alcanzando regiones más alejadas del origen. Esto implica la dependencia monótonamente creciente de la información de Fisher y de la varianza con n . En cuanto a la dependencia con el parámetro α , se observa cómo la densidad de probabilidad aumenta paulatinamente su suavidad conforme crece el valor de dicho parámetro, lo que provoca una disminución en la información de Fisher. Además, también se advierte cómo el origen repele la densidad de probabilidad conforme α incrementa su valor. Este fenómeno, unido al suavizamiento antes comentado, provoca el incremento de la varianza.

Finalmente, si $\alpha = 0$, tenemos que

$$I(L_n) = 4n + 1, \quad V(L_n) = 2n^2 + 2n + 1,$$

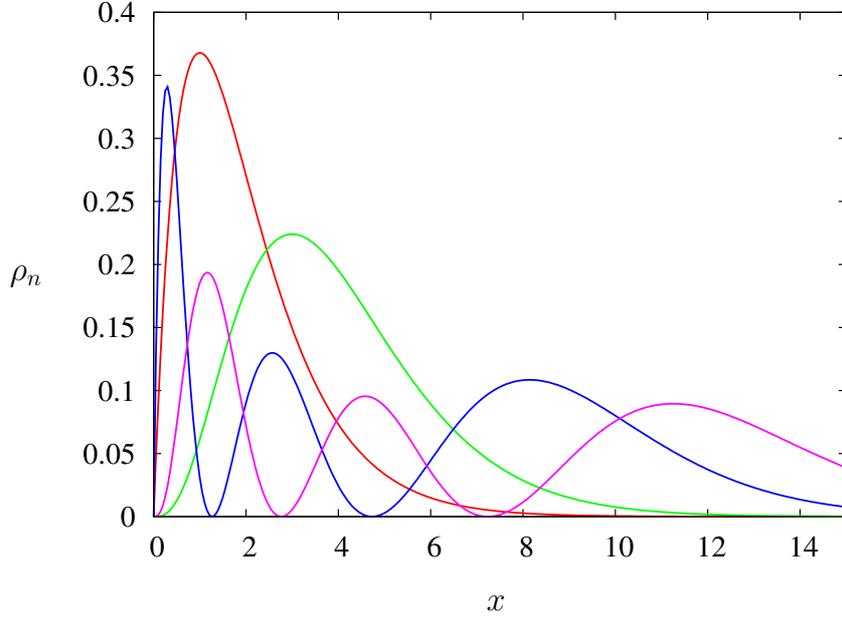


Figura 3.5: Densidades de probabilidad de Rakhmanov $\rho_n(x) = \hat{L}_n^{(\alpha)}(x)x^\alpha \exp(-x)$ para los polinomios de Laguerre con grados y parámetros $(n = 0, \alpha = 1)$ (línea roja), $(n = 0, \alpha = 3)$ (línea verde), $(n = 2, \alpha = 1)$ (línea azul), y $(n = 2, \alpha = 3)$ (línea magenta).

por lo que la región en el plano Cramer-Rao correspondiente a estos polinomios es una sucesión discreta de puntos siguiendo una línea potencial del tipo $I(L_n) \sim \sqrt{V(L_n)}$.

En la Figura 3.6 se representa el plano de Cramer-Rao de los polinomios de Laguerre. Sólo los polinomios con $\alpha = 0$ y $\alpha > 1$ están representados, pues la información de Fisher diverge para los polinomios con $\alpha \in (-1, 0) \cup (0, 1)$. En este plano se representan simultáneamente las variaciones de estas medidas de información con el grado n y el parámetro α . En primer lugar, se observa que es posible determinar un polinomio dada la pareja de valores (I, V) ; de hecho, a partir de las ecuaciones (3.8) y (3.11), se puede determinar el grado n y el parámetro α de forma directa aunque algo farragosa. En segundo lugar, nótese cómo los puntos en el plano correspondientes a los polinomios con $\alpha = 0$ forman una curva cóncava discreta claramente diferenciada del resto de polinomios con $\alpha > 1$, siendo los valores de la información de Fisher y la varianza para estos puntos de

$$\begin{aligned} I(L_n^{(0)}) &= 4n + 1, \\ V(L_n^{(0)}) &= 2n^2 + 2n + 1. \end{aligned}$$

De hecho, los puntos correspondientes a estos polinomios $L_n^{(0)}(x)$ se sitúan a la izquierda de la curva de valores para los polinomios $L_n^{(\alpha)}(x)$ con $\alpha > 1$,

3. Plano de Cramer-Rao de los polinomios ortogonales clásicos 53

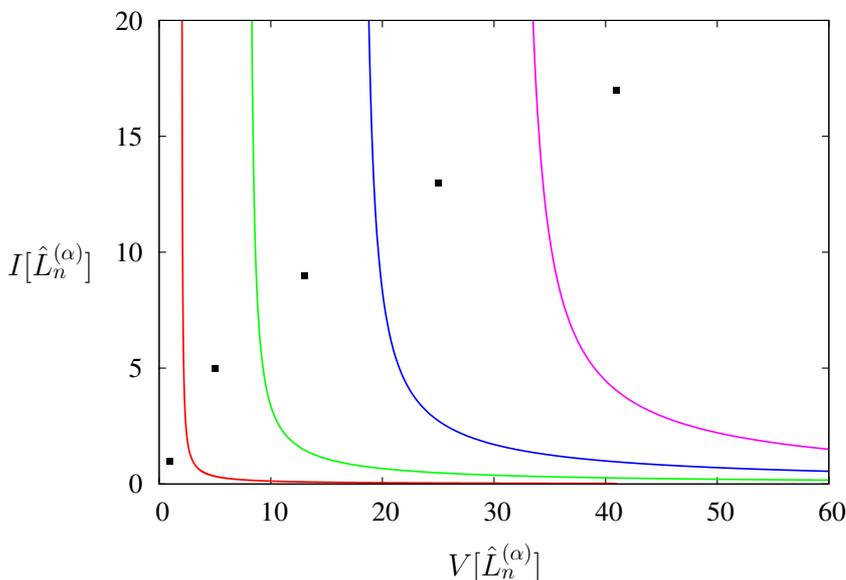


Figura 3.6: Plano de Cramer-Rao de los polinomios de Laguerre. Puntos discretos: polinomios correspondientes a $\alpha = 0$, la información de Fisher y la varianza crecen con el grado n . Líneas continuas: polinomios correspondientes a $\alpha > 1$, con $n = 0, 1, 2$ y 3 (líneas roja, verde, azul y magenta, respectivamente), la información de Fisher disminuye con el parámetro α .

indicando que los polinomios con $\alpha = 0$ tienen una varianza menor que el resto de polinomios, cuyo valor límite en cada una de las correspondientes asíntotas es $V(L_n^{(1)}) = 2n^2 + 2n + 1$. En cuanto a la información de Fisher, podemos decir a la vista del plano de Cramer-Rao, que siempre existe un polinomio $L_n^{(\alpha^*)}$, con parámetro $\alpha^* > 1$, cuya información de Fisher iguala a la de $L_n^{(0)}$, siendo esta menor o mayor que la de $L_n^{(0)}$ cuando el parámetro α es mayor o menor que α^* , respectivamente.

3.4.3. Polinomios de Jacobi

La información de Fisher de los polinomios de Jacobi $P_n^{(\alpha, \beta)}(x)$ es finita solo si (a) $\alpha = \beta = 0$, (b) $\alpha = 0$ y $\beta > 1$ y, por simetría, $\alpha > 1$ y $\beta = 0$, y (c) $\alpha > 1$ y $\beta > 1$, como establece la ecuación (3.9). En todos estos casos se encuentra una dependencia cúbica con el grado n ; véase la Figura 3.7, donde tal variación se muestra explícitamente para los valores de los parámetros ($\alpha = \beta = 0$), ($\alpha = 2, \beta = 0$), y ($\alpha = 2, \beta = 3$). Este comportamiento indica que la densidad de Rakhmanov correspondiente se concentra, cuando el grado n crece, alrededor de un número paulatinamente mayor de nodos, (i.e. el gradiente aumenta enormemente entre estas coordenadas). En la Figura 3.8 se muestra este fenómeno para densidades de Rakhmanov con parámetros de los tipos (a), (b) y (c) anteriormente comentados. Por completitud cabe

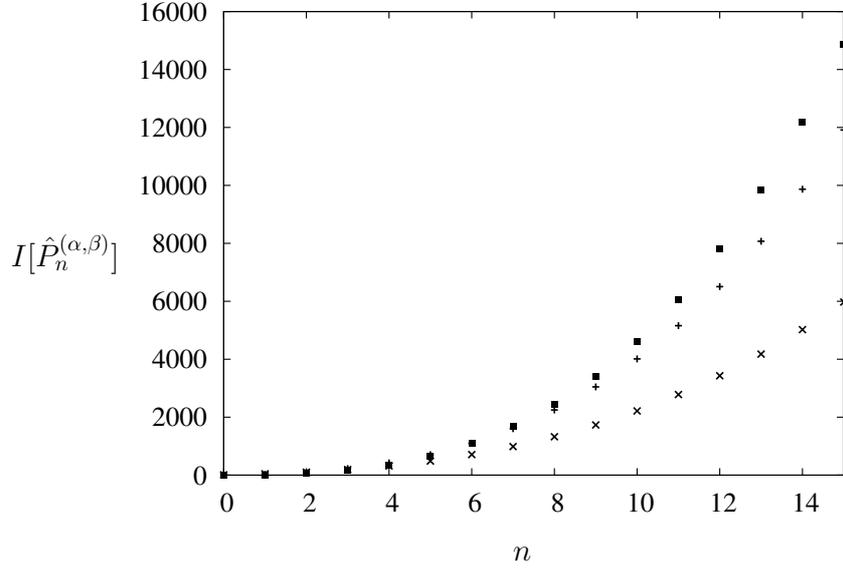


Figura 3.7: Información de Fisher $I[\hat{P}_n^{(\alpha, \beta)}]$ en función del grado n , para los polinomios con parámetros $(\alpha = \beta = 0)$ (■), $(\alpha = 2, \beta = 0)$ (+), y $(\alpha = 2, \beta = 3)$ (x).

mencionar que, de acuerdo con la ecuación (3.9), para valores altos de n la información de Fisher $I(P_n^{(\alpha, \beta)})$ tiene el siguiente comportamiento asintótico

$$I(P_n^{(\alpha, \beta)}) = \begin{cases} \frac{(\alpha\beta - 1)(\alpha + \beta)}{(\alpha^2 - 1)(\beta^2 - 1)} n^3 + O(n^2) & \text{si } \alpha, \beta > 1 \\ \frac{2\alpha^2 + \alpha - 2}{\alpha^2 - 1} n^3 + O(n^2) & \text{si } \alpha > 1, \beta = 0 \\ 4n^3 + O(n^2) & \text{si } \alpha, \beta = 0 \end{cases}$$

La varianza de los polinomios $V(P_n^{(\alpha, \beta)})$ está siempre bien definida para cualquier par de valores de los parámetros $\alpha, \beta > -1$, como se desprende de la ecuación (3.12). La dependencia con el grado n en el caso de las densidades dadas por los parámetros $(\alpha = \beta = 0)$, $(\alpha = \beta = 1)$, $(\alpha = 2, \beta = 0)$, y $(\alpha = 2, \beta = 3)$ se representa en la Figura 3.9. Nótese que esta magnitud (i) decrece lentamente hasta $1/2$, valor que alcanza cuando $\alpha = \beta = 0$, excepto si $n = 0$ (donde tendríamos una densidad uniforme) ya que entonces la varianza tiende a $1/3$, y (ii) crece lentamente a este valor de $1/2$ para el resto de valores de (α, β) , y de forma que el máximo valor de la varianza se obtiene para el caso de los polinomios de Gegenbauer ($\alpha = \beta = 1$).

La variación del producto informacional $\mathcal{P}(P_n^{(\alpha, \beta)})$ con el grado n se muestra, para los valores de los parámetros $(\alpha = \beta = 0)$, $(\alpha = 2, \beta = 0)$, y $(\alpha = 2, \beta = 3)$, en la Figura 3.10. Se observa que esta magnitud es una función creciente del grado n , y va como n^3 para valores grandes de n .

3. Plano de Cramer-Rao de los polinomios ortogonales clásicos 55

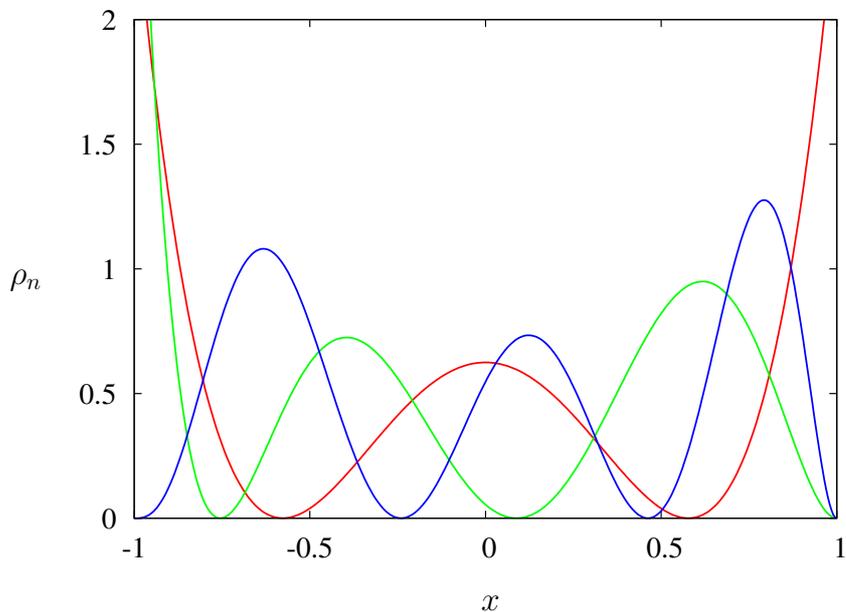


Figura 3.8: Densidades de probabilidad de Rakhmanov $\rho_n(x) = \hat{P}_n^{(\alpha,\beta)}(x)(1-x)^\alpha(1+x)^\beta$ para los polinomios de Jacobi con grado $n = 2$ y parámetros $(\alpha = \beta = 0)$ (línea roja), $(\alpha = 2, \beta = 0)$ (línea verde), y $(\alpha = 2, \beta = 3)$ (línea azul).

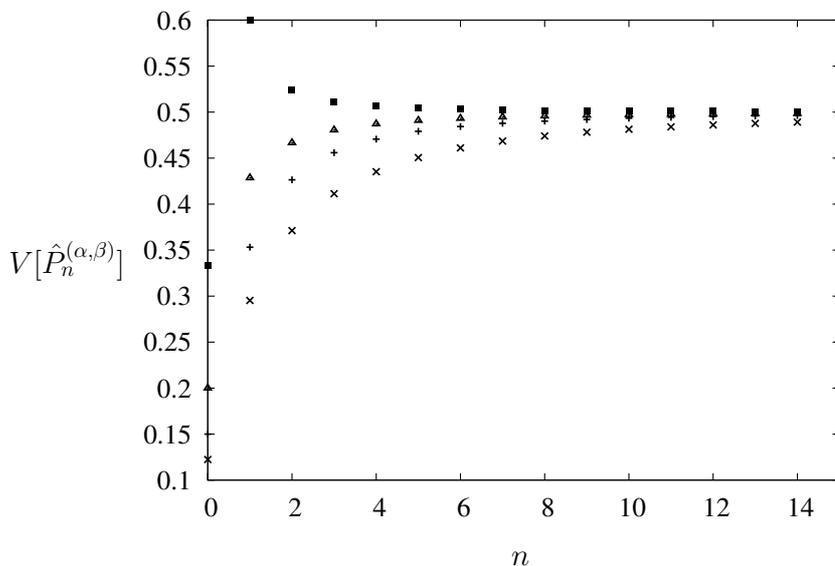


Figura 3.9: Varianza $V[\hat{P}_n^{(\alpha,\beta)}]$ en función del grado n , para los polinomios con parámetros $(\alpha = \beta = 0)$ (■), $(\alpha = \beta = 1)$ (▲), $(\alpha = 2, \beta = 0)$ (+), y $(\alpha = 2, \beta = 3)$ (×).

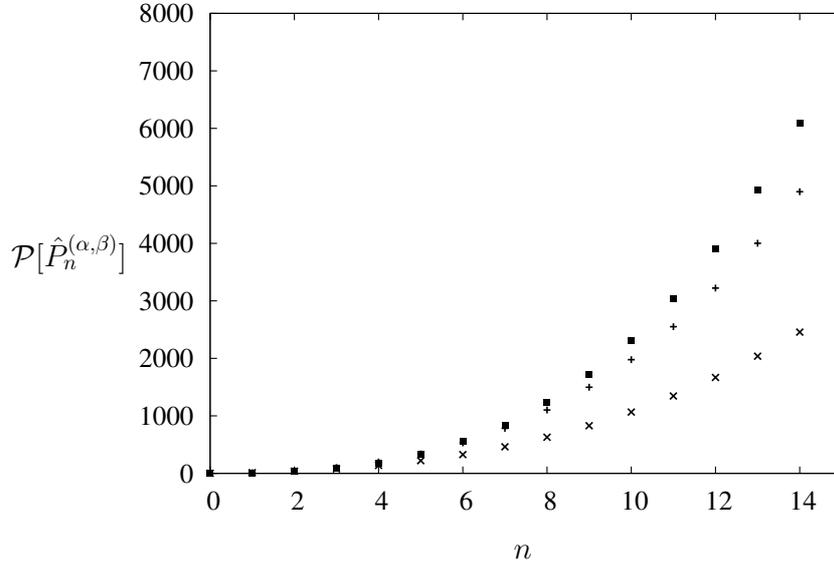


Figura 3.10: Producto informacional $\mathcal{P}[\hat{P}_n^{(\alpha,\beta)}]$ en función del grado n , para los polinomios con parámetros $(\alpha = \beta = 0)$ (■), $(\alpha = 2, \beta = 0)$ (+), y $(\alpha = 2, \beta = 3)$ (×).

A continuación se estudia la dependencia de las tres medidas anteriores con los parámetros (α, β) . El análisis de la variación de la información de Fisher $I(P_n^{(\alpha,\beta)})$ cuando cambia el parámetro α para un par de valores fijos (n, β) , obtenida a partir de la ecuación (3.9), se muestra en la Figura 3.11, donde se han tomado los valores $\beta = 0$ y 3 y $n = 0, 3, 5$ y 7 . Se aprecia que esta medida de información tiene un comportamiento parabólico con α , ($\alpha > 1$), con un mínimo para un valor de $\alpha = \alpha_e$. Nótese que este valor crítico se desplaza hacia la derecha según aumenta n . Por tanto, se tiene que para $\alpha \in (1, \alpha_e]$ la información de Fisher decrece rápidamente, indicando que la gráfica de la densidad de Rakhmanov $\rho_n(x; \alpha, \beta)$, así como la de los correspondientes polinomios, se vuelve más suave; y para $\alpha \in (\alpha_e, \infty)$, la información de Fisher crece continuamente, indicando un aumento del carácter oscilatorio y del contenido de gradiente de las densidades correspondientes.

El comportamiento de la varianza $V(P_n^{(\alpha,\beta)})$ cuando variamos el parámetro α , ($\alpha > 1$) para (n, β) fijos se muestra en la Figura 3.12 donde se han tomado los valores $\beta = 0$ y 3 y $n = 0, 3, 5$ y 7 . Se observa que esta magnitud es una función cóncava del parámetro α con un máximo en $\alpha = \alpha_{\max}$. Nótese que este máximo (i) se desplaza hacia valores más bajos de α cuando n crece, y β permanece fijo, y (ii) se desplaza hacia valores más altos de α cuando es n el que tiene un valor fijo y β aumenta.

El producto informacional $\mathcal{P}(P_n^{(\alpha,\beta)})$ varía con el parámetro α , ($\alpha > 1$), de nuevo para (n, β) fijos como se muestra en la Figura 3.13. Se observa que, al contrario que el comportamiento decreciente (creciente) de la información

3. Plano de Cramer-Rao de los polinomios ortogonales clásicos 57

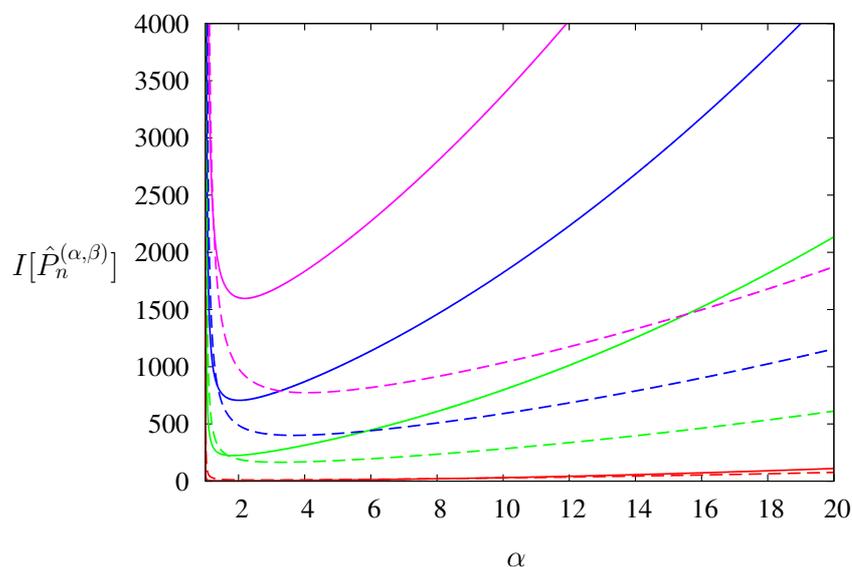


Figura 3.11: Información de Fisher $I[\hat{P}_n^{(\alpha, \beta)}]$ en función del parámetro α , para los polinomios con grados $n = 0$ (línea roja), $n = 3$ (línea verde), $n = 5$ (línea azul) y $n = 7$ (línea magenta), y valores del parámetro $\beta = 0$ (línea continua) y $\beta = 3$ (línea discontinua).

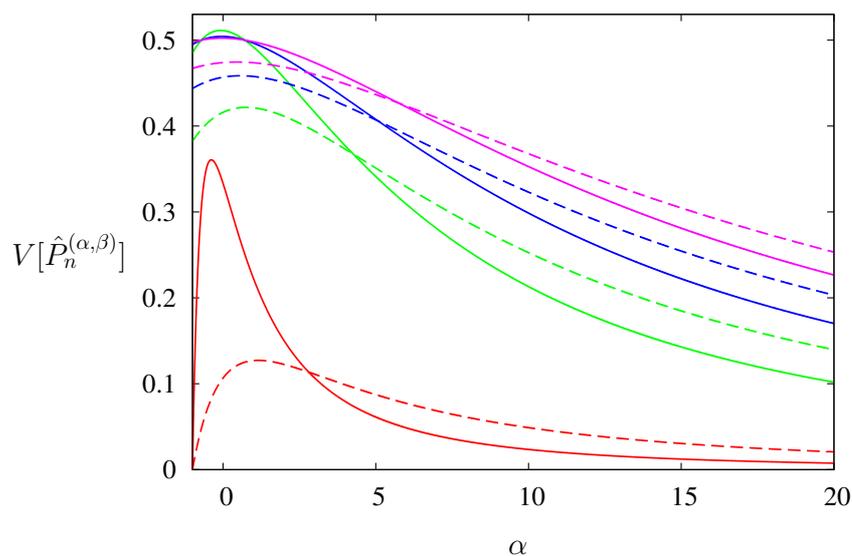


Figura 3.12: Igual que la Figura 3.11 pero para la varianza $V[\hat{P}_n^{(\alpha, \beta)}]$.

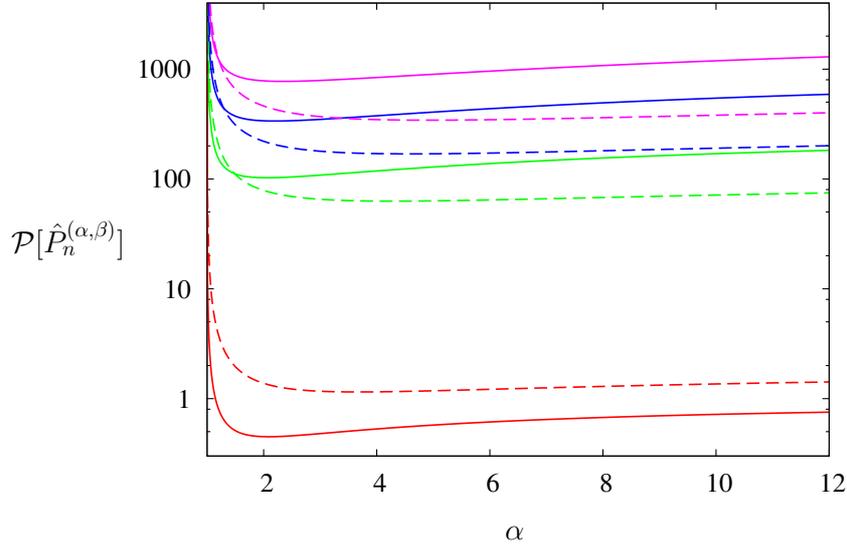


Figura 3.13: Igual que la Figura 3.11 pero para el producto informacional $\mathcal{P}[\hat{P}_n^{(\alpha, \beta)}]$.

de Fisher (varianza) con respecto al parámetro α , el comportamiento del producto informacional \mathcal{P} se diferencia según si $\beta = 0$ ó $\beta > 1$. Así, su dependencia con el parámetro α es linealmente creciente para $\beta = 0$, pero tiende a una constante para $\beta > 1$.

La relación entre la información de Fisher y la varianza de los polinomios de Jacobi puede ser discutida en detalle por medio del plano de Cramer-Rao, representado en la Figura 3.14 para los polinomios de Jacobi $P_n^{(\alpha, \beta)}(x)$ en los siguientes casos: (i) $n = 0 - 3$ y $\alpha = \beta = 0$, (ii) $n = 0, 1, 2$ y $\alpha > 1, \beta = 0$, y (iii) $n = 0, 1$ y 2 , y $\alpha > 1, \beta > 1$. Se observa una línea discreta de puntos, tres líneas continuas y tres regiones que se solapan parcialmente, respectivamente. Es interesante hacer notar que la envolvente de estas últimas regiones corresponde a la curva de los polinomios de Gegenbauer ($\alpha = \beta$), para $n = 0, 1$ y 2 , respectivamente.

3.5. Conclusiones y problemas pendientes

Más allá de su interés matemático [222] y computacional [43], la densidad de Rakhmanov de los polinomios ortogonales clásicos describe la densidad de probabilidad mecano-cuántica de los estados físicos de numerosos sistemas de una manera exacta [63, 101, 201]. En este capítulo, la dispersión de la densidad de Rakhmanov de los polinomios ortogonales clásicos en un intervalo real (i.e. Hermite, Laguerre y Jacobi) a lo largo de su dominio de ortogonalidad se discute tanto analíticamente como numéricamente por medio de tres medidas informacionales de carácter local (información de Fisher I), global (varianza V) y mixto (producto informacional \mathcal{P}). La

3. Plano de Cramer-Rao de los polinomios ortogonales clásicos 59

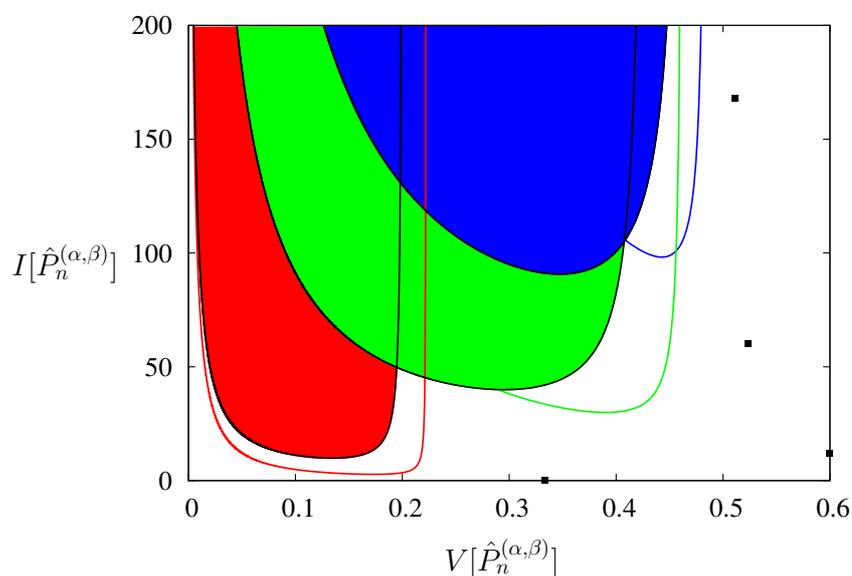


Figura 3.14: Plano de Cramer-Rao de los polinomios de Jacobi. Puntos discretos: polinomios correspondientes a $\alpha = \beta = 0$, la información de Fisher crece con el grado n . Líneas continuas coloreadas: polinomios correspondientes a $\alpha > 1$ y $\beta = 0$, con $n = 0$ (línea roja), $n = 1$ (línea verde), y $n = 2$ (línea azul), la varianza disminuye con el parámetro α . Áreas coloreadas: polinomios correspondientes a $\alpha, \beta > 1$, con $n = 0$ (área roja), $n = 1$ (área verde), y $n = 2$ (área azul). Las líneas negras continuas que envuelven estas áreas son las correspondientes a los polinomios Gegenbauer con $\alpha = \beta$.

información de Fisher mide el contenido de gradiente de la densidad, proporcionando una estimación cuantitativa del carácter oscilatorio de la misma y de los polinomios correspondientes. La varianza ofrece una medida cuantitativa de la dispersión de la densidad en torno al centroide. Estas dos medidas teórico-informacionales describen dos aspectos diferentes y complementarios del esparcimiento polinómico en el intervalo de ortogonalidad. En un intento de tener ambos aspectos en la misma magnitud, hemos introducido y discutido una nueva medida: el producto informacional de Fisher-Heisenberg, que tiene, como principal ventaja la invariancia respecto a cambios de escala. Los resultados obtenidos para los polinomios ortogonales se reúnen en el plano informacional de Cramer-Rao o de Fisher-Heisenberg, en el cual se representa la información de Fisher versus la varianza.

Finalmente cabe mencionar algunos problemas aún sin resolver en la emergente teoría informacional de funciones especiales (que subyace en la moderna teoría de información de sistemas mecano-cuánticos resolubles o quasi-resolubles), que están relacionados con los que aquí hemos considerado. Primero, el estudio de otros planos y productos de información, particularmente el plano de Fisher-Shannon (que involucra la información de Fisher y la entropía de Shannon) de los polinomios ortogonales clásicos reales cuya utilidad en teoría de señales [275] y física de correlaciones electrónicas [234] ha sido puesta de manifiesto recientemente. Segundo, determinar las regiones de los planos de Cramer-Rao y de Fisher-Shannon de los demás polinomios ortogonales que constituyen la Tabla de Askey [6, 155]. Tercero, calcular las medidas de complejidad de forma [50, 175, 176] de los polinomios ortogonales clásicos reales; estas medidas están estrechamente relacionadas con productos de incertidumbre que involucran la potencia entrópica de Shannon y alguno de los momentos entrópicos de tales objetos. Cuarto, hallar las medidas de información antes mencionadas de los polinomios ortogonales en una variable discreta en el sentido que ha empezado a explorarse recientemente por A. Aptekarev, J.S. Dehesa, A. Martínez-Finkelshtein y R.J. Yáñez [15]. Creemos que la solución de estos problemas no solo es interesante por su contribución al desarrollo de la teoría de la información de los polinomios ortogonales, sino también para conseguir un conocimiento más profundo del desorden interno de numerosos sistemas mecano-cuánticos cuyas funciones de onda están controladas por tales polinomios.

Parte II

Mecánica cuántica y teoría
de la información. Relaciones
de incertidumbre.

Capítulo 4

Medidas de información del potencial lineal monodimensional

Summary: Information measures of a linear potential

The linear potential is often used as a prototype for the study of atomic systems under external electric fields [129], or in particle physics for the confinement of quarks [17, 18, 57, 80, 81, 127, 128]. The determination of information-theoretic measures in a quantum-mechanical system under a central linear potential is an interesting open problem. In this chapter the one-dimensional quantum system under the linear potential $V(x) = F|x|$, with $F > 0$, is studied, and the Shannon and the Fisher information measures are computed for its eigenstates.

The Schrödinger equation for this system in atomic units is

$$-\frac{1}{2} \frac{d^2 \Psi(x)}{dx^2} + F|x|\Psi(x) = E\Psi(x),$$

whose energetic eigenvalues are

$$E_n = -\frac{F^{\frac{2}{3}}}{2^{\frac{1}{3}}} \beta_n; \quad n = 0, 1, 2, \dots,$$

and the normalized wave functions,

$$\Psi_n(x) = \begin{cases} N_n \text{Ai}(\alpha|x| + \beta_n), & n \text{ even} \\ \text{sign}(x) N_n \text{Ai}(\alpha|x| + \beta_n), & n \text{ odd} \end{cases},$$

where

$$\beta_n = \begin{cases} a'_{n/2+1} & n \text{ even} \\ a_{(n+1)/2} & n \text{ odd} \end{cases},$$

and

$$\alpha = (2F)^{1/3},$$

where a_s and a'_s are the zeros of the Airy function $\text{Ai}(x)$ and its derivative $\text{Ai}'(x)$, respectively. Finally, the probability density of the quantum states is

$$\rho_n(x) = |\Psi_n(x)|^2 = N_n^2 \text{Ai}^2(\alpha|x| + \beta_n).$$

The problem of computing the Shannon entropy S_{ρ_n} for the previous density $\rho_n(x)$ is reduced to compute the Shannon entropy of the Airy function S_n^{Ai} :

$$S_{\rho_n} = -\ln N_n^2 + 2 \frac{N_n^2}{\alpha} S_n^{\text{Ai}},$$

where

$$S_n^{\text{Ai}} = - \int_{\beta_n}^{\infty} \text{Ai}^2(x) \ln \text{Ai}^2(x) dx.$$

Due to the presence of the Airy function on the definition of the density, the Shannon entropy cannot be exactly computed, even for the ground state; so, an asymptotic approach for large values of n is adopted. By means of solely the asymptotic algebraic properties of the Airy function, we obtain the following asymptotic behaviour for its Shannon entropy,

$$S_n^{\text{Ai}} = A_1 n^{\frac{1}{3}} \ln n + A_2 n^{\frac{1}{3}} + A_3 + o(1),$$

where

$$\begin{aligned} A_1 &= \frac{1}{(3\pi)^{\frac{2}{3}} 4^{\frac{1}{3}}}, \\ A_2 &= A_1 (\ln(48\pi^4) - 6), \\ A_3 &= 0,3784. \end{aligned}$$

Then, the Shannon entropy of the system can be written as:

$$S_{\rho_n} = \frac{2}{3} \ln n + A + B n^{-\frac{1}{3}} + o(n^{-\frac{1}{3}})$$

where

$$\begin{aligned} A &= \left(\ln \left(\frac{2(6\pi)^{2/3}}{\alpha} \right) - 2 \right), \\ B &= 0,8934. \end{aligned}$$

The first two terms of this expression were found by Sánchez-Ruiz [238] in the Wentzel-Kramers-Brillouin (WKB) approximation, and the existence of a third term was conjectured. This term is rigorously found in this chapter and we also provide a numerical value for the coefficient.

The Fisher information can be computed in an exact manner by means of the method described in the Chapter 2 of this Thesis, that provides an expression for the Fisher information in terms of the coefficients of the differential equation satisfied by the corresponding function; the Airy function in this case, which satisfies the ordinary differential equation

$$u''(x) + xu(x) = 0.$$

We find that the Fisher information has the value

$$I_{\rho_n} = -\frac{4}{3}\beta_n.$$

whose asymptotic behaviour is

$$I_{\rho_n} = \frac{(4\pi n)^{\frac{2}{3}}}{3^{\frac{1}{3}}} + O\left(n^{-\frac{1}{3}}\right).$$

Thus, the fact that the quantum-mechanical density is expressed in terms of the Airy function is precisely the reason why the Fisher information is analytically tractable, while it was not the case for the Shannon entropy. It is worthy pointing out that the Shannon entropy asymptotic behaviour has a logarithmic function as the main term, in contrast to the much stronger potential dependence in the case of the Fisher information asymptotic behaviour.

The contents of this chapter conform the following paper: P. Sánchez-Moreno, R.J. Yáñez and V. Buyarov, *Asymptotics of the information entropy of the Airy function*, J. Phys. A: Math. Gen. **38** (2005) 9969-9978. Reference [A1].

4.1. Introducción

La determinación de las medidas de información globales y locales de la densidad de probabilidad de los estados mecano-cuánticos con momento angular orbital arbitrario de una partícula en un potencial lineal central no-relativista, es un problema de gran interés que permanece aún sin resolver en la teoría de información de los sistemas micro y mesoscópicos de dimensionalidad estándar ($D = 3$) y no estándar ($D \neq 3$). Esto es debido a que el potencial lineal central se utiliza a menudo (i) como prototipo en física de partículas elementales (e.g. en modelos teóricos de confinamiento de quarks [17, 18, 57, 80, 81, 127, 128]) al mismo nivel que el potencial Coulombiano en física atómica y el oscilador armónico en física de la materia condensada, y (ii) para simular el comportamiento de ciertos sistemas hidrogenoides en presencia de campos eléctricos externos [129].

En este capítulo se considerarán solamente los estados mecano-cuánticos de momento angular orbital nulo (i.e. estados s). Se estudiarán las medidas de información de los sistemas monoparticulares unidimensionales no

relativistas en un potencial lineal $V(x) = F|x|$, con $F > 0$. Se analizarán detalladamente (i) la medida de información global más característica, la entropía de Shannon, que proporciona una medida del esparcimiento total de la función de onda del estado del sistema considerado y, por tanto, constituye una medida de su desorden interno, y (ii) la medida de información local más distintiva, la información de Fisher, que mide la concentración internodal de la nube de probabilidad mecano-cuántica asociada.

Se encuentra el comportamiento asintótico de la entropía de Shannon del sistema con respecto al número cuántico principal n del estado que se está considerando (lo que permite determinar de forma rigurosa tal magnitud para los estados fuertemente excitados o estados Rydberg), y la expresión exacta de la información de Fisher (que es directamente proporcional a la energía del sistema).

Dado que las funciones de onda de los estados mecano-cuánticos del potencial lineal están controlados por la función de Airy $\text{Ai}(x)$ [2, 270], no ha sido posible hasta ahora determinar analíticamente el valor exacto de sus funcionales logarítmicos, y en particular de la entropía de Shannon. Esto es así incluso para el estado fundamental. Solo en el caso asintótico, es decir, para estados altamente energéticos, puede llevarse a cabo un estudio analítico de la entropía de Shannon: este es el propósito fundamental de este capítulo. Para ello se ha hecho un uso exhaustivo del comportamiento asintótico de las propiedades algebraicas y espectrales de la función de Airy.

En cuanto a la información de Fisher, sí se ha conseguido encontrar un valor analítico de esta magnitud para todos los estados de este potencial; ello se debe a que esta magnitud es un funcional del gradiente de la densidad, lo que facilita su determinación. Para ello se ha usado el formalismo desarrollado en el Capítulo 2, que permite calcular la información de Fisher de una densidad de probabilidad a partir de la ecuación diferencial de segundo orden que satisface la función asociada a dicha densidad.

Este capítulo se estructura de la siguiente forma. En la Sección 4.2 se plantea el problema del cálculo de la entropía de Shannon del potencial lineal monodimensional. Para ello se resuelve la ecuación de Schrödinger asociada al sistema, y se describen las funciones de onda y las magnitudes de interés necesarias a lo largo del capítulo. En la Subsección 4.2.1 se obtiene el comportamiento asintótico de la entropía de Shannon de las funciones de onda, que requiere la determinación de un funcional sinusoidal variante (ver la expresión (4.9)) cuyo valor se obtiene separadamente en la Subsección 4.2.2. En la Sección 4.3 se calcula la información de Fisher y, finalmente, en la Sección 4.4 se concluye y se señalan algunos problemas sin resolver.

Los resultados obtenidos en este primer estudio han dado lugar al siguiente artículo: P. Sánchez-Moreno, R.J. Yáñez y V. Buyarov, *Asymptotics of the information entropy of the Airy function*, J. Phys. A: Math. Gen. **38** (2005) 9969-9978. Referencia [A1].

4.2. Entropía de Shannon de los estados altamente excitados

El potencial lineal monodimensional viene dado como $V(x) = F|x|$, donde F es la intensidad del campo. Las funciones de onda de los estados mecano-cuánticos monoparticulares son las soluciones físicas de la ecuación de Schrödinger

$$-\frac{1}{2} \frac{d^2 \Psi(x)}{dx^2} + F|x| \Psi(x) = E \Psi(x).$$

donde se han usado unidades atómicas, tales que $\hbar = 1$ y la masa de la partícula $m = 1$.

Varios autores [226,270] han mostrado que los autovalores energéticos E vienen dados por

$$E_n = -\frac{F^{2/3}}{2^{1/3}} \beta_n; \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (4.1)$$

y las autofunciones correspondientes pueden ser expresadas en términos de la función de Airy como

$$\Psi_n(x) = \begin{cases} N_n \text{Ai}(\alpha|x| + \beta_n), & n \text{ par} \\ \text{sign}(x) N_n \text{Ai}(\alpha|x| + \beta_n), & n \text{ impar} \end{cases} \quad (4.2)$$

donde la constante de normalización N_n y los parámetros β_n y α vienen dados por

$$\beta_n = \begin{cases} a'_{n/2+1} & n \text{ par} \\ a_{(n+1)/2} & n \text{ impar} \end{cases},$$

$$N_n = \begin{cases} \sqrt{\frac{\alpha}{2}} \frac{1}{\sqrt{-\beta_n} \text{Ai}(\beta_n)} & n \text{ par} \\ \sqrt{\frac{\alpha}{2}} \frac{1}{\text{Ai}'(\beta_n)} & n \text{ impar} \end{cases},$$

$$\alpha = (2F)^{1/3},$$

y donde a_s y a'_s son, respectivamente, los ceros de la función de Airy $\text{Ai}(x)$ y de su derivada $\text{Ai}'(x)$.

Teniendo en cuenta la expresión de la función de onda (4.2) y que la probabilidad mecano-cuántica es

$$\rho_n(x) = |\Psi_n(x)|^2 = N_n^2 \text{Ai}^2(\alpha|x| + \beta_n), \quad (4.3)$$

la entropía de Shannon S_{ρ_n} (1.1) viene expresada como

$$\begin{aligned} S_{\rho_n} &= - \int_{-\infty}^{\infty} \rho_n(x) \ln \rho_n(x) dx = - \int_{-\infty}^{\infty} |\Psi_n(x)|^2 \ln |\Psi_n(x)|^2 dx \\ &= - \ln N_n^2 + 2 \frac{N_n^2}{\alpha} S_n^{\text{Ai}}, \end{aligned}$$

donde S_n^{Ai} es la entropía de información de la función de Airy, definida como

$$S_n^{\text{Ai}} = - \int_{\beta_n}^{\infty} \text{Ai}^2(x) \ln \text{Ai}^2(x) dx.$$

En este capítulo demostraremos rigurosamente, utilizando solamente las propiedades algebraicas y espectrales de la función de Airy, que la entropía de la función de Airy se comporta asintóticamente como

$$S_n^{\text{Ai}} = A_1 n^{\frac{1}{3}} \ln n + A_2 n^{\frac{1}{3}} + A_3 + o(1),$$

donde

$$\begin{aligned} A_1 &= \frac{1}{(3\pi)^{\frac{2}{3}} 4^{\frac{1}{3}}}, \\ A_2 &= A_1 (\ln(48\pi^4) - 6), \\ A_3 &= 0,3784. \end{aligned}$$

Entonces, sustituyendo este valor en la expresión (4.4) se obtiene finalmente la entropía de información de la función de onda $\Psi_n(x)$ del potencial lineal,

$$S_{\rho_n} = \frac{2}{3} \ln n + A + B n^{-\frac{1}{3}} + o(n^{-\frac{1}{3}}) \quad (4.4)$$

donde

$$\begin{aligned} A &= \left(\ln \left(\frac{2(6\pi)^{2/3}}{\alpha} \right) - 2 \right), \\ B &= 0,8934. \end{aligned}$$

Este resultado nos muestra que el esparcimiento o distribución de la nube de probabilidad mecano-cuántica del sistema (partícula en potencial lineal) aumenta logarítmicamente con el número cuántico n , mientras que su energía lo hace en la forma $n^{2/3}$. Ha de mencionarse aquí que los dos primeros términos de este desarrollo asintótico han sido encontrados previamente en el marco de la aproximación WKB, así como conjeturado numéricamente el valor del parámetro B para estados pares, por Sánchez-Ruiz [238].

4.2.1. Asintótica de la integral entrópica de Airy

Teniendo en cuenta la expansión asintótica de la función de Airy [2], tenemos que, cuando $x \ll 0$,

$$|\text{Ai}(x) - \overline{\text{Ai}}(x)| = O(x^{-7/4}),$$

donde

$$\overline{\text{Ai}}(x) = \frac{(-x)^{-1/4}}{\sqrt{\pi}} \sin \left(\frac{2}{3} (-x)^{3/2} + \frac{\pi}{4} \right).$$

Así que podemos realizar el proceso siguiente,

$$\begin{aligned}
S_n^{\text{Ai}} &= - \int_{\beta_n}^{\infty} \text{Ai}^2(x) \ln \text{Ai}^2(x) dx \\
&= - \int_{\beta_n}^0 \text{Ai}^2(x) \ln \text{Ai}^2(x) dx - \int_0^{\infty} \text{Ai}^2(x) \ln \text{Ai}^2(x) dx \\
&= - \int_{\beta_n}^0 \left(\text{Ai}^2(x) \ln \text{Ai}^2(x) - \overline{\text{Ai}}^2(x) \ln \overline{\text{Ai}}^2(x) \right) dx \\
&\quad - \int_{\beta_n}^0 \overline{\text{Ai}}^2(x) \ln \overline{\text{Ai}}^2(x) dx - \int_0^{\infty} \text{Ai}^2(x) \ln \text{Ai}^2(x) dx \\
&= - \int_{-\infty}^0 \left(\text{Ai}^2(x) \ln \text{Ai}^2(x) - \overline{\text{Ai}}^2(x) \ln \overline{\text{Ai}}^2(x) \right) dx \\
&\quad + \int_{-\infty}^{\beta_n} \left(\text{Ai}^2(x) \ln \text{Ai}^2(x) - \overline{\text{Ai}}^2(x) \ln \overline{\text{Ai}}^2(x) \right) dx \\
&\quad - \int_{\beta_n}^0 \overline{\text{Ai}}^2(x) \ln \overline{\text{Ai}}^2(x) dx - \int_0^{\infty} \text{Ai}^2(x) \ln \text{Ai}^2(x) dx \\
&= - \int_{\beta_n}^0 \overline{\text{Ai}}^2(x) \ln \overline{\text{Ai}}^2(x) dx + \kappa + o(1),
\end{aligned}$$

donde, β_n tiende a $-\infty$ cuando n aumenta,

$$\int_{-\infty}^{\beta_n} \left(\text{Ai}^2(x) \ln \text{Ai}^2(x) - \overline{\text{Ai}}^2(x) \ln \overline{\text{Ai}}^2(x) \right) dx = o(1),$$

y

$$\begin{aligned}
\kappa &= - \int_0^{\infty} \text{Ai}^2(x) \ln \text{Ai}^2(x) dx \\
&\quad - \int_{-\infty}^0 \left(\text{Ai}^2(x) \ln \text{Ai}^2(x) - \overline{\text{Ai}}^2(x) \ln \overline{\text{Ai}}^2(x) \right) dx \simeq 0,2265,
\end{aligned}$$

es una constante bien definida, calculada aquí numéricamente.

Entonces,

$$S_n^{\text{Ai}} \simeq - \int_{\beta_n}^0 \overline{\text{Ai}}^2(x) \ln \overline{\text{Ai}}^2(x) dx + \kappa. \quad (4.5)$$

Para el cálculo de esta integral, vamos a usar el método de la norma L^q [13, 282] según el cual,

$$\int \rho(x) \ln \rho(x) dx = \left[\frac{d}{dq} \int \rho^q(x) dx \right]_{q=1},$$

y por tanto, podemos escribir

$$- \int_{\beta_n}^0 \overline{\text{Ai}}^2(x) \ln \overline{\text{Ai}}^2(x) dx = - \left[\frac{d}{dq} \int_{\beta_n}^0 \left(\overline{\text{Ai}}^2(x) \right)^q dx \right]_{q=1}. \quad (4.6)$$

Considerando los comportamientos asintóticos de los ceros β_n [2],

$$a_s \simeq - \left(\frac{3}{8} \pi (4s - 1) \right)^{2/3}, \quad (4.7)$$

$$a'_s \simeq - \left(\frac{3}{8} \pi (4s - 3) \right)^{2/3}, \quad (4.8)$$

y el cambio de variable $x = \beta_n (y/\pi)^{2/3}$, obtenemos

$$\begin{aligned} \int_{\beta_n}^0 (\overline{\text{Ai}}^2(x))^q dx &= \frac{1}{\pi^q} \frac{2}{3} \left(\frac{3}{8} (2n + 1) \right)^{\frac{2-q}{3}} \\ &\times \left[\int_0^\pi \left[\sin^2 \left(\frac{1}{2} ny + \frac{1}{4} (y + \pi) \right) \right]^q y^{-\frac{q+1}{3}} dy \right] + O(n^{-1}) \\ &= \frac{1}{\pi^q} \frac{2}{3} \left(\frac{3}{4} n \right)^{\frac{2-q}{3}} \left[\frac{3}{2-q} \pi^{\frac{1-2q}{6}} \frac{\Gamma(q + \frac{1}{2})}{\Gamma(q + 1)} + \tau(q) n^{\frac{q-2}{3}} \right] + o(1), \end{aligned} \quad (4.9)$$

con

$$\begin{aligned} \tau(q) &= 2^{\frac{2-q}{3}} \left[\int_{\frac{\pi}{4}}^\pi \left(x - \frac{\pi}{4} \right)^{-\frac{1+q}{3}} \sin^{2q} x dx \right. \\ &\quad - \frac{3}{(2-q)\pi^{-1}} \int_0^\pi \left(x + \frac{\pi}{4} \right)^{\frac{2-q}{3}} \sin^{2q} x dx \\ &\quad \left. - \frac{1+q}{3} \pi \int_{\frac{1}{2}}^{\frac{3}{2}} \left(\{t\} - \frac{1}{2} \right) \int_0^\infty \frac{\sin^{2q} x dx}{\left(x + \pi t - \frac{\pi}{4} \right)^{\frac{4+q}{3}}} dt \right], \end{aligned} \quad (4.10)$$

donde el primer sumando de la ecuación (4.9), y la expresión de $\tau(q)$ son hallados en la Subsección 4.2.2. Hay que tener en cuenta que $\{t\}$ es la parte fraccionaria de t .

Así, de acuerdo con las ecuaciones (4.6) y (4.9), derivando con respecto a q y tomando $q = 1$, obtenemos el siguiente comportamiento asintótico, donde tenemos una nueva constante κ' ,

$$- \int_{\beta_n}^0 \overline{\text{Ai}}^2(x) \ln \overline{\text{Ai}}^2(x) dx = C \left[\frac{1}{3} n^{\frac{1}{3}} \ln n + D n^{\frac{1}{3}} \right] + \kappa' + o(1), \quad (4.11)$$

donde $C = \frac{1}{\pi} \left(\frac{3}{4} \pi \right)^{\frac{1}{3}}$, $D = \frac{1}{3} \ln(48\pi^4) - 2$, y

$$\kappa' = - \frac{1}{3\pi} \left(\frac{2}{9} \right)^{\frac{1}{3}} \left[\left(\ln \frac{4}{3} - 3 \ln \pi \right) \tau(1) + 3\tau'(1) \right].$$

El cálculo de κ' produce el valor $\kappa' = 0,1519$.

Las ecuaciones (4.5) y (4.11) nos llevan al siguiente comportamiento asintótico de la entropía de la función de Airy,

$$S_n^{\text{Ai}} = C \left[\frac{1}{3} n^{\frac{1}{3}} \ln n + D n^{\frac{1}{3}} \right] + \kappa + \kappa' + o(1).$$

Finalmente, usando (4.4), obtenemos la entropía de información de las funciones de onda del potencial lineal para estados altamente excitados,

$$S[\Psi_n] = \frac{2}{3} \ln n + \left(\ln \left(\frac{2(6\pi)^{2/3}}{\alpha} \right) - 2 \right) + \frac{\kappa + \kappa'}{C} n^{-\frac{1}{3}} + o(n^{-\frac{1}{3}}),$$

donde se han tenido en cuenta la expresión asintótica de $\text{Ai}(\beta_n)$ y $\text{Ai}'(\beta_n)$ [2] para el cálculo correcto del comportamiento asintótico de N_n ; a saber,

$$N_n \simeq \sqrt{\frac{\alpha}{2}} \pi^{-\frac{1}{2}} \left(\frac{3\pi}{4} \right)^{-\frac{1}{6}} \left(n + \frac{1}{2} \right)^{-\frac{1}{6}}.$$

4.2.2. Asintótica de un funcional sinusoidal variante

En esta sección detallaremos la obtención de la ecuación (4.9) y de la expresión de $\tau(q)$ (4.10). Comenzamos definiendo la integral

$$I_q = \int_0^\pi x^{-\frac{1+q}{3}} \left(\sin^2 \left(\frac{2n+1}{4} x + \frac{\pi}{4} \right) \right)^q dx.$$

El cambio de variable $y = x + \frac{\pi}{2n+1}$, y la notación $\gamma = \frac{1+q}{3}$ nos permiten escribir

$$I_q = \int_{\frac{\pi}{2n+1}}^{\pi + \frac{\pi}{2n+1}} \left(y - \frac{\pi}{2n+1} \right)^{-\gamma} \left(\sin^2 \left(\frac{2n+1}{4} y \right) \right)^q dy.$$

A continuación hacemos la siguiente partición del intervalo de integración

$$P = \left\{ \frac{\pi}{2n+1}, \frac{4\pi}{2n+1}, \dots, \frac{4k\pi}{2n+1}, \dots, \pi + \frac{\pi}{2n+1} \right\}.$$

Así, integrando separadamente en cada subintervalo y teniendo en cuenta la periodicidad de la función seno,

$$\begin{aligned} I_q &= \int_{\frac{\pi}{2n+1}}^{\frac{4\pi}{2n+1}} \left(y - \frac{\pi}{2n+1} \right)^{-\gamma} \sin^{2q} \left(\frac{2n+1}{4} y \right) dy \\ &+ \sum_{k=1}^{\lfloor \frac{n+1}{2} \rfloor - 1} \int_{\frac{4k\pi}{2n+1}}^{\frac{4(k+1)\pi}{2n+1}} \left(y - \frac{\pi}{2n+1} \right)^{-\gamma} \sin^{2q} \left(\frac{2n+1}{4} \left(y - \frac{4k\pi}{2n+1} \right) \right) dy \\ &+ \int_{4 \lfloor \frac{n+1}{2} \rfloor \frac{\pi}{2n+1}}^{\pi + \frac{\pi}{2n+1}} \left(y - \frac{\pi}{2n+1} \right)^{-\gamma} \sin^{2q} \left(\frac{2n+1}{4} \left(y - 4 \left[\frac{n+1}{2} \right] \frac{\pi}{2n+1} \right) \right) dy, \end{aligned}$$

siendo $[t]$ la parte entera de t .

Ahora, realizamos los siguientes cambios de variables en las tres integrales anteriores,

$$\begin{aligned} x &= \frac{2n+1}{4}y \\ x &= \frac{2n+1}{4}\left(y - \frac{4k\pi}{2n+1}\right) \\ x &= \frac{2n+1}{4}\left(y - 4\left[\frac{n+1}{2}\right]\frac{\pi}{2n+1}\right), \end{aligned}$$

respectivamente. Así,

$$\begin{aligned} I_q &= \left(\frac{4}{2n+1}\right)^{1-\gamma} \left[\int_{\frac{\pi}{4}}^{\pi} \left(x - \frac{\pi}{4}\right)^{-\gamma} \sin^{2q} x dx \right. \\ &\quad \left. + \int_0^{\pi} \sum_{k=1}^{[\frac{n+1}{2}]-1} \left(x + k\pi - \frac{\pi}{4}\right)^{-\gamma} \sin^{2q} x dx + Y_0 \right], \end{aligned} \quad (4.12)$$

con

$$Y_0 = \int_0^{\frac{\pi}{4}(2n+2-4[\frac{n+1}{2}])} \left(x + \left[\frac{n+1}{2}\right]\pi - \frac{\pi}{4}\right)^{-\gamma} \sin^{2q} x dx,$$

donde $(x + [\frac{n+1}{2}]\pi - \frac{\pi}{4})^{-\gamma} \rightarrow 0$ cuando n aumenta, por tanto $Y_0 = o(1)$.

Para continuar es necesario el siguiente Lema:

Lema:

$$\sum_{\frac{1}{2} < k \leq n + \frac{1}{2}} F(k) = \int_{\frac{1}{2}}^{n+\frac{1}{2}} F(t) dt + \int_{\frac{1}{2}}^{n+\frac{1}{2}} F'(t) B(t) dt,$$

donde $B(t) = \{t\} - \frac{1}{2}$.

Demostración:

Tomamos los valores $a = \frac{1}{2}$, $b = n + \frac{1}{2}$, $m = 0$ en la fórmula de suma de Euler-McLaurin:

$$\begin{aligned} \sum_{a < k \leq b} F(k) &= \int_a^b F(t) dt \\ &+ \sum_{r=0}^m \frac{(-1)^{r+1}}{(r+1)!} \left(B_{r+1}(b) F^{(r)}(b) - B_{r+1}(a) F^{(r)}(a) \right) \\ &+ \frac{(-1)^m}{(m+1)!} \int_a^b B_{m+1}(t) F^{(m+1)}(t) dt \end{aligned}$$

que se reduce a la expresión del lema teniendo en cuenta que la primera función periódica de Bernoulli es $B_1(t) = \{t\} - \frac{1}{2}$. ■

Ahora, aplicamos este lema a la suma de la ecuación (4.12),

$$\begin{aligned}
\sum_{k=1}^{\lfloor \frac{n+1}{2} \rfloor - 1} \left(x + k\pi - \frac{\pi}{4}\right)^{-\gamma} &= \int_{\frac{1}{2}}^{\lfloor \frac{n+1}{2} \rfloor - 1} \left(x + t\pi - \frac{\pi}{4}\right)^{-\gamma} dt \\
&\quad - \pi\gamma \int_{\frac{1}{2}}^{\lfloor \frac{n+1}{2} \rfloor - 1} \left(x + t\pi - \frac{\pi}{4}\right)^{-\gamma-1} B(t) dt \\
&= \frac{\pi^{-1}}{1-\gamma} \left(x + t\pi - \frac{\pi}{4}\right)^{-\gamma+1} \Big|_{\frac{1}{2}}^{\lfloor \frac{n+1}{2} \rfloor - 1} \\
&\quad - \pi\gamma \int_{\frac{1}{2}}^{\infty} \left(x + t\pi - \frac{\pi}{4}\right)^{-\gamma-1} B(t) dt + Y_1,
\end{aligned}$$

donde

$$Y_1 = \pi\gamma \int_{\lfloor \frac{n+1}{2} \rfloor - 1}^{\infty} \left(x + \pi t - \frac{\pi}{4}\right)^{-\gamma-1} B(t) dt.$$

Nótese que, ya que la integral decrece con t y el intervalo de integración lo hace con n , se concluye que $Y_1 = o(1)$

Entonces,

$$\begin{aligned}
\sum_{k=1}^{\lfloor \frac{n+1}{2} \rfloor - 1} \left(x + k\pi - \frac{\pi}{4}\right)^{-\gamma} &= \frac{\pi^{-\gamma}}{1-\gamma} \left(\frac{2n+1}{4}\right)^{-\gamma+1} \left(1 + \frac{x - \frac{\pi}{2} - \pi \left\{\frac{n+1}{2}\right\}}{\pi \frac{2n+1}{4}}\right)^{-\gamma+1} \\
&\quad - \frac{\pi^{-1}}{1-\gamma} \left(x + \frac{\pi}{4}\right)^{-\gamma+1} - \pi\gamma \int_{\frac{1}{2}}^{\infty} \left(x + \pi t - \frac{\pi}{4}\right)^{-\gamma-1} B(t) dt + Y_1.
\end{aligned}$$

Teniendo en cuenta la periodicidad de $B(t)$, podemos escribir

$$\begin{aligned}
\sum_{k=1}^{\lfloor \frac{n+1}{2} \rfloor - 1} \left(x + k\pi - \frac{\pi}{4}\right)^{-\gamma} &= \frac{\pi^{-\gamma}}{1-\gamma} \left(\frac{2n+1}{4}\right)^{-\gamma+1} \left(1 + \frac{x - \frac{\pi}{2} - \pi \left\{\frac{n+1}{2}\right\}}{\pi \frac{2n+1}{4}}\right)^{-\gamma+1} \\
&\quad - \frac{\pi^{-1}}{1-\gamma} \left(x + \frac{\pi}{4}\right)^{-\gamma+1} \\
&\quad - \pi\gamma \int_{\frac{1}{2}}^{\frac{3}{2}} \sum_{k=0}^{\infty} \left(x + \pi(t+k) - \frac{\pi}{4}\right)^{-\gamma-1} B(t) dt + Y_1.
\end{aligned}$$

Por tanto, nuestra integral de la ecuación (4.12) queda como

$$\begin{aligned}
 & \left(\frac{4}{2n+1} \right)^{-\gamma+1} \int_0^\pi \sum_{k=1}^{\lfloor \frac{n+1}{2} \rfloor - 1} \left(x + k\pi - \frac{\pi}{4} \right)^{-\gamma} \sin^{2q} x dx \\
 &= \frac{\pi^{-\gamma}}{1-\gamma} \int_0^\pi \left(1 + \frac{x - \frac{\pi}{2} - \pi \{ \frac{n+1}{2} \}}{\pi \frac{2n+1}{4}} \right)^{-\gamma+1} \sin^{2q} x dx \\
 & - \left(\frac{4}{2n+1} \right)^{-\gamma+1} \frac{\pi^{-1}}{1-\gamma} \int_0^\pi \left(x + \frac{\pi}{4} \right)^{-\gamma+1} \sin^{2q} x dx \\
 & - \left(\frac{4}{2n+1} \right)^{-\gamma+1} \pi^\gamma \int_{\frac{1}{2}}^{\frac{3}{2}} B(t) \int_0^\infty \frac{\sin^{2q} x dx}{(x + \pi t - \frac{\pi}{4})^{\gamma+1}} dt,
 \end{aligned}$$

donde se ha tenido en cuenta la periodicidad de $\sin^{2q} x$ y se han realizado algunos intercambios entre signos de integración y de sumatoria.

Desarrollando el integrando de la primera integral del segundo término en la expresión anterior,

$$\left(1 + \frac{x - \frac{\pi}{2} - \pi \{ \frac{n+1}{2} \}}{\pi \frac{2n+1}{4}} \right)^{-\gamma+1} = 1 + (1-\gamma) \frac{x - \frac{\pi}{2} - \pi \{ \frac{n+1}{2} \}}{\pi \frac{2n+1}{4}} + \dots,$$

definimos

$$Y_2 = \frac{\pi^{-\gamma}}{1-\gamma} \int_0^\pi \left(4(1-\gamma) \frac{x - \frac{\pi}{2} - \pi \{ \frac{n+1}{2} \}}{(2n+1)\pi} + \dots \right) \sin^{2q} x dx.$$

Aquí, como el integrando va como n^{-1} , $Y_2 = o(1)$.

Así,

$$\begin{aligned}
 I_q &= \frac{\pi^{-\gamma}}{1-\gamma} \int_0^\pi \sin^{2q} x dx + \left(\frac{4}{2n+1} \right)^{-\gamma+1} \\
 & \times \left[\int_{\frac{\pi}{4}}^\pi \left(x - \frac{\pi}{4} \right)^{-\gamma} \sin^{2q} x dx - \frac{\pi^{-1}}{1-\gamma} \int_0^\pi \left(x + \frac{\pi}{4} \right)^{-\gamma+1} \sin^{2q} x dx \right. \\
 & \left. - \pi^\gamma \int_{\frac{1}{2}}^{\frac{3}{2}} B(t) \int_0^\infty \frac{\sin^{2q} x dx}{(x + \pi t - \frac{\pi}{4})^{\gamma+1}} dt + \int_0^\pi Y_1 \sin^{2q} x dx \right] + Y_2 + Y_0.
 \end{aligned}$$

Considerando la expresión de γ , teniendo en cuenta que Y_0 , Y_1 y Y_2 son de orden $o(1)$, y que

$$\int_0^\pi \sin^{2q} x dx = \frac{\sqrt{\pi} \Gamma(q + \frac{1}{2})}{\Gamma(q + 1)},$$

obtenemos finalmente que

$$\begin{aligned}
I_q &= \frac{3}{2-q} \pi^{\frac{1-2q}{6}} \frac{\Gamma(q + \frac{1}{2})}{\Gamma(q+1)} + \left(\frac{4}{2n+1} \right)^{\frac{2-q}{3}} \\
&\times \left[\int_{\frac{\pi}{4}}^{\pi} \left(x - \frac{\pi}{4} \right)^{-\frac{1+q}{3}} \sin^{2q} x dx \right. \\
&\quad - \frac{3}{2-q} \pi^{-1} \int_0^{\pi} \left(x + \frac{\pi}{4} \right)^{\frac{2-q}{3}} \sin^{2q} x dx \\
&\quad \left. - \frac{1+q}{3} \pi \int_{\frac{1}{2}}^{\frac{3}{2}} B(t) \int_0^{\infty} \frac{\sin^{2q} x dx}{\left(x + \pi t - \frac{\pi}{4} \right)^{\frac{4+q}{3}}} dt \right] + o(1),
\end{aligned}$$

expresión que fue usada en la ecuación (4.9).

Cabe mencionar aquí que la integral doble en el último término de la expresión anterior puede simplificarse a una sola integral sin más que intercambiar los signos de integración, integrando primero en t . Sin embargo, el resultado no es más satisfactorio, involucrando integrales divergentes de forma que sólo su suma resulta un valor finito.

4.3. Información de Fisher: cálculo exacto

La información de Fisher para este sistema se puede calcular fácilmente usando la técnica presentada en el Capítulo 2, por la que se obtiene la información de Fisher de una función a partir de la ecuación diferencial de segundo orden que satisface.

La información de Fisher de la densidad de probabilidad $\rho_n(x)$, dada en la expresión (4.3), es

$$I_{\rho_n} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{(\rho'_n(x))^2}{\rho_n(x)} dx = 2 \int_0^{\infty} \frac{(\rho'_n(x))^2}{\rho_n(x)} dx,$$

que, tras el cambio de variable $y = \alpha x + \beta_n$, resulta

$$I_{\tilde{\rho}_n} = 2\alpha \int_{\beta_n}^{\infty} \frac{(\tilde{\rho}'_n(y))^2}{\tilde{\rho}_n(y)} dy,$$

donde $\tilde{\rho}_n(y) = N_n^2 \text{Ai}^2(y)$. En la notación del Capítulo 2 tenemos que $\tilde{\rho}_n(y) = u^2(y)$ donde $u(y) = N_n \text{Ai}(y)$ y, por tanto, esta última función satisface la ecuación diferencial de Airy

$$u''(y) - yu(y) = 0, \quad (4.13)$$

en el intervalo $[\beta_n, +\infty)$. La comparación de las ecuaciones (2.2) y (4.13) y el uso de la ecuación (2.6) nos permite encontrar el valor de la información de Fisher

$$I_{\rho_n} = -\frac{4}{3} \beta_n \alpha^2,$$

tanto para n par como para n impar. Nótese que la información de Fisher es positiva puesto que los ceros β_n son siempre negativos. Además, la información de Fisher resulta proporcional a la energía (4.1),

$$I_{\rho_n} = \frac{8}{3} E_n.$$

Teniendo en cuenta el comportamiento asintótico (4.7) y (4.8) de los ceros β_n de la función de Airy y de su derivada, se obtiene el siguiente comportamiento asintótico para la información de Fisher,

$$I_{\rho_n} = \frac{(4\pi n)^{\frac{2}{3}}}{3^{\frac{1}{3}}} \alpha^2 + O\left(n^{-\frac{1}{3}}\right).$$

Nótese cómo la información de Fisher en el límite asintótico crece más rápidamente que la entropía de Shannon, cuyo término principal es $\frac{2}{3} \ln n$, tal como indica la ecuación (4.4). Esto implica que el incremento del contenido de gradiente de las sucesivas densidades de probabilidad se produce más velozmente que el aumento de la expansión de la función de onda conforme aumentamos el valor de $|\beta_n|$.

Merece la pena destacar que esta magnitud local es calculable analíticamente, al contrario de lo que ocurre con la entropía de Shannon que es únicamente conocida en la región asintótica ($n \rightarrow \infty$) [A1], como se ha mostrado en la Sección 4.2.

4.4. Conclusiones y problemas abiertos

En este capítulo se ha abordado el cálculo de la entropía de Shannon y de la información de Fisher de las funciones de onda en un potencial central lineal. En el primer caso, el valor exacto de este funcional logarítmico no puede hallarse analíticamente debido a la presencia de la función de Airy en las funciones de onda del potencial. Hasta ahora solo había podido encontrarse su valor asintótico por medio de la aproximación WKB [238]. Aquí hemos determinado los tres primeros términos del desarrollo asintótico de la entropía de Shannon de forma rigurosa, haciendo uso solamente de las propiedades algebraicas y espectrales de la función de Airy que controla la función de onda del sistema.

En cuanto a la información de Fisher (un funcional de la derivada de la función de onda), es precisamente el hecho de que las funciones de onda se expresen en términos de la función de Airy el que conduce a la obtención exacta de esta magnitud de forma analítica. Esto ha sido posible gracias al método, desarrollado en el Capítulo 2, para calcular la información de Fisher de las funciones especiales de la física matemática a partir de las ecuaciones diferenciales que tales funciones satisfacen.

Estos resultados permiten determinar la entropía de Boltzmann-Shannon de los estados fuertemente excitados de una amplia gama de sistemas micro y macroscópicos (átomos, moléculas, puntos y alambres cuánticos), con momento angular orbital nulo, y calcular exactamente la información de Fisher de cualquier estado mecano-cuántico de tales sistemas. Por otra parte, abren la puerta a la determinación de las medidas de información globales y locales de los sistemas monoparticulares con un potencial lineal central en D dimensiones ($D \geq 2$), aunque en este caso habremos de enfrentarnos con dos problemas adicionales: un término centrífugo en la ecuación de Schrödinger correspondiente y una contribución angular (armónicos esféricos e hiperesféricos) en la función de onda, que complican ciertamente el cálculo de tales medidas [12, 192, 211, 257]. No obstante, creemos que es un problema de gran interés para los sistemas de dimensionalidad no estándar dado que el potencial lineal central juega en la física de partículas elementales [17, 18, 57, 80, 81, 127, 128] un papel similar al del potencial Coulombiano en física atómica y al del oscilador armónico en física de la materia condensada. Los resultados de este capítulo junto con el cálculo reciente de las medidas de información de los armónicos hiperesféricos [62] constituyen sin duda elementos de gran importancia para la resolución de este problema.

Capítulo 5

Información de Fisher de una partícula en un potencial central D -dimensional arbitrario

Summary: Fisher information of a particle in an arbitrary D -dimensional central potential

This chapter deals with the computation of the Fisher information for D -dimensional systems under central potentials. This kind of potentials has been used as prototypes of numerous systems [23, 53, 136, 278], as can be found e.g. in any text on quantum mechanics. Let us just mention that the theoretical basis for the Mendeleev's periodic system of elements [154, 194] is the Bohr atomic model based on a central potential together with the Pauli's exclusion principle.

These systems are governed by a Schrödinger equation of the type

$$\left[-\frac{1}{2}\vec{\nabla}_D^2 + V_D(r) \right] \Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}),$$

where $V_D(r)$ is the D -dimensional central potential. Due to the spherical symmetry of these systems, the wave functions are factorizable in spherical coordinates $\vec{r} = (r, \theta_1, \theta_2, \dots, \theta_{D-2}, \theta_{D-1} \equiv \phi) = (r, \Omega_{D-1})$, as

$$\Psi_{E, \{\mu\}}(\vec{r}) = R_{El}(r) \mathcal{Y}_{\{\mu\}}(\Omega_{D-1}),$$

with a radial part $R_{El}(r)$ and a hyperspherical harmonic $\mathcal{Y}_{\{\mu\}}(\Omega_{D-1})$, where $\{\mu\} = (l \equiv \mu_1, \mu_2, \dots, \mu_{D-2}, \mu_{D-1} \equiv m)$ are the $D-1$ hyperorbital quantum numbers.

The Fisher informations in the position space for these systems has the following expressions,

$$I_\rho(D) = 4\langle p^2 \rangle - 2|m|(2l + D - 2)\langle r^{-2} \rangle,$$

in terms of the expectation values $\langle p^2 \rangle$ and $\langle r^{-2} \rangle$, the orbital and magnetic quantum numbers l and m , and the dimensionality D . Notice that the first term in this expression is proportional to the kinetic energy $T = \langle p^2 \rangle/2$, and the second term, with negative sign, depends explicitly on the magnetic quantum number m . Similarly, the Fisher information in the momentum space has the following analogous expression,

$$I_\gamma(D) = 4\langle r^2 \rangle - 2|m|(2l + D - 2)\langle p^{-2} \rangle.$$

In order to obtain an uncertainty principle based on the Fisher information of the kind $I_\rho I_\gamma \geq \text{constant}$, the following pair of radial inequalities are obtained,

$$\begin{aligned} \langle p^2 \rangle &\geq l(l + D - 2)\langle r^{-2} \rangle, \\ \langle r^2 \rangle &\geq l(l + D - 2)\langle p^{-2} \rangle. \end{aligned}$$

These two expressions and the Fisher informations in position and momentum spaces just found yields the relation,

$$I_\rho(D)I_\gamma(D) \geq 16 \left[1 - \frac{(2l + D - 2)|m|}{2l(l + D - 2)} \right]^2 \langle r^2 \rangle \langle p^2 \rangle.$$

This expression, together with the Heisenberg inequality for central systems

$$\langle r^2 \rangle \langle p^2 \rangle \geq \frac{D^2}{4},$$

produces the uncertainty relation

$$I_\rho(D)I_\gamma(D) \geq 4D^2 \left[1 - \frac{(2l + D - 2)|m|}{2l(l + D - 2)} \right]^2.$$

However, this relation can be further improved. By using ad hoc integral inequalities, the previous radial inequalities become

$$\begin{aligned} \langle p^2 \rangle &\geq \left(l + \frac{D-2}{2} \right)^2 \langle r^{-2} \rangle, \\ \langle r^2 \rangle &\geq \left(l + \frac{D-2}{2} \right)^2 \langle p^{-2} \rangle, \end{aligned}$$

and the Heisenberg inequality can be specialized for central systems as

$$\langle r^2 \rangle \langle p^2 \rangle \geq \left(l + \frac{D}{2} \right)^2.$$

With these two improvements, the Fisher-information-based uncertainty relation reads in its final form as

$$I_\rho(D)I_\gamma(D) \geq 16 \left(1 - \frac{2|m|}{2l + D - 2}\right)^2 \left(l + \frac{D}{2}\right)^2.$$

This new uncertainty relation poses a lower bound to the product of Fisher informations $I_\rho(D)I_\gamma(D)$ that depends on the angular symmetry of the state under study.

Finally, for $l = m = 0$, the uncertainty relation results

$$I_\rho(D)I_\gamma(D) \geq 4D^2,$$

that is conjectured as a general relation, i.e. not only for central systems.

The contents of this chapter conform the following papers:

- E. Romera, P. Sánchez-Moreno and J.S. Dehesa, *The Fisher information of single-particle systems with a central potential*, Chem. Phys. Lett. **414** (2005) 468-472. Reference [A2].
- E. Romera, P. Sánchez-Moreno and J.S. Dehesa, *Uncertainty relation for Fisher information of D-dimensional single-particle systems with central potentials*, J. Math. Phys. **47** (2006) 103504. Reference [A3].
- P. Sánchez-Moreno, R. González-Férez and J.S. Dehesa, *Improvement of the Heisenberg and Fisher-information-based uncertainty relations for D-dimensional central potentials*, New J. Phys, **8** (2006) 330. Reference [A5].
- J.S. Dehesa, R. González-Férez and P. Sánchez-Moreno, *The Fisher information-based uncertainty relation, Cramer-Rao inequality and kinetic energy for the D-dimensional central problem*, Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical **40** (2007) 1845-1856. Reference [A6].

5.1. Introducción

En este capítulo se aborda el problema de calcular analíticamente la información de Fisher de los sistemas físicos, si bien restringiendo el estudio a los sistemas mecano-cuánticos monoparticulares con potenciales centrales arbitrarios $V(r)$.

Los potenciales esféricamente simétricos han jugado desde los comienzos de la mecánica cuántica hasta nuestros días [37, 53, 89, 130, 134, 136, 194, 278] un papel central en la descripción de la estructura interna de los sistemas micro y mesoscópicos. No en vano el modelo del átomo como sistema sujeto a un potencial central [37, 89, 130] es, junto con el principio de exclusión de Pauli y la estructura del átomo de Bohr, la base teórica del sistema

periódico de los elementos de Mendeleev [154, 194]. Esto ha hecho que se usen tales potenciales como prototipos para numerosos sistemas relativistas y no relativistas D -dimensionales ($D \geq 2$) [23, 53, 136, 278], tal como viene ilustrado en cualquier texto de física cuántica.

La información de Fisher ha sido estudiada numéricamente para los estados fundamentales de todos los átomos neutros de la tabla periódica desde el hidrógeno al lawrencio [229, 234] por medio de las funciones de onda de Koga-Roothaan-Hartree-Fock [158], y también para algunos iones de tipo Helio con la ayuda de funciones de tipo Hylleraas de 204 términos [157].

Este capítulo está estructurado de la siguiente forma. En primer lugar se lleva a cabo el cálculo de la información de Fisher para potenciales centrales en sistemas tridimensionales en la Sección 5.2, mostrándose que la información de Fisher en los espacios de posiciones y momentos puede ser expresada en términos de los valores esperados ($\langle p^2 \rangle$, $\langle r^{-2} \rangle$) y ($\langle r^2 \rangle$, $\langle p^{-2} \rangle$), respectivamente. En la Subsección 5.2.3, se obtiene una relación de incertidumbre que liga las informaciones de Fisher de espacios recíprocos, del tipo $I_\rho I_\gamma \geq \text{constante}$, que se halla al mismo nivel que las relaciones de incertidumbre de Heisenberg y entrópicas, asociadas con otras medidas de incertidumbre ya discutidas en el Capítulo 1; a saber, la varianza y la entropía de Shannon. Finalmente, en la Subsección 5.2.4 se aplican estos resultados a los sistemas prototipo del átomo hidrogenoide y el oscilador armónico, para los que las informaciones de Fisher resultantes pueden expresarse explícitamente en términos de los tres números cuánticos (n , l , m) que caracterizan los estados de estos sistemas.

El objetivo de la Sección 5.3 es extender este estudio a sistemas D -dimensionales, además de plantear mejoras sustanciales a la nueva relación de incertidumbre, lo cual requiere de la utilización del álgebra generalizada del momento angular [33, 178, 179]. Así, en la Subsección 5.3.1 se da una breve introducción a los sistemas centrales D -dimensionales. En la Subsección 5.3.2 se calculan las informaciones de Fisher en los espacios de posiciones y momentos en términos de los valores esperados ($\langle p^2 \rangle$, $\langle r^{-2} \rangle$) y ($\langle r^2 \rangle$, $\langle p^{-2} \rangle$), respectivamente. A continuación, en la Subsección 5.3.3, se hallan sendas desigualdades radiales que ligan estos dos pares de valores esperados, los cuales se usan en la Subsección 5.3.4 para formular la relación de incertidumbre basada en la información de Fisher. En la Subsección 5.3.5 se obtiene una relación de incertidumbre de tipo Heisenberg optimizada para potenciales centrales (véase la ecuación (5.56)), y en la Subsección 5.3.6 se mejoran significativamente las desigualdades radiales encontradas en la Subsección 5.3.3. Estos dos últimos resultados son empleados en la Subsección 5.3.7 para ofrecer una nueva relación de incertidumbre más precisa que la hallada en la Subsección 5.3.4. Esta relación, dada por la ecuación (5.71) es, quizás, el resultado básico más importante de este capítulo. La aplicación de todos estos resultados a sistemas prototípicos como el átomo de hidrógeno o el oscilador armónico se realiza en la Subsección 5.3.8. Finalmente, aprovechando estas

nuevas expresiones, en la Subsección 5.3.9 se lleva a cabo una mejora de las relaciones de Cramer-Rao en sistemas centrales D -dimensionales; y en la Subsección 5.3.10 se dan cotas tanto superiores como inferiores a la energía cinética y a la susceptibilidad diamagnética en términos de la información de Fisher.

Los resultados obtenidos en este primer estudio han dado lugar a los siguientes artículos:

- E. Romera, P. Sánchez-Moreno y J.S. Dehesa, *The Fisher information of single-particle systems with a central potential*, Chem. Phys. Lett. **414** (2005) 468-472. Referencia [A2].
- E. Romera, P. Sánchez-Moreno y J.S. Dehesa, *Uncertainty relation for Fisher information of D -dimensional single-particle systems with central potentials*, J. Math. Phys. **47** (2006) 103504. Referencia [A3].
- P. Sánchez-Moreno, R. González-Férez y J.S. Dehesa, *Improvement of the Heisenberg and Fisher-information-based uncertainty relations for D -dimensional central potentials*, New J. Phys, **8** (2006) 330. Referencia [A5].
- J.S. Dehesa, R. González-Férez y P. Sánchez-Moreno, *The Fisher information-based uncertainty relation, Cramer-Rao inequality and kinetic energy for the D -dimensional central problem*, J. Phys. A: Math. Theor. **40** (2007) 1845-1856. Referencia [A6].

5.2. Sistemas tridimensionales

5.2.1. Densidades de probabilidad

La densidad de probabilidad mecano-cuántica para un estado ligado de una partícula no relativista con energía E en un potencial central independiente del tiempo $V(r)$ es $\rho(\vec{r}) = |\Psi(\vec{r})|^2$, donde $\{E, \Psi(\vec{r})\}$ son los autovalores y autofunciones ligadas de la ecuación de Schrödinger

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V(r) \right] \Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r})$$

donde se han usado unidades atómicas. La simetría esférica del potencial nos permite escribir las autofunciones en coordenadas esféricas (r, θ, ϕ) de la forma

$$\Psi_{Elm}(\vec{r}) = R_{El}(r)Y_{lm}(\theta, \phi), \quad (5.1)$$

con $0 \leq r < \infty$, $0 \leq \theta \leq \pi$ y $0 \leq \phi \leq 2\pi$. La autofunción radial $R_{El}(r)$ satisface la ecuación de Schrödinger radial

$$\left[-\frac{1}{2}\frac{d^2}{dr^2} - \frac{1}{r}\frac{d}{dr} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V(r) \right] R_{El}(r) = ER_{El}(r),$$

y los armónicos esféricos $Y_{lm}(\theta, \phi)$, $-l \leq m \leq l$, vienen dados por

$$Y_{lm}(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi} \Theta_{lm}(\cos \theta),$$

donde las funciones $\Theta_{lm}(x)$ pueden ser expresadas en términos de las funciones asociadas de Legendre de primer tipo $P_l^m(x)$ de grado l y valor del parámetro m de la siguiente forma

$$\Theta_{lm}(x) = \begin{cases} (-1)^m \sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{2(l+m)!}} P_l^m(x), & m \geq 0 \\ (-1)^m \Theta_{l|m|}(x), & m < 0 \end{cases}.$$

Entonces, la densidad de probabilidad $\rho(\vec{r})$ es

$$\begin{aligned} \rho_{Elm}(\vec{r}) &= |\Psi_{Elm}(r, \theta, \phi)|^2 = |R_{El}(r)|^2 |Y_{lm}(\theta, \phi)|^2 \\ &= \frac{1}{2\pi} |R_{El}(r)|^2 \Theta_{lm}^2(\cos \theta), \end{aligned}$$

que, si $R_{El}(r)$ es una función real, puede escribirse como

$$\rho_{Elm}(\vec{r}) = \frac{1}{2\pi} R_{El}^2(r) \Theta_{lm}^2(\cos \theta) \equiv [\Psi_{Elm}(r, \theta, 0)]^2. \quad (5.2)$$

A continuación se deduce la expresión general de la función de onda en el espacio de momentos, $\tilde{\Psi}_{Elm}$, para sistemas centrales. Esta función se define mediante la transformada de Fourier de la función de onda en el espacio de posiciones Ψ_{Elm} ,

$$\begin{aligned} \tilde{\Psi}_{Elm}(p, \theta^{(p)}, \phi^{(p)}) &= \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \int_{\mathbb{R}^3} e^{-i\vec{p}\cdot\vec{r}} \Psi_{Elm}(r, \theta, \phi) d^3r \\ &= \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \int_0^\infty r^2 R_{El}(r) dr \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin \theta e^{-i\vec{p}\cdot\vec{r}} Y_{lm}(\theta, \phi) d\theta \end{aligned} \quad (5.3)$$

donde \vec{p} es la variable momento, $(p, \theta^{(p)}, \phi^{(p)})$ son sus coordenadas esféricas en el espacio de momentos. Además, en la segunda desigualdad se ha tenido en cuenta la factorización dada en la ecuación (5.1) de la función de onda en el espacio de posiciones en una parte radial y un armónico esférico.

Para desarrollar la expresión anterior es útil conocer la siguiente expansión de $e^{-i\vec{p}\cdot\vec{r}}$ en términos de armónicos esféricos,

$$e^{-i\vec{p}\cdot\vec{r}} = (2\pi)^{\frac{3}{2}} (pr)^{-\frac{1}{2}} \sum_{\lambda=0}^{\infty} (-i)^\lambda J_{\lambda+\frac{1}{2}}(pr) \sum_{m'=-\lambda}^{\lambda} Y_{\lambda m'}^*(\theta, \phi) Y_{\lambda m'}(\theta^{(p)}, \phi^{(p)}),$$

donde $J_\nu(x)$ es la función de Bessel de primera especie con parámetro ν . Introduciendo esta expresión en la integral (5.3) se obtiene que

$$\begin{aligned} \tilde{\Psi}_{Elm}(p, \theta^{(p)}, \phi^{(p)}) &= p^{-\frac{1}{2}} \int_0^\infty r^{\frac{3}{2}} R_{El}(r) J_{l+\frac{1}{2}}(pr) dr \\ &\times \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin \theta Y_{lm}(\theta, \phi) \\ &\sum_{\lambda=0}^\infty (-i)^\lambda \sum_{m'=-\lambda}^\lambda Y_{\lambda m'}^*(\theta, \phi) Y_{\lambda m'}(\theta^{(p)}, \phi^{(p)}) d\theta. \end{aligned} \quad (5.4)$$

Teniendo ahora en cuenta la ortonormalidad de los armónicos esféricos,

$$\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin \theta Y_{lm}^*(\theta, \phi) Y_{l'm'}(\theta, \phi) d\theta = \delta_{ll'} \delta_{mm'},$$

se deduce fácilmente que en la expresión (5.4) sólo contribuye el término con $\lambda = l$ y $m' = m$, y además la integral angular es igual a la unidad, así

$$\tilde{\Psi}_{Elm}(p, \theta^{(p)}, \phi^{(p)}) = Y_{lm}(\theta^{(p)}, \phi^{(p)}) p^{-\frac{1}{2}} \int_0^\infty r^{\frac{3}{2}} R_{El}(r) J_{l+\frac{1}{2}}(pr) dr.$$

Por tanto, la función de onda en el espacio de momentos resulta también separable

$$\tilde{\Psi}_{Elm}(\vec{p}) = P_{El}(p) Y_{lm}(\theta^{(p)}, \phi^{(p)}),$$

donde la parte radial $P_{El}(p)$ se expresa en términos de la parte radial de la función de onda en el espacio de posiciones,

$$P_{El}(p) = p^{-\frac{1}{2}} \int_0^\infty r^{\frac{3}{2}} R_{El}(r) J_{l+\frac{1}{2}}(pr) dr,$$

y la parte angular resulta ser el mismo armónico esférico Y_{lm} que forma parte de la función de onda en el espacio de momentos.

Al igual que en el espacio de posiciones, la densidad de probabilidad en el espacio de momentos se define como el módulo de la función de onda al cuadrado,

$$\gamma_{Elm}(\vec{p}) = |\tilde{\Psi}_{Elm}(\vec{p})|^2 = |P_{El}(p)|^2 |Y_{lm}(\theta^{(p)}, \phi^{(p)})|^2.$$

5.2.2. Información de Fisher en términos de los valores esperados radiales

La información de Fisher I_ρ para el estado $\{E, \Psi(\vec{r})\}$ del sistema está definida como el valor esperado del cuadrado del gradiente del logaritmo de la densidad $\rho_{Elm}(\vec{r})$

$$I_\rho = \int_{\mathbb{R}^3} \rho(\vec{r}) |\vec{\nabla} \ln \rho(\vec{r})|^2 d^3r,$$

o alternativamente

$$I_\rho = \int_{\mathbb{R}^3} \frac{|\vec{\nabla}\rho(\vec{r})|^2}{\rho(\vec{r})} d^3r = 4 \int_{\mathbb{R}^3} |\vec{\nabla}\rho_{Elm}^{\frac{1}{2}}(\vec{r})|^2 d^3r \quad (5.5)$$

De acuerdo con las ecuaciones (5.2) y (5.5), para la densidad monoparticular $\rho_{Elm}(\vec{r})$, con parte radial real salvo una fase global, esta magnitud viene dada por

$$\begin{aligned} I_\rho &= \int_{\mathbb{R}^3} \frac{|\vec{\nabla}\rho_{Elm}(\vec{r})|^2}{\rho_{Elm}(\vec{r})} d^3r \\ &= 4 \int_{\mathbb{R}^3} |\vec{\nabla}\rho_{Elm}^{\frac{1}{2}}(\vec{r})|^2 d^3r = 4 \int_{\mathbb{R}^3} |\vec{\nabla}\Psi_{Elm}(r, \theta, 0)|^2 d^3r \end{aligned} \quad (5.6)$$

Por otro lado, debido a que $\vec{\nabla} = \left(\frac{\partial}{\partial r}, \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta}, \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right)$, se tiene que el valor esperado del momento al cuadrado $\langle p^2 \rangle$ es

$$\langle p^2 \rangle = \int_{\mathbb{R}^3} |\vec{\nabla}\Psi_{Elm}(r, \theta, \phi)|^2 d^3r = \int_{\mathbb{R}^3} |\vec{\nabla}\Psi_{Elm}(r, \theta, 0)|^2 d^3r + A_{lm}, \quad (5.7)$$

donde la dependencia en ϕ está en el segundo sumando:

$$\begin{aligned} A_{lm} &= \int_{\mathbb{R}^3} \frac{R_{El}^2(r)}{r^2 \sin^2 \theta} \left| \frac{\partial Y_{lm}(\theta, \phi)}{\partial \phi} \right|^2 d^3r = |m|^2 \int_{\mathbb{R}^3} \frac{R_{El}^2(r)}{r^2} \frac{|Y_{lm}(\theta, \phi)|^2}{\sin^2 \theta} d^3r \\ &= 2\pi |m|^2 \int_0^\infty R_{El}^2(r) dr \int_0^\pi \frac{|Y_{lm}(\theta, \phi)|^2}{\sin \theta} d\theta \\ &= \frac{1}{2} (2l+1) |m| \langle r^{-2} \rangle, \end{aligned} \quad (5.8)$$

donde se ha usado que el valor esperado radial $\langle r^{-2} \rangle$ es

$$\langle r^{-2} \rangle = \int_{\mathbb{R}^3} r^{-2} |\Psi_{Elm}(\vec{r})|^2 d^3r = \int_0^\infty R_{El}^2(r) dr$$

y que

$$\int_0^\pi \frac{|Y_{lm}(\theta, \phi)|^2}{\sin \theta} d\theta = \frac{2l+1}{4|m|}$$

Entonces, teniendo en cuenta las ecuaciones (5.6), (5.7) y (5.8) se tiene el valor

$$I_\rho = 4\langle p^2 \rangle - 2(2l+1)|m|\langle r^{-2} \rangle \quad (5.9)$$

para la información de Fisher del sistema en el estado (E, l, m) en el espacio de posiciones. Al contrario que los valores esperados radiales de posición y momento y que la energía, la información de Fisher depende explícitamente del número cuántico magnético m , de forma tal que I_ρ disminuye cuando $|m|$ crece. Esto indica que la nube de probabilidad mecano-cuántica se va

concentrando en torno a un menor número de nodos cuando $|m|$ aumenta, debido a que en tal caso disminuye el carácter oscilatorio de los armónicos esféricos involucrados.

Es de destacar que esta magnitud es exactamente igual a ocho veces la energía cinética, $T = \langle p^2 \rangle / 2$, para los estados con $m = 0$. En general, su valor está disminuido por un término que (i) depende de los números cuánticos orbital y magnético y (ii) está controlado por el valor esperado $\langle r^{-2} \rangle$. El valor esperado $\langle p^2 \rangle$ es accesible mediante experimentos termoquímicos y espectroscópicos además de mediante la integración de perfiles Compton medidos a partir de scattering de rayos X, rayos γ [280]. En cuanto al valor esperado $\langle r^{-2} \rangle$, se sabe que (i) acota rigurosamente la densidad de carga atómica en el núcleo $\rho(0)$ ($\rho(0) \leq Z \langle r^{-2} \rangle / 2\pi$, donde Z es la carga nuclear) [139] y (ii) constituye la primera corrección a la energía cinética de un átomo, o energía de Weiszäcker, ($T_W > \frac{1}{72} \langle r^{-2} \rangle$) [98]. Además, el valor esperado $\langle r^{-2} \rangle$ para átomos neutros viene dado por el límite [200]

$$\langle r^{-2} \rangle = 2 \lim_{l \rightarrow 0} \frac{\partial E_{1l}}{\partial l}$$

donde E_{1l} es la energía del primer estado con momento angular igual a l .

De manera similar, teniendo en cuenta la reciprocidad entre los espacios de posiciones y momentos y que, como se ha demostrado en la subsección anterior, la función de onda es separable tanto en el espacio de posiciones como en el espacio de momentos, siendo su parte angular el mismo armónico esférico en ambos espacios; se puede expresar la información de Fisher de la densidad de probabilidad en el espacio de momentos $\gamma_{Elm}(\vec{p})$ como

$$\begin{aligned} I_\gamma &= \int_{\mathbb{R}^3} \gamma_{Elm}(\vec{p}) |\vec{\nabla} \ln \gamma_{Elm}(\vec{p})|^2 d^3p \\ &= 4 \langle r^2 \rangle - 2(2l + 1) |m| \langle p^{-2} \rangle \end{aligned} \quad (5.10)$$

Luego la información de Fisher en el espacio de momentos para potenciales centrales depende de los valores esperados $\langle r^2 \rangle$ y $\langle p^{-2} \rangle$. El primero de ellos puede obtenerse a partir de datos experimentales de la susceptibilidad diamagnética de Langevin-Pauli [82] $\chi = -\alpha^2 \langle r^2 \rangle / 6$, donde α es la constante de estructura fina, mientras que el último está relacionado con el perfil Compton isótropo $J(q)$ mediante la siguiente relación

$$\langle p^{-2} \rangle = 2 \int_0^\infty q^{-2} [J(0) - J(q)] dq,$$

en sistemas atómicos y moleculares [259]. Este resultado es particularmente interesante a la vista de los recientes experimentos sobre la densidad de momentos en sistemas atómicos y moleculares, además de otras magnitudes físicas relacionadas con ella [258].

5.2.3. Relación de incertidumbre

La información de Fisher ha sido usada como medida de incertidumbre en varios campos de la ciencia [93]. Cabe pensar de forma natural que al igual que se conocen las relaciones de incertidumbre de Heisenberg y de Beckner-Byalinicki-Birula-Mycielski para las medidas de incertidumbre de la varianza y la entropía de Shannon en los dos espacios recíprocos, respectivamente, también debe existir una relación similar que satisfagan las informaciones de Fisher de posiciones y momentos, I_ρ e I_γ . El objetivo de esta subsección es encontrar tal relación de incertidumbre. Hasta ahora se sabe que tales medidas satisfacen las desigualdades de Stam [74, 251]

$$I_\rho \leq 4\langle p^2 \rangle; \quad I_\gamma \leq 4\langle r^2 \rangle,$$

y las desigualdades de Cramer-Rao [74, 233]

$$I_\rho \geq \frac{9}{\langle r^2 \rangle}; \quad I_\gamma \geq \frac{9}{\langle p^2 \rangle}$$

para sistemas generales. El producto de estas desigualdades entre sí produce las siguientes relaciones

$$\frac{81}{\langle r^2 \rangle \langle p^2 \rangle} \leq I_\rho I_\gamma \leq 16 \langle r^2 \rangle \langle p^2 \rangle, \quad (5.11)$$

válidas también para sistemas generales, y donde se muestra la estrecha relación entre el producto de incertidumbre de tipo Heisenberg $\langle r^2 \rangle \langle p^2 \rangle$ y el producto de las informaciones de Fisher en los espacios de posiciones y momentos.

Dado que la relación de Heisenberg [100, 264]

$$\langle r^2 \rangle \langle p^2 \rangle \geq \frac{9}{4} \quad (5.12)$$

proporciona una cota inferior para este producto de incertidumbre, no es posible combinarla con las de la expresión (5.11) y obtener así una cota cerrada para el producto de incertidumbre de Fisher $I_\rho I_\gamma$. Para ir más allá de la ecuación (5.11) y obtener cotas más precisas al producto de informaciones de Fisher $I_\rho I_\gamma$, se van a considerar sistemas sometidos a un potencial central $V(r)$.

Para estados s (i.e., $l = 0$), las ecuaciones (5.9) y (5.10) nos permiten escribir que

$$I_\rho I_\gamma = 16 \langle r^2 \rangle \langle p^2 \rangle \geq 36$$

donde se ha usado también la desigualdad de Heisenberg (5.12). En general, cuando $l > 0$, siguiendo los pasos dados en la Subsección 5.2.1, la

función de onda del sistema para un estado general (E, l, m) es de la forma $\Psi_{Elm}(\vec{r}) = \frac{u_{El}(r)}{r} Y_{lm}(\theta, \phi)$, donde la función radial $u_{El}(r)$ satisface la ecuación de Schrödinger radial reducida

$$-\frac{1}{2}u_{El}''(r) + \left[\frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) \right] u_{El}(r) = Eu_{El}(r).$$

Multiplicando esta ecuación por u_{El}^* e integrando en el intervalo $[0, \infty)$ se tiene

$$E - \langle V \rangle - \frac{1}{2}l(l+1)\langle r^{-2} \rangle = -\frac{1}{2} \int_0^\infty u_{El}''(r)u_{El}^*(r)dr.$$

Integrando por partes el segundo miembro de esta última expresión, se obtiene,

$$-\frac{1}{2} \int_0^\infty u_{El}''(r)u_{El}^*(r)dr = -u_{El}'(r)u_{El}^*(r)|_0^\infty + \frac{1}{2} \int_0^\infty |u_{El}'(r)|^2 dr$$

donde, si $u_{El}(r) \sim \lambda r^\alpha$ para $r \sim 0$ con $\lambda \in \mathbb{C}$, entonces

$$\lim_{r \rightarrow 0} u_{El}'(r)u_{El}^*(r) = 0 \iff \alpha > \frac{1}{2} \iff \langle r^{-2} \rangle < \infty$$

Así, se puede escribir que

$$E - \langle V \rangle - \frac{1}{2}l(l+1)\langle r^{-2} \rangle = \frac{1}{2} \int_0^\infty |u_{El}'(r)|^2 dr \geq 0,$$

Dado que $E - \langle V \rangle = \langle T \rangle = \langle p^2 \rangle / 2$, se deduce de esta expresión que

$$\langle p^2 \rangle \geq l(l+1)\langle r^{-2} \rangle, \quad l = 0, 1, 2, \dots \quad (5.13)$$

La reciprocidad entre los espacios de posiciones y momentos permite afirmar que también se ha de cumplir la desigualdad

$$\langle r^2 \rangle \geq l(l+1)\langle p^{-2} \rangle, \quad (5.14)$$

cuya demostración no se puede hacer de la misma forma en que se ha llevado a cabo para la anterior desigualdad, pero será demostrada rigurosamente en general para sistemas D -dimensionales en la Subsección 5.3.3.

Estas dos desigualdades (5.13) y (5.14) son mucho más precisas que las cotas superiores generales [84, 86, 98, 100, 264, 288]

$$\langle p^2 \rangle \geq \frac{1}{4}\langle r^{-2} \rangle \quad \text{y} \quad \langle r^2 \rangle \geq \frac{1}{4}\langle p^{-2} \rangle,$$

respectivamente, para $l > 0$.

La conexión de la ecuación (5.9) con la desigualdad (5.13), además de la ecuación (5.10) con la desigualdad (5.14), permite escribir las siguientes cotas inferiores

$$\begin{aligned} I_\rho &\geq 2\langle p^2 \rangle \left[2 - \frac{2l+1}{l(l+1)} |m| \right], \\ I_\gamma &\geq 2\langle r^2 \rangle \left[2 - \frac{2l+1}{l(l+1)} |m| \right], \end{aligned}$$

respectivamente, por lo que la desigualdad

$$I_\rho I_\gamma \geq 4\langle r^2 \rangle \langle p^2 \rangle \left[2 - \frac{2l+1}{l(l+1)} |m| \right]^2, \quad (5.15)$$

es válida para todo potencial central. Esta expresión claramente indica el carácter de producto de incertidumbre de $I_\rho I_\gamma$, y la precisión de esta cota es mucho mayor que la de la cota correspondiente dada en la expresión (5.11). Además, nótese que esta desigualdad junto con la relación de tipo Heisenberg (5.12) nos lleva a la cota inferior

$$I_\rho I_\gamma \geq 9 \left[2 - \frac{2l+1}{l(l+1)} |m| \right]^2 \quad (5.16)$$

para $l = 1, \dots$, y $|m| \leq l$. Nótese que para $l = 0$ se recupera la relación $I_\rho I_\gamma \geq 36$, cuya validez es posiblemente de carácter general. En este sentido vale la pena mencionar que (i) la igualdad se obtiene para el estado fundamental del oscilador armónico tal y como se muestra en la siguiente subsección, y (ii) el producto de Fisher $I_\rho I_\gamma$ de todos los átomos neutros, del H al Lw, satisface esta cota interior tal como se muestra en la Figura 1 de la referencia [229].

5.2.4. Aplicación a algunos sistemas elementales

A continuación se aplican los resultados encontrados en las secciones anteriores a dos sistemas prototípicos: el átomo hidrogenoide y el oscilador armónico isótropo tridimensionales.

Átomo hidrogenoide

Para este sistema, el potencial es $V(r) = -Z/r$, por lo que la energía de los niveles viene dada por $E_n = -Z^2/(2n^2)$, $n = 1, 2, 3, \dots$, y se tienen los valores esperados

$$\begin{aligned} \langle p^2 \rangle_{nlm} &= \frac{Z^2}{n^2}, \\ \langle r^{-2} \rangle_{nlm} &= \frac{2Z^2}{(2l+1)n^3}. \end{aligned}$$

Entonces, según la ecuación (5.9) la información de Fisher para el orbital (n, l, m) en el espacio de posiciones viene dada por

$$I_{\rho_{nlm}} = \frac{4Z^2}{n^2} \left(1 - \frac{|m|}{n} \right), \quad (5.17)$$

donde $n = 1, 2, \dots$; $l = 0, 1, \dots, n-1$; y $m = -l, -l+1, \dots, l$. Este resultado en concreto ha sido recientemente obtenido por otros medios basados exclusivamente en la teoría de funciones especiales en [60]. Operando de forma análoga en el espacio de momentos y teniendo en cuenta el valor de los valores esperados

$$\begin{aligned} \langle r^2 \rangle_{nlm} &= \frac{n^2}{2Z^2} [5n^2 + 1 - 3l(l+1)], \\ \langle p^{-2} \rangle_{nlm} &= \frac{n^2}{Z^2} \frac{8n - 6l - 3}{2l + 1}, \end{aligned}$$

se demuestra, mediante la ecuación (5.10), que

$$I_{\gamma_{nlm}} = \frac{2n^2}{Z^2} \{5n^2 + 1 - 3l(l+1) - [8n - 3(2l+1)]|m|\} \quad (5.18)$$

es la información de Fisher en el espacio de momentos para el orbital (n, l, m) .

El producto de informaciones de Fisher tiene la expresión

$$I_{\rho_{nlm}} I_{\gamma_{nlm}} = 8 \{5n^2 + 1 - 3l(l+1) - [8n - 3(2l+1)]|m|\} \left(1 - \frac{|m|}{n} \right),$$

y se puede comprobar que esta cantidad es siempre superior a la establecida por la cota inferior del principio de incertidumbre (5.16). Se aplaza el estudio de la relación de incertidumbre para el átomo hidrogenoide hasta la Subsección 5.3.8, donde, además de considerar explícitamente el caso tridimensional, se compara esta desigualdad con otras dos que mejoran a ésta.

Para los estados ns (i.e. con $l = m = 0$) las informaciones de Fisher de posiciones y momentos toman los valores

$$\begin{aligned} I_{\rho_{n00}} &= \frac{4Z^2}{n^2}, \\ I_{\gamma_{n00}} &= \frac{2n^2}{Z^2} (5n^2 + 1), \end{aligned}$$

de acuerdo con las expresiones (5.17) y (5.18), respectivamente. Entonces, para el estado fundamental ($n = 1$) se tiene que

$$\begin{aligned} I_{\rho_{100}} &= 4Z^2, \\ I_{\gamma_{100}} &= \frac{12}{Z^2}. \end{aligned}$$

Finalmente, vale la pena mencionar que el producto de Fisher $I_\rho I_\gamma$ es independiente de la carga nuclear Z , y su valor para los estados ns es

$$I_{\rho_{n00}} I_{\gamma_{n00}} = 8(5n^2 + 1),$$

en cuyo caso se observa que $I_{\rho_{100}} I_{\gamma_{100}} = 48$ para el estado fundamental.

Oscilador armónico isótropo

Ahora el potencial es $V(r) = \frac{1}{2}\omega^2 r^2$, los niveles de energía vienen dados por $E_{nl} = (2n + l + \frac{3}{2})\omega$, $n = 0, 1, 2, \dots$, $l = 0, 1, 2, \dots$, y los valores esperados

$$\begin{aligned} \langle p^2 \rangle_{nlm} &= \left(2n + l + \frac{3}{2}\right) \omega, \\ \langle r^{-2} \rangle_{nlm} &= \frac{2\omega}{2l + 1}. \end{aligned}$$

Entonces, de acuerdo con la ecuación (5.9), se tiene el resultado

$$I_{\rho_{nlm}} = 4 \left(2n + l - |m| + \frac{3}{2}\right) \omega, \quad (5.19)$$

donde $n = 0, 1, \dots$, $l = 0, 1, \dots$, y $m = -l, -l + 1, \dots, l$, para la información de Fisher en el espacio de posiciones del oscilador en el estado (n, l, m) .

De forma análoga, dados los valores esperados

$$\begin{aligned} \langle r^2 \rangle_{nlm} &= \left(2n + l + \frac{3}{2}\right) \omega^{-1}, \\ \langle p^{-2} \rangle_{nlm} &= \frac{2\omega^{-1}}{2l + 1}, \end{aligned}$$

se obtiene la siguiente expresión para la información de Fisher en el espacio de momentos

$$I_{\gamma_{nlm}} = 4 \left(2n + l - |m| + \frac{3}{2}\right) \omega^{-1} \quad (5.20)$$

El producto de informaciones de Fisher tiene la expresión

$$I_{\rho_{nlm}} I_{\gamma_{nlm}} = 16 \left(2n + l - |m| + \frac{3}{2}\right)^2,$$

que satisface claramente el principio de incertidumbre (5.16), llegando a saturarlo para el estado fundamental. Al igual que en el caso anterior, se aplaza el estudio de la relación de incertidumbre para el oscilador armónico hasta la Subsección 5.3.8, donde, además de considerar explícitamente el caso tridimensional, se compara esta desigualdad con otras dos que mejoran a ésta.

Para los estados ns , (i.e. $l = 0$), las informaciones de Fisher de posiciones y momentos toman los valores

$$\begin{aligned} I_{\rho_{n00}} &= 4 \left(2n + \frac{3}{2} \right) \omega, \\ I_{\gamma_{n00}} &= 4 \left(2n + \frac{3}{2} \right) \omega^{-1}, \end{aligned}$$

según las expresiones (5.19) y (5.20). Se tiene entonces que

$$\begin{aligned} I_{\rho_{000}} &= 6\omega, \\ I_{\gamma_{000}} &= 6\omega^{-1}, \end{aligned}$$

para el estado fundamental del oscilador, de forma que el producto de Fisher $I_{\rho_{000}}I_{\gamma_{000}} = 36$. Nótese además que, según (5.19) y (5.20) el producto de Fisher $I_{\rho}I_{\gamma}$ es independiente de la frecuencia del oscilador ω .

En estos dos ejemplos estudiados (el átomo hidrogenoide y el oscilador armónico), se observa que:

- (a) el producto de Fisher es independiente de los parámetros que caracterizan el potencial; esto es, sólo depende de los números cuánticos (n, l, m) del estado cuántico del sistema que estamos considerando. Esta observación está en línea con recientes resultados de Sen et al. que, usando métodos de reescalamiento basados en el análisis dimensional, ilustran cómo las relaciones de incertidumbre para varios potenciales centrales específicos son independientes de la intensidad del potencial [106, 206–209], y
- (b) las informaciones de Fisher en el espacio de posiciones dadas por las ecuaciones (5.17) y (5.19) para los dos potenciales centrales de tipo r^{α} considerados se comportan según la relación

$$I_{\rho_{nlm}} = aE_{nl} - b|m|n^{\alpha-2}$$

donde los parámetros positivos a y b dependen de la intensidad del potencial, y E_{nl} va como $n^{\alpha-1}$. Conjeturamos que esta expresión es válida para otros potenciales de tipo r^{α} con $\alpha \neq -1$ y 2 .

5.3. Sistemas D -dimensionales

En esta sección se extienden los resultados de la sección anterior al caso D -dimensional, lo cual requiere la generalización del álgebra de momento angular a D dimensiones [21, 33, 178].

5.3.1. Densidades de probabilidad

La densidad de probabilidad del estado estacionario de una partícula no relativista moviéndose en el potencial central $V_D(r)$ viene dada por $\rho(\vec{r}) = |\Psi(\vec{r})|^2$ en el espacio de posiciones D -dimensional, siendo la función de onda $\Psi(\vec{r})$ una solución física de la ecuación de Schrödinger

$$\left[-\frac{1}{2}\vec{\nabla}_D^2 + V_D(r) \right] \Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}), \quad (5.21)$$

donde $\vec{\nabla}_D$ denota el operador gradiente D -dimensional y se han usado unidades atómicas.

Debido a la simetría esférica del problema, es conveniente trabajar en coordenadas hipersféricas $\vec{r} = (r, \theta_1, \theta_2, \dots, \theta_{D-2}, \theta_{D-1} \equiv \phi) = (r, \Omega_{D-1})$ (con $0 \leq \theta_k \leq \pi$, $k = 1, \dots, D-2$, y $0 \leq \theta_{D-1} \leq 2\pi$), en lugar de hacerlo en coordenadas Cartesianas (x_1, \dots, x_D) ; se sabe que

$$\begin{aligned} x_1 &= r \cos \theta_1, \\ x_2 &= r \sin \theta_1 \cos \theta_2, \\ &\vdots \\ x_k &= r \sin \theta_1 \dots \sin \theta_{k-1} \cos \theta_k, \\ &\vdots \\ x_{D-1} &= r \sin \theta_1 \dots \sin \theta_{D-2} \cos \theta_{D-1}, \\ x_D &= r \sin \theta_1 \dots \sin \theta_{D-2} \sin \theta_{D-1}, \\ \sum_{i=1}^D x_i^2 &= r^2. \end{aligned}$$

Entonces, el operador gradiente en D dimensiones resulta

$$\vec{\nabla}_D = \left(\frac{\partial}{\partial r}, \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta_1}, \frac{1}{r \sin \theta_1} \frac{\partial}{\partial \theta_2}, \dots, \right. \quad (5.22)$$

$$\left. \frac{1}{r \prod_{j=1}^{k-1} \sin \theta_j} \frac{\partial}{\partial \theta_k}, \dots, \frac{1}{r \prod_{j=1}^{D-2} \sin \theta_j} \frac{\partial}{\partial \theta_{D-1}} \right)$$

$$= \hat{r} \frac{\partial}{\partial r} + \sum_{k=1}^{D-1} \hat{\theta}_k \frac{1}{r \prod_{j=1}^{k-1} \sin \theta_j} \frac{\partial}{\partial \theta_k} \quad (5.23)$$

y el operador Laplaciano $\vec{\nabla}_D^2$ tiene la expresión

$$\vec{\nabla}_D^2 = \frac{1}{r^{D-1}} \frac{\partial}{\partial r} r^{D-1} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\Lambda^2}{r^2}. \quad (5.24)$$

El operador Λ es la generalización D -dimensional del operador momento angular [21, 53, 179], y sólo depende de las $D-1$ coordenadas hiperangulares

Ω_{D-1} :

$$\Lambda^2 = - \sum_{i=1}^{D-1} \frac{(\sin \theta_i)^{i+1-D}}{\left(\prod_{j=1}^{i-1} \sin \theta_j\right)^2} \frac{\partial}{\partial \theta_i} \left[(\sin \theta_i)^{D-i-1} \frac{\partial}{\partial \theta_i} \right]. \quad (5.25)$$

Este operador satisface la ecuación de autovalores

$$\Lambda^2 \mathcal{Y}_{\{\mu\}}(\Omega_{D-1}) = l(l + D - 2) \mathcal{Y}_{\{\mu\}}(\Omega_{D-1}), \quad (5.26)$$

donde el símbolo $\mathcal{Y}_{\{\mu\}}(\Omega_{D-1})$ denota el armónico hiperesférico descrito por los $D - 1$ números cuánticos ($l \equiv \mu_1, \mu_2, \dots, \mu_{D-2}, \mu_{D-1} \equiv m$) $\equiv (\{\mu\})$, que son números enteros con valores dados por las condiciones $l = 0, 1, 2, \dots$, y $l \equiv \mu_1 \geq \mu_2 \geq \dots \geq \mu_{D-2} \geq |\mu_{D-1}| \equiv |m| \geq 0$. Estas funciones tienen la siguiente forma analítica [21, 53, 117, 118, 179],

$$\begin{aligned} \mathcal{Y}_{\{\mu\}}(\Omega_{D-1}) &= \mathcal{N}_{\{\mu\}} e^{im\theta_{D-1}} \prod_{j=1}^{D-2} C_{\mu_j - \mu_{j+1}}^{\alpha_j + \mu_{j+1}}(\cos \theta_j) (\sin \theta_j)^{\mu_{j+1}} \\ &= \frac{e^{im\theta_{D-1}}}{\sqrt{2\pi}} \prod_{j=1}^{D-2} Y_{\mu_j, \mu_{j+1}}^{(j)}(\theta_j), \end{aligned} \quad (5.27)$$

donde la constante de normalización viene dada por

$$\begin{aligned} |\mathcal{N}_{\{\mu\}}|^2 &= \frac{1}{2\pi} \prod_{j=1}^{D-2} \frac{(\alpha_j + \mu_j)(\mu_j - \mu_{j+1})! \Gamma^2(\alpha_j + \mu_{j+1})}{\pi 2^{1-2\alpha_j - 2\mu_{j+1}} \Gamma(2\alpha_j + \mu_j + \mu_{j+1})} \\ &= \frac{1}{2\pi} \prod_{j=1}^{D-2} N_{\mu_j, \mu_{j+1}}^{(j)}, \end{aligned} \quad (5.28)$$

con $\alpha_j = (D - j - 1)/2$, y siendo $C_k^\lambda(t)$ el polinomio de Gegenbauer de grado k y parámetro real λ . Además, se ha usado la notación

$$Y_{\mu_j, \mu_{j+1}}^{(j)}(\theta_j) = N_{\mu_j, \mu_{j+1}}^{(j)} C_{\mu_j - \mu_{j+1}}^{\alpha_j + \mu_{j+1}}(\cos \theta_j) (\sin \theta_j)^{\mu_{j+1}}.$$

Antes de proseguir, conviene comentar que para $D = 2$ no aparecen productorios en las ecuaciones (5.27) y (5.28) por lo que el correspondiente armónico esférico en este caso es simplemente $e^{im\phi}/\sqrt{2\pi}$.

El armónico hiperesférico $\mathcal{Y}_{\{\mu\}}(\Omega_{D-1})$ satisface la condición de ortonormalidad

$$\int_{S_{D-1}} d\Omega_{D-1} \mathcal{Y}_{l', \{\mu'\}}^*(\Omega_{D-1}) \mathcal{Y}_{l, \{\mu\}}(\Omega_{D-1}) = \delta_{ll'} \delta_{\{\mu\}, \{\mu'\}} \quad (5.29)$$

donde el elemento de ángulo sólido generalizado $d\Omega_{D-1}$ es

$$d\Omega_{D-1} = \left(\prod_{j=1}^{D-2} (\sin \theta_j)^{2\alpha_j} d\theta_j \right) d\theta_{D-1}. \quad (5.30)$$

Por otra parte, los armónicos parciales $Y_{\mu_j, \mu_{j+1}}^{(j)}(\theta_j)$ satisfacen las relaciones integrales [53, 61]

$$\int_0^\pi \left[Y_{\mu_j, \mu_{j+1}}^{(j)}(\theta_j) \right]^2 (\sin \theta_j)^{D-j-1} d\theta_j = 1, \quad (5.31)$$

y

$$\int_0^\pi \left[Y_{\mu_j, \mu_{j+1}}^{(j)}(\theta_j) \right]^2 (\sin \theta_j)^{D-j-3} d\theta_j = \frac{2\mu_j + D - j - 1}{2\mu_{j+1} + D - j - 2}. \quad (5.32)$$

Nótese que, cuando $j = D - 2$,

$$\int_0^\pi \left[Y_{\mu_{D-2}, \mu_{D-1}}^j(\theta_{D-2}) \right]^2 (\sin \theta_{D-2})^{-1} d\theta_{D-2} = \frac{2\mu_{D-2} + 1}{2|\mu_{D-1}|}.$$

Entonces, las funciones de onda $\Psi_{E, \{\mu\}}(\vec{r})$ del problema representado en las ecuaciones (5.21)-(5.24) son factorizables de la siguiente forma

$$\Psi_{E, \{\mu\}}(\vec{r}) = R_{El}(r) \mathcal{Y}_{\{\mu\}}(\Omega_{D-1}), \quad (5.33)$$

donde la función de onda radial $R_{El}(r)$ satisface la ecuación de Schrödinger radial

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{D-1}{2r} \frac{d}{dr} + \frac{l(l+D-2)}{2r^2} + V_D(r) \right] R_{El}(r) = E_D R_{El}(r).$$

Para eliminar de esta ecuación el término de la derivada primera, se usan las funciones de onda radiales reducidas

$$u_{El}(r) = r^{(D-1)/2} R_{El}(r),$$

con lo que se obtiene la ecuación de Schrödinger radial reducida

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{L(L+1)}{2r^2} + V_D(r) \right] u_{El}(r) = E_D u_{El}(r), \quad (5.34)$$

donde L es el número cuántico orbital generalizado, definido por

$$L = l + \frac{D-3}{2}. \quad (5.35)$$

Nótese que $l(l+D-2) = L(L+1) - (D-1)(D-3)/4$. Las soluciones físicamente aceptables han de satisfacer que $u_{El}(r) \rightarrow 0$ cuando $r \rightarrow 0$ y $r \rightarrow \infty$. Además, la normalización a la unidad de la función de onda $\Psi_{E, \{\mu\}}(\vec{r})$ implica que la función de onda radial reducida $u_{El}(r)$ debe cumplir que

$$\int_0^\infty |u_{El}(r)|^2 dr = 1, \quad (5.36)$$

donde se ha tenido en cuenta la condición de ortonormalización (5.29).

Nótese que la ecuación de Schrödinger radial reducida (5.34) de un sistema D -dimensional es igual que la del sistema tridimensional sustituyendo el número cuántico orbital generalizado L por el número cuántico orbital l . Esto indica que existe un isomorfismo entre la dimensionalidad D y el número cuántico angular [135, 136], de forma que $D \rightarrow D+2$ es equivalente a $l \rightarrow l+1$.

5.3.2. Informaciones de Fisher a partir de los valores esperados radiales

En esta subsección se hallan las expresiones de las informaciones de Fisher en los espacios de posiciones y momentos de una partícula confinada en el potencial central D -dimensional $V_D(r)$. Para ello, nótese que la densidad en el espacio de posiciones $\rho_{E,\{\mu\}}(\vec{r})$ es

$$\rho_{E,\{\mu\}}(\vec{r}) = |\Psi_{E,\{\mu\}}(\vec{r})|^2 = |\Psi_{E,\{\mu\}}(r, \theta_1, \theta_2, \dots, \theta_{D-2}, 0)|^2,$$

dado que la dependencia en θ_{D-1} de la función de onda es de la forma $\exp(im\theta_{D-1})$ según (5.33) y (5.27). Entonces la información de Fisher en el espacio de posiciones $I_\rho(D) \equiv I_\rho$, definida en la ecuación (5.5), se reduce a

$$I_\rho(D) = 4 \int_{\mathbb{R}^D} |\vec{\nabla}_D \Psi_{E,\{\mu\}}(r, \theta_1, \theta_2, \dots, \theta_{D-2}, 0)|^2 d^D r, \quad (5.37)$$

expresión que es válida cuando la función de onda posee una fase independiente de las coordenadas $(r, \theta_1, \dots, \theta_{D-2})$, lo cual se cumple para las coordenadas $(\theta_1, \dots, \theta_{D-2})$ si el sistema es central, por lo que sólo habría que exigir esta condición para la parte radial de la función de onda. El elemento de volumen D -dimensional $d^D r$ es

$$d^D r = r^{D-1} dr d\Omega_{D-1}.$$

Por otro lado, se sabe que el valor esperado $\langle p^2 \rangle$ dado por

$$\langle p^2 \rangle = \int_{\mathbb{R}^D} |\vec{\nabla}_D \Psi_{El\{\mu\}}(r, \theta_1, \theta_2, \dots, \theta_{D-1})|^2 d^D r \quad (5.38)$$

puede ser descompuesto, de acuerdo con la forma del gradiente (5.23) en coordenadas esféricas,

$$\langle p^2 \rangle = \int_{\mathbb{R}^D} |\vec{\nabla}_D \Psi_{El\{\mu\}}(r, \theta_1, \theta_2, \dots, \theta_{D-2}, 0)|^2 d^D r + K_{lm}(D). \quad (5.39)$$

El símbolo K denota la integral

$$\begin{aligned} K_{lm}(D) &= \int_{\mathbb{R}^D} \left| \frac{1}{r} \prod_{i=1}^{D-2} (\sin \theta_i)^{-1} \frac{\partial}{\partial \theta_{D-1}} \Psi_{El\{\mu\}}(\vec{r}) \right|^2 d^D r \\ &= \langle r^{-2} \rangle \prod_{i=1}^{D-2} \int_0^\pi |Y_{\mu_i, \mu_{i+1}}^{(i)}(\theta_i)|^2 (\sin \theta_i)^{D-i-3} d\theta_i \\ &\quad \times \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \left| \frac{\partial}{\partial \theta_{D-1}} (e^{im\theta_{D-1}}) \right|^2 d\theta_{D-1} \\ &= \langle r^{-2} \rangle m^2 \prod_{i=1}^{D-2} \frac{2\mu_i + D - i - 1}{2\mu_{i+1} + D - i - 2} \\ &= \frac{1}{2} \langle r^{-2} \rangle |m| (2l + D - 2), \end{aligned} \quad (5.40)$$

donde se han tenido en cuenta las propiedades de las funciones $Y_{\mu_j, \mu_{j+1}}^{(j)}(\theta_j)$, $j = 1, 2, \dots, D - 2$ dadas en las ecuaciones (5.31) y (5.32) en la segunda igualdad, y la expresión

$$\prod_{i=1}^{D-2} \frac{2\mu_i + D - i - 1}{2\mu_{i+1} + D - i - 2} = \frac{2l + D - 2}{2|m|}$$

en la tercera igualdad. Además, se ha empleado el valor esperado radial

$$\langle r^{-2} \rangle = \int_{\mathbb{R}^D} r^{-2} \rho(\vec{r}) d^D r = \int_0^\infty r^{-2} R_{El}^2(r) r^{D-1} dr.$$

La combinación de las ecuaciones (5.37), (5.39) y (5.40) nos lleva a la siguiente relación entre la información de Fisher en el espacio de posiciones $I_\rho(D)$ y los valores esperados radiales $\langle p^2 \rangle$ y $\langle r^{-2} \rangle$:

$$I_\rho(D) = 4\langle p^2 \rangle - 2|m|(2l + D - 2)\langle r^{-2} \rangle, \quad (5.41)$$

La aplicación de este mismo procedimiento en el espacio de momentos permite obtener el valor

$$I_\gamma(D) = 4\langle r^2 \rangle - 2|m|(2l + D - 2)\langle p^{-2} \rangle, \quad (5.42)$$

para la información de Fisher de momentos en términos de los valores esperados $\langle r^2 \rangle$ y $\langle p^{-2} \rangle$. Estas expresiones se reducen en el caso tridimensional [A2] a las encontradas en la Sección 5.2.

Finalmente cabe mencionar que, cuando $D = 2$, tenemos sólo un número cuántico angular l , y las expresiones anteriores se simplifican, obteniéndose que $I_\rho(D) = 4\langle p^2 \rangle - l^2\langle r^{-2} \rangle$ y $I_\gamma(D) = 4\langle r^2 \rangle - l^2\langle p^{-2} \rangle$.

5.3.3. Desigualdades radiales

En esta subsección se obtienen las relaciones de tipo incertidumbre

$$\langle p^2 \rangle \geq l(l + D - 2)\langle r^{-2} \rangle, \quad (5.43)$$

$$\langle r^2 \rangle \geq l(l + D - 2)\langle p^{-2} \rangle, \quad (5.44)$$

entre los valores esperados radiales ($\langle p^2 \rangle$, $\langle r^{-2} \rangle$), y ($\langle r^2 \rangle$, $\langle p^{-2} \rangle$), respectivamente. Para hallar la expresión (5.43) comenzamos con las ecuaciones (5.23) y (5.38), que nos llevan a

$$\langle p^2 \rangle = J_R(D) + \langle r^{-2} \rangle J_A(D), \quad (5.45)$$

donde tenemos la integral radial

$$J_R(D) = \int_{\mathbb{R}^D} \left| \frac{\partial}{\partial r} \Psi_{E, \{\mu\}}(\vec{r}) \right|^2 d^D r = \int_0^\infty \left[\frac{dR_{El}}{dr} \right]^2 r^{D-1} dr,$$

y la integral angular

$$\begin{aligned}
J_A(D) &= \int_{S_{D-1}} \sum_{i=1}^{D-1} \left| \frac{1}{\prod_{j=1}^{i-1} \sin \theta_j} \frac{\partial}{\partial \theta_i} \mathcal{Y}_{\{\mu\}}(\Omega_{D-1}) \right|^2 d\Omega_{D-1} \\
&= \sum_{i=1}^{D-1} \int_{S_{D-1}} \frac{1}{\left(\prod_{j=1}^{i-1} \sin \theta_j\right)^2} \frac{\partial}{\partial \theta_i} \mathcal{Y}_{\{\mu\}}^*(\Omega_{D-1}) \frac{\partial}{\partial \theta_i} \mathcal{Y}_{\{\mu\}}(\Omega_{D-1}) \\
&\quad \times \prod_{j=1}^{D-2} ((\sin \theta_j)^{D-j-1} d\theta_j) d\theta_{D-1}, \tag{5.46}
\end{aligned}$$

y donde se ha usado la expresión (5.30) del elemento de volumen $d\Omega_{D-1}$. Nótese además que los productos $\prod_{j=1}^{D-2}$ y $\prod_{j=1}^{i-1}$ valen 1 cuando $D = 2$ y $i = 1$, respectivamente. Entonces, teniendo en cuenta la no negatividad de la integral radial $J_R(D)$, se tiene que

$$\langle p^2 \rangle \geq \langle r^{-2} \rangle J_A(D). \tag{5.47}$$

En el espacio de momentos, un procedimiento similar permite encontrar que

$$\langle r^2 \rangle \geq \langle p^{-2} \rangle J_A(D). \tag{5.48}$$

Para calcular $J_A(D)$, se realiza una integración por partes en la integral de la ecuación (5.46), lo que nos lleva a

$$\begin{aligned}
J_A(D) &= - \sum_{i=1}^{D-1} \int_{S_{D-1}} \mathcal{Y}_{\{\mu\}}^*(\Omega_{D-1}) \frac{1}{\left(\prod_{j=1}^{i-1} \sin \theta_j\right)^2} \\
&\quad \times \frac{\partial}{\partial \theta_i} \left[(\sin \theta_i)^{D-i-1} \frac{\partial}{\partial \theta_i} \mathcal{Y}_{\{\mu\}}(\Omega_{D-1}) \right] \\
&\quad \times \prod_{j=1, j \neq i}^{D-2} ((\sin \theta_j)^{D-j-1} d\theta_j) d\theta_{D-1} \\
&= - \sum_{i=1}^{D-1} \int_{S_{D-1}} \mathcal{Y}_{\{\mu\}}^*(\Omega_{D-1}) \frac{(\sin \theta_i)^{1+i-D}}{\left(\prod_{j=1}^{i-1} \sin \theta_j\right)^2} \\
&\quad \times \frac{\partial}{\partial \theta_i} \left[(\sin \theta_i)^{D-i-1} \frac{\partial}{\partial \theta_i} \mathcal{Y}_{\{\mu\}}(\Omega_{D-1}) \right] \\
&\quad \times \prod_{j=1}^{D-2} ((\sin \theta_j)^{D-j-1} d\theta_j) d\theta_{D-1} \\
&= \int_{S_{D-1}} \mathcal{Y}_{\{\mu\}}^*(\Omega_{D-1}) \Lambda^2 \mathcal{Y}_{\{\mu\}}(\Omega_{D-1}) d\Omega_{D-1} \\
&= l(l+D-2), \tag{5.49}
\end{aligned}$$

donde se ha hecho uso la expresión (5.25) del operador Λ^2 en la tercera igualdad, y las expresiones (5.26) y (5.29) en el último paso.

Finalmente, la sustitución del valor (5.49) por la integral $J_A(D)$ en las desigualdades (5.47) y (5.48) nos lleva a las desigualdades de tipo incertidumbre (5.43) y (5.44),

$$\begin{aligned}\langle p^2 \rangle &\geq l(l+D-2)\langle r^{-2} \rangle, \\ \langle r^2 \rangle &\geq l(l+D-2)\langle p^{-2} \rangle,\end{aligned}$$

respectivamente.

Para el caso en el que $D = 3$, estas dos desigualdades han sido halladas en la Sección 5.2.

Finalmente, merece la pena comentar que hasta ahora la única desigualdad de este tipo disponible en la bibliografía es la encontrada por E. Romero [229]

$$\langle p^2 \rangle \geq \left(\frac{D-2}{2} \right)^2 \langle r^{-2} \rangle \quad (5.50)$$

para sistemas generales. La comparación de las desigualdades (5.43) y (5.50) muestra que (i) la primera es más restrictiva que la segunda cuando $l > (\sqrt{2}-1)(D-2)/2$, indicando su gran precisión cuando $D \leq 6$ para estados con $l > 0$, y (ii) la segunda es más fuerte para $l = 0$, independientemente del valor de la dimensionalidad espacial.

5.3.4. Relación de incertidumbre

En esta subsección se demuestra que las informaciones de Fisher de los espacios de posiciones y momentos de un sistema monoparticular con un potencial central $V_D(r)$ en D -dimensiones ($D \geq 3$) satisfacen la relación de incertidumbre

$$I_\rho(D)I_\gamma(D) \geq 4D^2 \left[1 - \frac{(2l+D-2)|m|}{2l(l+D-2)} \right]^2, \quad (l > 0) \quad (5.51)$$

donde los números cuánticos hiperangulares l y m toman los valores indicados anteriormente. Cuando $D = 2$ obtenemos la desigualdad trivial $I_\rho(D)I_\gamma(D) \geq 0$.

Para obtener (5.51) partimos de las expresiones (5.41) y (5.42) de las informaciones de Fisher en los espacios de posiciones y momentos, halladas en la Subsección 5.3.2,

$$\begin{aligned}I_\rho(D) &= 4\langle p^2 \rangle - 2|m|(2l+D-2)\langle r^{-2} \rangle, \\ I_\gamma(D) &= 4\langle r^2 \rangle - 2|m|(2l+D-2)\langle p^{-2} \rangle,\end{aligned}$$

junto con las desigualdades radiales (5.43) y (5.44), halladas en la Subsección 5.3.3,

$$\begin{aligned}\langle p^2 \rangle &\geq l(l+D-2)\langle r^{-2} \rangle, \\ \langle r^2 \rangle &\geq l(l+D-2)\langle p^{-2} \rangle.\end{aligned}$$

De esta forma se tiene que

$$I_\rho(D)I_\gamma(D) \geq 16 \left[1 - \frac{(2l + D - 2)|m|}{2l(l + D - 2)} \right]^2 \langle r^2 \rangle \langle p^2 \rangle,$$

o, usando el número cuántico orbital generalizado L , definido en (5.35),

$$I_\rho(D)I_\gamma(D) \geq 16 \left[1 - \frac{(2L + 1)|m|}{2L(L + 1) - \frac{1}{2}(D - 1)(D - 3)} \right]^2 \langle r^2 \rangle \langle p^2 \rangle, \quad (5.52)$$

donde se enfatiza el carácter de incertidumbre de esta desigualdad. Ahora queda usar la desigualdad de incertidumbre de tipo Heisenberg

$$\langle r^2 \rangle \langle p^2 \rangle \geq \frac{D^2}{4}, \quad (5.53)$$

para obtener finalmente la relación de incertidumbre descrita en la ecuación (5.51). Para los estados s (i.e. $l = 0$), las expresiones (5.41), (5.42) y (5.53) nos conducen a la desigualdad $I_\rho(D)I_\gamma(D) \geq 4D^2$.

El uso del número cuántico orbital generalizado L nos permite escribir

$$2l + D - 2 = 2L + 1$$

y

$$l(l + D - 2) = \frac{1}{4}(2L - D + 3)(2L + D - 1) = L(L + 1) - \frac{1}{4}(D - 1)(D - 3),$$

por lo que la nueva relación de incertidumbre puede ser expresada como

$$I_\rho(D)I_\gamma(D) \geq 4D^2 \left[1 - \frac{(2L + 1)|m|}{2L(L + 1) - \frac{1}{2}(D - 1)(D - 3)} \right]^2. \quad (5.54)$$

Nótese que para los estados con número cuántico magnético $m = 0$, la nueva relación de incertidumbre resulta

$$I_\rho(D)I_\gamma(D) \geq 4D^2, \quad (5.55)$$

que se satura para el oscilador armónico isótropo en D dimensiones (véase la Subsección 5.3.8). Es muy posible que la desigualdad (5.55) sea de validez general; esto es, para potenciales no necesariamente de tipo central. Finalmente, merece la pena destacar que la nueva relación de incertidumbre (5.51) ó (5.54) (i) generaliza la relación $I_\rho(1)I_\gamma(1) \geq 4$ recientemente obtenida para las funciones de onda con simetría par en sistemas generales monodimensionales [64] y (ii) se reduce a

$$I_\rho(D)I_\gamma(D) \geq 36 \left[1 - \frac{(2l + 1)|m|}{2l(l + 1)} \right]^2$$

para sistemas tridimensionales, tal como ya ha sido demostrado en el capítulo anterior [A2].

5.3.5. Relación de Heisenberg para potenciales centrales

El objetivo de esta subsección es mejorar la relación de Heisenberg D -dimensional

$$\langle r^2 \rangle \langle p^2 \rangle \geq \frac{D^2}{4},$$

para sistemas sometidos a un potencial central cualquiera. Hasta ahora sólo se disponía de los valores explícitos del producto de incertidumbre de Heisenberg para varios sistemas tridimensionales con potenciales centrales específicos de forma conocida [120, 166, 188, 220]. Aquí, en esta memoria, se demuestra que la relación de incertidumbre de tipo Heisenberg para sistemas D -dimensionales con potenciales centrales cualesquiera es de la forma

$$\langle r^2 \rangle \langle p^2 \rangle \geq \left(l + \frac{D}{2} \right)^2. \quad (5.56)$$

donde l es el número cuántico orbital principal.

Para obtener la relación (5.56) comenzamos por la siguiente desigualdad [119] donde interviene la función de onda radial reducida u_{El} , solución de la ecuación de Schrödinger (5.34),

$$\int_0^\infty \left(u'_{El} - \frac{L+1}{r} u_{El} - \lambda r u_{El} \right)^2 dr \geq 0, \quad (5.57)$$

donde $u_{El} \equiv u_{El}(r)$ y λ es un parámetro real arbitrario. A continuación se tiene en cuenta que el operador gradiente en estos sistemas nos permite escribir que

$$\langle p^2 \rangle = \int_0^\infty |u'_{El}(r)|^2 dr + L(L+1) \langle r^{-2} \rangle. \quad (5.58)$$

Esto, junto con la relación de ortonormalidad (5.36), y que

$$\int_0^\infty r u_{El}(r) u'_{El}(r) dr = -\frac{1}{2}, \quad (5.59)$$

nos permite desarrollar la integral (5.57) para obtener la siguiente desigualdad cuadrática en λ :

$$\langle r^2 \rangle \lambda^2 + (2L+3)\lambda + \langle p^2 \rangle \geq 0,$$

donde el discriminante del polinomio de segundo grado en λ que aparece en el lado izquierdo de la desigualdad debe ser necesariamente negativo, evitando así que la expresión pueda tomar valores no positivos. Esta observación (o, lo que es equivalente, la optimización de esta relación cuadrática con respecto a λ) conduce directamente a la expresión

$$\langle r^2 \rangle \langle p^2 \rangle \geq \left(L + \frac{3}{2} \right)^2, \quad (5.60)$$

que nos lleva a la desigualdad (5.56)

$$\langle r^2 \rangle \langle p^2 \rangle \geq \left(l + \frac{D}{2} \right)^2$$

una vez se tiene en cuenta la definición (5.35) del número cuántico orbital generalizado L .

Se observa que la nueva desigualdad (5.56) se reduce a la desigualdad general ya conocida (5.53), para estados s , con lo que no se consigue una mejora en las relaciones para estos estados. Sin embargo, la mejora es notable para estados para los que $l > 0$, al crecer la cota inferior como l^2 . Por otra parte, los productos de incertidumbre $\langle r^2 \rangle \langle p^2 \rangle$ calculados por varios autores [120, 166, 188, 220] para diferentes potenciales centrales específicos de forma conocida satisfacen la nueva relación de incertidumbre (5.56) aquí obtenida.

5.3.6. Mejora de las desigualdades radiales

En esta subsección se mejoran las desigualdades halladas en la Subsección 5.3.3 que ligan los valores esperados radiales ($\langle p^2 \rangle$, $\langle r^{-2} \rangle$) y ($\langle r^2 \rangle$, $\langle p^{-2} \rangle$). Ya se ha establecido anteriormente que el valor esperado $\langle p^2 \rangle$ puede ser descompuesto para potenciales centrales de la siguiente forma

$$\langle p^2 \rangle = J_R(D) + l(l + D - 2)\langle r^{-2} \rangle, \quad (5.61)$$

con la integral radial

$$J_R(D) = \int_0^\infty \left[\frac{dR_{E,l}(r)}{dr} \right]^2 r^{D-1} dr. \quad (5.62)$$

La no negatividad de esta integral nos llevaba directamente a la siguiente desigualdad

$$\langle p^2 \rangle \geq l(l + D - 2)\langle r^{-2} \rangle.$$

Y la correspondiente relación en el espacio de momentos, siguiendo un procedimiento paralelo, es

$$\langle r^2 \rangle \geq l(l + D - 2)\langle p^{-2} \rangle.$$

Estas dos últimas expresiones pueden ser mejoradas si tenemos en cuenta el cambio

$$R_{E,l} \rightarrow u_{E,l} : u_{E,l}(r) = r^{(D-1)/2} R_{E,l}(r)$$

en la integral (5.62), lo que nos lleva a la siguiente expresión

$$\begin{aligned} J_R(D) &= \int_0^\infty \left[(u')^2 + \left(\frac{D-1}{2} \right)^2 r^{-2} u^2 - (D-1)r^{-1} u u' \right] dr \\ &= \int_0^\infty (u')^2 dr + \frac{1}{4}(D-1)(D-3)\langle r^{-2} \rangle, \end{aligned} \quad (5.63)$$

donde se ha usado la igualdad

$$\int_0^\infty r^{-1}uu' dr = \frac{1}{2} \int_0^\infty r^{-2}u^2 dr,$$

y se ha supuesto que $u(r) \sim r^{L+1}$ en $r = 0$ (lo cual implica que $D > 2$), que ocurre para cualquier potencial central que cumpla que $|V(r)| \leq Cr^{-2}$ cuando $r \rightarrow 0$.

Entonces, sustituyendo el resultado dado en (5.63) en la expresión del valor esperado (5.61), llegamos a

$$\langle p^2 \rangle = \int_0^\infty (u')^2 dr + \left[l(l + D - 2) + \frac{1}{4}(D - 1)(D - 3) \right] \langle r^{-2} \rangle.$$

Por tanto, teniendo en cuenta la no negatividad de la integral, podemos escribir la desigualdad

$$\langle p^2 \rangle \geq \left[l(l + D - 2) + \frac{1}{4}(D - 1)(D - 3) \right] \langle r^{-2} \rangle.$$

Usando ahora el momento angular generalizado L dado por (5.35), se obtiene que

$$\langle p^2 \rangle \geq L(L + 1) \langle r^{-2} \rangle. \quad (5.64)$$

Un procedimiento totalmente análogo en el espacio de momentos nos permite obtener que

$$\langle r^2 \rangle \geq L(L + 1) \langle p^{-2} \rangle. \quad (5.65)$$

Estas dos desigualdades (5.64) y (5.65) mejoran las correspondientes expresiones (5.43) y (5.44), respectivamente. Sin embargo, puede obtenerse una mejora aún mayor por medio de un procedimiento alternativo, radicalmente diferente del usado anteriormente. Para ello, partiremos de la desigualdad construida ad hoc siguiente:

$$\int_0^\infty \left(u' - \frac{\lambda}{r}u \right)^2 dr \geq 0,$$

con λ un parámetro real. Desarrollando esta integral y usando las relaciones (5.58) y (5.59), se obtiene la siguiente inecuación en λ

$$\langle r^{-2} \rangle \lambda^2 - \langle r^{-2} \rangle \lambda + \langle p^2 \rangle - L(L + 1) \langle r^{-2} \rangle \geq 0.$$

La optimización en λ de esta inecuación (o, equivalentemente, la negatividad del determinante secular asociado a ella) conduce a la desigualdad

$$\langle p^2 \rangle \geq \left(L + \frac{1}{2} \right)^2 \langle r^{-2} \rangle. \quad (5.66)$$

La relación conjugada correspondiente es

$$\langle r^2 \rangle \geq \left(L + \frac{1}{2} \right)^2 \langle p^{-2} \rangle. \quad (5.67)$$

Y usando el número cuántico l en lugar de L , se tiene que

$$\begin{aligned} \langle p^2 \rangle &\geq \left(l + \frac{D-2}{2} \right)^2 \langle r^{-2} \rangle, \\ \langle r^2 \rangle &\geq \left(l + \frac{D-2}{2} \right)^2 \langle p^{-2} \rangle. \end{aligned}$$

Las dos últimas desigualdades para potenciales centrales resultan más precisas que las desigualdades para sistemas generales correspondientes de Faris [84] y Pitt-Beckner [27, 212, 229], y las cotas inferiores encontradas en las secciones anteriores. Además, extienden expresiones similares encontradas en la bibliografía [97, 98, 182, 288].

5.3.7. Mejora de la relación de incertidumbre

En base a los resultados obtenidos en las dos secciones anteriores, la relación de incertidumbre (5.51) ó (5.54) que verifican las medidas de información de Fisher de posiciones y momentos para potenciales centrales, $I_\rho(D)$ e $I_\gamma(D)$, puede ser mejorada en un doble sentido. La primera de estas mejoras, descrita en la Subsección 5.3.5 afecta a la relación de Heisenberg (5.53), que para potenciales centrales queda (5.60)

$$\langle r^2 \rangle \langle p^2 \rangle \geq \left(L + \frac{3}{2} \right)^2.$$

El resultado de aplicar esta mejora sobre la desigualdad (5.52) es la relación

$$I_\rho(D)I_\gamma(D) \geq 16 \left[1 - \frac{(2L+1)|m|}{L(L+1) - \frac{1}{2}(D-1)(D-3)} \right]^2 \left(L + \frac{3}{2} \right)^2, \quad (5.68)$$

o, usando el número cuántico orbital l ,

$$I_\rho(D)I_\gamma(D) \geq 16 \left[1 - \frac{(2l+D-2)|m|}{2l(l+D-2)} \right]^2 \left(l + \frac{D}{2} \right)^2.$$

La segunda mejora, descrita en la Subsección 5.3.6, afecta a las desigualdades radiales (5.43) y (5.44) que se hacen más fuertes según (5.66) y (5.67); esto es

$$\begin{aligned} \langle p^2 \rangle &\geq \left(L + \frac{1}{2} \right)^2 \langle r^{-2} \rangle, \\ \langle r^2 \rangle &\geq \left(L + \frac{1}{2} \right)^2 \langle p^{-2} \rangle. \end{aligned}$$

La aplicación de estas nuevas desigualdades a las expresiones (5.41) y (5.42), permite acotar las informaciones de Fisher en los espacios de posiciones y momentos como sigue

$$I_\rho(D) \geq 4 \left(1 - \frac{2|m|}{2L+1}\right) \langle p^2 \rangle, \quad (5.69)$$

$$I_\gamma(D) \geq 4 \left(1 - \frac{2|m|}{2L+1}\right) \langle r^2 \rangle, \quad (5.70)$$

que al ser combinadas se obtiene esta nueva relación entre los productos de Fisher y Heisenberg

$$I_\rho(D)I_\gamma(D) \geq 16 \left(1 - \frac{2|m|}{2L+1}\right)^2 \langle r^2 \rangle \langle p^2 \rangle.$$

Finalmente, usando aquí la relación de Heisenberg (5.56) para potenciales centrales que acabamos de obtener, se llega a la nueva relación de incertidumbre

$$I_\rho(D)I_\gamma(D) \geq 16 \left(1 - \frac{2|m|}{2L+1}\right)^2 \left(L + \frac{3}{2}\right)^2, \quad (5.71)$$

o, usando el número cuántico orbital l ,

$$I_\rho(D)I_\gamma(D) \geq 16 \left(1 - \frac{2|m|}{2l+D-2}\right)^2 \left(l + \frac{D}{2}\right)^2.$$

Nótese que para $l = 0$, esta relación toma la forma $I_\rho(D)I_\gamma(D) \geq 4D^2$, cuya validez es posiblemente general, tal como hemos discutido al final de la Subsección 5.3.4.

5.3.8. Aplicación a algunos sistemas elementales

En esta subsección se calculan las informaciones de Fisher en los espacios de posiciones y momentos para los dos prototipos más prominentes de sistemas D -dimensionales: el oscilador armónico isótropo y el átomo de hidrógeno. Así mismo, se realiza una comparación entre las tres relaciones de incertidumbre de Fisher dadas en las expresiones (5.54), (5.68) y (5.71), para estos dos mismos sistemas. Recordemos aquí estas tres desigualdades:

$$I_\rho(D)I_\gamma(D) \geq 4D^2 \left[1 - \frac{(2L+1)|m|}{2L(L+1) - \frac{1}{2}(D-1)(D-3)}\right]^2 \equiv K_1(D),$$

$$I_\rho(D)I_\gamma(D) \geq 16 \left[1 - \frac{(2L+1)|m|}{L(L+1) - \frac{1}{2}(D-1)(D-3)}\right]^2 \left(L + \frac{3}{2}\right)^2 \equiv K_2(D),$$

y

$$I_\rho(D)I_\gamma(D) \geq 16 \left(1 - \frac{2|m|}{2L+1}\right)^2 \left(L + \frac{3}{2}\right)^2 \equiv K_3(D).$$

Para facilitar la discusión, introducimos los cocientes Ξ_i entre estas cotas inferiores $K_i(D)$ y el correspondiente producto de informaciones de Fisher $I_\rho(D)I_\gamma(D)$:

$$\Xi_i = \frac{K_i(D)}{I_\rho(D)I_\gamma(D)} \leq 1 \quad i = 1, 2, 3.$$

Se ha estudiado numéricamente la dependencia de estos cocientes con la dimensionalidad y con el número cuántico principal para los estados del oscilador y del átomo de hidrógeno.

Oscilador armónico isótropo

En este caso $V(r) = \frac{1}{2}\omega^2 r^2$ (con masa igual a la unidad). Las autoenergías de los estados vienen dadas por

$$E = \left(\eta + \frac{3}{2} \right) \omega, \quad (5.72)$$

con

$$\eta = n + \frac{D-3}{2} = 2n_r + l + \frac{D-3}{2} \equiv 2n_r + L; \quad n_r = 0, 1, 2, \dots, \quad l = 0, 1, 2, \dots$$

Para este sistema los valores esperados radiales $\langle r^{-2} \rangle$ y $\langle r^2 \rangle$ tienen la forma [78, 79, 223]

$$\langle r^{-2} \rangle = \frac{2\omega}{2L+1}; \quad \langle r^2 \rangle = \left(\eta + \frac{3}{2} \right) \omega^{-1}, \quad (5.73)$$

y los valores esperados en el espacio de momentos resultan ser $\langle p^\alpha \rangle = \omega^\alpha \langle r^\alpha \rangle$, por lo que

$$\langle p^{-2} \rangle = \frac{2}{2L+1} \omega^{-1}; \quad \langle p^2 \rangle = \left(\eta + \frac{3}{2} \right) \omega. \quad (5.74)$$

Entonces, la información de Fisher del oscilador armónico isótropo D -dimensional en el espacio de posiciones es, según las ecuaciones (5.41), (5.73) y (5.74),

$$I_\rho(D) = 4\left(\eta - |m| + \frac{3}{2}\right)\omega = 4\left(2n_r + l - |m| + \frac{D}{2}\right)\omega. \quad (5.75)$$

De forma similar, según teniendo en cuenta las ecuaciones (5.42), (5.73) y (5.74), encontramos el siguiente valor para la información de Fisher en el espacio de momentos del oscilador armónico D -dimensional,

$$I_\gamma(D) = 4\left(\eta - |m| + \frac{3}{2}\right)\omega^{-1} = 4\left(2n_r + l - |m| + \frac{D}{2}\right)\omega^{-1}.$$

Es interesante comprobar cómo para el estado fundamental ($n_r = l = m = 0$) se tiene que $I_\rho(D) = 2D\omega$ y $I_\gamma(D) = 2D\omega^{-1}$, por lo que el producto

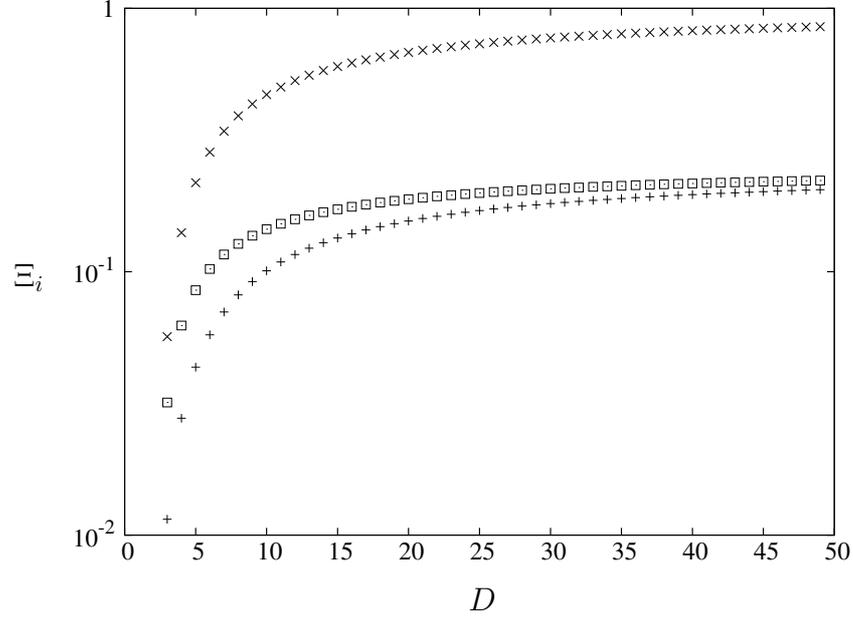


Figura 5.1: Cocientes Ξ_i , $i = 1 (+)$, $2 (\square)$ y $3 (\times)$, entre las cotas inferiores y el producto de incertidumbre de Fisher en función de la dimensión D para el estado con números cuánticos $(n, l, m) = (1, 1, 1)$ del oscilador armónico.

de incertidumbre de informaciones de Fisher resulta $I_\rho(D)I_\gamma(D) = 4D^2$. Por tanto, la relación de incertidumbre de Fisher (5.55) se satura en este estado del oscilador armónico.

En cuanto a las relaciones de incertidumbre consideradas, el comportamiento de los cocientes Ξ_i ($i = 1, 2$ y 3) como una función de la dimensión D para el estado con números cuánticos $(n, l, m) = (1, 1, 1)$ se muestra en la Figura 5.1. En los tres casos el cociente crece monótonamente, i.e. las cotas mejoran, conforme aumentamos D . Para un valor concreto de la dimensionalidad, vemos como la tercera de las desigualdades es la más precisa de todas. Así, Ξ_3 está mucho más cercano a la unidad que Ξ_1 y Ξ_2 , y se tiene que $\Xi_3 \rightarrow 1$ en el límite $D \rightarrow \infty$. Este comportamiento asintótico es muy diferente para las otras dos cotas; para un valor de los números cuánticos (n, l, m) , se tiene que $\Xi_i \rightarrow (\frac{2l-|m|}{2l})^2$ si $D \rightarrow \infty$, con $i = 1$ y 2 . Nótese que sólo si se anula el número cuántico magnético ($m = 0$), $\Xi_{1,2} \rightarrow 1$ si $D \rightarrow \infty$, mientras que para el estado $(1, 1, 1)$ analizado aquí, $\Xi_{1,2} \rightarrow \frac{1}{4}$ para valores altos de la dimensionalidad.

Las Figuras 5.2a y 5.2b presentan los cocientes Ξ_i ($i = 1, 2$ y 3) para los estados con números cuánticos angular y magnético $l = m = 1$, en función del número cuántico principal n para $D = 3$ y $D = 30$, respectivamente. Fijando de esta manera la simetría de los estados (l y m permanecen constantes) y la dimensión D , los valores de las cotas $K_1(D)$, $K_2(D)$ y $K_3(D)$

también quedan fijados, y sólo el producto $I_\rho(D)I_\gamma(D)$ varía con n . En los tres casos, la dependencia de los cocientes Ξ_i con n es cualitativamente similar pero cuantitativamente diferente. La precisión de las desigualdades empeora con el grado de excitación de los estados, y en el límite de $n \rightarrow \infty$, se tiene $\Xi_i \rightarrow 0$ para $i = 1, 2$ y 3 . Para $D = 3$, la tercera desigualdad (5.71) muestra una pequeña mejora con respecto a las otras dos, como se puede comprobar en la Figura 5.2a. Por otro lado, el cociente Ξ_3 se reduce en más de tres órdenes de magnitud para los estados considerados en la gráfica, desde $\Xi_3 = 0,31$ a 10^{-4} para los niveles con $n = 0$ y $n = 40$, respectivamente. Sin embargo, para $D = 30$ la tercera relación de incertidumbre (5.71) sí presenta una significativa mejora con respecto a las otras dos, como se puede ver en la Figura 5.2b. De hecho, esta desigualdad casi resulta saturada con $\Xi_3 = 0,99$ para el nivel con $n = 0$, decreciendo a partir de este valor. Para el conjunto de estados considerados, Ξ_3 se reduce en más de un orden de magnitud, con $\Xi_3 = 0,025$ para el estado $n = 40$.

Átomo de hidrógeno

En este caso tenemos el potencial $V(r) = 1/r$. Las energías de los estados ligados vienen dadas por

$$E = -\frac{1}{2\eta^2} \quad (5.76)$$

donde η es el número cuántico principal generalizado

$$\eta = n + \frac{D-3}{2}; \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Los valores esperados radiales $\langle r^{-2} \rangle$ y $\langle r^2 \rangle$ tienen la siguiente expresión [223]

$$\langle r^{-2} \rangle = \frac{2}{\eta^3} \frac{1}{2L+1}; \quad \langle r^2 \rangle = \frac{1}{2} \eta^2 [5\eta^2 - 3L(L+1) + 1], \quad (5.77)$$

y los valores esperados en el espacio de momentos $\langle p^{-2} \rangle$ y $\langle p^2 \rangle$ vienen dados por [272]

$$\langle p^{-2} \rangle = \frac{8\eta - 3(2L+1)}{2L+1} \eta^2; \quad \langle p^2 \rangle = \frac{1}{\eta^2}. \quad (5.78)$$

Entonces, de acuerdo con las ecuaciones (5.41), (5.77) y (5.78), la información de Fisher en el espacio de posiciones del hidrógeno D -dimensional es

$$I_\rho(D) = 4\langle p^2 \rangle - 2|m|(2L+1)\langle r^{-2} \rangle = \frac{4}{\eta^3}(\eta - |m|), \quad (5.79)$$

que ha sido recientemente encontrada de diferente modo por Dehesa et al. [61]. Además, nótese que para el átomo de hidrógeno real ($D = 3$), se tiene que $I_\rho(D) = 4(n - |m|)/n^3$, como ya se vio en la Sección 5.2.

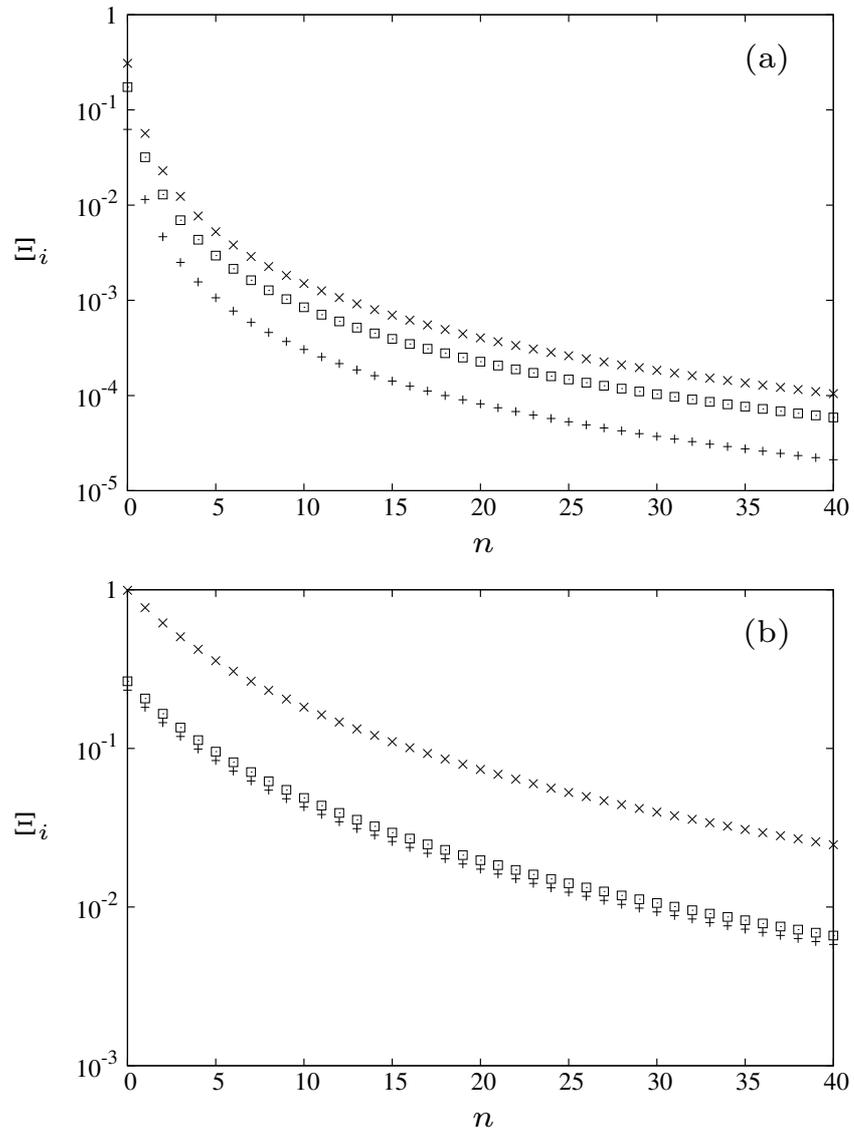


Figura 5.2: Cocientes Ξ_i , $i = 1$ (+), 2 (\square) y 3 (\times), entre las cotas inferiores y el producto de incertidumbre de Fisher para los estados del oscilador armónico con $l = m = 1$ en función del número cuántico principal n para las dimensiones $D = 3$ (a) y $D = 30$ (b).

Por otro lado, de acuerdo con las ecuaciones (5.42), (5.77) y (5.78), la información de Fisher en el espacio de momentos del átomo de hidrógeno D -dimensional es

$$\begin{aligned} I_\gamma(D) &= 4\langle r^2 \rangle - 2|m|(2L+1)\langle p^{-2} \rangle \\ &= 2\eta^2 \{5\eta^2 - 3L(L+1) - [8\eta - 3(2L+1)]|m| + 1\}, \end{aligned}$$

que también ha sido hallada recientemente por otros medios [61]. Merece la pena destacar que en el caso tridimensional se llega al conocido valor [A2], ya obtenido en la Sección 5.2.

$$I_\gamma(D) = 2n^2 \{5n^2 - 3l(l+1) - [8n - 3(2l+1)]|m| + 1\},$$

ya que los números cuánticos generalizados η y L resultan los familiares números cuánticos n y l para $D = 3$.

En este punto merece la pena destacar también que para $l = n - 1$ la precisión de las desigualdades (5.43) y (5.44) para este sistema mejora cuando n crece

En cuanto a las relaciones de incertidumbre consideradas, en la Figura 5.3 se muestra el comportamiento de los cocientes Ξ_i ($i = 1, 2$ y 3) como una función de la dimensión D para los niveles con números cuánticos $(n, l, m) = (2, 1, 1)$ del átomo de hidrógeno. Los resultados se asemejan a los presentados para el oscilador armónico, véase la Figura 5.1. Las tres cotas inferiores crecen con la dimensionalidad del sistema. De nuevo es la tercera desigualdad la que ofrece mejores resultados, con Ξ_3 alcanzando rápidamente el comportamiento asintótico de grandes valores de D , con $\Xi_3 \rightarrow 1$ cuando $D \rightarrow \infty$, indicando que la desigualdad (5.71) se satura en este límite. Los cocientes Ξ_1 y Ξ_2 , como en el caso anterior, tienden a $(\frac{2l-|m|}{2l})^2$ cuando $D \rightarrow \infty$, que es igual a $\frac{1}{4}$ para el estado considerado, muy por debajo del valor de Ξ_3 .

Como último ejemplo se muestran, en la Figura 5.4, los cocientes Ξ_i , con $i = 1, 2$ y 3 , en función del número cuántico principal n para los niveles del átomo de hidrógeno tridimensional con simetría angular $m = l = 1$. Como en el caso del oscilador, las tres cotas empeoran conforme aumenta el grado de excitación y tienen a cero en el límite de $n \rightarrow \infty$. $K_3(D)$ ligeramente mejora los valores dados por $K_1(D)$ y $K_2(D)$. De nuevo Ξ_3 decrece en más de tres órdenes de magnitud para los niveles considerados, desde $\Xi_3 = 0,21$ a $0,18 \cdot 10^{-3}$ para los estados $n = 0$ y $n = 40$, respectivamente.

Finalmente, es de interés comentar que a partir de las ecuaciones (5.72) y (5.75), y de las ecuaciones (5.76) y (5.79), la información de Fisher en el espacio de momentos para los dos sistemas D -dimensionales del tipo $V(R) \sim r^\alpha$ aquí considerados, tiene el siguiente comportamiento

$$I_\rho(D) = aE_{\eta L} + b|m|\eta^{\alpha-2}$$

donde los parámetros reales a y b dependen de la intensidad del potencial, y donde se ha de tener en cuenta que $E_{\eta L}$ va como $\eta^{\alpha-1}$.

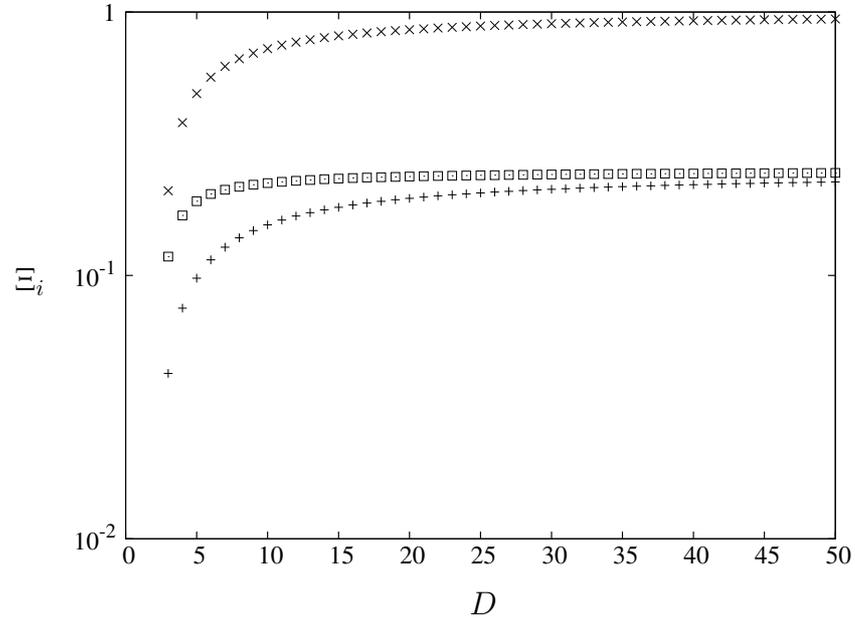


Figura 5.3: Cocientes Ξ_i , $i = 1 (+)$, $2 (\square)$ y $3 (\times)$, entre las cotas inferiores y el producto de incertidumbre de Fisher en función de la dimensión D para el estado con números cuánticos $(n, l, m) = (2, 1, 1)$ del átomo de hidrógeno.

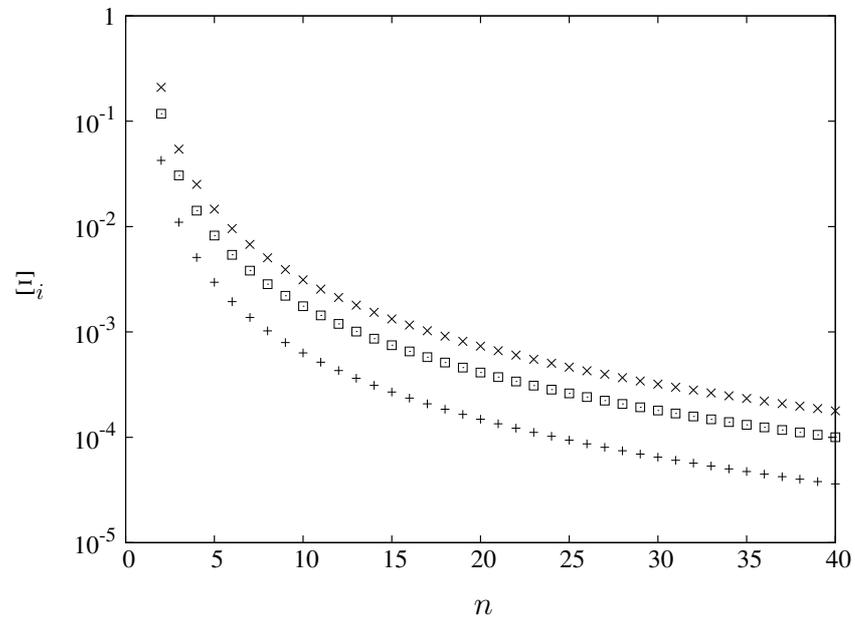


Figura 5.4: Cocientes Ξ_i , $i = 1 (+)$, $2 (\square)$ y $3 (\times)$, entre las cotas inferiores y el producto de incertidumbre de Fisher para los estados el átomo de hidrógeno con $l = m = 1$ en función del número cuántico principal n para $D = 3$.

5.3.9. Desigualdades de Cramer-Rao de potenciales centrales

Una de las primeras aplicaciones que surgen de las desigualdades halladas en las Subsecciones 5.3.6 y 5.3.7 es la mejora para potenciales centrales de las desigualdades generales de Cramer-Rao (1.6) [56, 74]

$$\begin{aligned} I_\rho \langle r^2 \rangle &\geq D^2, \\ I_\gamma \langle p^2 \rangle &\geq D^2, \end{aligned}$$

donde se ha tenido en cuenta que $V_\rho = \langle r^2 \rangle$ y $V_\gamma = \langle p^2 \rangle$, debido a que para sistemas centrales se cumple que $\langle \vec{r} \rangle = \langle \vec{p} \rangle = 0$.

De acuerdo con la expresión (5.69), la desigualdad de Cramer-Rao en el espacio de posiciones puede acotarse inferiormente en la forma

$$\langle r^2 \rangle I_\rho(D) \geq 4 \left(1 - \frac{2|m|}{2L+1} \right) \langle r^2 \rangle \langle p^2 \rangle.$$

Teniendo en cuenta ahora la relación de Heisenberg D -dimensional (5.60), se tiene

$$\langle r^2 \rangle I_\rho(D) \geq 4 \left(1 - \frac{2|m|}{2L+1} \right) \left(L + \frac{3}{2} \right)^2.$$

De forma similar, teniendo en cuenta las expresiones (5.60) y (5.70), la desigualdad de Cramer-Rao en el espacio de momentos es

$$\langle p^2 \rangle I_\gamma(D) \geq 4 \left(1 - \frac{2|m|}{2L+1} \right) \left(L + \frac{3}{2} \right)^2. \quad (5.80)$$

Merece la pena comentar que estas nuevas cotas inferiores a los productos de Cramer-Rao en los espacios de posiciones y momentos (i) son iguales a D^2 para estados s (i.e. con $l = 0$), y (ii) mejoran sustancialmente el valor dado en (1.5) para sistemas generales.

5.3.10. Cotas a la energía cinética y a la susceptibilidad diamagnética

Las expresiones (5.69) y (5.70) junto con las desigualdades de Stam (1.9) y (1.10) nos permiten acotar la energía cinética del sistema $T (= \langle p^2 \rangle / 2)$ tanto superior como inferiormente

$$\frac{1}{8} I_\rho(D) \leq T \leq \frac{1}{8} \frac{2L+1}{2L+1-2|m|} I_\rho(D)$$

en términos de la información de Fisher en el espacio de posiciones; y el valor esperado radial $\langle r^2 \rangle$ también se acota como

$$\frac{1}{4} I_\gamma(D) \leq \langle r^2 \rangle \leq \frac{1}{4} \frac{2L+1}{2L+1-2|m|} I_\gamma(D)$$

en términos de la información de Fisher en el espacio de momentos. Cabe mencionar aquí que, al igual que $\langle p^2 \rangle$ controla la energía cinética no-relativista, así también $\langle r^2 \rangle$ permite determinar varias magnitudes físicas; en particular, la susceptibilidad diamagnética del sistema $\chi = -\alpha^2 \langle r^2 \rangle / 6$ ya comentada con anterioridad.

5.4. Conclusiones

En este capítulo se ha estudiado la información de Fisher en los espacios de posiciones y momentos de sistemas monoparticulares sometidos a potenciales centrales. Esta medida teórica de información, que mide cómo se esparce una densidad de probabilidad mecano-cuántica, resulta estar estrechamente ligada a algunos funcionales de la densidad que describen propiedades químicas y físicas de los sistemas. Es más, la información de Fisher permite cuantificar la concentración de la densidad en los intervalos internodales de la misma, proporcionando una medida del carácter oscilatorio de la correspondiente función de onda, que está estrechamente ligado al número de nodos por unidad de longitud, y por tanto con la energía cinética local del sistema. Esta propiedad de localidad es la que permite que la información de Fisher ocupe un lugar único entre las demás medidas de información de los sistemas físicos, las cuales cuantifican meramente la distancia de esparcimiento global de la función de onda, y por tanto de la densidad del estado mecano-cuántico del sistema que estamos considerando.

Se ha mostrado que la información de Fisher en el espacio de posiciones tiene una expresión cerrada y simple en términos de la energía cinética y del valor esperado radial $\langle r^{-2} \rangle$, y que la información de Fisher en el espacio de momentos puede así mismo expresarse a través del valor cuadrático medio del radio, $\langle r^2 \rangle$, y del valor esperado $\langle p^{-2} \rangle$, que pueden medirse experimentalmente en sistemas atómicos y moleculares. Para estados con $m = 0$ estas dos medidas de información son iguales a la energía cinética, salvo un factor 8, y al radio cuadrático medio, salvo un factor 4, respectivamente. Cabe destacar que la información de Fisher no está totalmente degenerada en el número cuántico magnético m , ya que al contrario que la energía, no sólo depende del par de números cuánticos (n, l) , sino también del valor absoluto $|m|$.

Partiendo de una desigualdad asociada a la función de onda radial se ha encontrado una optimización de la relación de incertidumbre de Heisenberg para potenciales centrales D -dimensionales, donde la cota inferior presenta ahora una dependencia cuadrática, l^2 , con el número cuántico angular. Además, también se han conseguido mejorar para potenciales centrales las desigualdades de Faris-Pitt-Beckner.

A partir de todos estos resultados se ha obtenido una nueva formulación matemática del principio de incertidumbre de la mecánica cuántica, si bien

solamente para potenciales centrales, usando la información de Fisher como medida de incertidumbre. La nueva relación de incertidumbre dada por la ecuación (5.71) permite acotar inferiormente el producto de las informaciones de Fisher de posiciones y momentos en términos de la dimensionalidad y de los números cuánticos angular y magnético del estado mecano-cuántico del sistema que se esté considerando. Esta nueva formulación matemática del principio de incertidumbre es más fuerte que la relación de Heisenberg basada en la desviación estándar como medida de incertidumbre, y constituye una alternativa cualitativamente diferente a la relación de incertidumbre entrópica que obtuvieron Beckner, Byalinicki-Birula y Mycielski utilizando el concepto de entropía de Shannon. Al igual que esta nueva relación de incertidumbre, se ha optimizado la desigualdad de Cramer-Rao para potenciales centrales D -dimensionales.

Estos resultados se han aplicado a los sistemas del átomo de hidrógeno y el oscilador armónico isótropo. Merece la pena destacar que la información de Fisher en el espacio de posiciones es, salvo un factor, igual a la energía del sistema con un término correctivo de un orden menos en n que la energía. Conjeturamos que este hecho podría ser válido en otros sistemas centrales, o al menos en aquellos cuyo potencial se expresa en términos de una potencia de la coordenada radial. Además, se ha ilustrado numéricamente la precisión de la relación de incertidumbre basada en la información de Fisher (5.71) para estos dos mismos sistemas físicos. Se ha comparado con las desigualdades (5.54) y (5.68). En todas las situaciones consideradas la nueva cota es mejor que las otras dos, con un factor de mejora que depende de la simetría del estado concreto y de la dimensionalidad del sistema. La nueva desigualdad se satura en el límite $D \rightarrow \infty$, mientras que este límite para las otras dos depende del estado concreto considerado.

Entre los problemas aún no resueltos que están relacionados con este estudio cabe destacar (i) la demostración de la relación de incertidumbre $I_\rho(D)I_\gamma(D) \geq 4D^2$ para potenciales de carácter no necesariamente central, y (ii) el hallazgo de nuevas relaciones de incertidumbre basadas en las medidas de información de Rényi y Tsallis para potenciales centrales que permitan mejorar las relaciones generales correspondientes obtenidas por I. Byalinicki-Birula [29] y Rajagopal [221] (ver también [103] y [144]), respectivamente.

Capítulo 6

Acotación de la energía cinética para partículas confinadas en potenciales centrales multidimensionales

Summary: Lower bounds to the kinetic energy for particles in central potentials

This chapter proposes an ad-hoc-inequality-based method to obtain lower bounds to the particle kinetic energy under central potentials. Many authors have found lower bounds of this type for three-dimensional general systems. Some important instances are [97, 98, 260, 288]:

$$T \geq \frac{1}{8} \langle r^{-2} \rangle, \quad (6.1)$$

$$T \geq \frac{1}{2} \langle r^{-1} \rangle^2, \quad (6.2)$$

$$T \geq \frac{9}{8} \frac{1}{\langle r^2 \rangle}, \quad (6.3)$$

and

$$T \geq \frac{\langle r^{-2} \rangle}{8} \left(1 - \frac{\langle r^{-1} \rangle^2}{\langle r^{-2} \rangle} \right)^{-1}. \quad (6.4)$$

The new lower bounds found with this new method improve these results and many others related to central systems and generalize them to D -dimensional systems; in addition they enable us to obtain many other new inequalities. The starting point are integral inequalities of the type

$$\int_0^\infty \left(u'_{El} - ar^\alpha u_{El} - \lambda r^\beta u_{El} \right)^2 dr \geq 0,$$

where $u(r)$ is the reduced radial function of the system and $\alpha, \beta, a, \lambda$ are real parameters. This kind of inequalities, conveniently developed, have allowed us to obtain the following bound to the kinetic energy T in terms of the radial expectation values $\langle r^k \rangle$:

$$2T \geq L(L+1)\langle r^{-2} \rangle - a^2\langle r^{2\alpha} \rangle - a\alpha\langle r^{\alpha-1} \rangle - \langle r^{2\beta} \rangle\lambda^2 - (\beta\langle r^{\beta-1} \rangle + 2a\langle r^{\beta+\alpha} \rangle)\lambda.$$

The optimization of this bound with respect to λ yields the inequality

$$T \geq \frac{1}{2} \left(l + \frac{D-2}{2} \right)^2 \langle r^{-2} \rangle,$$

for $a = 0$ and $\beta = -1$, that generalizes the bound (6.1) to D -dimensional systems, and improves it for central potentials. Also, it gives e.g. the relation

$$T \geq \frac{1}{2} \left(l + \frac{D-1}{2} \right)^2 \langle r^{-1} \rangle^2,$$

for $a = L+1$, $\alpha = -1$ and $\beta = 0$, that generalizes and improves the bound (6.2); and

$$T \geq \frac{1}{2} \left(l + \frac{D}{2} \right)^2 \frac{1}{\langle r^2 \rangle}$$

for $a = L+1$, $\alpha = -1$ and $\beta = 1$, that generalizes and improves the bound (6.3).

The optimization of the initial inequality with respect to λ and a produces, e.g. the inequality

$$T \geq \frac{1}{2} \left(\left(l + \frac{D-2}{2} \right)^2 - \frac{1}{4} \right) \langle r^{-2} \rangle + \frac{\langle r^{-2} \rangle}{8} \left(1 - \frac{\langle r^{-1} \rangle^2}{\langle r^{-2} \rangle} \right)^{-1}$$

for $\alpha = -1$ and $\beta = 0$, that generalizes and improves the bound (6.4).

Operating similarly with the starting integral inequality of the kind

$$\int_0^\infty [u'_{El} - ar^\alpha \ln r u - \lambda r^\beta u]^2 dr \geq 0,$$

new interesting lower bounds in terms of expectation values of the type $\langle r^k (\ln r)^m \rangle$ can be found. Some simple examples are

$$T \geq \frac{1}{2} \left(\left(l + \frac{D-2}{2} \right)^2 - \frac{1}{4} \right) \langle r^{-2} \rangle + \frac{\langle r^{-1} \rangle^2}{8(\langle \ln^2 r \rangle - \langle \ln r \rangle^2)},$$

and

$$T \geq \frac{1}{8\langle \ln^2 r \rangle} [\langle r^{-1} \rangle + (2l + D - 1)\langle r^{-1} \ln r \rangle]^2$$

Taking into account the reciprocity between the position and momentum spaces, and $T = \langle p^2 \rangle / 2$, analogous inequalities can be obtained for the expectation value $\langle r^2 \rangle$ after the interchange of coordinates $r \leftrightarrow p$.

The contents of this chapter conform the following paper: J.S. Dehesa, R. González-Férez, P. Sánchez-Moreno and R.J. Yáñez, *Kinetic energy bounds for particles confined in spherically-symmetric traps with non-standard dimensions*, New J. Phys. **9** (2007) 131. Reference [A7].

6.1. Introducción

El estudio de las propiedades dependientes de la densidad de sistemas monoparticulares, confinados en potenciales centrales D -dimensionales, tiene hoy en día un considerable interés debido a los nuevos sistemas mesoscópicos de baja dimensionalidad (e.g. puntos y alambres cuánticos) [129] y los recientes experimentos con sistemas bosónicos [7,104] y fermiónicos [73,148] a muy bajas densidad y temperatura. Esto está provocando un rápido desarrollo de la teoría de funcionales de la densidad de partículas independientes sometidas a potenciales centrales multidimensionales. Este capítulo se centrará en la energía cinética.

Desde los trabajos de I. Waller [277], J.H. Van Vleck [273] y S. Pasternack [205] en los años treinta hasta los recientes estudios de S.H. Dong et al. [78,79], se han publicado numerosas relaciones de recurrencia de diversos tipos para calcular valores esperados radiales de posición y momento, e incluso elementos de matriz para algunos potenciales específicos (e.g. oscilador armónico, Coulomb, Kratzer,...) y, con menor frecuencia, para potenciales arbitrarios D -dimensionales. Sin embargo, estos estudios requieren el conocimiento de la forma analítica del potencial y también, a menudo, de los autovalores energéticos.

Aquí se propone un método basado no en recurrencias sino en desigualdades que permite acotar la energía cinética $T (= \langle p^2 \rangle / 2)$ de un sistema con un potencial central D -dimensional arbitrario, en términos de valores esperados radiales de tipo potencia, $\langle r^k \rangle$, y/o logarítmico, $\langle r^k (\ln r)^m \rangle$. Este método, que sólo requiere el carácter esféricamente simétrico del potencial, permite la determinación explícita de cotas inferiores a la energía cinética en términos de tales valores esperados radiales, de la dimensionalidad del sistema y del número cuántico orbital l . Estas cotas mejoran sustancialmente las correspondientes cotas existentes para sistemas generales, generan otras nuevas y generalizan varios resultados recientes sobre estos sistemas obtenidos por otro tipo de métodos [31, 228, 229, 232, 233][A5].

Los valores esperados $\langle r^k \rangle$ y $\langle r^k (\ln r)^m \rangle$, y $\langle p^k \rangle$ y $\langle p^k (\ln p)^m \rangle$ pueden medirse experimentalmente en la mayoría de los casos y/o se relacionan con magnitudes fundamentales de los sistemas físicos. En particular, los valores esperados $\langle p^2 \rangle$ y $\langle r^2 \rangle$ se relacionan con la energía cinética y la susceptibilidad

diamagnética. Además, el valor esperado $\langle r^{-2} \rangle$, como ya ha sido comentado en la Subsección 5.2.2, (i) acota rigurosamente la densidad de carga atómica en el núcleo $\rho(0)$ ($\rho(0) \leq Z\langle r^{-2} \rangle/2\pi$, donde Z es la carga nuclear) [139], (ii) constituye la primera corrección a la energía cinética de un átomo, o energía de Weiszäcker, ($T_W > \frac{1}{72}\langle r^{-2} \rangle$) [98], y (iii) para átomos neutros viene dado por el límite [200]

$$\langle r^{-2} \rangle = 2 \lim_{l \rightarrow 0} \frac{\partial E_{1l}}{\partial l}$$

donde E_{1l} es el primer estado con momento angular igual a l . En cuanto al valor esperado $\langle p^{-2} \rangle$, éste está relacionado con el perfil Compton isótropo $J(q)$ mediante la siguiente relación

$$\langle p^{-2} \rangle = 2 \int_0^\infty q^{-2} [J(0) - J(q)] dq,$$

en sistemas atómicos y moleculares [259]. Los valores esperados logarítmicos $\langle r^k (\ln r)^m \rangle$ y $\langle p^k (\ln p)^m \rangle$ han sido analíticamente determinados para sistemas hidrogenoides D -dimensionales ($D \geq 1$) [195, 285] y numéricamente para todos los átomos neutros de la tabla periódica [8, 9, 216] para varios valores de k . El valor esperado $\langle \ln r \rangle$ es de especial interés porque (i) se puede obtener de forma experimental mediante scattering de electrones [168], y (ii) proporciona cotas precisas a la entropía de información atómica junto con el valor esperado $\langle \ln^2 r \rangle$ [10]. Además, el momento logarítmico $\langle r (\ln r)^m \rangle$, con $m \rightarrow 3$, está estrechamente relacionado con el fenómeno de coalescencia entre electrones en átomos y $\langle \ln r \rangle$ acota inferiormente esta magnitud [156]. Los valores esperados también satisfacen una serie de interesantes desigualdades y relaciones de incertidumbre [8, 9, 216, 228, 258].

Finalmente, cabe destacar que debido a la reciprocidad entre los espacios de posiciones y momentos, las cotas para $\langle p^2 \rangle$ pueden ser transformadas en cotas para $\langle r^2 \rangle$ a través del intercambio de magnitudes $r \leftrightarrow p$ en las expresiones.

Este capítulo se estructura de la siguiente forma. En la Sección 6.2 se hace una revisión sintética de las cotas inferiores conocidas para la energía cinética de sistemas generales (o sea, con potenciales de carácter no necesariamente central) en términos de uno o dos valores esperados radiales $\langle r^k \rangle$. En la Sección 6.3 se describe el método de acotación de la energía cinética para sistemas moviéndose en un potencial central D -dimensional arbitrario por medio de uno o varios valores esperados radiales $\langle r^k \rangle$. Aquí, tras la descripción de algunos aspectos de la dinámica monoparticular en potenciales centrales en la Subsección 6.3.1, se presenta el método propiamente dicho en la Subsección 6.3.2 que permite obtener las fórmulas (6.17) y (6.18) que proporcionan cotas inferiores óptimas con respecto a los parámetros básicos λ y a , respectivamente. A continuación se aplican estas expresiones generales a varios casos particulares en las Subsecciones 6.3.3 y 6.3.4. Después, en

la Sección 6.4, se extiende el método general de acotación descrito anteriormente con el fin de incluir también valores esperados radiales logarítmicos. Finalmente, se particularizan los resultados generales obtenidos al oscilador armónico isótropo y al átomo de hidrógeno, los dos prototipos más utilizados de sistemas físicos, en la Sección 6.5 y se dan algunas conclusiones en la Sección 6.6.

Los resultados obtenidos en este primer estudio han dado lugar al siguiente artículo: J.S. Dehesa, R. González-Férez, P. Sánchez-Moreno y R.J. Yáñez, *Kinetic energy bounds for particles confined in spherically-symmetric traps with non-standard dimensions*, New J. Phys. **9** (2007) 131. Referencia [A7].

6.2. Cotas inferiores para sistemas generales

En esta sección se hace una revisión de la cotas inferiores conocidas hasta el momento de la energía cinética T no relativista de una partícula sin espín, bajo la influencia de un potencial D -dimensional cuya forma funcional es desconocida. Se tendrán en cuenta sólo aquellos resultados relevantes para el trabajo que se desarrollará en las secciones subsiguientes.

La energía cinética T puede acotarse inferiormente, según Lieb *et al* [261], en términos de los momentos de frecuencia ω_s de la densidad de probabilidad mecano-cuántica $\rho(\vec{r})$

$$\omega_s(\rho) = \int [\rho(\vec{r})]^s d^D r, \quad (6.5)$$

también conocidos como momentos entrópicos por su estrecha relación con algunas medidas teóricas de información como las entropías de Shannon, Rényi y Tsallis [11, 230]. Se ha demostrado [170, 171] que

$$T \geq K_D \omega_{l+(2/D)}(\rho), \quad (6.6)$$

con la constante

$$K_D = \frac{2\pi D}{D+2} \left[\Gamma\left(\frac{D}{2} + 1\right) \right]^{\frac{2}{D}}.$$

La constante para $D = 3$, $K_3 \simeq 4,5578$, se ha mejorado numéricamente hasta 4.789 [171]. Véanse las referencias [34, 172] donde se obtienen las mejores constantes hasta la fecha, así como [72].

Por otro lado, se ha demostrado variacionalmente [59] que los momentos entrópicos (6.5) ω_s , $s > 1$, están inferiormente acotados en términos de los valores esperados radiales

$$\langle r^k \rangle = \int r^k \rho(\vec{r}) d^D r,$$

de acuerdo con la expresión

$$\omega_s(\rho) \geq F(\alpha, \beta, s, D) \left[\frac{\langle r^\beta \rangle^{s(\alpha+D)-D}}{\langle r^\alpha \rangle^{t(\beta+D)-D}} \right]^{\frac{1}{\alpha-\beta}}, \quad (6.7)$$

para $\alpha > \beta > -D(s-1)/s$. Y donde la constante $F(\alpha, \beta, s, D)$ viene dada por

$$F(\alpha, \beta, s, D) = \frac{s^s (\alpha - \beta)^{2s-1}}{\{\Omega_D B[s(\beta+D) - D / ((\alpha - \beta)(s-1)), 2s - 1/s - 1]\}^{s-1}} \\ \times \left[\frac{[s(\beta+D) - D]^{s(\beta+D)-D}}{[s(\alpha+D) - D]^{s(\alpha+D)-D}} \right]^{\frac{1}{\alpha-\beta}}, \quad (6.8)$$

donde $\Omega_D = 2\pi^{D/2}/\Gamma(D/2)$, y $B(x, y) = \Gamma(x)\Gamma(y)/\Gamma(x+y)$ es la función beta expresada en términos de funciones gamma.

Las relaciones (6.6)-(6.8) permiten obtener la siguiente cota inferior a la energía cinética

$$T \geq C_D(\alpha, \beta) \left[\frac{\langle r^\beta \rangle^{\alpha(1+2/D)+2}}{\langle r^\alpha \rangle^{\beta(1+2/D)+2}} \right]^{\frac{1}{\alpha-\beta}}$$

con $C_D(\alpha, \beta) = K_D F(\alpha, \beta, s = 1 + (2/D), D)$, y para $\alpha > \beta > -2D/(D-2)$. A continuación se muestran algunos casos particulares.

1. **Cota en términos de $\langle r^2 \rangle$.** Para $\alpha = 2$ y $\beta = 0$, obtenemos

$$T \geq C_D(2, 0) \frac{1}{\langle r^2 \rangle}, \quad D \geq 1$$

con

$$C_D(2, 0) = \frac{1}{2} \frac{D^2 (D!)^{\frac{2}{D}}}{(D+1)^2}$$

En particular, para $D = 3$ se tiene

$$T \geq \frac{9}{16} \frac{3^{\frac{2}{3}}}{2^{\frac{1}{3}}} \frac{1}{\langle r^2 \rangle} \approx 0,92867 \frac{1}{\langle r^2 \rangle}$$

2. **Cota en términos de $\langle r^{-1} \rangle$.** Para $\alpha = 0$ y $\beta = -1$ se obtiene

$$T \geq C_D(0, -1) \langle r^{-1} \rangle^2, \quad D > 2$$

con

$$C_D(0, -1) = \frac{(D!)^{\frac{2}{D}} (D-2)}{2^{1+\frac{2}{D}} D}$$

En particular, para $D = 3$ se tiene

$$T \geq \frac{1}{2 \cdot 3^{\frac{1}{3}}} \langle r^{-1} \rangle^2 \approx 0,34668 \langle r^{-1} \rangle^2$$

La precisión de estas cotas puede aumentar si mejoramos el valor de la constante K_D [34, 172]. De hecho, se conoce que

$$T \geq \frac{9}{8} \frac{1}{\langle r^2 \rangle}, \quad (6.9)$$

$$T \geq \frac{1}{2} \langle r^{-1} \rangle^2, \quad (6.10)$$

y que

$$T \geq \frac{\langle r^{-2} \rangle}{8} \left(1 - \frac{\langle r^{-1} \rangle^2}{\langle r^{-2} \rangle} \right)^{-1}, \quad (6.11)$$

para sistemas tridimensionales de una sola partícula, según Yue-Janmim [288], Gadre y Pathak [97, 98], y Thirring [260], respectivamente. También se conocen algunas cotas semiclásicas, basadas en el principio de máxima entropía y/o conjeturadas, para sistemas de uno o varios electrones, véanse las referencias [97, 102, 216–218, 255, 288].

Por otro lado, de la desigualdad de Pitt-Beckner [27, 212] se deduce que los valores esperados ($\langle p^\alpha \rangle, \langle r^{-\alpha} \rangle$) están relacionados por la desigualdad

$$\langle p^\alpha \rangle \geq 2^\alpha \left[\frac{\Gamma\left(\frac{D+\alpha}{4}\right)}{\Gamma\left(\frac{D-\alpha}{4}\right)} \right]^2 \langle r^{-\alpha} \rangle; \quad 0 \leq \alpha < D$$

El caso particular en el que $\alpha = 2$ proporciona la siguiente cota inferior a la energía cinética:

3. Cota en términos de $\langle r^{-2} \rangle$,

$$T \geq \frac{(D-2)^2}{8} \langle r^{-2} \rangle; \quad D > 2,$$

por lo que para $D = 3$ se tiene [98, 288]

$$T \geq \frac{1}{8} \langle r^{-2} \rangle$$

6.3. Cotas inferiores en términos de valores esperados radiales

En esta sección se obtienen cotas inferiores óptimas a la energía cinética en sistemas no relativistas de partículas confinadas en potenciales centrales D -dimensionales, en términos de valores esperados radiales $\langle r^k \rangle$. Se observa cómo para los valores del número cuántico orbital $l = 0$ y de la dimensión $D = 3$, emergen algunas cotas inferiores válidas para potenciales generales no necesariamente centrales. La importancia de estas cotas proviene en parte del hecho de que los valores esperados radiales de orden bajo que intervienen en las mismas, pueden, bajo ciertas circunstancias, ser medidos mediante experimentos a bajas o altas energías.

6.3.1. Dinámica de sistemas centrales

La dinámica de un sistema de una sola partícula en un potencial D -dimensional central (con $D \geq 2$) $V_D(\vec{r})$ ha sido ya discutida en la Subsección 5.3.1, por lo que aquí sólo se recogen algunos aspectos de la misma para facilitar la lectura de este capítulo. El sistema está controlado por la ecuación de Schrödinger,

$$\left[-\frac{1}{2}\vec{\nabla}_D^2 + V_D(\vec{r}) \right] \Psi_D(\vec{r}) = E_D \Psi_D(\vec{r}), \quad (6.12)$$

en la que interviene el operador Laplaciano [21,53,136][A3] asociado al vector posición $\vec{r} = (x_1, \dots, x_D) = (r, \theta_1, \dots, \theta_{D-1}) \equiv (r, \Omega_{D-1})$,

$$\vec{\nabla}_D^2 \equiv \sum_{i=1}^D \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{D-1}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\Lambda_{D-1}^2}{r^2},$$

Λ_{D-1}^2 es el cuadrado del operador de momento hiperangular, que satisface la ecuación de autovalores

$$\Lambda_{D-1}^2 \mathcal{Y}_{\{\mu\}}(\Omega_{D-1}) = l(l+D-2) \mathcal{Y}_{\{\mu\}}(\Omega_{D-1}).$$

El símbolo \mathcal{Y} denota el armónico hiperesférico caracterizado por los $D-1$ números cuánticos hiperangulares ($l \equiv \mu_1, \mu_2, \dots, \mu_{D-1} \equiv m$) $\equiv (\{\mu\})$, donde los primeros $D-2$ son naturales con valores $\mu_i = 0, 1, 2, \dots$, y μ_{D-1} es un entero, cumpliéndose la cadena de desigualdades $\mu_1 \geq \mu_2 \geq \dots \geq \mu_{D-2} \geq |\mu_{D-1}|$.

Las autofunciones $\{\Psi_D(\vec{r}), E_D\}$ se determinan por medio del Ansatz

$$\Psi_D(\vec{r}) = \frac{u_{El}(r)}{r^{(D-1)/2}} \mathcal{Y}_{l,\{\mu\}}(\Omega_{D-1}),$$

mediante la cual la ecuación (6.12) se transforma en una ecuación diferencial ordinaria en la coordenada radial r :

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + V_{\text{eff}}(r) \right] u_{El}(r) = E_D u_{El}(r), \quad (6.13)$$

que es la ecuación de Schrödinger radial reducida en D dimensiones. El potencial efectivo es

$$\begin{aligned} V_{\text{eff}}(r) &= \frac{l(l+D-2)}{2r^2} + \frac{(D-1)(D-3)}{8r^2} + V_D(r) \\ &= \frac{1}{8r^2} [(D+2l)^2 - 4(D+2l) + 3] + V_D(r) \\ &= \frac{L(L+1)}{2r^2} + V_D(r), \end{aligned}$$

donde el número cuántico orbital generalizado L se define como

$$L = l + \frac{D - 3}{2}. \quad (6.14)$$

En este punto vale la pena realizar algunas observaciones importantes. En primer lugar nótese que además de la fuerza proveniente de un potencial externo $V_D(r)$, aparecen otras dos fuerzas adicionales que actúan sobre el sistema: la fuerza centrífuga asociada con un momento hiperangular no nulo, y una fuerza cuántica ficticia asociada al llamado potencial centrífugo cuántico $(D - 1)(D - 3)/(8r^2)$ con un origen puramente dimensional [240]. Este potencial se anula para $D = 1$ y para $D = 3$, es negativo para $D = 2$ y positivo para $D \geq 4$. Por tanto, esta fuerza cuántica “ficticia”, que es independiente del momento hiperangular y depende cuadráticamente de la dimensionalidad, posee un carácter atractivo para en un sistema bidimensional y es repulsiva para $D \geq 4$ [30, 31, 54, 55, 240]. En segundo lugar, el potencial efectivo arriba descrito depende de D y de l a través de la combinación $D + 2l$ [115, 135, 136]. Esto provoca un fenómeno de degeneración interdimensional, indicado en primer lugar por Van Vleck [274], que implica, por ejemplo, que para un potencial arbitrario, las energías de los estados s heptadimensionales sean las mismas que las de los estados p pentadimensionales o que las de los estados d tridimensionales [115, 136]. En tercer lugar, la ecuación de Schrödinger (6.13) para un sistema D -dimensional es formalmente la misma que la de un sistema tridimensional sustituyendo el número cuántico orbital por el número cuántico orbital generalizado dado por (6.14). Esto implica la existencia de un isomorfismo [135, 136] entre la dimensionalidad y el número cuántico angular, de forma que $D \rightarrow D + 2$ es equivalente a $l \rightarrow l + 1$.

Finalmente, nótese que las soluciones físicas de la ecuación de Schrödinger (6.12) requieren que $u_{El}(r)$ tienda a cero cuando r tiende a cero o a infinito. Es más, las autofunciones radiales reducidas satisfacen que

$$\int_0^\infty u_{El}^2(r) dr = 1$$

debido a la normalización a la unidad de la función de onda $\Psi_D(\vec{r})$.

6.3.2. Método general de acotación

Consideremos ahora la siguiente desigualdad radial para la autofunción radial reducida $u_{El} \equiv u_{El}(r)$:

$$\int_0^\infty \left(u'_{El} - ar^\alpha u_{El} - \lambda r^\beta u_{El} \right)^2 dr \geq 0,$$

donde $u' = \frac{du}{dr}$ y $\alpha, \beta, a, \lambda \in \mathbb{R}$. Desarrollando la integral, se obtiene que

$$\lambda^2 \langle r^{2\beta} \rangle - 2\lambda \left[\int_0^\infty r^\beta u_{El}(r) u'_{El}(r) dr - a \langle r^{\beta+\alpha} \rangle \right] + 2T - L(L+1) \langle r^{-2} \rangle + a^2 \langle r^{2\alpha} \rangle - 2a \int_0^\infty r^\alpha u_{El}(r) u'_{El}(r) dr \geq 0,$$

donde T es el valor esperado del operador de energía cinética no relativista \hat{T} , $T \equiv \langle \hat{T} \rangle$, del sistema, y también se ha usado que [A5]

$$\int_0^\infty [u'_{El}(r)]^2 dr = 2T - L(L+1) \langle r^{-2} \rangle, \quad (6.15)$$

teniendo en cuenta la siguiente notación para el valor esperado de $f(r)$

$$\langle f(r) \rangle = \langle \Psi_D(\vec{r}) | f(r) | \Psi_D(\vec{r}) \rangle = \int_0^\infty f(r) u_{El}^2(r) dr.$$

Considerando que

$$\int_0^\infty r^b u_{El}(r) u'_{El}(r) dr = -\frac{b}{2} \langle r^{b-1} \rangle, \quad (6.16)$$

donde se ha tenido en cuenta la condición de contorno $u_{El}(r) \sim r^{L+1}$ cuando $r \sim 0$, se tiene que el parámetro real b ha de satisfacer que $b + 2L + 2 > 0$, por lo que se llega a la siguiente acotación de la energía cinética

$$2T \geq L(L+1) \langle r^{-2} \rangle - a^2 \langle r^{2\alpha} \rangle - a\alpha \langle r^{\alpha-1} \rangle - \langle r^{2\beta} \rangle \lambda^2 - (\beta \langle r^{\beta-1} \rangle + 2a \langle r^{\beta+\alpha} \rangle) \lambda.$$

La optimización de esta cota inferior con respecto a λ nos lleva a

$$2T \geq L(L+1) \langle r^{-2} \rangle - a^2 \langle r^{2\alpha} \rangle - a\alpha \langle r^{\alpha-1} \rangle + \frac{1}{\langle r^{2\beta} \rangle} \left[\frac{\beta}{2} \langle r^{\beta-1} \rangle + a \langle r^{\beta+\alpha} \rangle \right]^2, \quad (6.17)$$

para el siguiente valor del parámetro λ :

$$\lambda_0 = -\frac{1}{2 \langle r^{2\beta} \rangle} \left[\beta \langle r^{\beta-1} \rangle + 2a \langle r^{\beta+\alpha} \rangle \right].$$

La desigualdad (6.17) es válida para $a \in \mathbb{R}$, $\alpha > -L - \frac{3}{2}$ y $\beta > -L - \frac{3}{2}$.

Optimicemos ahora la cota inferior dada por la relación (6.17) con respecto al parámetro a . Esto se obtiene para el valor

$$a = \frac{\beta \langle r^{\beta-1} \rangle \langle r^{\beta+\alpha} \rangle - \alpha \langle r^{2\beta} \rangle \langle r^{\alpha-1} \rangle}{2(\langle r^{2\beta} \rangle \langle r^{2\alpha} \rangle - \langle r^{\beta+\alpha} \rangle^2)},$$

el cual arroja la siguiente cota inferior a T en términos de los valores esperados radiales $\langle r^{-2} \rangle$, $\langle r^{\alpha-1} \rangle$, $\langle r^{2\alpha} \rangle$, $\langle r^{\beta-1} \rangle$, $\langle r^{2\beta} \rangle$ y $\langle r^{\alpha+\beta} \rangle$:

$$2T \geq L(L+1)\langle r^{-2} \rangle + \frac{\alpha^2 \langle r^{2\beta} \rangle \langle r^{\alpha-1} \rangle^2 + \beta \langle r^{\beta-1} \rangle [\beta \langle r^{\beta-1} \rangle \langle r^{2\alpha} \rangle - 2\alpha \langle r^{\alpha-1} \rangle \langle r^{\alpha+\beta} \rangle]}{4[\langle r^{2\beta} \rangle \langle r^{2\alpha} \rangle - \langle r^{\alpha+\beta} \rangle^2]}, \quad (6.18)$$

que es válida para α y β mayores que $-L - \frac{3}{2}$.

A continuación se describen algunos casos particulares relevantes donde se optimiza sólo el parámetro λ (véase la Subsección 6.3.3), o se optimiza además el parámetro a (véase la Subsección 6.3.4).

6.3.3. Cotas inferiores óptimas en λ pero no en a

Estas cotas se obtienen de la relación (6.17). Se dan únicamente las correspondientes a tres valores concretos del parámetro a debido a su interés intrínseco.

1. La desigualdad (6.17) se simplifica cuando $a^2 \langle r^{2\alpha} \rangle + a\alpha \langle r^{\alpha-1} \rangle$ se anula, lo que ocurre para $a = 0$ y $a = -\alpha \langle r^{\alpha-1} \rangle / \langle r^{2\alpha} \rangle$. En ambos casos se llega a la cota inferior

$$2T \geq L(L+1)\langle r^{-2} \rangle + \frac{1}{\langle r^{2\beta} \rangle} \left[\frac{\beta}{2} \langle r^{\beta-1} \rangle + a \langle r^{\beta+\alpha} \rangle \right]^2.$$

Un caso interesante se obtiene para $a = 0$:

$$2T \geq L(L+1)\langle r^{-2} \rangle + \frac{\beta^2 \langle r^{\beta-1} \rangle^2}{4 \langle r^{2\beta} \rangle}.$$

Esta expresión extiende y mejora en potenciales centrales las cotas tridimensionales y D -dimensionales de tipo similar obtenidas por diferentes medios por varios autores [84, 98, 170, 190, 229, 233, 255, 288]. En particular, esta desigualdad para $\beta = -1$ arroja la mejor desigualdad existente entre los valores esperados $\langle p^2 \rangle$ y $\langle r^{-2} \rangle$ recientemente descubierta en [A6]:

$$2T \geq \left(L + \frac{1}{2} \right)^2 \langle r^{-2} \rangle = \left(l + \frac{D-2}{2} \right)^2 \langle r^{-2} \rangle. \quad (6.19)$$

Por otro lado, para $a = -\alpha \langle r^{\alpha-1} \rangle / \langle r^{2\alpha} \rangle$ se llega a

$$2T \geq L(L+1)\langle r^{-2} \rangle + \frac{[\beta \langle r^{\beta-1} \rangle \langle r^{2\alpha} \rangle - 2\alpha \langle r^{\alpha-1} \rangle \langle r^{\beta+\alpha} \rangle]^2}{4 \langle r^{2\beta} \rangle \langle r^{2\alpha} \rangle^2},$$

que produce la siguiente cota inferior

$$2T \geq L(L+1)\langle r^{-2} \rangle + \frac{(\beta+2)^2 \langle r^{\beta-1} \rangle^2}{4 \langle r^{2\beta} \rangle}, \quad D > 2 \quad (6.20)$$

para $\alpha = -1$, y

$$2T \geq \left(L + \frac{1}{2}\right) \langle r^{-2} \rangle + \frac{1}{\langle r^{-2} \rangle \langle r^2 \rangle^2} + \frac{1}{\langle r^2 \rangle}, \quad D > 2$$

para $\alpha = 1$ y $\beta = -1$, mejorando la desigualdad (6.19) aunque sin llegar a mejorar la relación (6.20). Además, para $\alpha = -1$ y $\beta = 1$ se tiene

$$2T \geq \frac{9}{4} \frac{1}{\langle r^2 \rangle} + L(L+1)\langle r^{-2} \rangle. \quad (6.21)$$

2. La desigualdad (6.17) para $a = L + 1$ produce la expresión

$$2T \geq L(L+1)\langle r^{-2} \rangle - \alpha(L+1)\langle r^{\alpha-1} \rangle - (L+1)^2 \langle r^{2\alpha} \rangle + \frac{1}{\langle r^{2\beta} \rangle} \left[\frac{\beta}{2} \langle r^{\beta-1} \rangle + (L+1)\langle r^{\beta+\alpha} \rangle \right]^2,$$

que para $\alpha = -1$ nos permite obtener la siguiente cota inferior en términos de los valores esperados radiales $\langle r^{\beta-1} \rangle$ y $\langle r^{2\beta} \rangle$:

$$2T \geq \frac{1}{4} (2L + \beta + 2)^2 \frac{\langle r^{\beta-1} \rangle^2}{\langle r^{2\beta} \rangle},$$

para $D > 1 - \beta$, que extiende y mejora una serie de cotas variacionales generales mencionadas en la Sección 6.2. Así, para $\beta = -1$ se obtiene la cota inferior (6.19) ya discutida; y para $\beta = 0, 1$ y 2 se obtienen las siguientes cotas

$$2T \geq (L+1)^2 \langle r^{-1} \rangle^2 = \left(l + \frac{D-1}{2}\right)^2 \langle r^{-1} \rangle^2, \quad (6.22)$$

$$2T \geq \left(L + \frac{3}{2}\right)^2 \frac{1}{\langle r^2 \rangle} = \left(l + \frac{D}{2}\right)^2 \frac{1}{\langle r^2 \rangle}, \quad (6.23)$$

y

$$2T \geq (L+2)^2 \frac{\langle r \rangle^2}{\langle r^{-4} \rangle} = \left(l + \frac{D+1}{2}\right) \frac{\langle r \rangle^2}{\langle r^{-4} \rangle},$$

respectivamente, que generalizan a D dimensiones y mejoran varias cotas similares obtenidas por diversos autores [27, 84, 98, 217, 255, 288] para sistemas generales tridimensionales monoparticulares. Simplemente destacar que casos particulares de estas expresiones son la relación de tipo Heisenberg D -dimensional $\langle p^2 \rangle \langle r^2 \rangle \geq D^2/4$ o la relación

de Białynicki-Birula et al [31] $\langle p^2 \rangle \geq (D-1)^2 \langle r^{-1} \rangle^2 / 4$, que corresponde a las desigualdades (6.9) y (6.10), respectivamente, para $D = 3$.

Finalmente, hay que destacar que la reciprocidad entre los espacios de posiciones y momentos nos permite escribir las expresiones conjugadas para todas las desigualdades arriba mencionadas. En concreto se tiene que

$$\langle r^2 \rangle \geq \frac{1}{4} (2L + \beta + 2)^2 \frac{\langle p^{\beta-1} \rangle^2}{\langle p^{2\beta} \rangle}$$

para $D > 1 - \beta$, con lo que podemos obtener las relaciones

$$\begin{aligned} \langle r^2 \rangle &\geq (L + 1)^2 \langle p^{-1} \rangle^2, \\ \langle r^2 \rangle &\geq \left(L + \frac{1}{2} \right)^2 \langle p^{-2} \rangle, \end{aligned}$$

para $\beta = 0$ y -1 y $D > 2$, respectivamente. De nuevo, estas expresiones mejoran las relaciones para sistemas generales existentes [97, 98, 255, 288] en el caso de potenciales centrales y las extienden a sistemas D -dimensionales.

6.3.4. Cotas inferiores óptimas en λ y en a

Estas cotas se obtienen de la relación (6.18).

1. Cota en términos de $\langle r^{-2} \rangle$ y $\langle r^{-1} \rangle$. Para $\alpha = -1$ y $\beta = 0$,

$$2T \geq \left(L + \frac{1}{2} \right)^2 \langle r^{-2} \rangle + \frac{1}{4} \frac{\langle r^{-2} \rangle \langle r^{-1} \rangle^2}{\langle r^{-2} \rangle - \langle r^{-1} \rangle^2}, \quad D > 2 \quad (6.24)$$

2. Cota en términos de $\langle r^{-2} \rangle$ y $\langle r^2 \rangle$. Para $\alpha = 1$ y $\beta = -1$,

$$2T \geq \left(L + \frac{1}{2} \right)^2 \langle r^{-2} \rangle + \frac{\langle r^{-2} \rangle}{\langle r^2 \rangle \langle r^{-2} \rangle - 1}, \quad D > 2 \quad (6.25)$$

3. Cota en términos de $\langle r^{-2} \rangle$, $\langle r \rangle$ y $\langle r^2 \rangle$. Para $\alpha = 0$ y $\beta = 1$,

$$2T \geq L(L + 1) \langle r^{-2} \rangle + \frac{1}{4} \frac{1}{\langle r^2 \rangle - \langle r \rangle^2}, \quad D > 3 \quad (6.26)$$

4. Cota en términos de $\langle r^{-2} \rangle$, $\langle r \rangle$ y $\langle r^4 \rangle$. Para $\alpha = 2$ y $\beta = -1$,

$$2T \geq \left(L + \frac{1}{2} \right)^2 \langle r^{-2} \rangle + \frac{9}{4} \frac{\langle r^{-2} \rangle \langle r \rangle^2}{\langle r^{-2} \rangle \langle r^4 \rangle - \langle r \rangle^2}, \quad D > 3 \quad (6.27)$$

5. Cota en términos de $\langle r^{-2} \rangle$, $\langle r \rangle$, $\langle r^2 \rangle$ y $\langle r^4 \rangle$. Para $\alpha = 2$ y $\beta = 0$,

$$2T \geq L(L + 1) \langle r^{-2} \rangle + \frac{\langle r \rangle^2}{\langle r^4 \rangle - \langle r^2 \rangle^2}, \quad D > 3 \quad (6.28)$$

Las cotas (6.24)-(6.28) generalizan y mejoran las cotas inferiores D -dimensionales (6.19) y (6.21). Es más, la desigualdad (6.24) toma la forma

$$T \geq \frac{l(l+1)}{2} \langle r^{-2} \rangle + \frac{\langle r^{-2} \rangle}{8} \left(1 - \frac{\langle r^{-1} \rangle^2}{\langle r^{-2} \rangle} \right)^{-1}$$

para sistemas tridimensionales, y se reduce a la cota de Thirring (6.11) para el estado fundamental ($l = 0$). Las desigualdades (6.25)-(6.28) nos permiten, de forma análoga, encontrar las siguientes cotas inferiores:

$$T \geq \frac{\langle r^{-2} \rangle}{8} \left(1 + \frac{4}{\langle r^2 \rangle \langle r^{-2} \rangle - 1} \right),$$

$$T \geq \frac{1}{8} \frac{1}{\langle r^2 \rangle - \langle r \rangle^2},$$

$$T \geq \frac{\langle r^{-2} \rangle}{8} \left(1 + \frac{9}{\frac{\langle r^{-2} \rangle \langle r^4 \rangle}{\langle r \rangle^2} - 1} \right),$$

y

$$T \geq \frac{1}{2} \frac{\langle r \rangle^2}{\langle r^4 \rangle - \langle r^2 \rangle^2},$$

respectivamente, para sistemas tridimensionales centrales con $l = 0$.

Teniendo en cuenta nuevamente la reciprocidad de los espacios de posiciones y de momentos, se obtienen correspondientemente las siguientes cotas inferiores a $\langle r^2 \rangle$ en términos de los valores esperados $\langle p^k \rangle$ con el entero $k \in [-2, 4]$:

$$\langle r^2 \rangle \geq l(l+1) \langle p^{-2} \rangle + \frac{\langle p^{-2} \rangle}{4} \left(1 - \frac{\langle p^{-1} \rangle^2}{\langle p^{-2} \rangle} \right)^{-1},$$

$$\langle r^2 \rangle \geq \frac{\langle r^{-2} \rangle}{4} \left(1 + \frac{4}{\langle p^2 \rangle \langle p^{-2} \rangle - 1} \right),$$

$$\langle r^2 \rangle \geq \frac{1}{4} \frac{1}{\langle p^2 \rangle - \langle p \rangle^2},$$

$$\langle r^2 \rangle \geq \frac{\langle p^{-2} \rangle}{4} \left(1 + \frac{9}{\frac{\langle p^{-2} \rangle \langle p^4 \rangle}{\langle p \rangle^2} - 1} \right),$$

y

$$\langle r^2 \rangle \geq \frac{\langle p \rangle^2}{\langle p^4 \rangle - \langle p^2 \rangle^2},$$

para potenciales centrales tridimensionales.

6.4. Cotas inferiores en términos de valores esperados logarítmicos

En esta sección se obtienen cotas inferiores a la energía cinética de sistemas monoparticulares D -dimensionales con potenciales centrales teniendo en cuenta ahora no solo los valores esperados radiales del tipo $\langle r^\alpha \rangle$, sino también los valores esperados logarítmicos radiales del tipo $\langle r^\alpha (\ln r)^k \rangle$. Esto está motivado por el interés de estas cantidades en la física atómica y molecular [10, 156, 195, 218].

Para hallar las cotas en términos de estos momentos logarítmicos, se usa a continuación una metodología similar a la de la anterior sección. Comenzamos con la siguiente desigualdad integral que satisface la función de onda radial reducida del sistema,

$$\int_0^\infty [u'_{El} - ar^\alpha \ln r u_{El} - \lambda r^\beta u_{El}]^2 dr \geq 0$$

donde a , λ , α y β son parámetros reales.

Desarrollando esta integral y teniendo en cuenta las expresiones (6.15) y (6.16) junto con la relación

$$\int_0^\infty r^\alpha \ln r u_{El} u'_{El} dr = -\frac{\alpha}{2} \langle r^{\alpha-1} \ln r \rangle - \frac{1}{2} \langle r^{\alpha-1} \rangle,$$

se tiene que

$$2T \geq L(L+1) \langle r^{-2} \rangle - a^2 \langle r^{2\alpha} \ln^2 r \rangle - a\alpha \langle r^{\alpha-1} \ln r \rangle - a \langle r^{\alpha-1} \rangle - \lambda^2 \langle r^{2\beta} \rangle - \beta\lambda \langle r^{\beta-1} \rangle - 2a\lambda \langle r^{\alpha+\beta} \ln r \rangle. \quad (6.29)$$

De esta expresión se pueden obtener un gran número de cotas inferiores, según los valores esperados en que estemos interesados. A continuación se muestran sólo algunos casos particulares.

1. Con $\beta = 0$ y optimizando (6.29) respecto a λ y a , se tiene

$$2T \geq L(L+1) \langle r^{-2} \rangle + \frac{[\langle r^{\alpha-1} \rangle + \alpha \langle r^{\alpha-1} \ln r \rangle]^2}{4\Delta(r^\alpha \ln r)},$$

donde

$$\Delta(r^\alpha \ln r) = \langle r^{2\alpha} \ln^2 r \rangle - \langle r^\alpha \ln r \rangle^2.$$

Además, de esta expresión se obtiene

$$2T \geq L(L+1) \langle r^{-2} \rangle + \frac{(1 + \langle \ln r \rangle)^2}{4\Delta(r \ln r)}$$

para $\alpha = 1$, y

$$2T \geq L(L+1) \langle r^{-2} \rangle + \frac{\langle r^{-1} \rangle^2}{4\Delta(\ln r)}$$

para $\alpha = 0$.

2. Con $\beta = -1$ y optimizando respecto a λ y a se tiene la cota inferior

$$2T \geq \frac{\langle r^{-2} \rangle}{4} \left[(2L + 1)^2 + \frac{(1 + 2\langle \ln r \rangle)^2}{\langle r^{-2} \rangle \langle r^2 \ln^2 r \rangle - \langle \ln r \rangle^2} \right]$$

para $\alpha = 1$, y

$$2T \geq \frac{\langle r^{-2} \rangle}{4} \left[(2L + 1)^2 + \frac{\langle r^{-2} \rangle^2}{\langle r^{-2} \rangle \langle r^{-2} \ln^2 r \rangle - \langle r^{-2} \ln r \rangle^2} \right]$$

para $\alpha = -1$.

3. Con $\lambda = L + 1$, $\beta = -1$ y optimizando respecto al parámetro a , se obtiene que

$$2T \geq \frac{1}{4\langle r^{2\alpha} \ln^2 r \rangle} [\langle r^{\alpha-1} \rangle + (2L + 2 + \alpha)\langle r^{\alpha-1} \ln r \rangle]^2$$

Entonces, se obtienen las siguientes cotas:

$$2T \geq \frac{1}{4\langle r^2 \ln^2 r \rangle} [1 + (2L + 3)\langle \ln r \rangle]^2$$

para $\alpha = 1$, y

$$2T \geq \frac{1}{4\langle \ln^2 r \rangle} [\langle r^{-1} \rangle + (2L + 2)\langle r^{-1} \ln r \rangle]^2$$

para $\alpha = 0$.

4. Con $\lambda = 0$ y optimizando respecto a a , se tiene

$$2T \geq L(L + 1)\langle r^{-2} \rangle + \frac{[\langle r^{\alpha-1} \rangle + \alpha\langle r^{\alpha-1} \ln r \rangle]^2}{4\langle r^{2\alpha} \ln^2 r \rangle}$$

Esta expresión nos lleva a

$$2T \geq L(L + 1)\langle r^{-2} \rangle + \frac{(1 + \langle \ln r \rangle)^2}{4\langle r^2 \ln^2 r \rangle}$$

para $\alpha = 1$, y

$$2T \geq L(L + 1)\langle r^{-2} \rangle + \frac{\langle r^{-1} \rangle^2}{4\langle \ln^2 r \rangle}$$

para $\alpha = 0$.

6.5. Estudio de los resultados en algunos sistemas elementales

En esta sección se lleva a cabo una comparación entre las seis cotas inferiores a la energía cinética dadas en (6.19), (6.22)-(6.25) y (6.11), en los dos prototipos más importantes de sistemas D -dimensionales: el oscilador armónico isótropo y el átomo de hidrógeno. Para facilitar nuestra discusión, introduciremos los cocientes entre cada una de estas cotas y la energía cinética:

$$\begin{aligned}\Xi_1 &= \frac{1}{2T} \left(L + \frac{1}{2} \right)^2 \langle r^{-2} \rangle \leq 1, \\ \Xi_2 &= \frac{1}{2T} (L+1)^2 \langle r^{-1} \rangle^2 \leq 1, \\ \Xi_3 &= \frac{1}{2T} \left(L + \frac{3}{2} \right)^2 \langle r^2 \rangle^{-1} \leq 1, \\ \Xi_4 &= \frac{1}{2T} \left[\left(L + \frac{1}{2} \right)^2 \langle r^{-2} \rangle + \frac{1}{4} \frac{\langle r^{-2} \rangle \langle r^{-1} \rangle^2}{\langle r^{-2} \rangle - \langle r^{-1} \rangle^2} \right] \leq 1, \\ \Xi_5 &= \frac{1}{2T} \left[\left(L + \frac{1}{2} \right)^2 \langle r^{-2} \rangle + \frac{\langle r^{-2} \rangle}{\langle r^2 \rangle \langle r^{-2} \rangle - 1} \right] \leq 1, \\ \Xi_6 &= \frac{1}{2T} \frac{\langle r^{-2} \rangle}{4} \left(1 - \frac{\langle r^{-1} \rangle^2}{\langle r^{-2} \rangle} \right)^{-1} \leq 1,\end{aligned}$$

donde el último cociente Ξ_6 es válido sólo para dimensión $D = 3$. A continuación se presenta un estudio numérico de la dependencia de estos cocientes con la dimensionalidad y con el número cuántico principal para los dos sistemas considerados.

6.5.1. Oscilador armónico isótropo

El potencial considerado es $V(r) = \frac{1}{2}r^2$. El comportamiento de los cocientes Ξ_i ($i = 1, \dots, 5$) como una función de la dimensión D por el estado con números cuánticos $(n, l, m) = (3, 1, 1)$ se muestra en la figura 6.1. En los cinco casos, los cocientes crecen monótonamente, i.e. las cotas mejoran conforme D aumenta. Los cocientes Ξ_4 y Ξ_5 dan el valor más alto para cualquier número de dimensiones, estando Ξ_4 ligeramente por encima de Ξ_5 , aunque ambos cocientes tienden al mismo valor en el límite $D \rightarrow \infty$. El tercer cociente más alto es Ξ_1 con un valor cercano a Ξ_4 y Ξ_5 . En el límite $D \rightarrow \infty$ todos los cocientes tienden a la unidad, i.e. $\Xi_i \rightarrow 1$, independientemente del valor de los números cuánticos n , l y m .

En la figura 6.2, los cocientes Ξ_i ($i = 1, \dots, 6$) se representan en función del número cuántico principal n fijando $D = 3$ y los números cuánticos angular y magnético $l = m = 1$. En los seis casos todos los cocientes tienen un

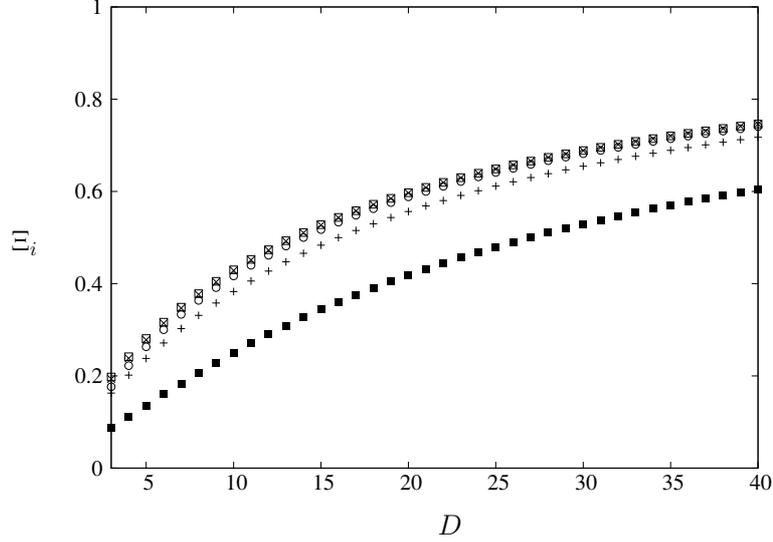


Figura 6.1: Cocientes Ξ_i , $i = 1$ (○), 2 (+), 3 (■), 4 (□) y 5 (×), entre las cotas inferiores y la energía cinética para el oscilador armónico en el estado con números cuánticos $(n, l, m) = (3, 1, 1)$ en términos de la dimensionalidad D .

comportamiento cualitativamente similar pero cuantitativamente diferente en función de n , siendo monótonamente decrecientes conforme n aumenta. Las desigualdades empeoran por tanto si el grado de excitación crece, y en el límite $n \rightarrow \infty$, $\Xi_i \rightarrow 0$ para $i = 1, \dots, 6$. Con $n = 0$, la desigualdad se satura con $\Xi_3 = 1$ y $\Xi_5 = 1$ para estos dos cocientes, y casi se satura en los casos de $\Xi_2 \simeq 0,91$ y $\Xi_4 \simeq 0,97$. Sin embargo, para el rango de valores de n considerado, los valores de Ξ_1 , Ξ_4 y Ξ_5 decrecen casi dos órdenes de magnitud, con Ξ_i desde 1 a 0,018, para los estados con $n = 0$ y $n = 40$ respectivamente; siendo los valores de estos tres cocientes los más altos para valores grandes de n , aproximándose, además, asintóticamente entre sí.

6.5.2. Átomo de hidrógeno

El potencial considerado es ahora $V(r) = -1/r$. En la figura 6.3 se muestra el comportamiento de los cocientes Ξ_i ($i = 1, \dots, 5$) respecto a la dimensionalidad D para los estados del átomo de hidrógeno con números cuánticos $(n, l, m) = (3, 1, 1)$. La gráfica recuerda a la obtenida en el caso del oscilador armónico, véase la figura 6.1. Todas las cotas inferiores crecen con la dimensionalidad. De nuevo los cocientes Ξ_4 y Ξ_5 tienden al mismo valor y son los más cercanos a la unidad, aunque ahora Ξ_5 está un poco por encima de Ξ_4 . También es Ξ_1 el que tiene valores más cercanos a estos dos. En los cinco casos, los cocientes rápidamente alcanzan el comportamiento asintótico para valores grandes de D , con $\Xi_i \rightarrow 1$ para $D \rightarrow \infty$, con independencia de

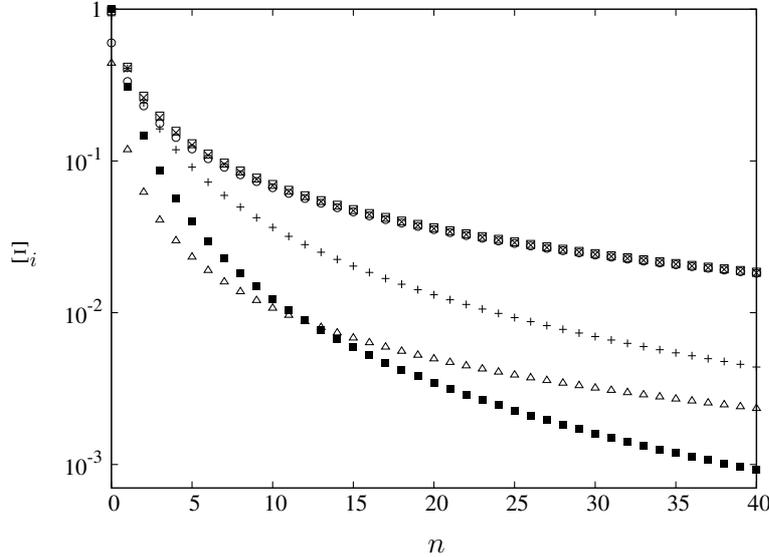


Figura 6.2: Cocientes Ξ_i , $i = 1$ (\circ), 2 ($+$), 3 (\blacksquare), 4 (\square), 5 (\times) y 6 (\triangle), entre las cotas inferiores y la energía cinética para el oscilador armónico en el estado con números cuánticos $l = m = 1$ y dimensión $D = 3$ en términos del número cuántico principal n .

los números cuánticos n , l y m .

Como último ejemplo, en la figura 6.4 se muestra, para los niveles con números cuánticos $l = m = 1$ y dimensionalidad $D = 3$, el comportamiento de los cocientes Ξ_i , $i = 1, \dots, 6$, con el número cuántico principal n . Como en el caso del oscilador armónico, las seis cotas empeoran con el grado de excitación del sistema, y tienden a cero cuando n tiende a infinito. Para $n = 2$, los cocientes $\Xi_2 = 1$ y $\Xi_4 = 1$, indicando que las desigualdades correspondientes (6.22) y (6.24) alcanzan la saturación. De hecho, esto ocurre para todos los estados con $l = n - 1$. Sin embargo, de nuevo para el rango de valores de n considerados, los valores de Ξ_1 , Ξ_4 y Ξ_5 disminuyen casi dos órdenes de magnitud, y también tienen un comportamiento asintótico decreciente similar para altos valores de n .

6.6. Conclusiones

Se ha estudiado la energía cinética en sistemas monoparticulares sujetos a un potencial central con un número de dimensiones arbitrario. Más allá de su interés físico y matemático, este trabajo teórico está parcialmente motivado por los recientes desarrollos experimentales sobre el enfriamiento por evaporación de sistemas de fermiones con interacciones débiles [73, 148] en trampas magnéticas. Estos experimentos han abierto la puerta al estudio del

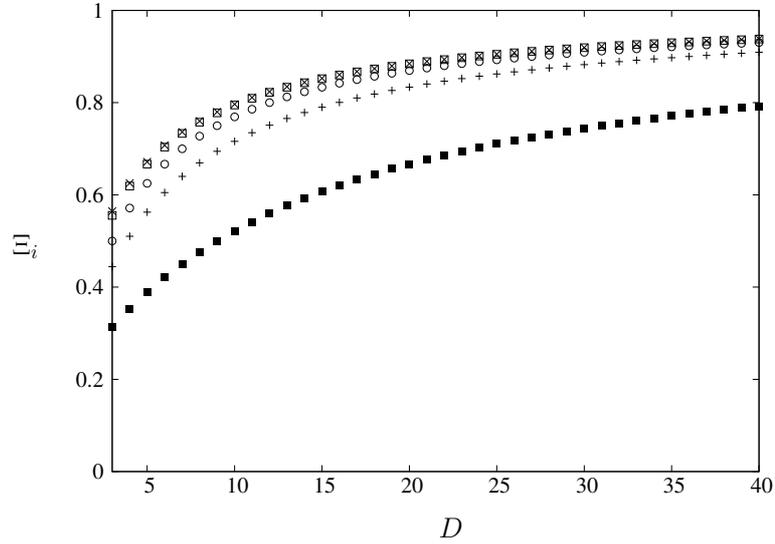


Figura 6.3: Cocientes Ξ_i , $i = 1$ (\circ), 2 ($+$), 3 (\blacksquare), 4 (\square) y 5 (\times), entre las cotas inferiores y la energía cinética para el átomo de hidrógeno en el estado con números cuánticos $(n, l, m) = (3, 1, 1)$ en términos de la dimensión D .

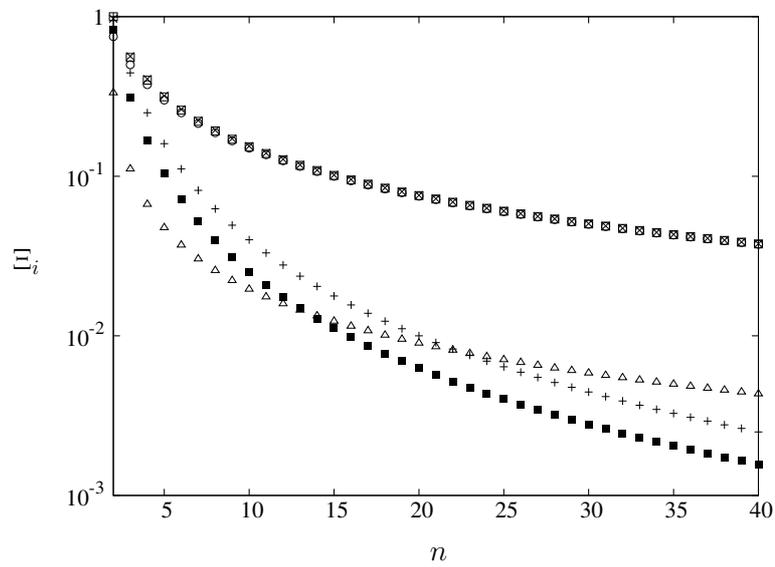


Figura 6.4: Cocientes Ξ_i , $i = 1$ (\circ), 2 ($+$), 3 (\blacksquare), 4 (\square), 5 (\times) y 6 (\triangle), entre las cotas inferiores y la energía cinética para el átomo de hidrógeno en el estado con números cuánticos $l = m = 1$ y dimensión $D = 3$ en términos del número cuántico principal n .

confinamiento en D dimensiones de gases fermiónicos en trampas atómicas con simetría esférica. Esta es una razón relevante para el desarrollo actual de la teoría de funcionales de la densidad para partículas independientes sujetas a potenciales centrales en un número no-estándar de dimensiones [142, 190].

Se han obtenido cotas inferiores rigurosas a la energía cinética que dependen de los números cuánticos orbitales correspondientes, de la dimensionalidad y de uno o más valores esperados radiales y logarítmicos. También se cumplen las relaciones conjugadas asociadas; así, la susceptibilidad diamagnética del sistema (que, salvo por un factor, es igual a $\langle r^2 \rangle$) está acotada por medio de uno o más valores esperados radiales y logarítmicos en el espacio de momentos. Estas cotas son óptimas en el sentido que se considera en la sección 6.3, por lo que extienden y mejoran para los sistemas centrales las existentes en la literatura para sistemas generales. Además, estas relaciones para $l = 0$ y $D = 3$ proporcionan cotas inferiores válidas a la energía cinética de partículas sometidas a potenciales no necesariamente centrales.

Parte III

Dímeros alcalinos en campos eléctricos.

Capítulo 7

Aspectos teóricos de la dinámica de dímeros heteronucleares en presencia de campos eléctricos

Summary: Theoretical aspects of the dynamics of heteronuclear dimers in electric fields

The rapid development of the experimental techniques to obtain ultracold molecules has culminated in the creation of the first Bose-Einstein condensates for homonuclear molecules in 2003 [116,149,291]. Major efforts are undertaken to create ultracold gases of heteronuclear dimers [202,203] with the ambitious goal of the production of polar condensates. For these systems, it is expected that their strong, anisotropic and long-range dipole-dipole interaction will give rise to a wealth of intriguing phenomena. In addition, the interaction of their permanent dipole moment with external fields enables the control and manipulation of ultracold collisions and cold chemical reactions [164,165,265], and the creation of exotic coupled molecular complexes [19]; moreover there are proposals of their potential use for quantum computing [75,287].

In this context the influence of external fields on molecules is of utmost importance: cooling, trapping, guiding and manipulating atoms and molecules is done by applying suitable electric, magnetic or electromagnetic fields. Also they are ubiquitous due to the trapping potentials which in many cases strongly influence the rotation-vibration dynamics of the molecule. The perspective of having available molecules prepared in single pure states offers also the possibility to perform a detailed spectroscopic analysis, to control the total motion of the molecules and therefore to probe and understand

chemical reaction mechanisms in detail.

Even more, external fields play a key role in the control of molecular rotational and vibrational dynamics. In particular, electric fields offer the possibility to alter the internal structure and dynamics of molecules, and one of the most remarkable features is the occurrence of pendular states [152], which are aligned and/or oriented along the field axis. Each pendular state is a coherent superposition of field-free rotational states corresponding to a librational angular motion around the field direction.

The aim of the present work is to investigate the rovibrational motion of heteronuclear dimers in an external homogeneous time-dependent electric field. In this chapter we introduce our rovibrational Hamiltonian and briefly discuss some specifics of our computational method.

A complete description of the dynamics of a molecule in an electric field should include not only the kinetic energy of the electrons and nuclei, the Coulomb and electric field interactions, but also relativistic corrections such as spin-orbit, spin-spin or hyperfine coupling terms. For spin singlet electronic states possessing a vanishing orbital angular momentum these interactions are of minor relevance and can be neglected. We use the Born-Oppenheimer approximation to derive the nuclear equation of motion in the presence of the field; moreover, we consider only the regime where perturbation theory holds for the description of the electronic structure but a nonperturbative treatment is indispensable for the corresponding nuclear dynamics. The time dependent Schrödinger equation of the nuclear motion is given by

$$H\psi = i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} \quad (7.1)$$

with the rovibrational Hamiltonian

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) + \frac{\vec{J}^2}{2\mu R^2} + \varepsilon(R) - D(R)(\mathcal{F}_z(t) \cos \theta + \mathcal{F}_x(t) \sin \theta \cos \phi). \quad (7.2)$$

where R and θ, ϕ are the internuclear coordinate and Euler angles, respectively. μ is the reduced mass of the nuclei, $\vec{J}(\theta, \phi)$ the orbital angular momentum, $\varepsilon(R)$ represents the field-free electronic potential energy curve and $D(R)$ the electronic dipole moment function. $\mathcal{F}_x(t)$ and $\mathcal{F}_z(t)$ are the strength of the electric field at time t in the \hat{x} and \hat{z} directions, respectively.

In the field-free case each state is characterized by its vibrational, rotational and magnetic quantum numbers (ν, J, M) . In the presence of an electric field parallel to the \hat{z} -axis in the laboratory frame, only the magnetic quantum number M is conserved, and the time-dependent equation of motion has to be solved in the (R, θ) -space. If the molecule is exposed to a combination of perpendicular electric fields, oriented along the \hat{x} and

\hat{z} -axes in the laboratory frame, the system does not have any symmetries. Hence the time-dependent equation of motion has to be solved in (R, θ, ϕ) -space. For simplicity reasons, we will refer to the electrically dressed states by means of the vibrational and rotational quantum numbers (ν, J, M) of the corresponding field-free levels.

In the framework of the rigid rotator approach, the rovibrational Hamiltonian (7.2), taking a time-independent field parallel to the \hat{z} -axis, reduces to

$$H_{\text{RR}} = \frac{\vec{J}^2}{2\mu R_{\text{eq}}^2} - D_{\text{eq}} \mathcal{F}_z \cos \theta,$$

where R_{eq} and D_{eq} are the equilibrium internuclear distance and the corresponding dipole moment. For diatomic molecules this rigid rotator Hamiltonian is integrable and it was solved numerically at the beginning of the seventies by K. von Meyenn [276].

Recently, the effective rotor approach has been derived. This approximation goes beyond this rigid rotor description and performs an adiabatic separation of the rotational and vibrational motions, assuming that the energy scales associated to them differ by several orders of magnitude. It is further assumed that (for certain molecules) the influence of the electric field on the vibrational motion is very small, and can therefore be described by perturbation theory. The effective rotor Hamiltonian describing the rotational motion of the molecular system takes the form

$$H_\nu = \frac{1}{2\mu} \langle R^{-2} \rangle_\nu^{(0)} \vec{J}^2 + E_\nu^{(0)} - \langle D(R) \rangle_\nu^{(0)} (\mathcal{F}_z \cos \theta + \mathcal{F}_x \sin \theta \cos \phi), \quad (7.3)$$

where the expectation values $\langle R^{-2} \rangle_\nu^{(0)}$ and $\langle D(R) \rangle_\nu^{(0)}$ are computed with the field-free vibrational wavefunctions of the $(\nu, 0, 0)$ state. The main advantage of this approach compared to the traditional rigid rotator one is that it involves specific characteristics of each vibrational state and it is capable of describing the complete spectrum exposed to the external field, specially highly excited rovibrational states.

The time-dependent Schrödinger equation for the rovibrational motion has been solved by a computational algorithm, which combines the split operator method, the fast Fourier transform, as well as discrete variable and finite basis representations applied to the time, vibrational and rotational coordinates, respectively. If we consider a small enough time interval the Hamiltonian can be taken as constant, and a formal solution of the equation of motion (7.1) is given by

$$\psi(R, \theta, \phi, t + \Delta t) = \exp \left[\frac{-iH(t)\Delta t}{\hbar} \right] \psi(R, \theta, \phi, t).$$

The time-evolution operator is approximated by the split operator scheme

$$\begin{aligned} \exp\left[\frac{-iH(t)\Delta t}{\hbar}\right] &= \exp\left[\frac{-iV\Delta t}{2\hbar}\right] \exp\left[\frac{-iT_{\text{vib}}\Delta t}{2\hbar}\right] \\ &\times \exp\left[\frac{-i\vec{J}^2\Delta t}{2\mu R^2\hbar}\right] \exp\left[\frac{-iT_{\text{vib}}\Delta t}{2\hbar}\right] \\ &\times \exp\left[\frac{-iV\Delta t}{2\hbar}\right] + O[(\Delta t)^3], \end{aligned}$$

where T_{vib} is the vibrational kinetic energy operator and

$$V = \varepsilon(R) - D(R)(\mathcal{F}_z(t) \cos \theta + \mathcal{F}_x(t) \sin \theta \cos \phi).$$

The action of the exponential of the vibrational kinetic energy on the wavefunction by means of the fast Fourier transform of the wavefunction reduces to a multiplication in the momentum space. To evaluate the action of the rotational kinetic energy two cases have to be distinguished. In the first one, when the electric field is taken parallel to the \hat{z} -axis, the finite basis is formed by the Legendre polynomials. Whereas in the second one, when the field has components along the \hat{x} and \hat{z} -axes, the spherical harmonics form the corresponding basis. The action of this operator is carried out in both cases in a similar way, by transforming the discrete variable representation wavefunction to its finite basis representation, multiplying by the diagonal value of the exponential operator $\exp\{-ij(j+1)\Delta t\hbar/2\mu R^2\}$, and transforming it back to the discrete variable representation.

7.1. Introducción

En los últimos años la física de átomos y moléculas ultrafríos se ha convertido en una pujante área de investigación de gran interés científico y tecnológico. En particular, la producción de condensados Bose-Einstein moleculares en 2003 [116, 149, 291] por medio de resonancias Feshbach ha hecho que el estudio de tales sistemas sea actualmente una piedra angular de la moderna física atómica y molecular, debido no solamente al carácter fundamental de los fenómenos mecano-cuánticos que presenta sino también a las nuevas e interesantes aplicaciones tecnológicas de los sistemas ultrafríos. Éstas incluyen desde la dinámica de reacciones químicas de sistemas en estados bien definidos [24, 36, 227], la dinámica de colisiones entre moléculas ultrafrías [20, 151, 165], efectos cuánticos moleculares colectivos [132, 140], la espectroscopía de alta resolución y precisión, la obtención del láser molecular, hasta incluso la computación cuántica [75, 287].

Un interés especial merece el estudio de moléculas polares ultrafrías y la posibilidad de crear gases cuánticos ultrafríos [1, 202, 203]. Debido a los

momentos dipolares eléctricos permanentes de las moléculas que los constituyen, las interacciones intermoleculares son anisótropas y de largo alcance, introduciendo por tanto propiedades excepcionales para los correspondientes gases cuánticos. De hecho, esta interacción dipolar-dipolar da lugar a fenómenos inusuales de muchos cuerpos, y además la interacción de estos dipolos con campos eléctricos externos proporciona una herramienta para manipular diferentes procesos físicos que tienen lugar en el régimen ultrafrío. Se ha demostrado que reacciones químicas y colisiones entre pares fríos y ultrafríos se pueden controlar usando campos electromagnéticos externos [164]. Un estudio teórico de colisiones átomo-molécula en campos eléctricos y magnéticos ha demostrado que su orientación e intensidad afecta a la dinámica de relajación de espín [265]. Al mismo tiempo, se ha estudiado cómo la interacción durante la colisión de los átomos de Li y Cs ultrafríos se puede incrementar por medio de un campo eléctrico de intensidad moderada [165]. Por otra parte, un análisis de la interacción de moléculas polares, tales como RbCs y KRb, con redes ópticas y campos de microondas sugiere la posibilidad de atrapar dímeros polares en una red o incluso de realizar puertas lógicas cuánticas moleculares [162].

La influencia de campos externos en sistemas moleculares es de gran importancia en esta nueva rama de la física, dado que el enfriamiento, la guía, el atrapamiento y la manipulación tanto de átomos como de moléculas se realiza normalmente mediante la aplicación de campos eléctricos, magnéticos o electromagnéticos. En la actualidad se utilizan varias técnicas experimentales para la obtención de moléculas frías y ultrafrías, las más usadas son (i) la fotoasociación de dos átomos ultrafríos por medio de un campo láser [150], (ii) el uso de un campo magnético para cruzar una resonancia tipo Feshbach [159]; (iii) los desaceleradores de Stark con una serie de campos eléctricos oscilantes [28]. El objetivo final es preparar moléculas en estados cuánticos bien definidos, i.e., controlar sus movimientos de centro de masas, electrónico, rotacional y vibracional.

Por otro lado, la estructura interna y la dinámica de las moléculas, también se ve afectada de forma significativa en presencia de campos externos. Uno de los fenómenos más interesantes es el de la creación de estados pendulares [152], orientados y/o alineados a lo largo de la dirección del campo. Cada estado pendular es una superposición coherente de estados rotacionales propios del sistema en ausencia de campo, correspondiente a un movimiento angular de libración en torno a la dirección del campo. A comienzo de la década de los noventa estos estados fueron preparados experimentalmente [35, 94, 174] y se realizaron un gran número de estudios teóricos, véanse por ejemplo los artículos [95, 96], y las referencias ahí incluidas. Sin embargo, actualmente el interés en este campo no ha decrecido a juzgar por las dos recientes monografías [252] y [242], y el gran número de investigaciones que hoy en día se llevan a cabo sobre el tema. La alineación y orientación alcanzada por un dímero polar expuesto a campos electrostáticos puede ser

incrementada significativamente si se usan pulsos láser no resonantes adicionales [45]. De forma teórica se ha demostrado que es posible alcanzar un control óptimo de la orientación y alineación molecular y su persistencia en ausencia de campo por medio de una combinación de pulsos láser cortos, e.g. un tren de pulsos de semiciclo, diseñada por diferentes algoritmos o también mediante una aproximación del sistema consistente en un modelo de dos únicos niveles, [76, 77, 191, 236, 253]. Recientemente, ha habido una gran cantidad de estudios experimentales y teóricos para obtener un control cuántico sobre la dinámica molecular mediante la aplicación de pulsos láser [38, 246, 249]. En particular, se ha propuesto la alineación a través de un campo intenso como posible herramienta para implementar puertas lógicas cuánticas usando estados vibracionales de moléculas diatómicas [246]. Es más, un conjunto de estos modos vibracionales podría proporcionar un procesamiento completo en computación cuántica a través de la interacción con pulsos láser especialmente diseñados y con una duración del orden del femtosegundo [256].

Todos estos estudios demuestran que los campos externos son una herramienta extremadamente versátil tanto para la manipulación como para la creación de moléculas frías y ultrafrías. En los últimos años nuestro grupo de investigación ha llevado a cabo una serie de trabajos sobre el espectro y dinámica rovibracional de una molécula diatómica heteronuclear en presencia de un campo eléctrico, y se han analizado en detalle diferentes fenómenos físicos. En primer lugar se obtuvieron las aproximaciones del rotador efectivo y adiabático que permiten describir la influencia del campo eléctrico en la dinámica rovibracional de aquellos dímeros en los que se puede separar adiabáticamente los movimientos rotacional y vibracional [110, 111]. En particular, se encontraron varias situaciones físicas en las que el campo eléctrico tenía cierto impacto en el movimiento vibracional. Por otro lado, se mostró que un campo eléctrico estático induce cruces evitados entre niveles rovibracionales de la misma simetría, dando lugar a estados moleculares muy distorsionados y asimétricos, que incluyen efectos de localización muy pronunciados en las densidades de probabilidad [112]. Para la molécula de LiCs se ha realizado un exhaustivo análisis de la influencia del campo en su espectro rovibracional y en las probabilidades de transición radiativas y vidas medias debidas al proceso de emisión espontánea [108, 193]. Se ha comprobado que dentro de una banda vibracional los niveles completamente polarizados en momento angular son los más afectados por el campo eléctrico. Por último, se ha investigado la formación de dímeros polares ultrafríos en su estado electrónico fundamental por medio de la emisión inducida de un único fotón en presencia de un campo eléctrico adicional [109, 113]. Se ha demostrado cómo en este proceso tanto las razones de fotoasociación como el estado rovibracional final de estas moléculas puede ser manipulado y controlado por medio de este campo estático adicional.

La tercera parte de esta Tesis constituye una prolongación natural de la

línea de investigación que este equipo está desarrollando en la actualidad, y en la que se están obteniendo numerosos e importantes resultados. En este trabajo, vamos a investigar la dinámica rotacional de un dímero polar, como ejemplo se tomará la molécula de LiCs, en presencia de un campo eléctrico dependiente del tiempo. En primer lugar, vamos a considerar un encendido y apagado exponenciales del campo paralelo al eje z del sistema de referencia del laboratorio. Posteriormente se implementará una combinación de dos campos, ambos dependientes del tiempo y perpendiculares entre sí. Se investigará la hibridación del momento angular y la orientación del sistema tanto en el régimen de intensidad del campo constante como una vez éste ha sido apagado.

En este capítulo se recogen los aspectos teóricos y computacionales necesarios para llevar a cabo este estudio. En la Sección 7.2 se muestran los pasos más importantes para derivar el Hamiltoniano rovibracional de la molécula sometida a una combinación de campos eléctricos perpendiculares entre sí y dependientes del tiempo. A continuación, en la Sección 7.3 se presentan las aproximaciones del rotador rígido y rotador efectivo, que permiten simplificar la descripción del efecto del campo en la molécula, restringiendo el estudio a la dinámica rotacional. La Sección 7.4 está dedicada al análisis de las propiedades principales del método computacional híbrido empleado para resolver la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo de este sistema. Este algoritmo computacional combina la técnica del operador división, la transformada de Fourier rápida, y las representaciones en base finita y en variable discreta en las coordenadas temporal, vibracional y rotacional, respectivamente. Finalmente, se discuten algunas de las características de los cálculos computacionales llevados a cabo en este trabajo.

En esta última parte de la tesis se han combinado dos tipos de unidades. Por un lado, el tiempo se ha expresado en segundos. Debido a las escalas de tiempo que caracterizan estos sistemas se utiliza un submúltiplo del segundo, bien picosegundos (ps) o femtosegundos (fs). Mientras que el sistema de unidades atómicas se ha empleado para el resto de magnitudes. En estas unidades la masa del electrón, la carga del protón y la constante de Planck son iguales a la unidad $m_e = e = \hbar = 1$. Así la energía se mide en Hartrees, siendo $1 \text{ Hartree} = \alpha^2 m_e c^2 = 27,21 \text{ eV}$, la longitud en términos del radio Bohr a_0 con $a_0 = \frac{\hbar}{\alpha m_e c} = 0,529177 \cdot 10^{-10} \text{ m}$, el momento angular en unidades de $\hbar = 6,582119 \cdot 10^{16} \text{ eV}\cdot\text{s}$, y la intensidad del campo eléctrico en unidades de $F_0 = \frac{\alpha^3 m_e^2 c^3}{e \hbar} = 5,142 \cdot 10^{11} \text{ V/m}$. Donde $\alpha = 1/137,036$ es la constante de estructura fina, que en unidades atómicas es la inversa de la velocidad de la luz en el vacío, i.e. $\alpha = c^{-1}$.

7.2. El Hamiltoniano rovibracional

En este trabajo se estudia la influencia de un campo eléctrico, homogéneo y dependiente del tiempo en la dinámica rovibracional de una molécula diatómica y heteronuclear en el estado electrónico fundamental con simetría $^1\Sigma^+$. En esta sección se deriva el Hamiltoniano que representa la dinámica nuclear de este sistema, para ello suponemos inicialmente que está sometido a un campo eléctrico estático, y posteriormente se generalizará para campos dependientes del tiempo.

Una descripción completa de este sistema ha de incluir junto a la energía cinética T de los núcleos y electrones, las interacciones Coulombiana V_C y con el campo externo V_F , correcciones relativista tales como las interacciones espín-espín y espín-órbita, y el acoplamiento hiperfino. Sin embargo, para estados electrónicos singlete de espín con momento angular nulo estas correcciones son muy pequeñas y pueden despreciarse. Por tanto, en un sistema de referencia fijo en el laboratorio, el Hamiltoniano tiene la forma

$$H = T + V_C + H_F, \quad (7.4)$$

con la energía cinética

$$T = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha=1}^2 \frac{1}{M_\alpha} \nabla_{r_\alpha}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \nabla_{r_i}^2,$$

la interacción electrostática

$$V_C = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{R} - \sum_{\alpha=1}^2 \sum_{i=1}^n \frac{Z_\alpha e^2}{r_{\alpha i}} + \sum_{i>j}^n \sum_{j>i}^n \frac{e^2}{r_{ij}},$$

y por último, usando la aproximación dipolar, la interacción con un campo viene dada por

$$V_F = -e\vec{\mathcal{F}} \cdot \sum_{\alpha=1}^2 Z_\alpha \vec{r}_\alpha + e\vec{\mathcal{F}} \cdot \sum_{i=1}^n \vec{r}_i.$$

donde $\vec{\mathcal{F}} = (\mathcal{F}_x, \mathcal{F}_y, \mathcal{F}_z)$ representa el vector de intensidades del campo. En las expresiones anteriores se ha empleado la siguiente notación, M_α , eZ_α , \vec{r}_α y ∇_{r_α} , con $\alpha = 1, 2$, son la masa, carga, vector posición y gradiente del mismo del núcleo α -ésimo, respectivamente. Análogamente, m_e , $-e$, \vec{r}_i y ∇_{r_i} , con $i = 1, \dots, n$, son la masa, carga, vector posición y gradiente del mismo del electrón i -ésimo, respectivamente. Las normas de vectores $r_{\alpha i} = |\vec{r}_\alpha - \vec{r}_i|$, $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ y $R = |\vec{r}_\alpha - \vec{r}_\beta|$, representan las distancias electrón-electrón, electrón-núcleo, y núcleo-núcleo, respectivamente. Nótese que se usan índices griegos (α, β) para identificar los núcleos, e índices latinos (i, j) para los electrones.

La complejidad del Hamiltoniano (7.4) hace que, salvo para las molécula H_2 y el ion molecular H_2^+ , sea muy complicado resolver la correspondiente ecuación de Schrödinger y sea necesario recurrir a una serie de aproximaciones que permitan simplificarla. Con tal fin se realizan las transformaciones del sistema de coordenadas que se indica a continuación.

En primer lugar, se traslada el origen del sistema de referencia fijo en el laboratorio al centro de masas de la molécula. Así en el Hamiltoniano se puede separar el movimiento que involucra los grados de libertad internos del movimiento de centro de masas. Este último sólo involucra la energía cinética traslacional y se corresponde con el movimiento de una partícula libre. El problema se reduce al estudio del movimiento interno o relativo del sistema.

Seguidamente, se hace una transformación de coordenadas al sistema de referencia fijo en la molécula cuyo origen coincide con el centro de masas de los núcleos y el eje \hat{z} es paralelo al eje internuclear. En este sistema de referencia, las coordenadas de los electrones son $\vec{s}_i = (\tilde{x}_i, \tilde{y}_i, \tilde{z}_i)$ y las de los núcleos \vec{R}_α . Los ángulos de Euler (θ, ϕ) especifican la orientación de este sistema de referencia con respecto al fijo en el laboratorio, y varían entre 0 y π y 0 y 2π , respectivamente. Con el fin de facilitar la separación del movimiento nuclear y el electrónico por medio de la aproximación de Born-Oppenheimer, se describe el movimiento nuclear con los ángulos de Euler y la distancia internuclear o coordenada vibracional $R = |\vec{R}|$, con $\vec{R} = \vec{R}_1 - \vec{R}_2$. Por tanto, el sistema de coordenadas fijo en la molécula viene dado por $(R, \theta, \phi, \vec{s}_1, \dots, \vec{s}_n)$. Los detalles de como llevar a cabo estas transformaciones se pueden encontrar en la referencia [41].

En el sistema referencia fijo en la molécula, la energía cinética toma la forma

$$T = T_e + T_{\text{vib}} + T_{\text{rot}},$$

donde el primer término es la energía cinética de los electrones

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \nabla_{s_i}^2 - \frac{\hbar^2}{2(M_1 + M_2)} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \vec{\nabla}_{s_i} \cdot \vec{\nabla}_{s_j},$$

el segundo es la energía cinética vibracional

$$T_{\text{vib}} = -\frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right),$$

siendo μ la masa reducida de los núcleos; y el último sumando da cuenta del movimiento rotacional de la molécula

$$T_{\text{rot}} = \frac{1}{2\mu R^2} \left[\left(i\hbar \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} + \frac{1}{\tan \theta} L_{\tilde{z}} - L_{\tilde{x}} \right)^2 + \frac{1}{\sin \theta} \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial \theta} - L_{\tilde{y}} \right) \sin \theta \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial \theta} - L_{\tilde{y}} \right) \right],$$

donde los operadores $L_{\tilde{x}}$, $L_{\tilde{y}}$ y $L_{\tilde{z}}$ son las componentes del momento angular electrónico en el sistema de coordenadas fijo en la molécula.

El potencial Coulombiano se transforma en la siguiente expresión

$$V_C = V_C^N + V_C^e,$$

donde el primer sumando es la repulsión entre los núcleos

$$V_C^N = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{R},$$

y el segundo V_C^e incluye la repulsión entre los electrones y la atracción electrón-núcleo.

Por último, la interacción con el campo eléctrico V_F toma la siguiente forma

$$V_F = V_F^e + V_F^N,$$

donde

$$V_F^e = e\vec{F} \cdot \sum_{i=1}^n \vec{s}_i,$$

$$V_F^N = e\vec{F} \cdot \vec{R} \frac{M_1 Z_2 - M_2 Z_1}{M_1 + M_2},$$

y $\vec{F} = (F_{\tilde{x}}, F_{\tilde{y}}, F_{\tilde{z}})$ son las coordenadas del campo eléctrico en el sistema de referencia fijo en la molécula.

Así, el Hamiltoniano total queda

$$H = T_e + T_{\text{vib}} + T_{\text{rot}} + V_C^e + V_C^N + V_F^e + V_F^N. \quad (7.5)$$

La atracción Coulombiana entre los núcleos y electrones permite la unión de los átomos para formar la molécula al mismo tiempo que impide poder separar los movimientos electrónico y nuclear en este Hamiltoniano. Esta separación es posible si se usa la aproximación de Born-Oppenheimer, la cual tiene en cuenta que el movimiento nuclear es mucho más lento que el electrónico, de forma que los electrones se adaptan instantáneamente a cualquier movimiento nuclear. Esto se debe a que la masa de los electrones es mucho más pequeña que la de los núcleos. Por otro lado, el primer estado excitado electrónico tiene una energía muy superior a la del primer estado excitado vibracional. De hecho, la separación energética típica entre niveles electrónicos ΔE_e es muy superior a la separación entre las bandas vibracionales de la molécula ΔE_ν , teniéndose que $\Delta E_\nu / \Delta E_e \sim \sqrt{m_e / M}$, donde M es del orden de la masa nuclear.

La aproximación de Born-Oppenheimer propone la siguiente factorización de la función de onda total en una parte electrónica Ψ_e y otra nuclear Ψ_N

$$\Psi = \Psi_e(\{\vec{s}_i\}; R, \theta, \phi) \Psi_N(R, \theta, \phi).$$

La función de onda electrónica, que depende paramétricamente de las coordenadas nucleares, se obtiene resolviendo la ecuación de Schrödinger asociada al Hamiltoniano (7.5) con los núcleos en posiciones fijas en una geometría adecuada y permitiendo que varíen solamente las coordenadas electrónicas. La ecuación de movimiento electrónica tiene la forma

$$[T_e + V_C^e + H_F^e] \Psi_e = \epsilon_e(R, \theta, \phi) \Psi_e,$$

donde el autovalor $\epsilon_e(R, \theta, \phi)$ también depende de las coordenadas nucleares.

A continuación, la ecuación de movimiento nuclear se obtiene usando la función de onda Born-Oppenheimer en la ecuación de Schrödinger asociada al Hamiltoniano total (7.5), se multiplica esa ecuación por la izquierda por $\Psi_e^*(\{\vec{s}_i\}; R, \theta, \phi)$, y se integra en las variables electrónicas, llegando así a la ecuación de movimiento nuclear

$$H_N \Psi_N = E \Psi_N,$$

con

$$H_N = T_{\text{vib}} + \hat{T}_{\text{rot}} + V_C^N + H_F^N + \epsilon_e(R, \theta, \phi).$$

El operador \hat{T}_{rot} se puede escribir como

$$\hat{T}_{\text{rot}} = T_{\text{rot}}^N + H_{\text{ad}} + H_{\text{cor}},$$

donde el primer sumando es la energía cinética rotacional

$$T_{\text{rot}}^N = \frac{\vec{J}^2}{2\mu R^2},$$

y las correcciones adiabática H_{ad} y de Coriolis H_{cor} vienen dadas por

$$\begin{aligned} H_{\text{ad}} = & -\frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \left[R^2 \left\langle \Psi_e \left| \frac{\partial^2 \Psi_e}{\partial R^2} \right. \right\rangle \right. \\ & + 2R^2 \left\langle \Psi_e \left| \frac{\partial \Psi_e}{\partial R} \right. \right\rangle \frac{\partial}{\partial R} + 2R \left\langle \Psi_e \left| \frac{\partial \Psi_e}{\partial R} \right. \right\rangle \left. \right] \\ & - \frac{\hbar^2}{2\mu R^2 \sin^2 \theta} \left[2 \left\langle \Psi_e \left| \frac{\partial \Psi_e}{\partial \phi} \right. \right\rangle \frac{\partial}{\partial \phi} + \left\langle \Psi_e \left| \frac{\partial^2 \Psi_e}{\partial \phi^2} \right. \right\rangle \right] \\ & - \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \left[2 \left\langle \Psi_e \left| \frac{\partial \Psi_e}{\partial \theta} \right. \right\rangle \frac{\partial}{\partial \theta} + \left\langle \Psi_e \left| \frac{\partial^2 \Psi_e}{\partial \theta^2} \right. \right\rangle + \cot \theta \left\langle \Psi_e \left| \frac{\partial \Psi_e}{\partial \theta} \right. \right\rangle \right], \end{aligned}$$

y

$$\begin{aligned}
H_{\text{cor}} = & \frac{1}{2\mu R^2} [\langle \Psi_e | L_x^2 + L_y^2 | \Psi_e \rangle + \cot^2 \theta \langle \Psi_e | L_z^2 | \Psi_e \rangle \\
& + 2i\hbar \frac{\cos \theta}{\sin^2 \theta} \left\langle \Psi_e \left| L_z \frac{\partial \Psi_e}{\partial \phi} \right\rangle + 2i\hbar \frac{\cos \theta}{\sin^2 \theta} \langle \Psi_e | L_z | \Psi_e \rangle \frac{\partial}{\partial \phi} \\
& + 2i \left\langle \Psi_e \left| L_y \frac{\partial \Psi_e}{\partial \theta} \right\rangle + 2i\hbar \langle \Psi_e | L_y | \Psi_e \rangle \frac{\partial}{\partial \theta} \\
& - 2i\hbar \frac{1}{\sin \theta} \left\langle \Psi_e \left| L_x \frac{\partial \Psi_e}{\partial \phi} \right\rangle - 2i\hbar \frac{1}{\sin \theta} \langle \Psi_e | L_x | \Psi_e \rangle \frac{\partial}{\partial \phi} \\
& + i\hbar \cot \theta \langle \Psi_e | L_y | \Psi_e \rangle - \cot \theta \langle \Psi_e | \{L_z, L_x\} | \Psi_e \rangle],
\end{aligned}$$

respectivamente. Debido a que se consideran únicamente sistemas en el estado fundamental electrónico con simetría $^1\Sigma^+$, se anulan todos los términos que incluyen los valores esperados $\langle \Psi_e | L_x | \Psi_e \rangle$, $\langle \Psi_e | L_y | \Psi_e \rangle$, $\langle \Psi_e | L_z | \Psi_e \rangle$ y $\langle \Psi_e | \{L_z, L_x\} | \Psi_e \rangle$. Además, en primera aproximación, i.e. en ausencia de campo, las funciones de onda electrónica Ψ_e no dependen de las coordenadas angulares θ y ϕ , por tanto se cancelan todos los términos que contienen derivadas de esta función de onda respecto a estas variables. También se anula la siguiente integral

$$\begin{aligned}
\left\langle \Psi_e \left| \frac{\partial \Psi_e}{\partial R} \right\rangle &= \int \Psi_e \frac{\partial}{\partial R} \Psi_e \prod_{i=1}^n d\vec{s}_i \\
&= \frac{1}{2} \int \frac{\partial}{\partial R} \Psi_e^2 \prod_{i=1}^n d\vec{s}_i = \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial R} \int \Psi_e^2 \prod_{i=1}^n d\vec{s}_i = 0,
\end{aligned}$$

donde se ha tenido en cuenta que la función de onda electrónica está normalizada a la unidad y es real para la simetría $^1\Sigma^+$. El término restante de H_{ad} es $-\frac{\hbar^2}{2\mu} \langle \Psi_e | \frac{\partial^2}{\partial R^2} \Psi_e \rangle$, se trata de una corrección al potencial electrónico de orden $O(1/\mu) \sim O(10^{-4})$ u.a. Si se tuviese en cuenta la acción del campo eléctrico en la función de onda electrónica, habría que añadir un factor adicional de orden $O(|\vec{F}|)$, esto supone que este término sería del orden $O(1/\mu)O(|\vec{F}|)$, que también se puede despreciar. En cuanto a H_{cor} , sólo el término $\frac{1}{2\mu R^2} \langle \Psi_e | L_x^2 + L_y^2 | \Psi_e \rangle$ tiene un valor no nulo. Por último, suponemos que para los sistemas moleculares y zonas del espectro analizadas en este trabajo se puede hacer una aproximación adicional y despreciar las contribuciones del resto de sumandos que aparecen en H_{ad} y H_{cor} .

Estas investigaciones se han centrado en el régimen de intensidades del campo eléctrico que sólo afectan de forma perturbativa el movimiento electrónico, mientras que un tratamiento no-perturbativo es necesario para analizar su influencia en la dinámica rovibracional. El uso de esta hipótesis está justificada debido a la diferencia en la escalas de energía asociadas a los movimientos nuclear y electrónico. La teoría de perturbaciones da la

siguiente expresión para la energía electrónica

$$\varepsilon_e(R, \theta, \phi) = \varepsilon_0(R) + e \left\langle \Psi_e \left| \vec{F} \cdot \sum_{i=1}^N \vec{s}_i \right| \Psi_e \right\rangle = \varepsilon_0(R) + e \left\langle \Psi_e \left| F_{\tilde{z}} \sum_{i=1}^N \tilde{z}_i \right| \Psi_e \right\rangle,$$

donde $\varepsilon_0(R)$ es la energía potencial electrónica en ausencia de campo. En la segunda igualdad se ha tenido en cuenta que al ser Ψ_e una autofunción de $L_{\tilde{z}}$ los términos $\langle \Psi_e | \tilde{x}_i | \Psi_e \rangle$ y $\langle \Psi_e | \tilde{y}_i | \Psi_e \rangle$ se anulan por simetría.

La repulsión Coulombiana entre los núcleos V_C^N se incluye junto con el término $\varepsilon_0(R)$, siendo el potencial electrónico en ausencia de campo en su forma final $\varepsilon(R)$

$$\varepsilon(R) = \varepsilon_0(R) + \frac{Z_1 Z_2 e^2}{R}.$$

Mientras que la interacción con el campo viene dada por

$$V_F = -F_{\tilde{z}} D(R),$$

donde se ha usado la definición de la función de momento dipolar eléctrico $D(R)$

$$D(R) = e \left\langle \Psi_e \left| - \sum_{i=1}^n \tilde{z}_i + R \frac{M_2 Z_1 - M_1 Z_2}{M_1 + M_2} \right| \Psi_e \right\rangle.$$

Finalmente sólo queda determinar la componente del campo en la dirección internuclear $F_{\tilde{z}}$. Para ello tomamos la matriz de giro entre el sistema de referencia del laboratorio y el fijo en la molécula,

$$\begin{pmatrix} F_{\tilde{x}} \\ F_{\tilde{y}} \\ F_{\tilde{z}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \theta \cos \phi & \cos \theta \sin \phi & -\sin \theta \\ -\sin \phi & \cos \phi & \sin \theta \\ \sin \theta \cos \phi & \sin \theta \sin \phi & \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathcal{F}_x \\ \mathcal{F}_y \\ \mathcal{F}_z \end{pmatrix}.$$

En este trabajo consideramos $\vec{\mathcal{F}} = (\mathcal{F}_x, 0, \mathcal{F}_z)$, entonces el campo eléctrico en la dirección internuclear será

$$F_{\tilde{z}} = \mathcal{F}_z \cos \theta + \mathcal{F}_x \sin \theta \cos \phi.$$

Así, el Hamiltoniano que gobierna la dinámica rovibracional en presencia de un campo eléctrico viene dado por

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) + \frac{\vec{J}^2}{2\mu R^2} + \varepsilon(R) - D(R)(\mathcal{F}_z \cos \theta + \mathcal{F}_x \sin \theta \cos \phi). \quad (7.6)$$

La resolución numérica de la ecuación de Schrödinger asociada a este Hamiltoniano proporciona las autofunciones y autoenergías rovibracionales en presencia de un campo eléctrico estático, y permite analizar propiedades tales como la hibridación del momento angular y la orientación molecular.

Nuestro objetivo es analizar la dinámica rovibracional de dímeros polares en presencia de un campo eléctrico dependiente del tiempo. En la obtención de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo las aproximaciones anteriormente empleadas para un campo estático siguen siendo válidas. Por un lado, para los valores máximos de las intensidades del campo empleadas podemos seguir usando la teoría de perturbaciones para describir su efecto en la parte electrónica. Por otro, la velocidad de los cambios en la intensidad del campo eléctrico es muy inferior a la del movimiento de los electrones, permitiendo que estos sigan adaptándose instantáneamente a la nueva situación. De este modo, la dinámica rovibracional está regida por la ecuación

$$H\Psi_N = i\hbar\frac{\partial\Psi_N}{\partial t} \quad (7.7)$$

donde el Hamiltoniano usando las aproximaciones de Born-Oppenheimer y dipolar es

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu R^2}\frac{\partial}{\partial R}\left(R^2\frac{\partial}{\partial R}\right) + \frac{\vec{J}^2}{2\mu R^2} + \varepsilon(R) - D(R)(\mathcal{F}_z(t)\cos\theta + \mathcal{F}_x(t)\sin\theta\cos\phi). \quad (7.8)$$

A partir de ahora se usará la notación Ψ para designar a la función de onda nuclear Ψ_N .

En ausencia de campo, la solución de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo asociada a este Hamiltoniano está compuesta de una función de onda vibracional y un armónico esférico que describe la dinámica rotacional. Así, cada estado rovibracional está caracterizado por los números cuánticos vibracional ν , rotacional J y magnético M . En presencia de un campo eléctrico orientado a lo largo del eje \hat{z} en el sistema de referencia del laboratorio, sólo permanece la simetría acimutal, siendo el número cuántico magnético M el único bien conservado. En este caso, la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo (7.7) se ha de resolver en el espacio de coordenadas (R, θ) . Si la molécula está sometida a una combinación de campos eléctricos perpendiculares entre sí, y orientados a lo largo de los ejes \hat{z} y \hat{x} en el sistema de referencia del laboratorio, el sistema no tiene ninguna simetría, y se ha estudiar la propagación temporal de la función de onda en el espacio coordenadas (R, θ, ϕ) . Para simplificar la discusión y presentación de los resultados los estados se etiquetarán por medio de sus números cuánticos (ν, J, M) en ausencia del campo eléctrico. Por supuesto, esto es posible porque cada nivel se puede identificar con el estado en ausencia de campo al que converge cuando la intensidad del campo tiende a cero adiabáticamente, y porque a las intensidades de campo empleadas no se produce mezcla de estados vibracionales, ver las referencias [110] y [111].

7.3. Aproximaciones al Hamiltoniano

En muchas moléculas la separación energética rotacional es varios ordenes de magnitud inferior al espaciado energético vibracional. Esta diferencia permite llevar a cabo distintas aproximaciones que, con el objetivo de simplificar de nuevo el problema, tratan de forma independiente el movimiento rotacional y el vibracional. A continuación se describen dos de ellas, a saber la aproximación del rotador rígido y la del rotador efectivo.

7.3.1. Aproximación del rotador rígido

La aproximación del rotador rígido es la más sencilla para estudiar la dinámica rotacional de una molécula, que se describe rotando en el espacio con su geometría fija en la posición de equilibrio. La interacción con un campo eléctrico estático se tiene en cuenta por medio del momento dipolar constante, i.e. su valor en la posición de equilibrio D_{eq} , y viene dada por el siguiente Hamiltoniano

$$H_{\text{RR}} = \frac{\vec{J}^2}{2\mu R_{\text{eq}}^2} - D_{\text{eq}} \mathcal{F}_z \cos \theta$$

donde R_{eq} es la separación de equilibrio. Para facilitar la discusión se ha tomado el campo paralelo al eje \hat{z} del sistema de referencia fijo en el laboratorio. En esta aproximación se desprecia tanto el acoplamiento entre el movimiento vibracional y rotacional como la dependencia del momento dipolar eléctrico en la coordenada vibracional. Este Hamiltoniano se conoce como *Hamiltoniano pendular*, es integrable para cualquier intensidad del campo, y fue estudiado al comienzo de los años 70 por von Meyenn [276] analizando por medio de teoría de perturbaciones los límites de campo muy débil y muy intenso.

En el régimen de campo débil los autoestados se pueden clasificar según su energía disminuya, e.g. el estado rotacional fundamental, o aumente al incrementar la intensidad del campo. Para campos muy intensos la energía de todos los niveles disminuye, y el movimiento rotacional se convierte en un movimiento pendular alrededor del eje \hat{z} , que provoca la orientación de la molécula. El término estados pendulares se introdujo para caracterizar la influencia del campo eléctrico en el movimiento rotacional, y el fenómeno de orientación molecular. Éste se puede cuantificar con el valor esperado $\langle \cos \theta \rangle$, cuanto más cercano a uno sea su valor absoluto más pronunciada es la orientación alcanzada. Al mismo tiempo el campo provoca la hibridación del momento angular, i.e. la mezcla de estados que en ausencia de campo tienen distinto momento angular pero el mismo número cuántico magnético. De hecho, cada nivel pendular es una superposición coherente de estados rotacionales en ausencia de campo, que en el caso de una molécula diatómica se trata de armónicos esféricos.

7.3.2. Aproximación del rotador efectivo

La aproximación del rotador efectivo resuelve la ecuación de movimiento rovibracional asociada al Hamiltoniano (7.6) por medio de una separación adiabática de los movimientos rotacional y vibracional, y describe de forma muy precisa la acción de un campo eléctrico en la dinámica rotacional. La validez de la misma está limitada a los sistemas moleculares y zonas del espectro rovibracional en las que las escalas de energía vibracional y rotacional se diferencian en varios órdenes de magnitud y a intensidades del campo suficientemente bajas como para no afectar al movimiento vibracional. Esta aproximación fue introducida por R. González-Férez y P. Schmelcher [110]. A continuación se presentan brevemente sus propiedades principales.

Sean P_R , P_θ y P_ϕ los operadores momento asociado a cada una de las tres variables espaciales, de forma que el Hamiltoniano (7.6) se puede escribir como

$$H = \frac{1}{2\mu} \left[P_R^2 + \frac{1}{R^2} P_\theta^2 + \frac{1}{R^2 \sin^2 \theta} P_\phi^2 \right] + \varepsilon(R) - D(R)(\mathcal{F}_z \cos \theta + \mathcal{F}_x \sin \theta \cos \phi).$$

Comencemos suponiendo que el problema vibracional ha sido resuelto para unos determinados valores de θ y ϕ , por lo que consideramos que $P_\theta \rightarrow 0$ y $P_\phi \rightarrow 0$,

$$\left[\frac{1}{2\mu} P_R^2 + \varepsilon(R) - D(R)(\mathcal{F}_z \cos \theta + \mathcal{F}_x \sin \theta \cos \phi) \right] \psi_\nu(R; \theta, \phi) = E_\nu \psi_\nu(R; \theta, \phi), \quad (7.9)$$

donde $\psi_\nu(R; \theta, \phi)$ es una función de la banda vibracional etiquetada con el número ν , y depende paramétricamente de los ángulos θ y ϕ . Las funciones $\psi_\nu(R; \theta, \phi)$ forman un conjunto de funciones ortonormales en la variable R . Se propone la siguiente aproximación para la función de onda:

$$\Psi_0(R, \theta, \phi) = \sum_\nu \psi_\nu(R; \theta, \phi) \chi_\nu(\theta, \phi),$$

y se inserta esta expresión en la ecuación de movimiento rovibracional asociada al Hamiltoniano (7.6), se multiplica por la izquierda por $\psi_\nu^*(R; \theta, \phi)$, se integra en R y por último se hace uso de las propiedades de ortogonalidad de estas funciones vibracionales. Se llega así al siguiente sistema de ecuaciones acopladas para la parte rotacional de la función de onda

$$\left[\frac{1}{2\mu} \langle R^{-2} \rangle_\nu \vec{J}^2 + E_\nu(\theta, \phi) - E \right] \chi_\nu(\theta, \phi) + \sum_\kappa \left(\frac{A_{\nu\kappa}^2}{2} + A_{\nu\kappa}^1 \vec{J} \right) \chi_\kappa(\theta, \phi) + \sum_{\kappa \neq \nu} \frac{A_{\nu\kappa}^0}{2} \vec{J}^2 \chi_\kappa(\theta, \phi) = 0, \quad (7.10)$$

donde

$$\langle R^{-2} \rangle_\nu = \int_0^\infty \psi_\nu^*(R; \theta, \phi) \psi_\nu(R; \theta, \phi) dR,$$

y

$$A_{\nu\kappa}^i = \frac{1}{\mu} \int_0^\infty \psi_\nu^*(R; \theta, \phi) \vec{J}^i \psi_\kappa(R; \theta, \phi) dR, \quad i = 0, 1, 2.$$

Hacemos una segunda aproximación, suponiendo que para algunos sistemas la influencia del campo en la parte vibracional es muy pequeña y puede ser descrita por medio de teoría de perturbaciones. Esto será cierto especialmente en aquellas zonas del espectro donde las escalas de energía asociadas a los movimientos rotacional y vibracional están bien separadas. De este modo, las autofunciones y autovalores vibracionales se pueden aproximar como

$$\begin{aligned} \psi_\nu(R; \theta, \phi) &\simeq \psi_\nu^{(0)}(R) + \psi_\nu^{(1)}(R; \theta, \phi), \\ E_\nu(\theta) &\simeq E_\nu^{(0)} + E_\nu^{(1)}(\theta, \phi) \end{aligned}$$

donde $\psi_\nu^{(0)}$ y $E_\nu^{(0)}$ son la función de onda vibracional y la energía en ausencia de campo, respectivamente. La primera corrección a la energía es el término de interacción con el campo eléctrico,

$$E_\nu^{(1)} = -\langle D(R) \rangle_\nu^{(0)} (\mathcal{F}_z \cos \theta + \mathcal{F}_x \sin \theta \cos \phi),$$

donde $\langle D(R) \rangle_\nu^{(0)} = \langle \psi_\nu^{(0)} | D(R) | \psi_\nu^{(0)} \rangle$.

Por último, se utilizan estas expresiones en la ecuación (7.10), se desprecia en los coeficientes $A_{\nu\kappa}^i$ todos los términos de orden superior, y se supone que el acoplamiento entre funciones de distintos niveles vibracionales es muy pequeño, se obtiene así la ecuación de movimiento rotacional

$$H_\nu \chi_\nu(\theta, \phi) = E \chi_\nu(\theta, \phi)$$

con

$$H_\nu = \frac{1}{2\mu} \langle R^{-2} \rangle_\nu^{(0)} \vec{J}^2 + E_\nu^{(0)} - \langle D(R) \rangle_\nu^{(0)} (\mathcal{F}_z \cos \theta + \mathcal{F}_x \sin \theta \cos \phi), \quad (7.11)$$

donde $\langle R^{-2} \rangle_\nu^{(0)} = \langle \psi_\nu^{(0)} | R^{-2} | \psi_\nu^{(0)} \rangle$. En este Hamiltoniano rotacional el primer sumando representa una energía cinética rotacional efectiva, y el segundo la interacción con el campo por medio de un momento dipolar efectivo. La ventaja de esta aproximación con respecto a la del rotador rígido es que describe el efecto del campo en todas las bandas vibracionales, incluso en estados vibracionalmente muy excitados, ya que involucra características específicas en estos niveles por medio de los valores esperados $\langle R^{-2} \rangle_\nu^{(0)}$ y $\langle D(R) \rangle_\nu^{(0)}$.

7.4. Método computacional

La resolución numérica de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo (7.7) se lleva a cabo por medio de un algoritmo computacional híbrido que combina la técnica del operador de división o *split operator*, la transformada rápida de Fourier y las representaciones en base finita y en variable discreta aplicadas a las coordenadas temporal, vibracional y angulares, respectivamente. Para facilitar el uso de estas técnicas numéricas se utiliza la función de onda reducida

$$\psi(R, \theta, \phi, t) = R\Psi(R, \theta, \phi, t). \quad (7.12)$$

Esta transformación no modifica la ecuación de movimiento (7.7), que para la función de onda reducida $\psi(R, \theta, \phi, t)$ toma la forma

$$H\psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}$$

pero ahora el Hamiltoniano viene dado por

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{\vec{J}^2}{2\mu R^2} + \varepsilon(R) - D(R)(\mathcal{F}_z(t) \cos \theta + \mathcal{F}_x(t) \sin \theta \cos \phi). \quad (7.13)$$

A continuación se describen brevemente las propiedades más importantes de cada una de estas técnicas numéricas.

7.4.1. Aproximación de *split-operator*

Para resolver la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo, se va a considerar un intervalo de tiempo Δt lo suficientemente pequeño de forma tal que se puede suponer que el Hamiltoniano (7.13) es constante en dicho intervalo. Una solución formal a esta ecuación viene dada por

$$\psi(R, \theta, \phi, t + \Delta t) = \exp \left[\frac{-iH(t)\Delta t}{\hbar} \right] \psi(R, \theta, \phi, t).$$

Esta expresión involucra el operador de evolución $\exp \left[\frac{-iH(t)\Delta t}{\hbar} \right]$ y proporciona la evolución temporal de la función de onda. La aproximación de *split-operator* [85] de segundo orden consiste en descomponer este operador de evolución de la siguiente manera

$$\begin{aligned} \exp \left[\frac{-iH(t)\Delta t}{\hbar} \right] &= \exp \left[\frac{-iV\Delta t}{2\hbar} \right] \exp \left[\frac{-iT_{\text{vib}}\Delta t}{2\hbar} \right] \\ &\times \exp \left[\frac{-i\vec{J}^2\Delta t}{2\mu R^2\hbar} \right] \exp \left[\frac{-iT_{\text{vib}}\Delta t}{2\hbar} \right] \\ &\times \exp \left[\frac{-iV\Delta t}{2\hbar} \right] + O[(\Delta t)^3], \end{aligned}$$

donde

$$T_{\text{vib}} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2},$$

y

$$V = \varepsilon(R) - D(R)(\mathcal{F}_z(t) \cos \theta + \mathcal{F}_x(t) \sin \theta \cos \phi).$$

El problema inicial se ha reducido a evaluar la acción de las exponenciales de la energía cinética vibracional, rotacional y el potencial en la función de onda.

El intervalo de tiempo Δt se ha de escoger lo suficientemente pequeño para asegurar que la propagación temporal se hace con la precisión adecuada, y que no se acumula un error considerable durante la misma. Un criterio para determinar este paso viene dado por la anchura del espectro de energías [85]. Al mismo tiempo, un valor de Δt excesivamente pequeño supone tiempos de cálculo excesivamente largos, e incluso podría introducir errores numéricos. En nuestro caso se ha tomado un paso típicamente del orden de 10^{-4} – 10^{-3} ps para tiempos de evolución superiores al picosegundo.

7.4.2. Transformada rápida de Fourier

Para calcular la acción de la exponencial de la energía cinética vibracional T_{vib} sobre la función de onda, la coordenada vibracional se discretiza en una serie de N_R nodos R_k , ($k = 1, \dots, N_R$), equiespaciados con un paso ΔR . La aproximación para las derivadas en la coordenada radial R se lleva a cabo por medio de la transformada de Fourier discreta. En esta técnica una derivada en el espacio de posiciones es equivalente a una multiplicación en el espacio de momentos. Es decir, la acción del operador $\exp\left(\frac{i\hbar\Delta t}{4\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2}\right)$ sobre la función de onda consiste, tras la transformada de Fourier, en multiplicar por la exponencial $\exp\left(-\frac{i\hbar\Delta t\pi^2 P_k^2}{\mu}\right)$, donde $P_k = k/(N_R\Delta R)$ es la coordenada discretizada en el espacio de momentos. De esta forma se aprecia la conveniencia de utilizar la función de onda reducida (7.12) para simplificar la expresión de la energía cinética vibracional. Además, este método es una transformación unitaria entre los espacios de posiciones y momentos, que conserva la normalización de la función de onda a lo largo de la evolución [161]. Numéricamente se implementa usando la transformada rápida de Fourier, que incluye un algoritmo para mejorar computacionalmente la eficacia de la transformada de Fourier discreta. Para ello, los sumandos de la serie de Fourier se agrupan sucesivamente en términos pares e impares, así el número de operaciones necesarias para llevar a cabo la transformada se reduce de N^2 a $N \log_2 N$ [219].

7.4.3. Representaciones en base finita y variable discreta

Las representaciones en base finita (RBF) y en variable discreta (RVD) son las técnicas computacionales empleadas para evaluar la acción del ope-

rador $\exp\left[\frac{-iJ^2\Delta t}{2\mu R^2\hbar}\right]$ en la función de onda. A continuación se discuten sus propiedades más relevantes

Dado un cierto problema monodimensional supongamos que existe una base completa de funciones de cuadrado integrable $\{\varphi_j(x)\}_{j=1}^{\infty}$, que tomamos normalizadas a la unidad, de forma tal que los valores esperados $Q_{ij} = \langle\varphi_i|x|\varphi_j\rangle$, $D_{ij}^1 = \langle\varphi_i|\frac{d}{dx}|\varphi_j\rangle$ y $D_{ij}^2 = \langle\varphi_i|\frac{d^2}{dx^2}|\varphi_j\rangle$ se conocen analíticamente. La RBF consiste en hacer un desarrollo en serie de la función de onda $\psi(x)$ en las N primeras funciones de esta base, y para simplificar el cálculo del valor esperado del potencial $\langle\varphi_i|V(x)|\varphi_j\rangle$ se lleva a cabo la siguiente aproximación $V_{ij}^{RBF} = V(Q_{ij})$. Nótese que esta aproximación sería exacta si $\{\varphi_j(x)\}_{j=1}^N$ fuese un conjunto completo. En este método computacional se identifica $\psi(x)$ con los coeficientes $\{c_j\}_{j=1}^N$ de su desarrollo en serie.

Sin pérdida de generalidad, suponemos además que existe una cuadratura Gaussiana asociada al conjunto de funciones, $\{\varphi_j(x)\}_{j=1}^N$, con x_α y w_α , $\alpha = 1, \dots, N$, los ceros y pesos de dicha cuadratura, respectivamente. Las propiedades de ortogonalidad y completitud de la cuadratura son equivalentes a definir la matriz unitaria $U_{j\alpha} = w_\alpha^{1/2}\varphi_j(x_\alpha)$. Esta transformación unitaria relaciona la RBF con la RVD. Ambas representaciones son equivalentes, y el atractivo de la RVD es que el cálculo del valor esperado del potencial es muy sencillo $V_{\alpha\beta}^{RVD} = V(x_\alpha)\delta_{\alpha\beta}$. Además, la cuadratura Gaussiana evalúa cualquier integral por medio de sumas que son exactas para polinomios de orden $2N - 1$, lo que facilita enormemente el cálculo de valores esperados. En esta técnica computacional $\psi(x)$ está caracterizada por sus valores en la rejilla formada por los nodos de la cuadratura multiplicados por las raíces cuadradas de los correspondientes pesos, i.e. $\{w_\alpha^{1/2}\psi(x_\alpha)\}_{\alpha=0}^{N-1}$.

Comencemos analizando el caso más sencillo cuando el campo eléctrico es paralelo al eje \hat{z} en el sistema laboratorio. La molécula presenta simetría acimutal, y tras hacer separación de variables con respecto a la coordenada ϕ el problema angular se reduce a la coordenada θ . Además tomamos $M = 0$. Se elige como base los polinomios ortonormales de Legendre $\{\hat{P}_j(\cos\theta)\}_{j=0}^{N-1}$, siendo j el grado del polinomio. Son dos las propiedades principales de este conjunto de funciones. Por un lado, tienen asociada la cuadratura Gauss-Legendre, siendo θ_α y w_α los nodos y pesos, respectivamente. Por otro, son autofunciones del operador momento angular al cuadrado \vec{J}^2 , que aparece en la energía cinética rotacional del Hamiltoniano (7.13). Así, la función de onda en RVD se escribe como el vector

$$\psi^{\text{RVD}} = (\sqrt{w_0}\psi(R, \theta_1, t), \dots, \sqrt{w_{N-1}}\psi(R, \theta_{N-1}, t))$$

mientras que en RBF toma la forma

$$\psi^{\text{RBF}} = (c_0, \dots, c_{N-1}),$$

donde c_j son los coeficientes del desarrollo de la función de onda en la base

de los polinomios ortonormales de Legendre,

$$\psi(R, \theta, t) = \sum_{j=0}^{N-1} c_j \hat{P}_j(\cos \theta).$$

La matriz de la transformación unitaria de RVD a RBF viene dada por

$$\mathbf{S}_{j,k} = \sqrt{\omega_k} \hat{P}_j(\cos \theta_k).$$

Por tanto,

$$\psi^{\text{RBF}} = \mathbf{S} \psi^{\text{RVD}},$$

esto es,

$$c_j = \sum_{k=0}^{N-1} \mathbf{S}_{j,k} \sqrt{\omega_k} \psi(R, \theta_k, t),$$

y análogamente,

$$\psi^{\text{RVD}} = \mathbf{S}^+ \psi^{\text{RBF}},$$

que equivale a,

$$\sqrt{\omega_k} \psi(R, \theta_k, t) = \sum_{j=0}^{N-1} \mathbf{S}_{j,k}^+ c_j.$$

En principio la función de onda está representada en los puntos de la cuadratura Gaussiana, i.e. en la RVD. Sin embargo, la RVD del operador \vec{J}^2 no se conoce de forma explícita. Por ello, para calcular la acción del operador \vec{J}^2 en la función de onda es más sencillo usar la RBF ya que en ella tanto \vec{J}^2 como su exponencial son diagonales. Así, en primer lugar se transforma la función de onda y el operador a la RBF,

$$\begin{aligned} \left\{ \exp \left[\frac{-i \vec{J}^2 \Delta t}{2\mu R^2 \hbar} \right] \psi(R, \theta, t) \right\}^{\text{RBF}} &= \mathbf{S} \left\{ \exp \left[\frac{-i \vec{J}^2 \Delta t}{2\mu R^2 \hbar} \right] \psi(R, \theta, t) \right\}^{\text{RVD}} \\ &= \mathbf{S} \exp \left[\frac{-i \vec{J}^2 \Delta t}{2\mu R^2 \hbar} \right]^{\text{RVD}} \mathbf{S}^+ \mathbf{S} \psi^{\text{RVD}} = \exp \left[\frac{-i \vec{J}^2 \Delta t}{2\mu R^2 \hbar} \right]^{\text{RBF}} \psi^{\text{RBF}}, \end{aligned}$$

donde se lleva a cabo la acción del mismo,

$$\exp \left[\frac{-i \vec{J}^2 \Delta t}{2\mu R^2 \hbar} \right]^{\text{RBF}} \psi^{\text{RBF}} = \left(\left\{ \exp \left[\frac{-ij(j+1)\hbar \Delta t}{2\mu R^2} \right] c_j \right\}_{j=0}^{N-1} \right)$$

para posteriormente transformar la función resultante de nuevo a la RVD,

$$\exp \left[\frac{-i \vec{J}^2 \Delta t}{2\mu R^2 \hbar} \right]^{\text{RVD}} \sqrt{\omega_k} \psi(R, \theta_k, t) = \sum_{j=0}^{N-1} \mathbf{S}_{j,k}^+ \exp \left[\frac{-ij(j+1)\hbar \Delta t}{2\mu R^2} \right] c_j.$$

Este procedimiento se puede llevar a cabo en un solo paso de la siguiente forma,

$$\exp \left[\frac{-i\vec{J}^2 \Delta t}{2\mu R^2 \hbar} \right]^{\text{RVD}} \sqrt{\omega_k} \psi(R, \theta_k, t) = \sum_{k=0}^{N-1} \mathbf{T}_{k,k'}(R) \sqrt{\omega_{k'}} \psi(R, \theta_{k'}, t),$$

donde

$$\mathbf{T}_{k,k'}(R) = \sum_{j=0}^{N-1} \mathbf{S}_{j,k}^+ \exp \left[\frac{-ij(j+1)\hbar \Delta t}{2\mu R^2} \right] \mathbf{S}_{j,k'}.$$

Si el campo eléctrico tiene además una segunda componente $\mathcal{F}_x(t)$, se debe analizar la dinámica rotacional en las variables θ y ϕ . En este caso la opción más apropiada es elegir la base formada por los armónicos esféricos que son autofunciones del operador \vec{J}^2 . Esta base no está formada por polinomios ortogonales, y no tiene una cuadratura Gaussiana [25], por tanto la correspondiente RBF no está asociada con una RVD propia, al contrario de lo que ocurría con los polinomios de Legendre. Por este motivo en la RVD la variable θ se discretiza en los N nodos θ_l de la cuadratura Gauss-Legendre anterior, con pesos ω_l ; mientras que en la variable ϕ se toman N_ϕ nodos equiespaciados ϕ_k con pesos $2\pi/N_\phi$, donde $N_\phi = 2N + 1$ es el número de nodos en este ángulo. De esta forma se describen ambas variables angulares con la misma precisión.

La matriz de transformación entre ambas representaciones es

$$\mathbf{S}_{j,m,l,k} = \sqrt{\omega_l} \sqrt{\frac{2\pi}{2N+1}} Y_{j,m}^*(\theta_l, \phi_k).$$

Por tanto, la acción del operador de energía cinética rotacional viene dada por

$$\begin{aligned} \exp \left[\frac{-i\vec{J}^2 \Delta t}{2\mu R^2 \hbar} \right]^{\text{RVD}} \sqrt{\omega_l} \sqrt{\frac{2\pi}{2N+1}} \Psi(R, \theta_l, \phi_k, t) \\ = \sum_{l'=0}^{N-1} \sum_{k'=0}^{2N} \mathbf{T}_{l,k,l',k'}(R) \sqrt{\omega_{l'}} \sqrt{\frac{2\pi}{2N+1}} \Psi(R, \theta_{l'}, \phi_{k'}, t), \end{aligned}$$

donde

$$\mathbf{T}_{l,k,l',k'}(R) = \left\{ \sum_{j=0}^{N-1} \sum_{m=-j}^j \mathbf{S}_{j,m,l,k}^+ \exp \left[-\frac{ij(j+1)\Delta t \hbar}{2\mu R^2} \right] \mathbf{S}_{j,m,l',k'} \right\}.$$

7.4.4. Características de los cálculos computacionales llevados a cabo

En el primer caso analizado el campo eléctrico solo tiene una componente paralela al eje \hat{z} del sistema fijo en el laboratorio. Debido a la simetría

acimutal de este sistema, se ha de resolver la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo en el espacio (R, θ) . La transformada de Fourier rápida se lleva a cabo en un intervalo finito de la coordenada vibracional $[R_0, R_{\max}]$. Éste se divide de forma equidistante con un paso $\Delta R = 0,068$ u.a. y $N_R = 64$ puntos nodales. Nuestro estudio se ha centrado en la banda vibracional más baja en energía del estado electrónico fundamental de la molécula de LiCs. Esto nos permite tomar los siguientes puntos extremos del intervalo radial $R_0 = 4,07$ u.a. y $R_{\max} = 8,422$. El número de polinomios de Legendre usados en la representación en base finita es de $N_\theta = 17$ y 29 para las intensidades máximas del campo eléctrico $F = 10^{-5}$ u.a. y 10^{-4} u.a., respectivamente. La representación en variable discreta utiliza una rejilla con el mismo número de puntos nodales. Durante el cálculo computacional la función de onda se caracteriza por medio de un vector de dimensión $N_R \times N_\theta$. La matriz unitaria que relaciona ambas representaciones tiene dimensión $N_R \times N_\theta \times N_\theta$. La memoria necesaria para almacenar sus datos es de 289 y 841kB para $N_\theta = 17$ y 29 , respectivamente. El paso temporal se ha fijado a $\Delta t = 0,825$ fs, y en cada uno de ellos se realizan 5 multiplicaciones de matrices, de las cuales 2 son diagonales. Una evolución de 6 ps en la molécula tarda un minuto de CPU en un cluster con procesadores AMD Opteron a 2GHz. De todos los estudios realizados el pulso más corto dura 10ps, que involucra unas 12000 iteraciones y unos 2 minutos de CPU. Mientras que el más largo es de 768,5ps, i.e. 10 periodos rotacionales de la molécula de LiCs. En este caso se realizan unas 10^6 operaciones con una duración aproximada de 128 minutos de CPU. Se ha estudiado la convergencia de los resultados presentados en este trabajo. Para ello se ha comprobado que éstos no varían al aumentar N_θ , N_R y R_{\max} o al disminuir Δt y R_0 .

Si el campo eléctrico tiene dos componentes, una en el eje \hat{z} y la otra en el \hat{x} , se debe resolver la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo en el espacio tridimensional (R, θ, ϕ) . De nuevo para la coordenada vibracional se usa la transformada de Fourier con $N_R = 64$ puntos nodales. Para las coordenadas angulares se utilizan los armónicos esféricos, con N_θ valores distintos de J y $N_\phi = 2N_\theta + 1$ para M , i.e. un total de $N_\theta(2N_\theta + 1)$ funciones. La matriz unitaria $\mathbf{T}_{l,k,l',k'}(R)$ tiene dimensión $N_R \times N_\theta \times N_\phi \times N_\theta \times N_\phi$ y para almacenarla son necesarios 345 MB de memoria RAM para $N_\theta = 17$ y $N_R = 64$. La rapidez de los cálculos disminuye de forma considerable. Ahora, 0,01ps en el sistema molecular se corresponden con un minuto de CPU. En comparación con el caso anterior la velocidad de ejecución es unas 600 veces inferior, i.e. llevaría 53 días de CPU obtener los resultados para un pulso de 768,5ps. Esto hace impracticable un análisis detallado de este sistema en un tiempo razonable. Teniendo en cuenta estos datos, y que a las intensidades máximas consideradas no se produce mezcla entre los movimientos vibracional y rotacional, se ha usado la aproximación del rotador efectivo para analizar este sistema. La ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo se debe resolver en el espacio bidimensional (θ, ϕ) . La dimensión de la matriz

$\mathbf{T}_{l,k,l'k'}$ es $N_\theta \times N_\phi \times N_\theta \times N_\phi$ y un minuto de CPU equivale a 4,7ps en la molécula. Estos tiempos de ejecución son realistas e inferiores a los de los cálculos de un dímero en un campo con un única componente. Pero se van a considerar una gran variedad de pulsos, y por ello se ha decidido reducir el número de puntos nodales angulares a 11. Entonces por cada minuto de CPU se obtienen 28ps del sistema. Se ha comprobado que la reducción de N_θ no influye en los resultados obtenidos, y se ha llevado a cabo un detallado análisis de la convergencia de los mismos variando N_θ y Δt .

Capítulo 8

Dinámica molecular rotacional en presencia de campos eléctricos homogéneos dependientes del tiempo

Summary: Molecular rotational dynamics in time-dependent homogeneous electric fields

This chapter is devoted to the study of the rovibrational dynamics of diatomic heteronuclear molecules under the influence of external homogeneous time-dependent electric fields. Two electric fields will be considered, the first one having only a component along the \hat{z} -axis of the laboratory frame, while the second one is a combination of perpendicular fields parallel to the \hat{z} and \hat{x} -axis of the laboratory frame. As a prototype example we consider the LiCs molecule. This choice is certainly motivated by the experimental interest in this system, and due to the large absolute value of its permanent electric dipole moment. Recently, the group of M. Weidemüller has reported on the photoassociation formation of ultracold LiCs in its electronic ground state [163]. Moreover, theoretical and experimental data are available in order to provide a detailed knowledge of the potential energy curve and electric dipole moment function [22, 250].

Dynamics in a time-dependent electric field

In the first part of the chapter, the time evolution of the molecule is studied under the effect of a field whose direction remains independent of time, along the \hat{z} -axis in the laboratory frame, with strength $\mathcal{F}(t)$ at time

t . The full rovibrational Hamiltonian for this system, already presented in the previous chapter, can be written as

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) + \frac{\vec{J}^2}{2\mu R^2} + \varepsilon(R) - D(R)\mathcal{F}(t) \cos \theta.$$

The electric field evolution consists in an exponential switching on with a duration Δt_{on} , optionally followed by a constant field regime that lasts Δt_c , after which a switching off is performed during an interval of time Δt_{off} , and finishes with a post-pulse field-free regime, (see Figure 8.3). We concentrate on the rovibrational ground state as initial wave packet, and on the regime of maximal field strengths $\mathcal{F} = 51,4 - 514$ kV/cm. The switching times are taken in the interval from 800 fs to 800 ps, which covers the time regime between short laser pulse duration and switching dc-fields. In this situation the only symmetry of the system is the azimuthal one, so only the magnetic quantum number M is conserved. Besides, this study is reduced to the case $M = 0$.

Also, it is worth to point out that for the field strengths considered in this work there is no mixing between states of different vibrational bands [108], and the analysis is restricted to the rotational dynamics within the vibrational ground band. Hence, to have a better understanding of the following results, the effective rotor approximation is performed during the post-pulse regime. The field-free wave function is then expanded in the basis of effective rotor solutions of the Hamiltonian (7.3). They are formed by the field-free vibrational wave function of the lowest rotational state $\psi_{\nu,0}(R)$, and the Legendre polynomials P_J . Thus, we have the following expression for the wave function

$$\Psi(R, \theta, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \psi_{\nu,0}(R) \sum_{J=0}^{N-1} c_J P_J(\cos \theta) e^{-iE_J t/\hbar},$$

where the coefficients $c_J = |c_J| \exp(i\varphi_J)$ satisfy that $\sum_J |c_J|^2 = 1$, and N is the maximum number of levels considered for the description of the wave function. The expressions for the angular probability density $\rho(\theta, t)$ and the expectation value $\langle \cos \theta \rangle$ are given by the equations (8.5) and (8.6), respectively. The complexity of the dynamics increases with the number N of levels involved in the wave function. Already for moderate N values a wide variety of physical phenomena appear during the time evolution of the probability density. We have analyzed four different systems having $N = 1, 2$ and two of them $N = 3$, the evolution of their probability densities is presented in Figures 8.2 (a)-(d). These results show the rich and complicated features appearing in the post-pulse rotational dynamics, which shows strong orientation and localization effects.

Using the rovibrational Hamiltonian, we have studied in detail the post-pulse dynamics by considering several electric pulses, where the switching on and off times are taken equal, i.e. $\Delta t_{\text{on}} = \Delta t_{\text{off}}$, and the constant field

regime is avoided, i.e. $\Delta t_c = 0$. We have analyzed how the coefficients $|c_J|^2$ and the total number of levels of this expansion change as Δt_{on} is increased. We find that, in the post-pulse dynamics, $|c_J|^2$ oscillate rapidly as a function of Δt_{on} , indicating how sensitive they are to the switching times; see Figure 8.4. Hence, it is very difficult to control their adjustment in order to obtain a certain post-pulse dynamics. However, the number of states involved in the post-pulse dynamics shows a much more robust behaviour with Δt_{on} (see Figure 8.5), what makes possible a prediction of the final number of excited states in this regime. Several dynamics are observed. Firstly, for very short switching times in comparison with the rotational period of the molecule, the number of excited states is rather small; and it increases as the switching time grows until a maximum is achieved. In a second regime, N decreases from this maximum, and tends to one in the adiabatic limit, when the initial ground rotational state is recovered. Finally the adiabatic regime is achieved for pulse durations of about five times the characteristic rotational period of the molecule, when the contribution of the ground state to the field-free dynamics is over a 99 %.

The post-pulse dynamics is also analyzed by considering three particular switching on times. The latter choice is done in such a way that these systems are similar to those discussed within the effective rotor approximation. The corresponding angular probability density $\rho(\theta, t)$ and the expectation value $\langle \cos \theta \rangle$ are presented in Figures 8.6, 8.8, 8.9 and 8.7, respectively. Again, these results show a wide variety of localization and orientation phenomena, that appear arranged in characteristic patterns alternating between the two angular hemispheres. In particular, they are periodic in time, being the period a fraction of the molecular rotational period.

This study was completed by considering the Fourier transform of the electric pulse on the frequency domain, which provides an estimation of the relevant photon frequencies for the system. It is found that short pulses are able to excite a large amount of rotational states, that the adiabatic limit is achieved for very slow switching on, and that a constant field regime between the switching on and off processes does not modify the relevant frequencies. However, nothing can be said about the weight of each partial wave.

The dynamics during the constant field regime, just after the switching on of the field, is also studied. This regime is characterized by a pronounced molecular orientation and hybridization of the angular motion. The corresponding wave packet is then expanded in the basis of pendular eigenstates $\psi_k^F(R, \theta)$ of the constant field Hamiltonian,

$$\Psi(R, \theta, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_{k=0}^{N^F-1} d_k \psi_k^F(R; \theta) e^{-iE_k^F t/\hbar},$$

where the coefficients $d_k = |d_k| \exp(i\varphi_k^F)$ satisfy that $\sum_k |d_k|^2 = 1$, and N^F is the maximum number of levels considered for the description of the wave

function. In contrast to the final post-pulse regime, the coefficients $|d_k|^2$, as well as the total number N^F of excited pendular states, have a much smoother behaviour as a function of the switching time Δt_{on} ; see Figures 8.12 and 8.13. Hence, a robust prediction of these quantities is possible. Moreover, depending on the initial rotational wave packet the corresponding combination of pendular states is achieved in the adiabatic limit, i.e. the field-free ground rotational state evolves to the lowest pendular state in the adiabatic limit. The maximum number of excited states appears for a sudden switching on, where the decomposition of the initial wave packet in terms of pendular states is obtained.

The results obtained in this study conform the following paper: P. Sánchez-Moreno, R. González-Férez and P. Schmelcher, *Molecular rotational dynamics in nonadiabatically switching homogeneous electric fields*, Physical Review A **76** (2007) 053413. Reference [A8].

Dynamics in two time-dependent perpendicular electric fields

In the second part of this chapter, the electric field has component along the \hat{x} and \hat{z} -axis. The system does not have any symmetries, although the effect of this field is independent of the sign of the magnetic quantum number M . The time-dependent Schrödinger equation of motion has to be solved in the (R, θ, ϕ) coordinate space. This full rovibrational treatment is very costly computationally, in particular the results presented in this Thesis would take years to be done. Hence, we have decided to employ the effective rotor approximation, assuming that the vibration dynamics is not affected by the field. Thus, within this approximation the rotational Hamiltonian is

$$H_\nu = \frac{1}{2\mu} \langle R^{-2} \rangle_0^{(0)} \vec{J}^2 + E_0^{(0)} - \langle D(R) \rangle_0^{(0)} (\mathcal{F}_z(t) \cos \theta + \mathcal{F}_x(t) \sin \theta \cos \phi).$$

The electric field pulse consists in an exponential switching on along the \hat{z} -axis with duration Δt_{on} , followed by a rotation of the field with constant strength towards the \hat{x} -axis in a time Δt_{rot} , an exponential switching off along the \hat{x} -axis is then performed, and finishes with a field-free regime. Figure 8.15 shows the time profiles of both components of the field.

First, in order to analyze the effect of the field rotation, the switching on is suppressed, and the field starts along the \hat{z} -axis with maximal strength. As initial wave packet we consider a combination of pendular states with $M = 0$. The main consequence of the rotation is that pendular levels with $M \neq 0$ will contribute to the dynamics. The rotated wave packet is analyzed with the help of its expansion in terms of the field-free partial waves. Taking as initial state a combination of one, two or three pendular levels, we study the behaviour of the coefficients $|c_{JM}|^2$ as Δt_{rot} is increased, see Figures 8.16, 8.18 and 8.20. The adiabatic regime is achieved for rotation times of the order of the rotational period, much shorter than the typical durations

of the adiabatic switching on and off. An explanation can be given due to the fact that the field strength is always kept fixed, being the rotation of the field a process less violent than the switching on. In the adiabatic regime, a pendular state will evolve to the corresponding rotated pendular level. Only if the rotation is performed in times below half the rotational period, significant population is transferred to $M \neq 0$ levels.

Finally our attention is focused on the post-pulse dynamics. In the complete pulse the switching times are modified, and the rotation ones are taken within either the adiabatic or non-adiabatic regime, or the rotation time is changed, taking the switching times in the non-adiabatic regime. As initial wave packet we take the field-free ground rotational state. Again, the final wave packet is analyzed using the coefficients of its basis set expansion in terms of the field-free partial waves. The corresponding results are presented in the Figures 8.22(a), 8.23(a) and 8.4(a). The adiabatic regime is now achieved if a slow switching process is combined with rotations of around one rotational period. The contribution of $M \neq 0$ is significant if both processes are non-adiabatic. In contrast, for adiabatic switching processes, only the contribution of the $M \leq 2$ levels is meaningful if the rotation is non-adiabatic. The orientation and localization effects are also investigated in the post-pulse dynamics, see Figures 8.25 and 8.27. Finally, we have shown that the rotation of the field can completely destroy the orientation along the \hat{z} -axis, and that for adiabatic rotations this orientation is transferred to the \hat{x} -axis.

The results of these investigations are currently being prepared in a manuscript, which will be submitted to an international journal.

8.1. Introducción

En este capítulo se investiga la dinámica rovibracional de moléculas diatómicas heteronucleares bajo la acción de campos eléctricos externos homogéneos y dependientes del tiempo. Como ejemplo prototípico consideraremos el estado electrónico fundamental de la molécula de LiCs. Nuestra elección está motivada en primer lugar por el interés experimental que los dímeros alcalinos tienen en la actualidad dentro del campo de la física de moléculas frías y ultrafrías. En particular el grupo de Matthias Weidemüller ha creado recientemente moléculas de LiCs ultrafrías en el estado electrónico fundamental [163]. En segundo lugar, se conoce de forma detallada tanto la curva de energía potencial como la función de momento dipolar eléctrico de los estados fundamentales electrónicos singlete y triplete de espín, gracias a los estudios teóricos y experimentales de los grupos de O. Dulieu y E. Tiemann [22, 250]. Por último se ha estudiado este sistema sometido a un campo eléctrico estático [108, 193], analizando su efecto en el espectro rovibracional, en la hibridación del momento angular y la orientación por

medio de los valores esperados $\langle \cos \theta \rangle$ y $\langle \vec{J}^2 \rangle$, y en las transiciones radiativas dipolares.

Inicialmente se considera un campo externo variable con el tiempo paralelo al eje \hat{z} del sistema de referencia del laboratorio. El campo se enciende por medio de una función exponencial, se mantiene constante, para finalmente desconectarlo usando el mismo tipo de función. En presencia del campo este sistema solo tiene la simetría acimutal, y por tanto sus estados están caracterizados por el número cuántico magnético M . Sin pérdida de generalidad, este estudio se va a restringir al caso $M = 0$. El objetivo es investigar la dinámica rovibracional en presencia del campo para tiempos de encendido y apagado entre los 800 fs y los 800 ps, esto es, la región intermedia entre las duraciones típicas de los pulsos láser cortos y los tiempos de conexión de campos eléctricos estáticos en el laboratorio. Para ello se analiza la función de onda y la densidad de probabilidad rotacional junto a otras magnitudes relevantes como son la orientación y la hibridación del momento angular. La dinámica rotacional final, tras apagar el campo, será comparada con los resultados derivados de un modelo teórico de N -estados rotacionales obtenido de la aproximación de rotador efectivo [110]. En particular, se demostrará que es posible predecir de forma robusta la cantidad de estados necesaria para describir el sistema en cada uno de los regímenes considerados. Sin embargo, una vez el campo ha sido desconectado la contribución de cada onda parcial es muy sensible a las características del proceso, i.e. intensidad máxima y tiempos de encendido y apagado. En este régimen post-pulso se obtienen una gran variedad de fenómenos de orientación y localización que son periódicos y su periodo es una fracción entera del periodo rotacional molecular. La discusión de todos estos resultados está recogida en la Sección 8.2 de este capítulo.

Los resultados obtenidos en este primer estudio han dado lugar al siguiente artículo: P. Sánchez-Moreno, R. González-Férez y P. Schmelcher, *Molecular rotational dynamics in nonadiabatically switching homogeneous electric fields*, Physical Review A **76** (2007) 053413. Referencia [A8].

En una segunda etapa se considera el dímero sometido a una combinación de dos campos eléctricos dependientes del tiempo, perpendiculares entre sí y paralelos a los ejes \hat{z} y \hat{x} del sistema de referencia del laboratorio. En presencia de estos campos la molécula no tiene ninguna simetría y se produce la mezcla de estados con distintos números cuánticos rotacionales y magnéticos. Además, el efecto del campo es idéntico para los niveles que en ausencia de campo se diferencian en el signo de su número cuántico magnético. El pulso consiste en un encendido exponencial del campo en la dirección \hat{z} , a continuación éste se gira hacia el eje \hat{x} , de forma tal que su intensidad total permanezca constante, finalizando con su apagado a lo largo de este último eje. Nuestro objetivo es usar este tipo de pulso para comprobar si a partir de un estado inicial con $M = 0$ es posible distribuir población entre niveles con $M \neq 0$, y cómo este efecto depende de la velocidad de rotación del campo.

Para ello se va a analizar la función de onda, la densidad de probabilidad angular y la orientación de la molécula. En particular, se mostrará que si la rotación del campo se lleva a cabo en un tiempo igual o superior al periodo rotacional molecular se trata de un proceso adiabático. Son necesarios giros mucho más rápidos para poder obtener contribuciones significativas de estados con número cuántico magnético no nulo. Se ilustrará cómo la rapidez con la que se rota el campo juega un papel importante en la dinámica rotacional final. De hecho, los efectos de localización y orientación obtenidos cuando el campo solo tiene una componente paralela al eje \hat{z} se suavizan o incluso desaparecen dependiendo de la velocidad de giro. La discusión de los resultados obtenidos para este sistema está recogida en la Sección 8.3 de este capítulo.

En la actualidad, se está preparando un manuscrito que incluye estos sistemas y los fenómenos físicos discutidos para enviar a una revista internacional.

8.2. Dinámica en presencia de un campo dependiente del tiempo

En esta sección se estudia la dinámica rovibracional de la molécula de LiCs en su estado fundamental electrónico $^1\Sigma^+$, bajo la acción de un campo homogéneo y de intensidad variable con el tiempo y cuya dirección está fijada en el sentido del eje \hat{z} del sistema de referencia del laboratorio. El perfil temporal del campo usado se define como sigue

$$\mathcal{F}(t) = \begin{cases} Ff\left(5 + 10\frac{t-t_c}{t_c-t_{\text{on}}}\right), & \text{si } t_{\text{on}} \leq t < t_c \\ F, & \text{si } t_c \leq t < t_{\text{off}} \\ Ff\left(5 + 10\frac{t-t_{\text{off}}}{t_{\text{off}}-t_f}\right), & \text{si } t_{\text{off}} \leq t \leq t_f \\ 0, & \text{en otro caso} \end{cases} \quad (8.1)$$

donde $f(t) = (1 + e^{-2t})^{-1}$. El campo está por tanto caracterizado por los cuatro parámetros F , $\Delta t_{\text{on}} = t_c - t_{\text{on}}$, $\Delta t_c = t_{\text{off}} - t_c$ y $\Delta t_{\text{off}} = t_f - t_{\text{off}}$, que representan la intensidad máxima alcanzada, y la duración de los regímenes de encendido del campo, campo constante y apagado del mismo, respectivamente. En la Figura 8.1 se muestra el pulso eléctrico como función del tiempo. El proceso será o no adiabático dependiendo de la relación de los tiempos de encendido y apagado con el periodo rotacional T_r del sistema molecular. Debido a la forma de la función $f(t)$, el campo no alcanza los valores exactos de 0 o F en los instantes inicial y final del encendido, sin embargo la diferencia del valor real con estos valores es despreciable.

La dinámica rovibracional de dicho sistema se rige por el Hamiltoniano (7.8) cuando el campo sólo tiene componente $\mathcal{F}_z(t)$, que en esta sección será notada simplemente como $\mathcal{F}(t)$, el Hamiltoniano se reduce a la siguiente

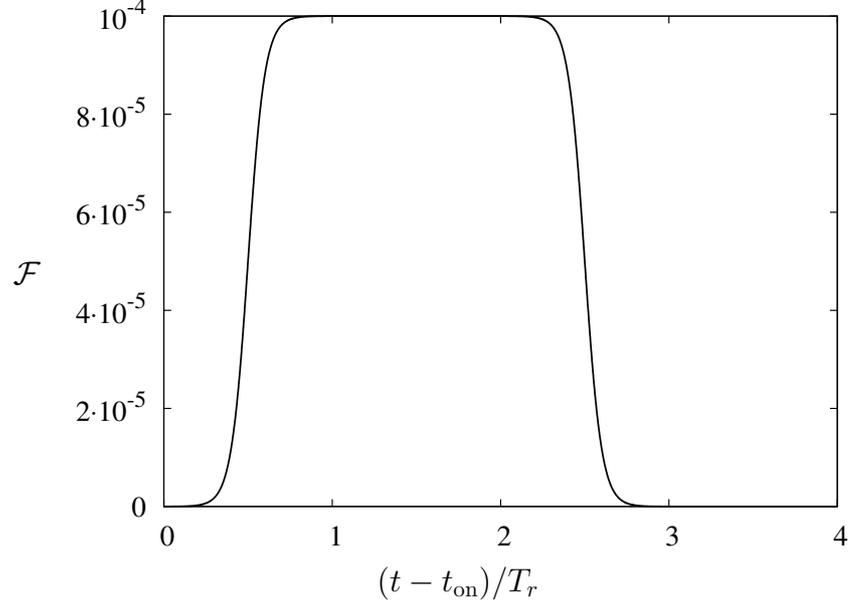


Figura 8.1: Perfil del campo eléctrico $\mathcal{F}(t)$ como función del tiempo para $\Delta t_{\text{on}} = \Delta t_{\text{off}} = T_r$ y una intensidad máxima $F = 10^{-4}$ u.a.

expresión

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) + \frac{\vec{J}^2}{2\mu R^2} + \varepsilon(R) - D(R)\mathcal{F}(t) \cos \theta. \quad (8.2)$$

Este sistema sólo tiene la simetría acimutal, y sus estados están caracterizados por el número cuántico magnético M . Sin pérdida de generalidad nuestro estudio se va a restringir a niveles con $M = 0$. La resolución de la ecuación de Schödinger dependiente del tiempo asociada a este Hamiltoniano se lleva a cabo mediante la aproximación de *split-operator* y las técnicas de la transformada rápida de Fourier y las representaciones en variable discreta y base finita descritas en la Sección 7.4.

8.2.1. Aproximación de N modos de la dinámica rotacional

Consideramos, al igual que en el capítulo anterior, que no se produce mezcla de niveles vibracionales para las intensidades del campo que se van a contemplar. Esta hipótesis permite restringir nuestra investigación a la influencia del campo eléctrico en la dinámica rotacional. Para ello analizamos la orientación y la hibridación del momento angular por medio de los valores esperados $\langle \cos \theta \rangle$ y $\langle \vec{J}^2 \rangle$, respectivamente, junto con la densidad angular $\rho(\theta, t)$ asociada a la función de onda rovibracional $\Psi(R, \theta, t)$ definida como

$$\rho(\theta, t) = \int_{-\pi}^{\pi} \int_0^{\infty} |\Psi(R, \theta, t)|^2 R^2 dR d\varphi. \quad (8.3)$$

La probabilidad de encontrar la molécula en un valor concreto de θ en el instante de tiempo t viene dada por la densidad de probabilidad angular $\sin\theta\rho(\theta, t)$, que está normalizada a la unidad,

$$\int_0^\pi \sin\theta\rho(\theta, t)d\theta = 1.$$

El campo eléctrico es estático en los intervalos $t_c \leq t \leq t_{\text{off}}$ y $t > t_f$, por tanto el Hamiltoniano (8.2) es independiente del tiempo y existe una base formada por sus autofunciones. En el intervalo de tiempo $t_c \leq t \leq t_{\text{off}}$, esta base se compone de los estados pendulares $\{\psi_k^F\}$, que son autofunciones del Hamiltoniano con campo constante, i.e. $H\psi_k^F = E_k^F\psi_k^F$ con $\mathcal{F}(t) = F$. Mientras que en el intervalo $t > t_f$, son las funciones de onda rovibracionales para campo nulo las que forman la correspondiente base.

A continuación centramos nuestra atención en el régimen final una vez el pulso ha terminado, i.e. $t > t_f$. En el marco de la aproximación de rotador efectivo el estado con números cuánticos vibracional y rotacional (ν, J) y número cuántico magnético nulo, en ausencia de campo está caracterizado por la función de onda rovibracional $\Psi_{\nu, J}(R, \theta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\psi_{\nu, 0}(R)P_J(\cos\theta)$, donde $P_J(\cos\theta)$ es el polinomio de Legendre normalizado a la unidad de grado J y $\psi_{\nu, 0}(R)$ es la función de onda vibracional del estado $(\nu, 0)$. La autoenergía correspondiente es $E_{\nu, J} = E_{\nu, 0} + J(J+1)\hbar^2\langle R^{-2}\rangle_\nu/2\mu$ donde $E_{\nu, 0}$ es la energía del estado $(\nu, 0)$ y $\langle R^{-2}\rangle_\nu = \langle\psi_{\nu, 0}|R^{-2}|\psi_{\nu, 0}\rangle$. El paquete de ondas para $t > t_f$ se puede aproximar por medio del siguiente desarrollo en serie

$$\Psi(R, \theta, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\psi_{\nu, 0}(R) \sum_{J=0}^{N-1} c_J P_J(\cos\theta) e^{-iE_J t/\hbar}, \quad (8.4)$$

donde los coeficientes $c_J = |c_J|\exp(i\varphi_J)$, complejos en general, satisfacen que $\sum_J |c_J|^2 = 1$, y $|c_J|^2$ representa el peso del estado rotacional con número cuántico J en el paquete de ondas. Nótese que la serie, en principio infinita, se trunca para quedarnos con los N primeros modos. Esto es factible si podemos despreciar los coeficientes c_J con $J > N - 1$. La densidad angular asociada con este paquete de ondas sería la siguiente

$$\begin{aligned} \rho(\theta, t) &= \sum_{J=0}^{N-1} |c_J|^2 (P_J(\cos\theta))^2 \\ &+ 2 \sum_{J'>J}^{N-1} |c_J||c_{J'}| P_J(\cos\theta) P_{J'}(\cos\theta) \cos(\omega_{J', J} t - \Delta\varphi_{J', J}), \end{aligned} \quad (8.5)$$

donde $\Delta\varphi_{J', J} = \varphi_{J'} - \varphi_J$ y $\omega_{J', J} = (E_{J'} - E_J)/\hbar$. Dentro de esta aproximación de rotador efectivo, estas frecuencias son inversamente proporcionales al periodo rotacional T_r de la molécula $\omega_{J', J} = 2\pi n_{J', J}/T_r$ donde

$n_{J',J} = (J'(J' + 1) - J(J + 1))/2$ y $T_r = 2\pi\mu/(\hbar\langle R^{-2} \rangle_v)$. La evolución temporal de $\rho(\theta, t)$ es periódica, y su periodo es una fracción de T_r , i.e. T_r/n_{mcd} , donde n_{mcd} es el máximo común divisor del conjunto de coeficientes $\{n_{J',J}\}$ que aparecen en la expresión de $\omega_{J',J}$, y es independiente de los valores de las diferencias de fase $\Delta\varphi_{J',J}$. El periodo más grande posible es T_r , y aparece cuando el máximo común divisor es 1. Esto ocurre, por ejemplo, cuando los dos niveles más bajos (i.e. estado fundamental y primer estado excitado), o los tres primeros estados excitados, participan en la dinámica rotacional.

En este régimen el valor esperado $\langle \vec{J}^2 \rangle$ permanece constante con el tiempo ya que las autofunciones del Hamiltoniano también son funciones propias del operador \vec{J}^2 , y una combinación lineal de ellas también lo es. Sin embargo, $\langle \cos \theta \rangle$ no es constante, y dentro de esta aproximación se puede escribir como

$$\langle \cos \theta \rangle = 2 \sum_{J=0}^{N-1} |c_J| |c_{J+1}| \langle \cos \theta \rangle_{J,J+1} \cos(\omega_{J+1,J} t - \Delta\varphi_{J+1,J}), \quad (8.6)$$

donde $\langle \cos \theta \rangle_{J,J+1} = \langle P_J | \cos \theta | P_{J+1} \rangle = (J+1)/\sqrt{(2J+1)(2J+3)}$. Las frecuencias involucradas en este valor esperado son debidas a las diferencias de energía entre niveles rotacionales consecutivos $\omega_{J+1,J} = 2\pi(J+1)/T_r$, que son un múltiplo de la menor de todas, $\omega_{1,0} = 2\pi/T_r$. Esta expresión muestra que la orientación molecular para $t > t_f$ es periódica, y su periodo está determinado por el máximo común divisor del conjunto de números $\{J+1\}$. Si éste es igual a uno el periodo será igual a T_r , lo que ocurre, por ejemplo, cuando tres estados consecutivos cualesquiera están involucrados en la dinámica. Además, la orientación es nula para cualquier instante de tiempo $t > t_f$ si ningún par de niveles consecutivos forma parte del paquete de ondas.

Para ilustrar la complejidad de la dinámica rotacional post-pulso, se discute a continuación la evolución de la densidad angular (8.5) de sistemas que pueden ser descritos por una, dos o tres ondas parciales. Los valores de los coeficientes $|c_J|$ y φ_J se eligen similares a los obtenidos en los cálculos presentados en la siguiente sección.

En el caso más sencillo sólo es necesario un estado rotacional para aproximar el paquete de onda final, de forma que las expresiones (8.4) y (8.5) constan de un sólo sumando. Esta situación se obtiene si el estado inicial es un autoestado propio del sistema en ausencia de campo y se lleva a cabo un encendido y un apagado adiabáticos. Así, la densidad angular final es independiente del tiempo y está determinada por un único polinomio de Legendre $\rho(\theta, t) = (P_J(\cos \theta))^2$. La Figura 8.2(a) muestra la evolución de la densidad de probabilidad sin $\theta \rho(\theta, t)$ de una dinámica post-pulso dominada por la onda s ; la sencillez de este sistema contrasta con los ejemplos que involucran varias las ondas parciales.

Si el paquete de ondas se puede describir por medio de los niveles con

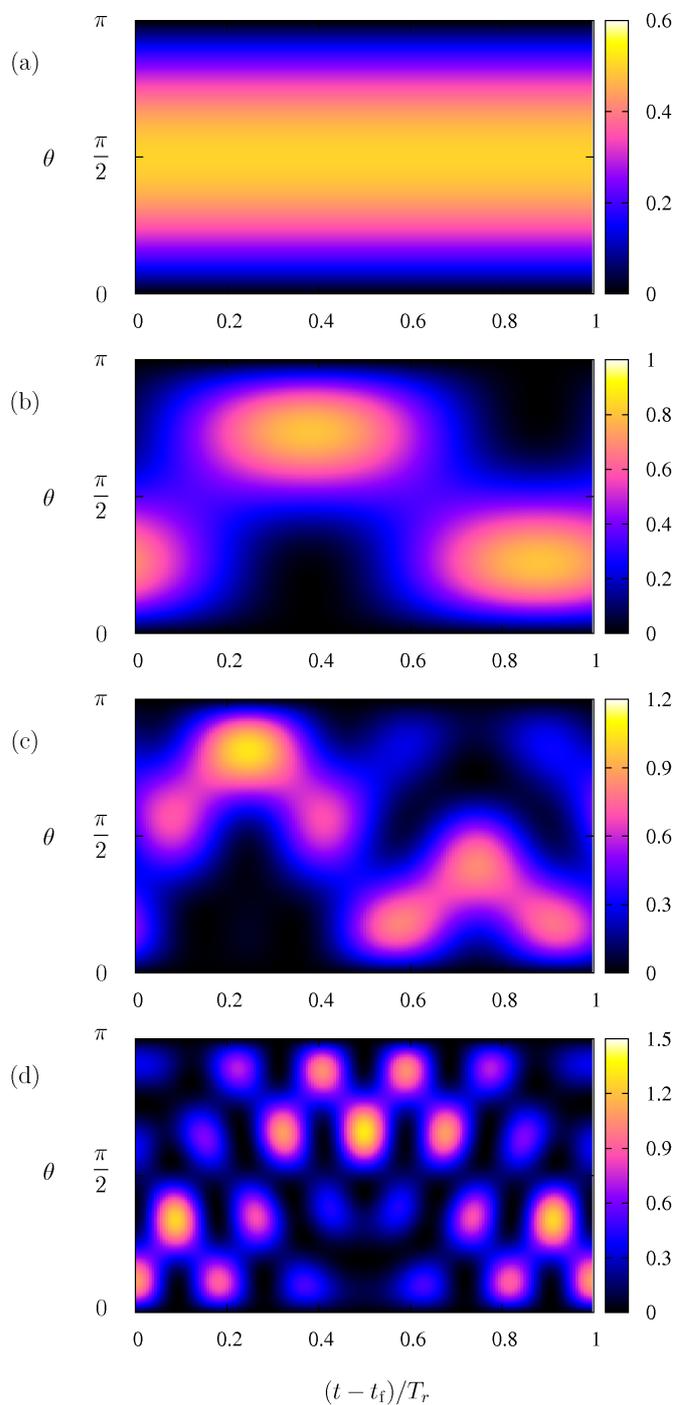


Figura 8.2: Densidad de probabilidad angular $\sin \theta \rho(\theta, t)$ para $t \geq t_f$ para los sistemas con dinámica rotacional dominada por (a) sólo el estado fundamental, que corresponde a un proceso adiabático, (b) los dos primeros niveles, (c) los tres primeros niveles, y (d) el primer, segundo y cuarto nivel.

momentos angulares $J = j_1$ y $J = j_2$, la densidad angular correspondiente viene dada por

$$\begin{aligned} \rho(\theta, t) = & |c_{j_1}|^2(P_{j_1}(\cos \theta))^2 + |c_{j_2}|^2(P_{j_2}(\cos \theta))^2 \\ & + 2\sqrt{|c_{j_1}||c_{j_2}|}P_{j_1}(\cos \theta)P_{j_2}(\cos \theta) \cos(\omega_{j_2, j_1}t - \Delta\varphi_{j_2, j_1}). \end{aligned}$$

La frecuencia de esta dinámica rotacional viene determinada por la diferencia de energías de los estados involucrados $\hbar\omega_{j_2, j_1} = E_{j_2} - E_{j_1}$, mientras que la diferencia de fase $\Delta\varphi_{j_2, j_1}$ es equivalente a una simple traslación temporal, i.e. $t \rightarrow \tilde{t} = t - \Delta\varphi_{j_2, j_1}/\omega_{j_2, j_1}$. Esto implica que, debido a la condición de normalización $|c_{j_1}|^2 + |c_{j_2}|^2 = 1$, sólo existe un grado de libertad relevante en el sistema, que podría ser $|c_{j_1}|^2$ ó $|c_{j_2}|^2$. El segundo sumando de la expresión anterior se anula en los ceros de los polinomios de Legendre $P_{j_1}(\cos \theta)$ y $P_{j_2}(\cos \theta)$. Estos ceros representan puntos fijos de la densidad angular, donde ésta resulta independiente del tiempo.

En la Figura 8.2(b) se muestra la evolución temporal de la densidad de probabilidad angular sin $\theta\rho(\theta, t)$ durante un periodo rotacional para un modelo de dos estados con $j_1 = 0$ y $j_2 = 1$, con coeficientes $|c_0|^2 = 0,7$, $|c_1|^2 = 0,3$, y $\Delta\varphi_{1,0} = 5,535$. El cero del polinomio de Legendre $P_1(\cos \theta)$ $\theta = \pi/2$ es un punto fijo y satisface que $\rho(\pi/2, t) = 0,35$. La densidad angular alcanza dos máximos localizados en hemisferios diferentes con $\langle \cos \theta \rangle = -0,529$ para $t = t_f + 0,38T_r$ en $\theta = 2,32$, y $\langle \cos \theta \rangle = 0,529$ para $t = t_f + 0,88T_r$ en $\theta = 0,819$. Este ejemplo ilustra cómo con dos modos rotacionales se pueden preparar paquetes de onda que alternativamente se concentran en las mitades inferior y superior del espacio de la coordenada rotacional.

La dinámica rotacional se complica significativamente si son tres las ondas parciales, con números cuánticos j_1 , j_2 y j_3 , necesarias para describirla. La densidad angular correspondiente toma la forma

$$\begin{aligned} \rho(\theta, t) = & |c_{j_1}|^2(P_{j_1}(\cos \theta))^2 + |c_{j_2}|^2(P_{j_2}(\cos \theta))^2 + |c_{j_3}|^2(P_{j_3}(\cos \theta))^2 \\ & + 2\sqrt{|c_{j_1}||c_{j_2}|}P_{j_1}(\cos \theta)P_{j_2}(\cos \theta) \cos(\omega_{j_2, j_1}t - \Delta\varphi_{j_2, j_1}) \\ & + 2\sqrt{|c_{j_1}||c_{j_3}|}P_{j_1}(\cos \theta)P_{j_3}(\cos \theta) \cos(\omega_{j_3, j_1}t - \Delta\varphi_{j_3, j_1}) \\ & + 2\sqrt{|c_{j_2}||c_{j_3}|}P_{j_2}(\cos \theta)P_{j_3}(\cos \theta) \cos(\omega_{j_3, j_2}t - \Delta\varphi_{j_3, j_2}). \quad (8.7) \end{aligned}$$

Debido a la condición de normalización $|c_{j_1}|^2 + |c_{j_2}|^2 + |c_{j_3}|^2 = 1$ y la relación existente entre las diferencias de fase $\Delta\varphi_{j_3, j_1} = \Delta\varphi_{j_3, j_2} + \Delta\varphi_{j_2, j_1}$, el sistema tiene cuatro grados de libertad, que pueden ser $|c_{j_1}|$, $|c_{j_2}|$, $\Delta\varphi_{j_3, j_2}$ y $\Delta\varphi_{j_2, j_1}$. Al contrario que en el sistema de dos niveles, ninguna de estas diferencias de fase es equivalente a una traslación temporal global. La evolución es muy sensible a un cambio en cualquiera de estos cuatro parámetros, por lo tanto, su ajuste para obtener una cierta dinámica es una tarea mucho más difícil que en ejemplo anterior. La densidad de probabilidad angular tiene un punto

fijo si al menos dos de los polinomios de Legendre involucrados tienen un cero común, esto sólo ocurre para aquellos de grado impar y para el cero $\theta = \pi/2$. Así, si los números cuánticos j_1 , j_2 y j_3 son impares, o al menos dos lo son, entonces $\theta = \pi/2$ es un punto fijo, y $\rho(\pi/2, t)$ tiene un valor constante.

En la Figura 8.2(c) se representa la gráfica de contorno en el plano (θ, t) de la densidad de probabilidad angular de un modelo de tres estados con $j_1 = 0$, $j_2 = 1$ y $j_3 = 2$, coeficientes $|c_0|^2 = 0,6$, $|c_1|^2 = 0,3$, $|c_2|^2 = 0,1$, y diferencias de fase $\Delta\varphi_{1,0} = \Delta\varphi_{2,0} = 4,64$ y $\Delta\varphi_{2,1} = 0$. La dinámica rotacional posee una estructura más compleja que el sistema de dos niveles presentado en la Figura 8.2(b). En un periodo rotacional la densidad angular exhibe varios fenómenos de localización, que aparecen como un patrón de tres máximos cuya posición cambia con el tiempo y alterna entre las mitades superior e inferior del espacio angular. En particular, para $t_f + 0,13 T_r \lesssim t \lesssim t_f + 0,36 T_r$ el paquete de ondas presenta una orientación significativa antiparalela al eje del campo con $\langle \cos \theta \rangle < -0,4$, mientras que para $t_f + 0,5 T_r \lesssim t \lesssim t_f + 0,98 T_r$ el paquete de ondas se encuentra débilmente orientado con $\langle \cos \theta \rangle < 0,2$. Para otros tiempos la función de onda no presenta apenas orientación.

Por último, analizamos un nuevo sistema descrito por las tres ondas parciales $j_1 = 0$, $j_2 = 1$ y $j_3 = 3$, y con parámetros $|c_0|^2 = |c_1|^2 = 0,32$, $|c_3|^2 = 0,36$ y $\Delta\varphi_{1,0} = \Delta\varphi_{3,0} = \Delta\varphi_{3,1} = 0$. La evolución temporal de su densidad de probabilidad angular se muestra en la Figura 8.2(d). A pesar de tener el mismo número de niveles rotacionales que el ejemplo anterior la dinámica rotacional es muy diferente en ambos casos. El hecho de que las diferencias de fase sean nulas implica que la evolución temporal es par con respecto a la inversión en $t = t_f + T_r/2$. El punto fijo $\theta = \pi/2$ divide la densidad angular en dos hemisferios, en los que exhibe una secuencia de máximos siguiendo un patrón regular, y que alternativamente se encuentran en cada una de estas mitades del espacio. A lo largo de un periodo rotacional, la densidad angular o bien está localizada en uno de los hemisferios o bien posee máximos distribuidos a lo largo del intervalo $0 \leq \theta \leq \pi$. Así, para $t_f \leq t \lesssim t_f + 0,16 T_r$ y $t_f + 0,84 T_r \lesssim t \leq t_f + T_r$ la densidad angular está mayoritariamente concentrada en el primer hemisferio y muestra una débil orientación en la dirección del campo, con un máximo en $t = t_f$ con $\langle \cos \theta \rangle \simeq 0,37$. Para $t_f + 0,34 T_r \lesssim t \lesssim t_f + 0,66 T_r$, el paquete de ondas está localizado en la región $\theta > \pi/2$, la molécula está orientada antiparalelamente al eje del campo, con un máximo para $t = t_f + T_r/2$ con $\langle \cos \theta \rangle \simeq -0,37$. Para el resto de intervalos temporales, la densidad se encuentra a lo largo de todos los valores de θ .

En el caso más general con N estados rotacionales involucrados en el paquete de ondas existen $2(N - 1)$ grados de libertad, i.e. $N - 1$ coeficientes $|c_J|^2$ y $N - 1$ diferencias de fase $\Delta\varphi_{J',J}$. La densidad de probabilidad angular es bastante sensible a los valores de estos parámetros, y su ajuste para obtener la función $\rho(\theta, t)$ deseada es una tarea muy difícil incluso para valores

moderados de N . Para $N \geq 3$, $\theta = \pi/2$ es un punto fijo si al menos $N - 1$ de los números cuánticos J son impares. Como ya se ha indicado más arriba, sólo en el sistema de dos estados aparecen puntos fijos en otros valores de θ , i.e. en los ceros de los polinomios de Legendre correspondientes. Además, la paridad de la evolución temporal de $\rho(\theta, t)$ con respecto al instante $t = T_r/2$ está gobernada por las diferencias de fase. Si todas ellas satisfacen que $\Delta\varphi_{J', J} = q\pi$, $q \in \mathbb{Z}$, la densidad $\rho(\theta, t)$ tendrá paridad par. Naturalmente, una paridad impar es imposible debido a que la densidad es siempre positiva.

8.2.2. Potencial electrónico y momento dipolar de la molécula de LiCs

La curva de energía potencial y la función de momento dipolar eléctrico del estado electrónico fundamental $X^1\Sigma^+$ de la molécula de LiCs se muestran en función de la coordenada radial R en la Figura 8.3. El potencial ha sido tomado de resultados experimentales [250] e incluye la interacción van der Waals C_6/R^6 correcta a largas distancias. Para el momento dipolar se han usado datos semiempíricos [22], que han sido extrapolados linealmente para cubrir el rango de valores de R cercano a cero. La masa reducida de esta molécula es $\mu = 10490$ u.a., y el periodo rotacional del estado vibracional fundamental es $T_r = 76,885$ ps.

En las siguientes subsecciones se toma siempre como función de onda inicial el estado fundamental rovibracional en ausencia de campo, y se investiga la evolución de la dinámica rotacional en los regímenes de intensidad constante y ausencia de campo. Estos cálculos se han realizado para las intensidades de campo máximas $F = 10^{-5}$, $5 \cdot 10^{-5}$ y 10^{-4} u.a., correspondientes a $F = 51,4$, 257 y 514 kV/cm, siendo este último valor un poco más alto que las intensidades máximas de campos estáticos realizables en el laboratorio.

8.2.3. Población rotacional tras el apagado del campo

En primer lugar estudiamos la dinámica rotacional durante el régimen final en ausencia de campo eléctrico, i.e. $t > t_f$, al variar los tiempos de encendido y apagado. Para simplificar nuestro análisis, las duraciones del encendido y el apagado serán iguales $\Delta t_{\text{on}} = \Delta t_{\text{off}}$, y se ha suprimido el periodo con campo constante, i.e. tomamos $\Delta t_c = 0$. Como se ha discutido en la sección anterior, la función de onda y la densidad angular se pueden expresar en términos de las autofunciones rovibracionales propias del Hamiltoniano libre de campo y, en el marco de la aproximación de rotador efectivo, estas relaciones vienen dadas por las expresiones (8.4) y (8.5).

Las contribuciones al paquete de ondas de los tres niveles rotacionales más bajos, i.e. $|c_0|^2$, $|c_1|^2$ y $|c_2|^2$, para la intensidad máxima del campo $F = 10^{-4}$ u.a., se representan en la Figura 8.4(a) en función del tiempo

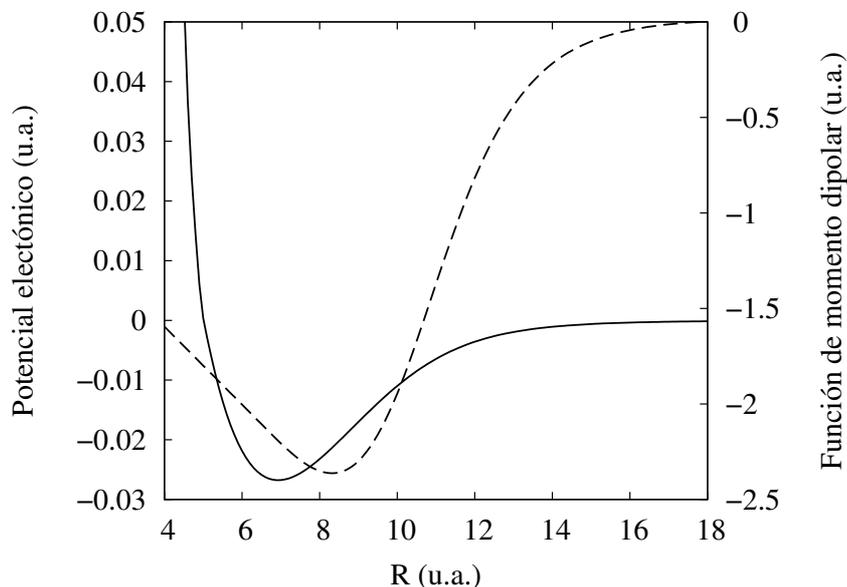


Figura 8.3: Potencial electrónico (línea continua) y momento dipolar eléctrico (línea discontinua) del estado fundamental electrónico de la molécula de LiCs. Ambas magnitudes vienen dadas en unidades atómicas.

de encendido Δt_{on} , que varía en el intervalo $0,5T_r \leq \Delta t_{\text{on}} \leq 4,5T_r$. Todos los coeficientes muestran rápidas oscilaciones según se modifica Δt_{on} , siendo especialmente pronunciadas para los valores más bajos de Δt_{on} , cuando el proceso es no adiabático. Según se incrementa Δt_{on} , la amplitud de estas oscilaciones decrece, y los valores de los máximos locales de $|c_1|^2$ y $|c_2|^2$ se aproximan a cero, de forma que satisfacen que $|c_i|^2 \lesssim 0,05$, para $i = 1, 2$, cuando $\Delta t_{\text{on}} \gtrsim 4,45 T_r$ y $\Delta t_{\text{on}} \gtrsim 2,09 T_r$, respectivamente. El proceso tiende a la adiabaticidad para encendidos lentos, y se recupera un paquete de ondas con solo la contribución del nivel fundamental rotacional en el límite $\Delta t_{\text{on}} \gg T_r$, en particular si $\Delta t_{\text{on}} = 4,5 T_r$ se tiene que $|c_0|^2 \approx 0,98$. Este comportamiento oscilatorio muestra como la duración específica de los tiempos de encendido influye en el estado final alcanzado. A partir del mismo estado inicial, cada proceso de encendido lleva al sistema a poblaciones diferentes de estados pendulares en el régimen con campo constante, véase más abajo, y el subsiguiente apagado del campo lleva cada estado pendular a un conjunto final de autoestados rotacionales. La combinación de estos dos procesos provoca las oscilaciones de los $|c_J|^2$, que se vuelven regulares para valores grandes de Δt_{on} . Con la intensidad máxima del campo fijada, estas oscilaciones son un reflejo de las autofrecuencias pendulares en el régimen con campo constante. Para intensidades máximas menores, el sistema es menos sensible a los procesos de encendido y apagado y los coeficientes $|c_J|^2$ presentan un comportamiento cualitativamente similar pero con una

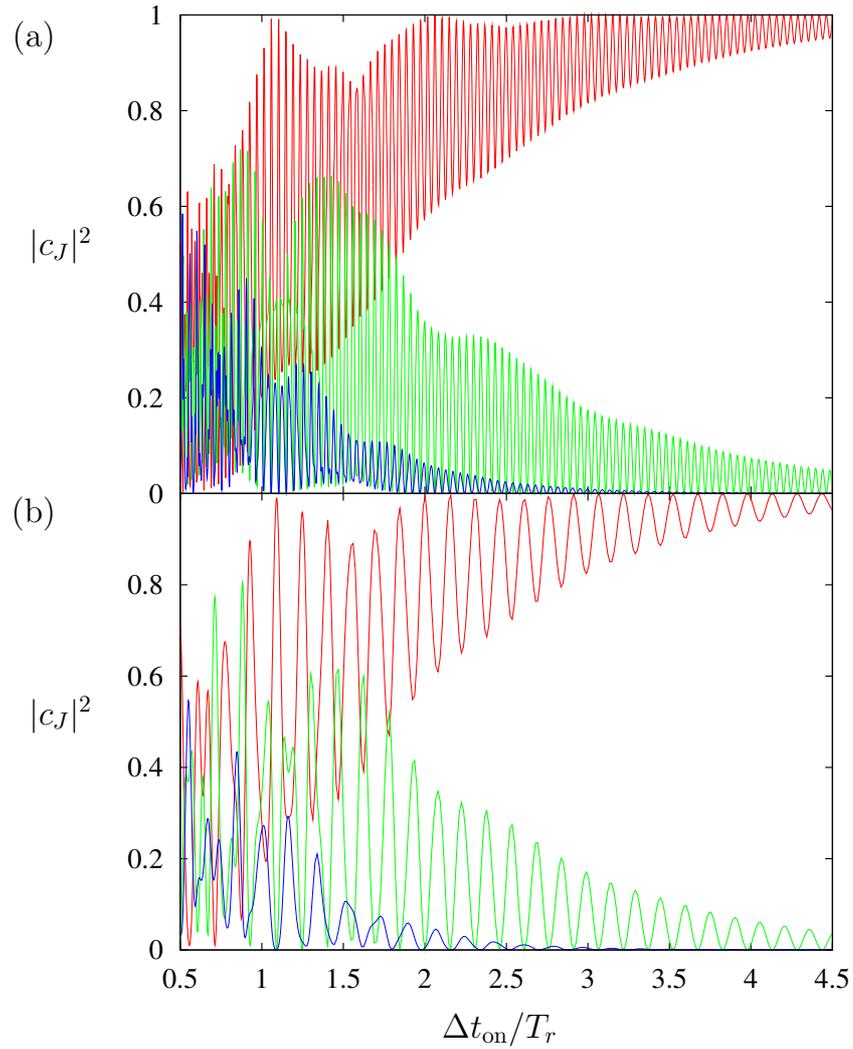


Figura 8.4: Coeficientes $|c_0|^2$ (rojo), $|c_1|^2$ (verde) y $|c_2|^2$ (azul) en el régimen en ausencia de campo final, en función de la duración del encendido $\Delta t_{\text{on}} = \Delta t_{\text{off}}$ para la intensidad de campo máxima $F = 10^{-4}$ u.a. (a) y $F = 10^{-5}$ u.a. (b).

frecuencia de oscilación menor. Este hecho se puede comprobar en el análisis realizado para la intensidad máxima $F = 10^{-5}$ u.a. En la Figura 8.4(b) se representan los correspondientes coeficientes $|c_0|^2$, $|c_1|^2$ y $|c_2|^2$ en función del tiempo de encendido. Sin embargo, la envolvente de las oscilaciones es muy parecida para ambas intensidades, indicando que la amplitud de las mismas es prácticamente independiente de esta intensidad máxima.

La dinámica se complica a medida que aumenta la cantidad de estados rotacionales necesarios para describir la densidad angular (8.5) con cierta precisión. Se define el número de niveles N^R como el número de coeficientes $|c_J|^2$ que suman el 99,9% de la población total. Este valor se puede considerar como una primera estimación del grado de adiabaticidad del proceso. En la Figura 8.5 se representa N^R en función de Δt_{on} para las intensidades máximas $F = 10^{-4}$ (a), $5 \cdot 10^{-5}$ (b) y 10^{-5} . Para las tres intensidades del campo los resultados muestran un comportamiento cualitativamente similar pero cuantitativamente diferente en función del tiempo de encendido. Nótese que un encendido y un apagado instantáneos no modifican el paquete de ondas inicial, i.e. $N^R = 1$ si $\Delta t_{\text{on}} = 0$. Inicialmente, N^R crece con Δt_{on} hasta su valor máximo N_{max}^R , a partir de ese punto decrece hasta alcanzar de nuevo la unidad en el límite $\Delta t_{\text{on}} \gg T_r$. Para $3 \text{ ps} \leq \Delta t_{\text{on}} \leq 230 \text{ ps}$ y $F = 10^{-4}$ u.a., se ha ajustado la función logarítmica $N_{\text{fit}}^R = A - B \log(\Delta t_{\text{on}}/T_r)$ a los datos numéricos, véase la Figura 8.5(a). Esta función no reproduce el límite adiabático $N^R \rightarrow 1$ para $\Delta t_{\text{on}} \gg T_r$. El coeficiente A proporciona una estimación de la cantidad de ondas parciales involucradas en la dinámica post-pulso cuando $\Delta t_{\text{on}} = T_r$. En la escala semilogarítmica, B es la pendiente del comportamiento lineal y proporciona una estimación de la disminución de N_{fit}^R cuando el cociente $\Delta t_{\text{on}}/T_r$ aumenta en un orden de magnitud. Ambos parámetros dependen tanto del perfil específico del campo (8.1) como de la intensidad máxima. Para este caso toman los valores $A = 7,5$ y $B = 11,34$. N^R decrece desde su máximo $N_{\text{max}}^R = 22$ en $\Delta t_{\text{on}} \approx 0,04T_r$, y en particular se tiene que $N^R = 7$ para $\Delta t_{\text{on}} = T_r$. Dos ondas parciales son necesarias para describir la dinámica rotacional cuando $\Delta t_{\text{on}} > 4T_r$, son las ondas s y p , pero como el estado inicial era una onda s la contribución de la onda p es despreciable para $\Delta t_{\text{on}} > 5,7T_r$. Para un tiempo de encendido fijo, N^R decrece a medida que reducimos la intensidad del campo, i.e. la dinámica rotacional se ve menos afectada por el campo, y el valor de los coeficientes A y B también disminuye. Para $F = 5 \cdot 10^{-5}$ u.a. el ajuste se ha hecho en el intervalo de tiempo $4,6 \text{ ps} \leq \Delta t_{\text{on}} \leq 300 \text{ ps}$, se obtienen los valores $A = 6,63$ y $B = 7,97$, véase la Figura 8.5(b). El máximo de N^R tiene un valor de 16 para $\Delta t_{\text{on}} \approx 0,05T_r$, y si el campo se conecta a lo largo de un periodo rotacional, resulta $N = 6$. Finalmente, para $F = 10^{-5}$ u.a. y $7,6 \text{ ps} \leq \Delta t_{\text{on}} \leq 700 \text{ ps}$, $A = 4,57$ y $B = 3,92$, con un valor máximo de $N_{\text{max}}^R = 8$, véase la Figura 8.5(c). Este comportamiento lineal en función de $\log(\Delta t_{\text{on}})$ muestra que el sistema es bastante robusto con respecto al número de ondas parciales que contribuyen a la dinámica rotacional al variar Δt_{on} , mientras que es muy

sensible en cuanto al peso relativo de cada una de ellas, como se ha discutido anteriormente.

Si el estado inicial es un nivel rotacionalmente excitado se llega a resultados similares a los anteriormente discutidos. También se ha investigado la dinámica rotacional de un dímero sometido a un tren de pulsos, con periodos de ausencia del campo intercalados entre ellos. El análisis de la población rotacional en este caso revela que el número de ondas parciales involucradas en la dinámica permanece aproximadamente constante, i.e. es independiente del número de pulsos sucesivos aplicados, por lo que una mayor exposición a este campo variable no excita niveles rotacionales más altos en la molécula. Lo que sí cambia drásticamente entre los diferentes pulsos es el peso relativo de los niveles rotacionales, indicando de nuevo la alta sensibilidad al proceso específico de encendido.

Consideremos unos tiempos de encendido y apagado de $\Delta t_{\text{on}} = \Delta t_{\text{off}} = 186,75\text{ps} \simeq 2,43T_r$ y una intensidad máxima del campo $F = 10^{-4}$ u.a. La dinámica postpulso está controlada esencialmente por los dos primeros niveles rotacionales con coeficientes $|c_0|^2 = 0,6955$ y $|c_1|^2 = 0,3022$, y diferencia de fase $\Delta\varphi_{1,0} = 5,535$. La evolución temporal de la densidad de probabilidad angular y del valor esperado $\langle \cos \theta \rangle$ se representan en las Figuras 8.6 y 8.7, respectivamente. La dinámica rotacional final del LiCs con este pulso es muy similar a la del modelo de dos modos rotacionales mostrado en la Figura 8.2(b). Las perturbaciones y distorsiones que aparecen son debidas a las pequeñas contribuciones del resto de ondas parciales. El cuasi punto fijo $\theta = \pi/2$, con un rango de valores $\rho(\pi/2, t) \simeq 0,31 - 0,38$ a lo largo de un periodo rotacional, divide la dinámica en dos lóbulos bien localizados, que no se solapan y están situados en cada uno de los dos hemisferios. Para $t_f + 0,13T_r \lesssim t \lesssim t_f + 0,63T_r$, $\rho(\theta, t)$ se concentra en la región $\pi/2 \leq \theta \leq \pi$, y esta orientación antiparalela alcanza su máximo $\langle \cos \theta \rangle = -0,54$ en $t = t_f + 0,37T_r$. El resto del tiempo el paquete de ondas se localiza en la región $0 \leq \theta \leq \pi/2$ con una orientación máxima $\langle \cos \theta \rangle = 0,52$ en $t = t_f + 0,89T_r$.

Como segundo ejemplo se somete a la molécula LiCs a un campo con tiempos de encendido y apagado de $\Delta t_{\text{on}} = \Delta t_{\text{off}} = 167\text{ps} \simeq 2,17T_r$ y manteniendo la intensidad máxima a $F = 10^{-4}$ u.a. La dinámica rotacional se describe en este caso con suficiente precisión a través de los tres niveles rotacionales más bajos, con coeficientes $|c_0|^2 = 0,6323$, $|c_1|^2 = 0,3170$ y $|c_2|^2 = 0,0460$, y con las diferencias de fase $\Delta\varphi_{1,0} = 5,50$ y $\Delta\varphi_{2,1} = 0,85$. La evolución temporal del correspondiente valor esperado $\langle \cos \theta \rangle$ y de la densidad de probabilidad angular se muestran en las Figuras 8.7 y 8.8, respectivamente. El paquete de ondas exhibe efectos de localización pronunciados, concentrándose en cada hemisferio una vez por periodo rotacional. Se localiza en la región $\pi/2 \leq \theta \leq \pi$ para $t_f + 0,14T_r \lesssim t \lesssim t_f + 0,59T_r$, y en el primer hemisferio en el intervalo de tiempo complementario. El valor

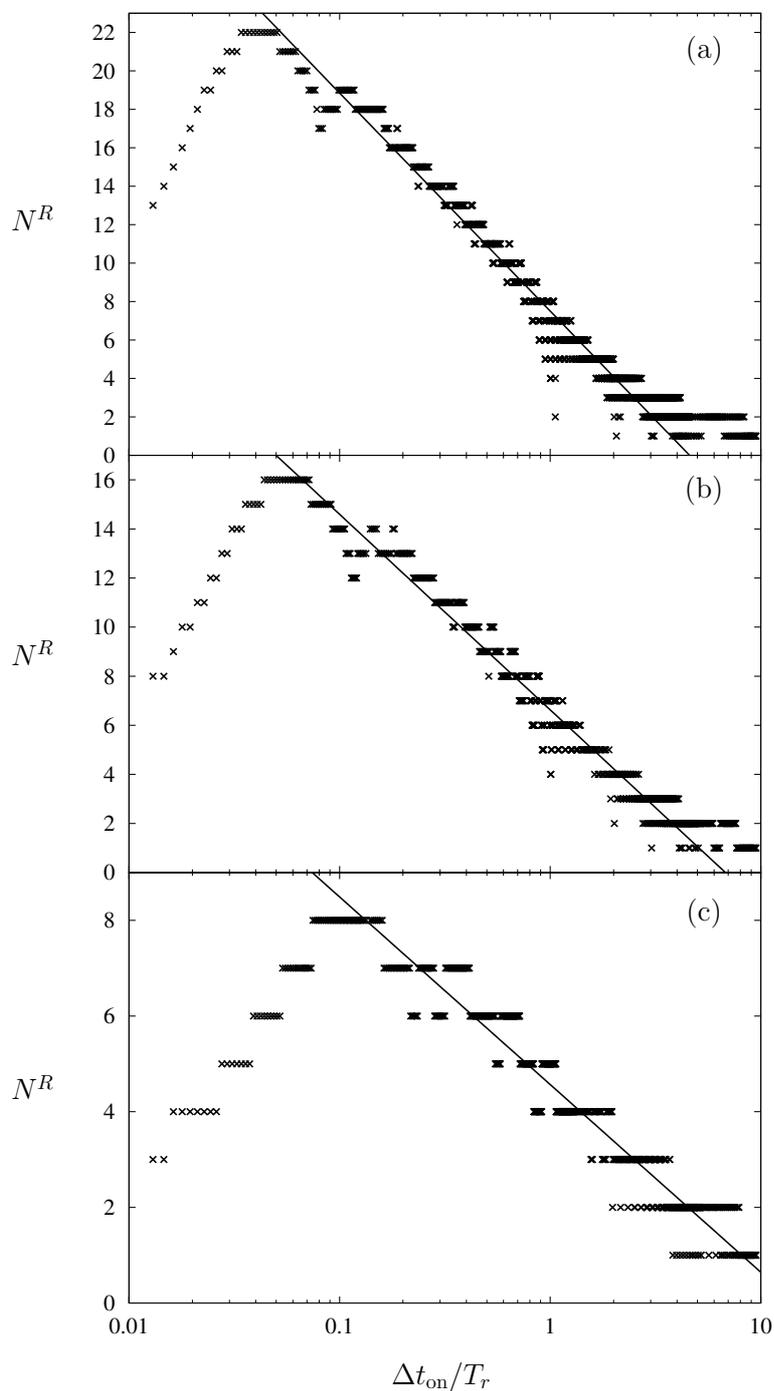


Figura 8.5: Número de ondas parciales que contribuyen a la dinámica rotacional post-pulso en función del tiempo de encendido $\Delta t_{\text{on}} = \Delta t_{\text{off}}$, para las intensidades máximas del campo $F = 10^{-4}$ (a), $5 \cdot 10^{-5}$ (b) y 10^{-5} (c) u.a. Las líneas continuas corresponden a ajustes logarítmicos de los resultados numéricos.

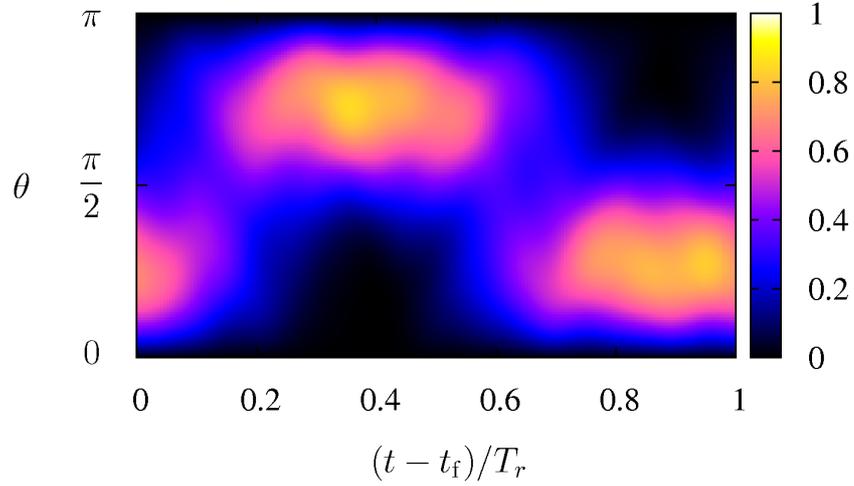


Figura 8.6: Densidad de probabilidad angular $\sin\theta\rho(\theta, t)$ en el régimen final en ausencia de campo, tras un proceso determinado por unos tiempos de encendido y apagado de $\Delta t_{\text{on}} = \Delta t_{\text{off}} = 186,75$ ps y una intensidad máxima del campo $F = 10^{-4}$ u.a.

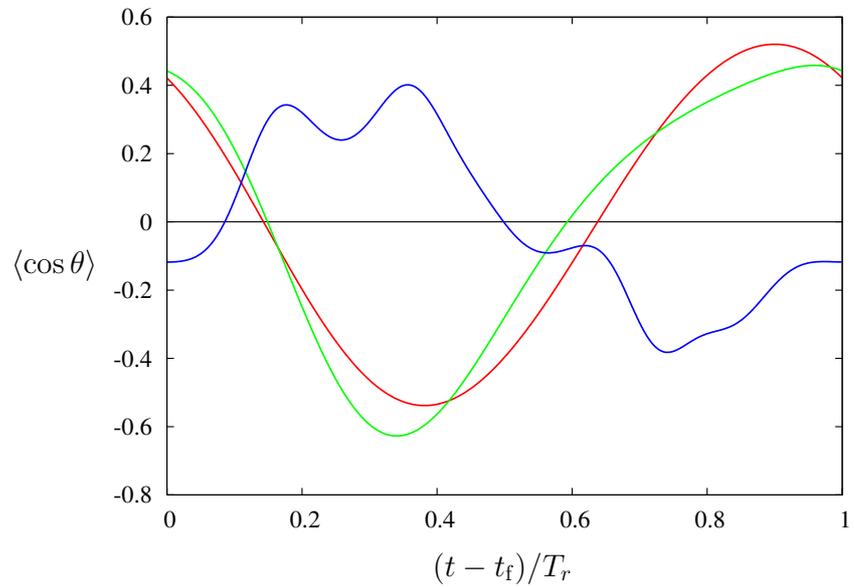


Figura 8.7: Evolución del valor esperado $\langle \cos \theta \rangle$ durante el régimen en ausencia de campo para las duraciones $\Delta t_{\text{on}} = \Delta t_{\text{off}} = 186,75$ ps (línea roja), 167 ps (línea verde) y $44,5$ ps (línea azul), para la intensidad máxima del campo $F = 10^{-4}$ u.a.

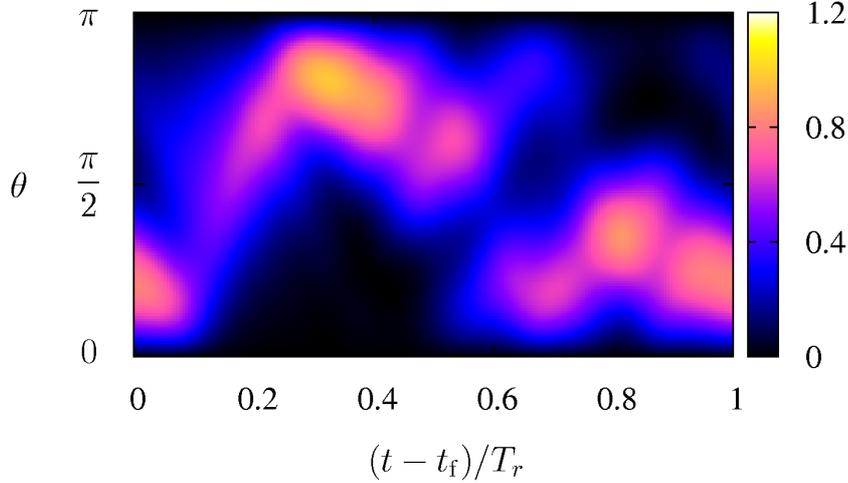


Figura 8.8: Igual que la Figura 8.6 pero para las duraciones $\Delta t_{\text{on}} = \Delta t_{\text{off}} = 167$ ps.

esperado $\langle \cos \theta \rangle$ muestra en estos intervalos valores negativos y positivos, i.e. orientación antiparalela y paralela de la molécula a lo largo del eje del campo, respectivamente, (véase la Figura 8.7). Los valores máximos de la orientación con $\langle \cos \theta \rangle = -0,63$ y $0,46$ se obtienen en $t = t_f + 0,33 T_r$ y $t = t_f + 0,95 T_r$, respectivamente. La densidad de probabilidad angular presenta un patrón similar al del modelo de tres modos descrito en la Figura 8.2(c).

Por último consideramos un proceso altamente no adiabático, con $\Delta t_{\text{on}} = \Delta t_{\text{off}} = 44,5$ ps y $F = 10^{-4}$ u.a. Una descripción completa del sistema requiere 11 ondas parciales para abarcar el 99.9% de la población (véase la Figura 8.5). Sin embargo, los niveles con $J = 0$, $J = 1$ y $J = 3$ contribuyen mayoritariamente con coeficientes $|c_0|^2 = 0,2829$, $|c_1|^2 = 0,2790$ y $|c_3|^2 = 0,3277$, y diferencias de fase $\Delta\varphi_{1,0} = 4,95$ y $\Delta\varphi_{3,1} = 2,68$. Los pesos $|c_J|^2$ del resto de estados son un orden de magnitud inferiores, incluida la onda d con $|c_2|^2 = 0,0015$. En las Figuras 8.7 y 8.9 se muestra la evolución del valor esperado $\langle \cos \theta \rangle$ y de la densidad de probabilidad angular post-pulso, respectivamente. La dinámica rotacional es cualitativamente similar a la del modelo de tres modos analizado en la Sección 8.2.1, véase la Figura 8.2(d). De nuevo se observan fenómenos de localización del paquete de ondas en cada uno de los dos hemisferios para intervalos de tiempo diferentes. Sin embargo ahora la densidad angular tiene en cada mitad del espacio un comportamiento oscilatorio con el tiempo, que también se ve reflejado en la evolución de $\langle \cos \theta \rangle$ (véase la Figura 8.7). Estos fenómenos no son muy pronunciados, de hecho, para $t_f + 0,08 T_r \lesssim t \lesssim t_f + 0,5 T_r$, el paquete de ondas se encuentra principalmente localizado en la región $0 \leq \theta \leq \pi/2$, y $\langle \cos \theta \rangle$ oscila alcanzando un valor máximo de $\langle \cos \theta \rangle = 0,40$. Durante

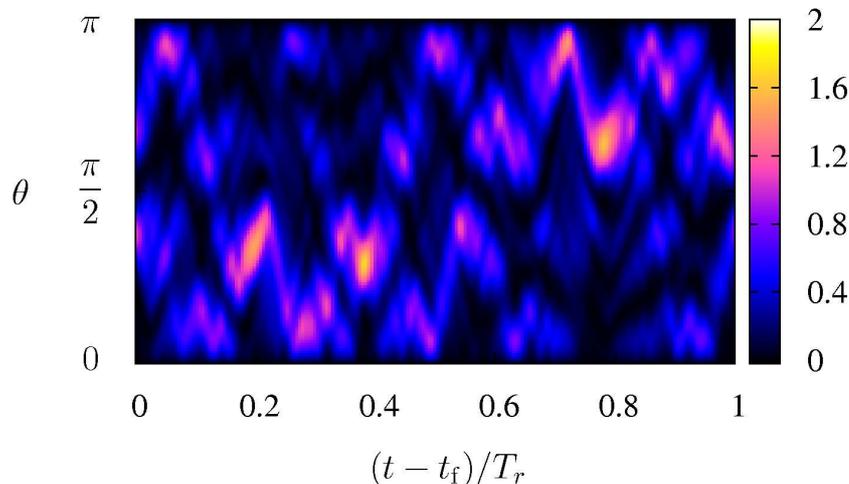


Figura 8.9: Igual que la Figura 8.6 pero para las duraciones $\Delta t_{\text{on}} = \Delta t_{\text{off}} = 44,5$ ps.

el resto del tiempo encontramos a la molécula en la región $\pi/2 \leq \theta \leq \pi$, estando débilmente orientada antiparalelamente al campo, con un valor mínimo de $\langle \cos \theta \rangle = -0,38$. Por otro lado, la pequeña contribución de estados rotacionales con momento angular par, especialmente la onda d , provoca que el punto fijo $\theta = \pi/2$ se difumine y no tenga un valor constante.

8.2.4. Pulso en el régimen de frecuencias

La transformada de Fourier del pulso temporal $\mathcal{F}(t)$ definido en (8.1) permite estimar las frecuencias de los fotones involucrados en el mismo, y los estados rotacionales que podrían contribuir en la dinámica postpulso. Para llevar a cabo tal análisis se ha desplazado temporalmente $\mathcal{F}(t)$ de forma que sea simétrico con respecto al origen de tiempo $t = 0$. Nuestro estudio se va a restringir a pulsos con duraciones del encendido y apagado iguales, y además consideraremos la presencia de un periodo con intensidad de campo constante entre ambos. La transformada de Fourier $\hat{\mathcal{F}}(\omega)$ de $\mathcal{F}(t)$ viene dada por la expresión

$$\hat{\mathcal{F}}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{F}(t) \exp(-i\omega t) dt. \quad (8.8)$$

Las energías $\Delta E = \hbar\omega$ que pueden excitar rotacionalmente la molécula vienen dadas por $\Delta E = E_J - E_0 = \hbar\omega_J$ con $\omega_J = J(J+1)\hbar\langle R^{-2} \rangle / (2\mu) = J(J+1)\pi/T_r$, donde se ha usado el periodo rotacional $T_r = 2\pi\mu/\hbar\langle R^{-2} \rangle$. La dependencia de ω_J en T_r hace que el efecto del campo varíe según el sistema y la banda vibracional considerados. Un periodo rotacional más pequeño implica mayores valores de ω_J que se traduce en un mayor grado de adiabaticidad para un pulso determinado.

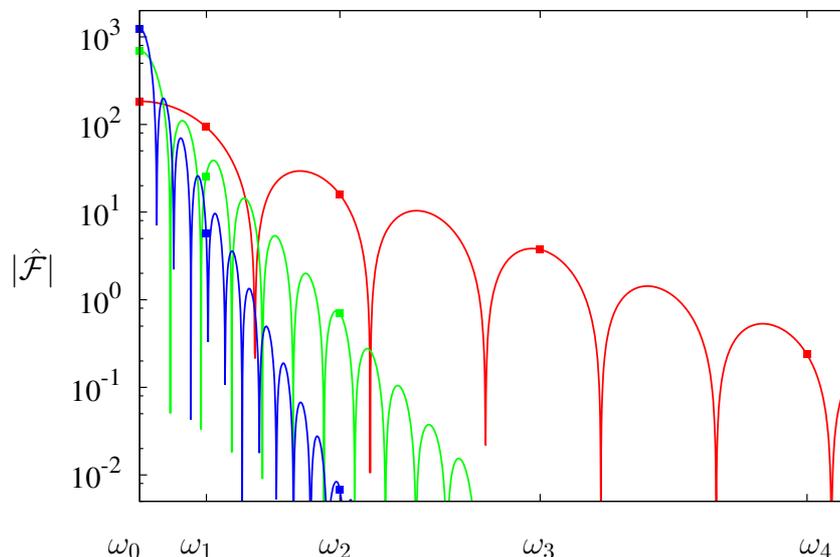


Figura 8.10: Transformada de Fourier $|\hat{\mathcal{F}}(\omega)|$ para los pulsos con tiempos de encendido $\Delta t_{\text{on}} = \Delta t_{\text{off}} = 44,5\text{ps}$ (línea roja), 167ps (línea verde) y 300ps (línea azul), e intensidad máxima $F = 10^{-4}$ u.a. Con símbolos del mismo color que las líneas se marcan los valores correspondientes a las frecuencias ω_J , $J = 0, \dots, 4$.

En la Figura 8.10 se representa $|\hat{\mathcal{F}}(\omega)|$ en función de ω para tres pulsos $\mathcal{F}(t)$ con tiempos de encendido/apagado $\Delta t_{\text{on}} = \Delta t_{\text{off}} = 44,5\text{ps}$, 167ps y 300ps , suprimiendo en todos el régimen intermedio de campo constante, y con la intensidad máxima $F = 10^{-4}$ u.a. En esta gráfica también se han señalado los valores de ω_J y $|\hat{\mathcal{F}}(\omega_J)|$ para el estado vibracional fundamental de la molécula de LiCs. Al aumentar Δt_{on} se estrecha la distribución de frecuencias, y se reduce el peso de las frecuencias más altas. Esto significa, tal y como vimos anteriormente, que cuanto más lento sea el encendido menos son los estados rotacionales que influyen en la dinámica postpulso. Por otro lado, $|\hat{\mathcal{F}}(\omega)|$ es linealmente proporcional a la intensidad máxima F , lo que explica por qué se obtiene un mayor número de estados excitados cuanto más grande es el valor de F . Sin embargo, este análisis no permite predecir el peso relativo de los estados involucrados en la dinámica, aunque sí una estimación del número de ondas parciales que serán necesarias para describir el sistema.

Finalmente se considera el efecto de un régimen de campo constante entre el encendido y el apagado del mismo. En la Figura 8.11 se representa la transformada de Fourier $|\hat{\mathcal{F}}(\omega)|$ para los pulsos con intensidad máxima $F = 10^{-4}$ u.a., tiempos de encendido y apagado de $44,5$ ps y duración del régimen intermedio de campo constante $\Delta t_c = 10, 30$ y 100 ps. Las tres distribuciones de frecuencia son muy similares entre sí, diferenciándose únicamente en el valor de $|\hat{\mathcal{F}}(\omega_J)|$. Esto indica que la presencia de un periodo

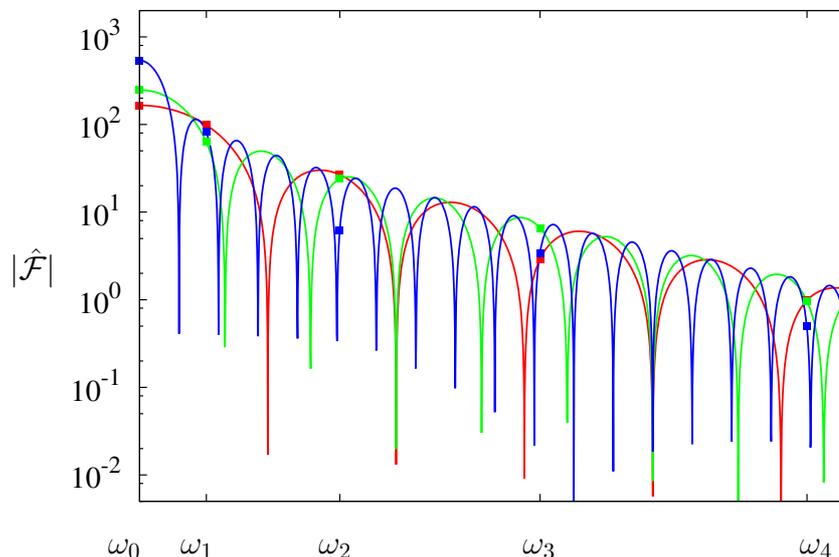


Figura 8.11: Transformada de Fourier $|\hat{\mathcal{F}}(\omega)|$ para los pulsos con tiempos de encendido y apagado de $\Delta t_{\text{on}} = \Delta t_{\text{off}} = 44,5\text{ps}$, y tiempos de campo constante $\Delta t_c = 10\text{ps}$ (línea roja), 30ps (línea verde) y 100ps (línea azul), e intensidad máxima $F = 10^{-4}$ u.a. Con símbolos del mismo color que las líneas se marcan los valores correspondientes a las frecuencias ω_J , $J = 0, \dots, 4$.

de campo constante no modifica significativamente el número de estados excitados en la dinámica final.

8.2.5. Análisis de la población pendular en el régimen de campo constante

En esta sección nuestra atención se centra en la dinámica rotacional en el intervalo de tiempo Δt_c cuando la intensidad del campo se mantiene constante. De nuevo como estado inicial tomamos el nivel rovibracional fundamental. En presencia de un campo intenso los sistemas moleculares se caracterizan por la hibridación del momento angular y una pronunciada orientación que dependen de la intensidad del mismo. El momento dipolar de la molécula de LiCs es negativo, así que el sistema se orienta de antiparalelamente al campo eléctrico.

Análogamente al análisis realizado del paquete de ondas final en términos de los armónicos esféricos, se puede hacer un desarrollo en serie de la correspondiente función de onda usando ahora la base formada por las funciones de onda pendulares $\{\psi_k^F(R, \theta)\}$ que son autoestados del Hamiltoniano (7.6) cuando $\mathcal{F}(t) = F$. Por lo tanto, para $t_c \leq t \leq t_{\text{off}}$, el paquete de ondas

se puede como

$$\Psi(R, \theta, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_{k=0}^{N^F-1} d_k \psi_k^F(R, \theta) e^{-iE_k^F t/\hbar}.$$

Esta expresión debería tener infinitos sumandos pero se ha asumido que sólo N^F estados pendulares son necesarios para describir el sistema con la precisión suficiente. Los coeficientes d_k son en general complejos, satisfacen que $\sum_k |d_k|^2 = 1$, y su módulo al cuadrado $|d_k|^2$ representa la probabilidad de encontrar la molécula en el estado pendular k -ésimo.

Se ha estudiado la evolución de las contribuciones de los cuatro primeros estados pendulares, $|d_0|^2$, $|d_1|^2$, $|d_2|^2$ y $|d_3|^2$, en función de la duración del encendido Δt_{on} , para una intensidad de campo máxima $F = 10^{-4}$ u.a., véase la Figura 8.12. Al aumentar el tiempo de encendido crece la adiabaticidad del proceso, y la población del primer estado pendular $|d_0|^2$ tiende monótonamente a la unidad. Para $\Delta t_{\text{on}} = 100$ ps, los pesos de los tres primeros estados son $|d_0|^2 = 0,7261$, $|d_1|^2 = 0,2$ y $|d_2|^2 = 0,0547$. Mientras que para $\Delta t_{\text{on}} = 200$ ps, el 92,3% de la población se encuentra en el estado pendular fundamental, y llega al 99,5% para $\Delta t_{\text{on}} = 400$ ps. Para un encendido instantáneo, i.e. $\Delta t_{\text{on}} = 0$ ps, hay una gran cantidad de estados pendulares contribuyendo a la dinámica. Los coeficientes $|d_k|^2$ toman los valores correspondientes a la descomposición del estado fundamental rotacional en ausencia de campo en términos de esta base. De hecho, para un encendido rápido de $\Delta t_{\text{on}} = 10$ ps son necesarios 14 estados para describir el sistema, con contribuciones $0,01 \lesssim |d_i|^2 \lesssim 0,14$.

De forma análoga a como se hizo para el caso de la dinámica postpulso, se calcula el número N^P de coeficientes necesario para obtener el 99,9% de la población pendular. N^P proporciona una estimación del grado de adiabaticidad del proceso. En Figura 8.13 se muestra N^P en función del tiempo de encendido Δt_{on} para las intensidades máximas del campo $F = 10^{-4}$, $5 \cdot 10^{-5}$ y 10^{-5} u.a. En los tres casos N^P muestra un comportamiento cualitativamente similar pero cuantitativamente diferente al variar Δt_{on} . Inicialmente, N^P permanece constante, al aumentar Δt_{on} N^P decrece monótonamente tendiendo a la unidad en el límite adiabático. Para $F = 10^{-4}$ u.a. se ha realizado un ajuste de estos resultados numéricos usando la función $N_{\text{fit}}^P = 1 + N_{\text{max}}^P \exp(-B\Delta t_{\text{on}}/T_r)$, con los parámetros $N_{\text{max}}^P = 14$ y $B = 0,75$. Nótese que esta función reproduce tanto el comportamiento constante para valores pequeños de Δt_{on} como el límite adiabático. De hecho $N = 1 + N_{\text{max}}^P$ es el número máximo de estados que se obtienen tras un encendido instantáneo (hasta un 99,9% de la contribución total). Por tanto, N_{max}^P depende sólo de la intensidad máxima F . El parámetro B depende del perfil específico del campo (8.1) y de F . Para $F = 5 \cdot 10^{-5}$ u.a., se encuentra que $N_{\text{max}}^P = 10$ y $B = 0,58$, y el *plateau* inicial se extiende hasta $\Delta t_{\text{on}} = 0,2T_r$, véase la Figura 8.13(b). Y para $F = 10^{-5}$ u.a. se tiene que

$N_{\max}^P = 5$ y $B = 0,37$, y la pendiente de N^P al variar Δt_{on} es más suave que en los casos anteriores, véase la Figura 8.13(c). En particular, para $\Delta t_{\text{on}} = T_r$, sólo 4 estados pendulares se necesitan para describir la dinámica rotacional, mientras que son 7 si $F = 10^{-4}$ u.a.

En el régimen de campo constante, el cuadrado del momento angular no es una constante de movimiento, y su valor esperado $\langle \vec{J}^2 \rangle$ muestra un interesante fenómeno de pulsación irregular. En términos de las autofunciones pendulares se tiene que

$$\begin{aligned} \langle \vec{J}^2 \rangle &= \sum_{k=0}^{N^F-1} |d_k|^2 \sum_{J=0}^{N-1} |p_{J,k}|^2 J(J+1) \hbar^2 \\ &+ 2 \sum_{k' > k=0}^{N^F-1} \sum_{J=0}^{N-1} |d_k| |d_{k'}| p_{J,k} p_{J,k'} J(J+1) \hbar^2 \\ &\times \cos \left(\frac{(E_k^F - E_{k'}^F)t}{\hbar} - \varphi_k^F + \varphi_{k'}^F \right), \end{aligned} \quad (8.9)$$

donde los coeficientes $p_{J,k} = \langle \Psi_k^F | \Psi_{0,J} \rangle$ satisfacen que $p_{J,k}^* = p_{J,k}$ y son independientes de t . En esta expresión, el primer término es un valor medio, mientras que el segundo representa un conjunto de oscilaciones controladas por las diferencias de las energías pendulares a través de las frecuencias $(E_k^F - E_{k'}^F)/\hbar$. Al contrario que en el caso de ausencia de campo, estas frecuencias no son proporcionales al inverso del periodo rotacional de la molécula y no forman un conjunto conmensurable. Esto es debido a que el espectro no posee el interespaciado proporcional a $J+1$ que dentro de la aproximación de rotador efectivo caracteriza a los niveles rotacionales [108].

El comportamiento de $\langle \vec{J}^2 \rangle$ en función del tiempo cuando el encendido se realiza en un periodo rotacional y la intensidad máxima es $F = 10^{-4}$ u.a. se muestra en la Figura 8.14. La población pendular resultante está dominada por los coeficientes $|d_0|^2 = 0,6283$, $|d_1|^2 = 0,2358$, $|d_2|^2 = 0,0876$ y $|d_3|^2 = 0,0318$. $\langle \vec{J}^2 \rangle$ presenta rápidas oscilaciones en torno al valor medio 21,31 y una pronunciada pulsación irregular. Usando las energías pendulares de los estados involucrados, se encuentra que las principales contribuciones al término oscilatorio de la expresión (8.9) vienen dadas por los pares $(k, k') = (0, 1)$ y $(k, k') = (1, 2)$, cuyas frecuencias son $(E_k^F - E_{k'}^F)/(2\pi\hbar) = 1,680$ THz y 1,636 THz, respectivamente. Estas dos frecuencias son responsables de un fenómeno de pulsación con un semiperiodo de $1,88 T_r$, que tiene lugar cinco veces en el intervalo de 10 periodos rotacionales considerado en la figura. Las interferencias debidas a las otras frecuencias involucradas provocan pulsaciones de orden superior que se superponen entre sí, e.g. la envolvente de larga duración en la Figura 8.14.

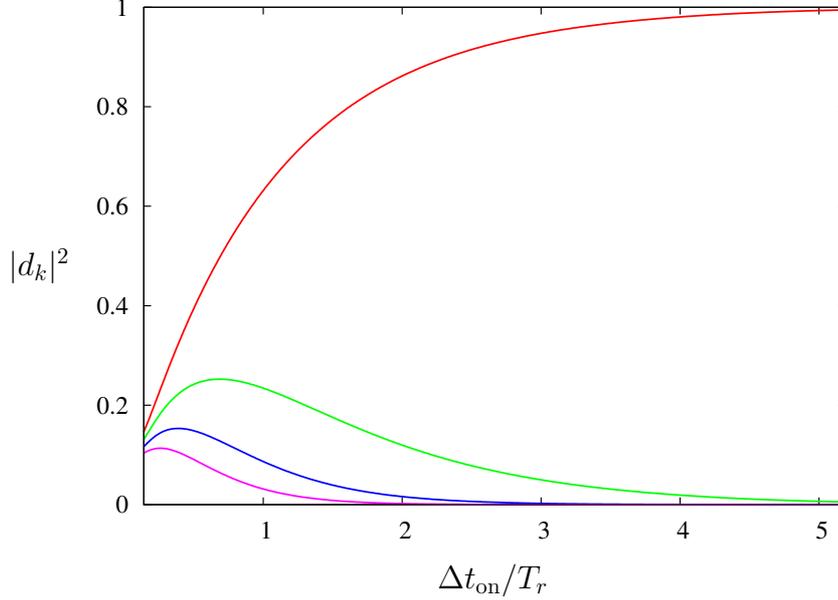


Figura 8.12: Coeficientes $|d_0|^2$ (línea roja), $|d_1|^2$ (línea verde), $|d_2|^2$ (línea azul) y $|d_3|^2$ (línea magenta) en el régimen de campo constante, en función de la duración del encendido del campo Δt_{on} y para $F = 10^{-4}$ u.a.

8.3. Dinámica en presencia de una combinación de campos dependientes del tiempo y perpendiculares entre sí

En esta sección se estudia la dinámica rotacional de la molécula de LiCs sometida a una combinación de campos eléctricos dependientes del tiempo, perpendiculares entre sí y paralelos a los ejes \hat{x} y \hat{z} del sistema de referencia del laboratorio. El perfil temporal del pulso consiste en un encendido exponencial en la dirección \hat{z} hasta la intensidad máxima F , a continuación el campo se rota hacia el eje \hat{x} , de forma tal que alcanza la intensidad máxima en la componente x al mismo tiempo que se anula la z . Nótese que durante el giro la intensidad siempre se mantiene constante. Finalmente, la desconexión del campo en la dirección \hat{x} se lleva a cabo por medio de la misma función exponencial usada para el encendido. Matemáticamente, este pulso toma la siguiente forma

$$\mathcal{F}_z(t) = \begin{cases} Ff\left(5 + 10\frac{t-t_{\text{rot}}}{t_{\text{rot}}-t_{\text{on}}}\right), & \text{si } t_{\text{on}} \leq t < t_{\text{rot}} \\ Fg\left(\frac{t-t_{\text{off}}}{t_{\text{rot}}-t_{\text{off}}}\right), & \text{si } t_{\text{rot}} \leq t < t_{\text{off}} \\ 0, & \text{en otro caso,} \end{cases} \quad (8.10)$$

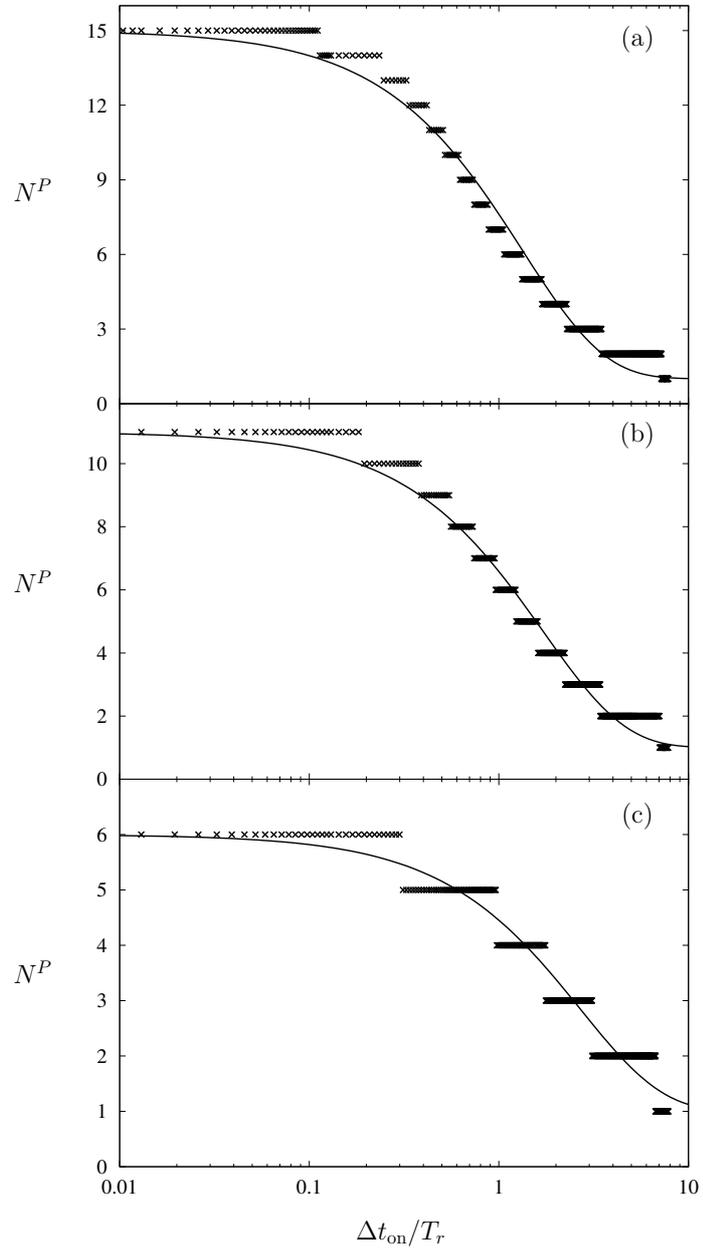


Figura 8.13: Número de estados pendulares que contribuyen a la dinámica rotacional durante el régimen de campo constante en función del tiempo de encendido Δt_{on} , para las intensidades máximas del campo $F = 10^{-4}$ (a), $5 \cdot 10^{-5}$ (b) y 10^{-5} (c) u.a. Las líneas continuas corresponden a ajustes exponenciales de los resultados numéricos.

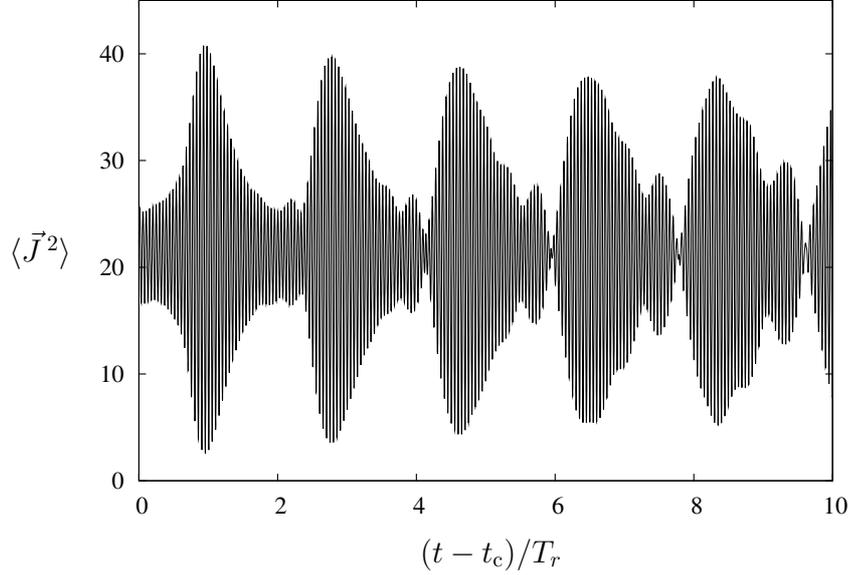


Figura 8.14: Evolución del valor esperado $\langle \vec{J}^2 \rangle$ durante el régimen de campo constante para un tiempo de encendido $\Delta t_{\text{on}} = T_r$ e intensidad máxima del campo $F = 10^{-4}$ u.a.

$$\mathcal{F}_x(t) = \begin{cases} Fg\left(\frac{t-t_{\text{rot}}}{t_{\text{off}}-t_{\text{rot}}}\right), & \text{si } t_{\text{rot}} \leq t < t_{\text{off}} \\ Ff\left(5 + 10\frac{t-t_{\text{off}}}{t_{\text{off}}-t_f}\right), & \text{si } t_{\text{off}} \leq t < t_f \\ 0, & \text{en otro caso,} \end{cases} \quad (8.11)$$

donde $f(t) = (1 + e^{-2t})^{-1}$ y $g(t) = \sin^2(t\pi/2)$. El campo está caracterizado por cuatro parámetros: la intensidad máxima alcanzada F , y las duraciones del encendido $\Delta t_{\text{on}} = t_{\text{rot}} - t_{\text{on}}$, la rotación $\Delta t_{\text{rot}} = t_{\text{off}} - t_{\text{rot}}$ y el apagado del campo $\Delta t_{\text{off}} = t_f - t_{\text{off}}$. En la Figura 8.15 se muestran las dos componentes del campo eléctrico como función del tiempo. Tomaremos en todos los casos el tiempo inicial igual a cero, $t_{\text{on}} = 0$ y la intensidad máxima como $F = 10^{-5}$ u.a.

Una descripción completa del sistema implica resolver la ecuación de Schrödinger asociada al Hamiltoniano rovibracional (7.8). Esto, como ya se indicó en la Sección 7.4.4 del capítulo anterior, resulta muy costoso computacionalmente, lo que implicaría que para realizar el presente estudio serían necesarios tiempos de ejecución de los programas del orden de años. Por tanto, para poder llevar a cabo este análisis suponemos que el campo no afecta a la dinámica vibracional, y que el espaciado energético rotacional es inferior al vibracional, de forma que podemos emplear la aproximación del rotador efectivo descrita en el capítulo anterior. El Hamiltoniano del rotador

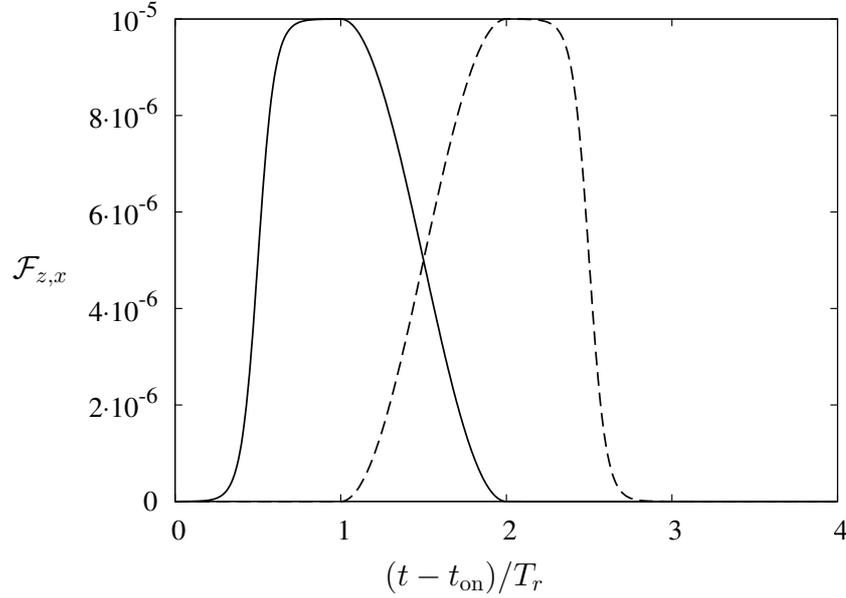


Figura 8.15: Perfil de las componentes del campo eléctrico $\mathcal{F}_z(t)$ y $\mathcal{F}_x(t)$ (líneas continua y discontinua, respectivamente) como función del tiempo para $\Delta t_{\text{on}} = \Delta t_{\text{rot}} = \Delta t_{\text{off}} = T_r$ y una intensidad máxima $F = 10^{-5}$ u.a.

efectivo para la banda fundamental vibracional toma la forma

$$H_\nu = \frac{1}{2\mu} \langle R^{-2} \rangle_0 \vec{J}^2 + E_\nu^{(0)} - \langle D(R) \rangle_0 (\mathcal{F}_z(t) \cos \theta + \mathcal{F}_x(t) \sin \theta \cos \phi).$$

La diferencia de esta expresión con respecto a la (7.11) es que el campo depende del tiempo. Para resolver la ecuación de Schrödinger asociada a este Hamiltoniano se utiliza la técnica del *split operator* junto con las representaciones en variable discreta y en base finita, descritas en el capítulo anterior.

Las propiedades de una molécula diatómica polar en presencia de un campo eléctrico son independientes de la dirección del campo. Fijadas dos direcciones las autofunciones de los correspondientes Hamiltonianos están relacionadas por una rotación espacial. Los niveles pendulares con el campo paralelo al eje \hat{z} están formados por una superposición coherente de estados rotacionales con el número cuántico magnético fijo. La rotación de un armónico esférico $Y_{J,M}(\theta, \phi)$ da lugar a una combinación lineal de armónicos esféricos con el mismo J y todos los valores posibles de M . Por tanto, los estados pendulares con el campo paralelo al eje \hat{x} están formados por una superposición coherente de estados rotacionales con distintos números cuánticos rotacional y magnético.

Para analizar la dinámica rotacional tras el giro en $t = t_{\text{rot}}$ o en el régimen post-pulso para $t \geq t_{\text{off}}$ se puede expresar el paquete de ondas

como un desarrollo en serie en una base. Aunque lo normal sería usar en cada caso la base propia de estos sistemas, por simplicidad y para poder estudiar la población transferida a estados con número cuántico magnético no nulo, hemos decidido usar la base formada por las funciones de onda rotacionales en ausencia de campo. Así, dentro del marco de trabajo de la aproximación del rotador efectivo el paquete de ondas se puede escribir como

$$\Psi(\theta, \phi, t) = \sum_{J=0}^{N-1} \sum_{M=-J}^J c_{J,M} Y_{J,M}(\theta, \phi),$$

donde los coeficientes $c_{J,M}$ cumplen que $\sum_{J=0}^{N-1} \sum_{M=-J}^J |c_{J,M}|^2 = 1$, y $|c_{J,M}|^2$ representa la probabilidad de encontrar la molécula en el estado con números cuánticos J y M . Debido a la componente \hat{x} del campo aparecen niveles con $M \neq 0$, sin embargo, por razones de simetría las contribuciones de los estados con número cuántico magnético M y $-M$ son iguales entre sí, i.e. $|c_{J,M}|^2 = |c_{J,-M}|^2$.

8.3.1. Efecto de la rotación del campo

Comenzamos analizando el efecto de la rotación del campo, suponiendo que inicialmente éste es paralelo al eje \hat{z} y el sistema está en un autoestado pendular Ψ^F . Una rotación adiabática del mismo resulta en un estado pendular del Hamiltoniano con el campo en el eje \hat{x} , $\mathcal{R}\Psi^F e^{i\varphi}$, y solamente adquiere una fase φ adicional. El resultado final únicamente depende del tiempo de rotación Δt_{rot} a través de esta fase. Si se proyecta esta función de onda final sobre una base cualquiera, φ es simplemente una fase global. Es por tanto irrelevante para la densidad de probabilidad y para los coeficientes de la proyección. En este caso el régimen adiabático se caracteriza siempre por el mismo paquete de ondas, salvo esta fase global, sea cual sea la duración de la rotación.

Como primer ejemplo se ha tomado como estado inicial el nivel rotacional fundamental $\psi_{0,0}^F$ y $F = 10^{-5}$ u.a. En la Figura 8.16 se representan los coeficientes $|c_{J,M}|^2$, con $J = 0, 1, 2$ y $|M| = 0, 1, 2$, del desarrollo en serie en función del tiempo de rotación Δt_{rot} . Todos los coeficientes presentan una evolución cualitativamente muy similar al aumentar Δt_{rot} . Inicialmente tienen un comportamiento oscilatorio y alcanzan rápidamente el régimen adiabático para $\Delta t_{\text{rot}} \geq T_r$ manteniendo valores constantes para rotaciones del campo más lentas. Esta rapidez para alcanzar el régimen adiabático contrasta con los tiempos característicos del encendido del campo, que eran del orden de varios periodos rotacionales. Una explicación de este hecho es que durante el giro la intensidad del campo siempre se mantiene constante y solamente varía su orientación. Se trata por tanto de un proceso menos agresivo que el encendido, y la molécula puede adaptarse a él más fácilmente. Para $\Delta t_{\text{rot}} \geq 0,75T_r$ los estados $(0, 0)$, $(1, \pm 1)$ y $(2, \pm 2)$ son los

más poblados con un 28, 22,5 y 8% del total, respectivamente. El régimen adiabático representa la descomposición en términos de armónicos esféricos del primer estado pendular con el campo paralelo al eje \hat{x} . Si el proceso es instantáneo las tres primeras ondas parciales dominan la dinámica con $|c_{0,0}|^2 = 0,2880$, $|c_{1,0}|^2 = 0,4516$ y $|c_{2,0}|^2 = 0,2097$. Estos valores decrecen al aumentar Δt_{rot} , y para giros muy rápidos con $\Delta t_{\text{rot}} \leq 0,08T_r$ la dinámica está aún controlada por estas tres ondas parciales. De hecho, los estados rotacionales incluidos en esta figura son insuficientes para describir el sistema en el régimen $0,1T_r \leq \Delta t_{\text{rot}} \leq 0,5T_r$, y los correspondientes coeficientes no suman la unidad. Para analizar en detalle este régimen en la Figura 8.17 se representan los $|c_{J,M}|^2$ con $J \leq 4$ y $|M| \leq 4$ para $\Delta t_{\text{rot}} \leq 0,5T_r$, que suponen el 90% de la población total. El comportamiento de los $|c_{J,M}|^2$ con $J \geq 3$ es muy similar, su valor aumenta al incrementar Δt_{rot} , y tras alcanzar un máximo se aproximan a cero, aunque en ocasiones presentan posteriormente un ligero incremento pero manteniendo valores muy bajos. Para $0,1T_r \leq \Delta t_{\text{rot}} \leq 0,25T_r$ son muchos los niveles que contribuyen a la dinámica y todos cumplen que $|c_{J,M}|^2 \leq 0,1$. En particular para $\Delta t_{\text{rot}} = 0,15T_r$, tenemos que $|c_{2,0}|^2 = 0,0549$, $|c_{2,\pm 1}|^2 = 0,0429$ y $|c_{2,\pm 2}|^2 = 0,0236$, Nótese que si se proyectase sobre otra base los resultados obtenidos serían cualitativamente similares a los aquí discutidos.

La situación cambia notablemente cuando la función de onda inicial consiste en una mezcla de dos estados pendulares $\Psi_1^F + \Psi_2^F$. Tras una rotación adiabática se obtiene el siguiente paquete de ondas $(\mathcal{R}\Psi_1^F)e^{i\varphi_1} + (\mathcal{R}\Psi_2^F)e^{i\varphi_2}$, donde cada estado pendular girado ha adquirido una fase característica. La función de onda final se puede escribir como $e^{i\varphi_1}((\mathcal{R}\Psi_1^F) + (\mathcal{R}\Psi_2^F)e^{i(\varphi_2 - \varphi_1)})$, siendo φ_1 y $\varphi_2 - \varphi_1$ las fases global y relativa, respectivamente. Ambas dependen de la duración de la rotación Δt_{rot} . En particular, la fase relativa hace que las proyecciones de esta función de onda en una base arbitraria varíen al modificar Δt_{rot} . Únicamente si se usase la base de los estados pendulares rotados $\{\mathcal{R}\psi_k^F\}$, se obtendría un desarrollo en serie con los coeficientes característicos de un régimen adiabático y las fases serían irrelevantes.

Para describir este fenómeno hemos tomado como estado inicial una combinación de los dos primeros niveles pendulares $(\psi_{0,0}^F + \psi_{1,0}^F)/\sqrt{2}$ y $F = 10^{-5}$ u.a., i.e. los dos primeros estados pendulares con $M = 0$. Las Figuras 8.18 y 8.19 muestran los coeficientes $|c_{J,M}|^2$ de su desarrollo en serie en términos de los armónicos esféricos en función del tiempo de rotación para $\Delta t_{\text{rot}} \leq 3T_r$ y $\Delta t_{\text{rot}} \leq 0,5T_r$, respectivamente. Nótese que ambas figuras presentan un número diferente de ondas parciales. En particular, en la Figura 8.19 solo para algunos instantes de tiempo se muestra el 90% de la población total. De hecho, serían necesarios los coeficientes de todos los estados con $J \leq 5$ para alcanzar al menos el 90% de la población en cualquier instante de tiempo. Si la rotación es instantánea tendríamos que $|c_{0,0}|^2 = 0,5497$, $|c_{1,0}|^2 = 0,3401$, $|c_{3,0}|^2 = 0,0701$ y $|c_{4,0}|^2 = 0,0339$, y el resto de coeficientes

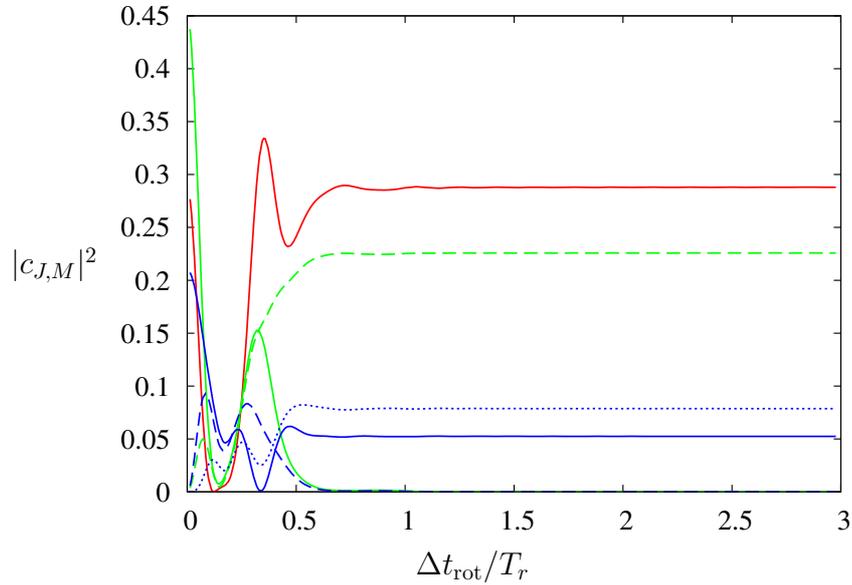


Figura 8.16: Coeficientes $|c_{J,M}|^2$ tras la rotación del campo, en función de la duración de la rotación del mismo Δt_{rot} , partiendo del autoestado pendular fundamental $\psi_{0,0}^F$, y para la intensidad de campo máxima $F = 10^{-5}$ u.a. Código de colores: $J = 0$ (rojo), $J = 1$ (verde), $J = 2$ (azul), $J = 4$ (magenta), $J = 5$ (cian). Código de líneas: $M = 0$ (continua), $M = 1$ (discontinua), $M = 3$ (punteada), $M = 4$ (punto y raya), $M = 5$ (punto, punto y raya).

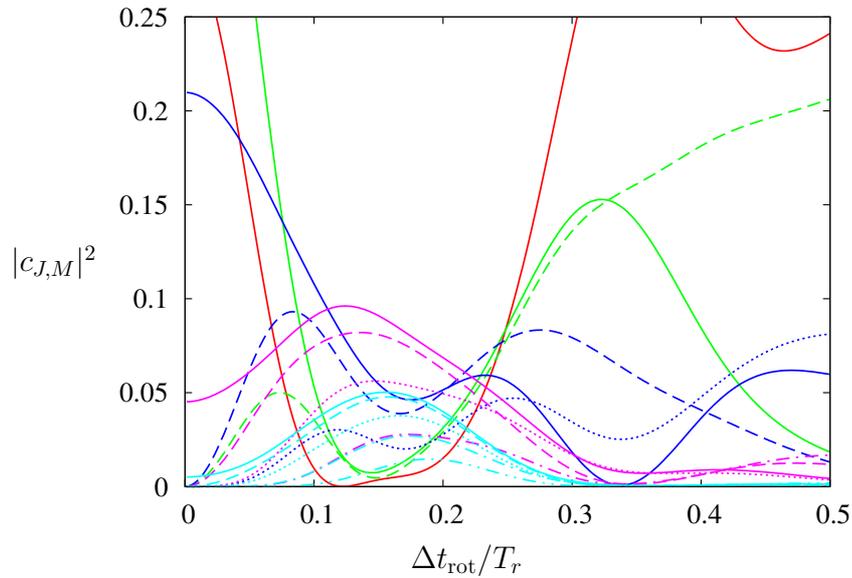


Figura 8.17: Ampliación de la Figura 8.16 para $\Delta t_{\text{rot}} \leq 0,5T_r$. Se ha empleado el código de colores y líneas descrito en esa misma figura.

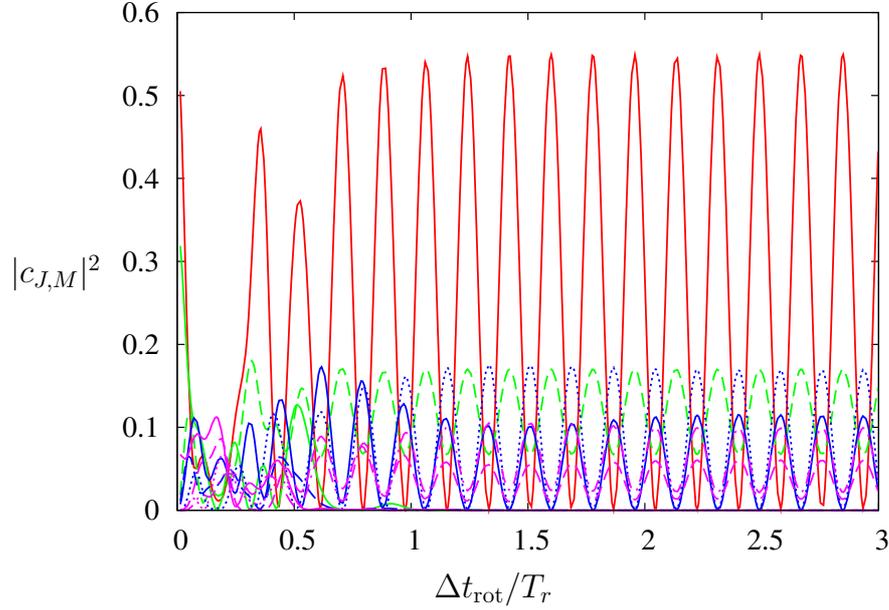


Figura 8.18: Igual que la Figura 8.16 pero con el estado inicial $(\Psi_{0,0}^F + \Psi_{1,0}^F)/\sqrt{2}$. Se ha empleado el código de colores y líneas descrito en esa misma figura.

son al menos un orden de magnitud inferiores. Inicialmente estos valores disminuyen, y tras un giro rápido son muchos los niveles que contribuyen en este sistema. Los $|c_{J,M}|^2$ oscilan irregularmente al aumentar Δt_{rot} . Aunque los niveles con $J = 4$ tienen una contribución más o menos relevante para $0,1T_r \leq \Delta t_{\text{rot}} \leq 0,2T_r$, su peso disminuye y se aproxima a cero para giros más lentos. El régimen adiabático está caracterizado por oscilaciones regulares de los $|c_{J,M}|^2$. La regularidad de las mismas sugiere una dependencia lineal de la fase relativa con Δt_{rot} . En la dinámica rotacional se alternan regiones donde el peso de la onda s es superior al 50%, con otras donde son necesarias muchas ondas parciales para describir el sistema y en particular $|c_{0,0}|^2 \leq 0,05$.

Este fenómeno se puede generalizar si el paquete de onda inicial consiste en una combinación lineal de N estados pendulares. Tras una rotación adiabática del campo, cada una de las funciones de onda de los niveles pendulares rotados va multiplicada por una fase. El sistema está caracterizado por $N - 1$ fases relativas. La interferencia de éstas hace que los $|c_{J,M}|^2$ no presenten oscilaciones regulares al variar Δt_{rot} . Como último ejemplo hemos tomado un estado inicial formado por la siguiente combinación de los tres primeros niveles pendulares con $M = 0$ $(\psi_{0,0}^F + \psi_{1,0}^F + \psi_{2,0}^F)/\sqrt{3}$. En las Figuras 8.20 y 8.21 se representan los coeficientes $|c_{J,M}|^2$ de la proyección del paquete de onda final como función de Δt_{rot} en los intervalos $0 \leq \Delta t_{\text{rot}} \leq 3T_r$ y $0 \leq \Delta t_{\text{rot}} \leq 0,5T_r$, respectivamente. Para $\Delta t_{\text{rot}} = 0$ se tiene $|c_{0,0}|^2 = 0,7778$,

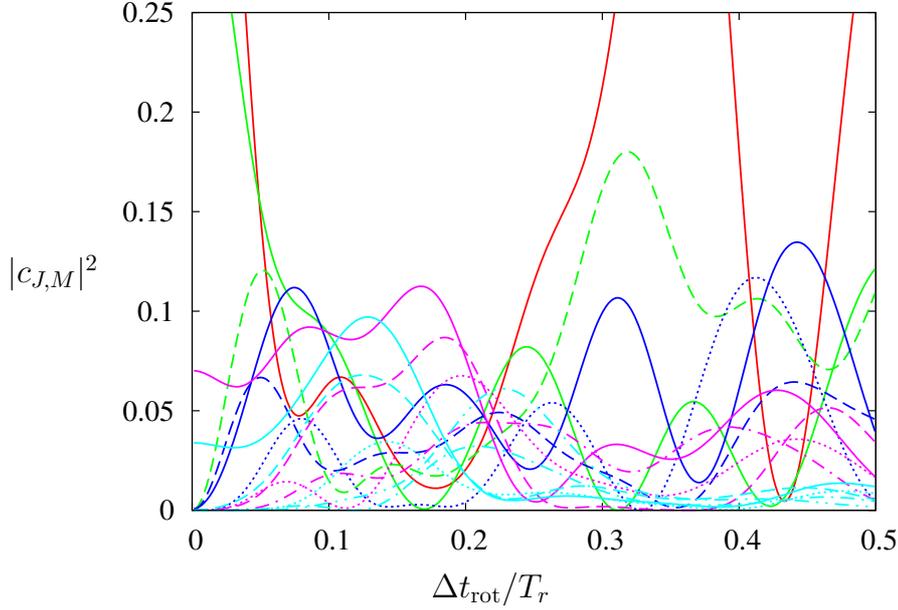


Figura 8.19: Ampliación de la Figura 8.18 para $\Delta t_{\text{rot}} \leq 0,5T_r$. Se ha empleado el código de colores y líneas descrito en la Figura 8.16.

$|c_{1,0}|^2 = 0,1040$, $|c_{2,0}|^2 = 0,0685$, $|c_{4,0}|^2 = 0,029$ y $|c_{5,0}|^2 = 0,0168$, el resto de pesos son inferiores a 0,003. Tras una rotación rápida del campo, ver la Figura 8.21, el sistema está caracterizado por una gran cantidad de estados cuyos coeficientes oscilan al aumentar Δt_{rot} . Excepto para un rango de valores de Δt_{rot} muy pequeño son siempre los niveles con $J = 0$ los que presentan una mayor contribución. En el límite adiabático los $|c_{J,M}|^2$ oscilan de forma irregular y presentan un fenómeno de pulsación debido a la interferencia entre las frecuencias de las fases relativas. En la dinámica al variar Δt_{rot} se alternan dos tipos de regímenes, uno de ellos está dominado por la onda s con un peso en ocasiones superior al 75 %, y en el otro son numerosas las ondas parciales necesarias para describir el sistema y todas cumplen que $|c_{J,M}|^2 < 0,25$.

8.3.2. Población rotacional tras el pulso

A continuación, nuestro interés se centra en investigar el régimen final una vez el campo ha sido apagado y en especial la población transferida a estados con números cuánticos magnéticos no nulos. Para ello junto a los coeficientes $|c_{J,M}|^2$, se va a analizar la magnitud $\Xi_{|M|} = 2(1 + \delta_{|M|0})^{-1} \sum_{J=|M|}^{N-1} |c_{J,|M|}|^2$, donde N es el número máximo de niveles rotacionales considerados. Nótese que en la definición de $\Xi_{|M|}$ se ha tenido en cuenta que para el campo eléctrico considerado $|c_{J,M}|^2 = |c_{J,-M}|^2$. Este

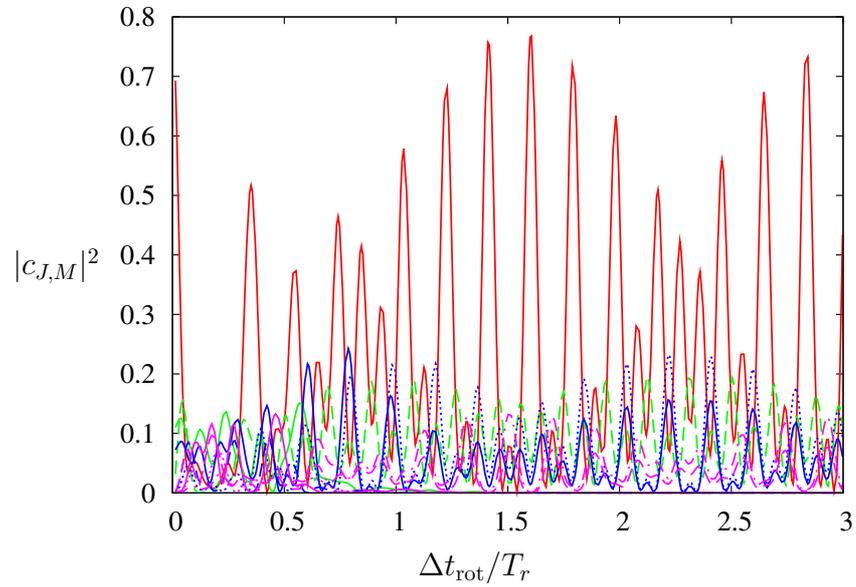


Figura 8.20: Igual que la Figura 8.16 pero con el estado inicial $(\psi_{0,0}^F + \psi_{1,0}^F + \psi_{2,0}^F)/\sqrt{3}$. Se ha empleado el código de colores y líneas descrito en esa misma figura.

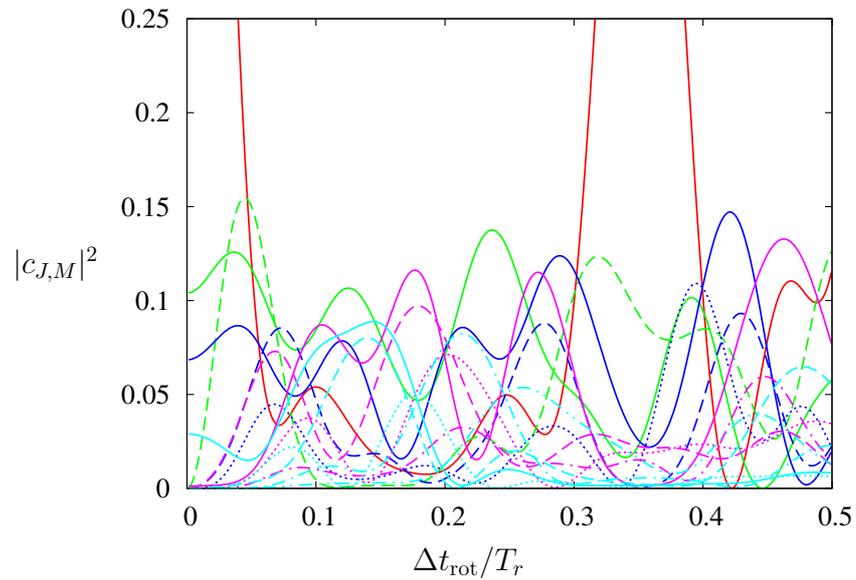


Figura 8.21: Ampliación de la Figura 8.20 para $\Delta t_{\text{rot}} \leq 0,5T_r$. Se ha empleado el código de colores y líneas descrito en la Figura 8.16.

parámetro proporciona una estimación del peso de todos los niveles con distinto número cuántico rotacional pero el mismo número cuántico magnético. Restringiendo nuestras investigaciones a tiempos de encendido y apagado idénticos $\Delta t_{\text{on}} = \Delta t_{\text{off}}$, vamos a estudiar dos casos diferentes. Primero se fija el tiempo de rotación y se varía el de encendido, y después la situación contraria, fijando Δt_{on} y modificando Δt_{rot} . Como estado inicial se toma el nivel rotacional fundamental, i.e. la función de onda viene dada por el armónico esférico $Y_{0,0}(\theta, \phi)$, y la intensidad máxima del campo se mantiene fija a $F = 10^{-5}$ u.a.

En primer lugar hemos considerado un encendido no adiabático del campo con $\Delta t_{\text{on}} = \Delta t_{\text{off}} = \frac{3}{2}T_r$, y se ha variado el tiempo de giro desde 1 ps hasta $5T_r$. En la Figura 8.22(a) y (b) se representan los $|c_{J,M}|^2$, con $J \leq 2$ y $M \leq 2$, y las sumas $\Xi_{|M|}$ en función del tiempo de rotación Δt_{rot} , respectivamente. En esta figura se aprecia como el giro es adiabático para tiempos $\Delta t_{\text{rot}} \gtrsim T_r$, tal y como ya se estableció en la subsección anterior. En este régimen los coeficientes $|c_{J,M}|^2$ efectúan oscilaciones regulares, con un pequeño fenómeno de pulsación. Esto es debido a que tras el encendido en $\Delta t_{\text{on}} = \frac{3}{2}T_r$, el paquete pendular consta de 4 estados pendulares, ver Figura 8.13(c), siendo dominante la contribución de los 2 primeros, con pesos $|c_{0,0}|^2 = 0,4773$, $|c_{1,0}|^2 = 0,3620$, $|c_{2,0}|^2 = 0,0762$ y $|c_{3,0}|^2 = 0,0597$. La influencia del resto de niveles pendulares junto con el apagado del campo tras la rotación del mismo, provocan que estas oscilaciones no sean perfectamente regulares, como en la subsección anterior. El límite adiabático está dominado por la contribución del estado rotacional fundamental, cuyo peso varía entre 0,325 y 0,998. La siguiente contribución se debe a los niveles $(1, \pm 1)$, con un valor máximo de $|c_{1,\pm 1}|^2 = 0,333$. Por otro lado, tras una rotación rápida $\Delta t_{\text{rot}} \leq 0,5T_r$, son muchas las ondas parciales que contribuyen a la dinámica, por sencillez en la figura no se han incluido las ondas parciales con $J \geq 3$. En particular si $\Delta t_{\text{rot}} = 0,1T_r$, tenemos, entre otros valores, que $|c_{0,0}|^2 = 0,1329$, $|c_{1,0}|^2 = 0,2282$, $|c_{1,1}|^2 = 0,0176$, $|c_{2,0}|^2 = 0,0879$, $|c_{2,1}|^2 = 0,0563$, $|c_{2,2}|^2 = 0,0427$, $|c_{3,0}|^2 = 0,0370$. El análisis de las sumas $\Xi_{|M|}$ proporciona conclusiones muy similares. Los $\Xi_{|M|}$ oscilan al aumentar Δt_{rot} , y en el límite adiabático su comportamiento es muy regular. En media la contribución de los niveles con $M = 0$ es la más significativa con un valor superior al 32,8 % para cualquiera de las rotaciones analizadas. El peso de todos los estados con $|M| = 1$ pueden superar el 66 % del total. Por último los niveles con $|M| = 2$ satisfacen que $\Xi_{|M|} \leq 0,1$ para $\Delta t_{\text{rot}} \geq 0,4T_r$.

Como segundo ejemplo se considera un giro adiabático con $\Delta t_{\text{rot}} = \frac{3}{2}T_r$ con tiempos de encendido y apagado en el intervalo $\Delta t_{\text{rot}} \leq 5T_r$. En las Figuras 8.23(a) y (b) se presentan en función de Δt_{on} los coeficientes $|c_{J,M}|^2$, con $J \leq 2$ y $M \leq 2$, y las sumas $\Xi_{|M|}$, con $|M| \leq 3$, del paquete de onda final, respectivamente. Estos resultados son cualitativamente similares a los obtenidos para el encendido del campo a lo largo del eje \hat{z} que se

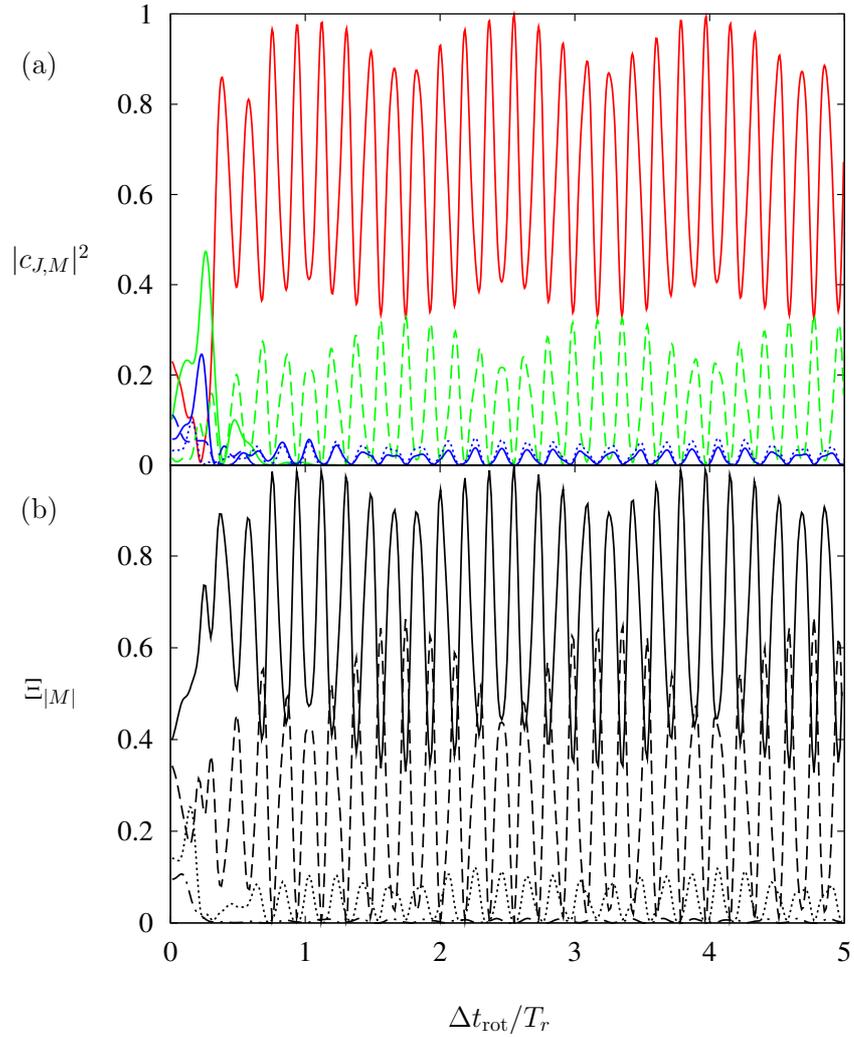


Figura 8.22: (a) Coeficientes $|c_{J,M}|^2$ y (b) sumas $\Xi_{|M|}$, en el régimen en ausencia de campo final, en función de la duración de la rotación del campo Δt_{rot} , para los tiempos de encendido y apagado $\Delta t_{on} = \Delta t_{off} = \frac{3}{2}T_r$ y para la intensidad de campo máxima $F = 10^{-5}$ u.a. Se ha empleado el código de colores y líneas descrito en la Figura 8.16.

analizaron en la discusión de la Figura 8.4. Esto indica que si la rotación es adiabática el proceso está dominado por el encendido y el apagado del campo. Todos los coeficientes $|c_{J,M}|^2$ muestran un comportamiento similar, oscilan irregularmente para valores bajos Δt_{on} , y estas oscilaciones se hacen regulares al ir aumentando Δt_{on} . En el límite adiabático se aproxima $|c_{0,0}|^2$ a uno, y el resto a cero, recuperándose de este modo la función de onda inicial. En media, la onda s presenta una mayor contribución, y tras ésta los estados $(1, \pm 1)$. Si el encendido es muy rápido la dinámica rotacional es muy rica y son muchas las ondas parciales necesarias para describir el sistema. El parámetro $\Xi_{|M|}$ presenta un comportamiento análogo. El peso de estados con $M \neq 0$ se atenúa conforme el encendido se hace más lento. En particular, $\Xi_0 \geq 0,9$, $\Xi_{|1|} \leq 0,1$ y $\Xi_{|2|} \leq 0,001$ para $\Delta t_{\text{rot}} \geq 3,7T_r$. Sin embargo, si el encendido se lleva a cabo en menos de un periodo rotacional se pueden encontrar regímenes con contribuciones significativas de otros valores de $|M|$. Por ejemplo para $\Delta t_{\text{rot}} = 0,3T_r$, se tiene $\Xi_0 = 0,3320$, $\Xi_{|1|} = 0,1281$, $\Xi_{|2|} = 0,4518$ y $\Xi_{|3|} = 0,0202$.

Analizamos ahora el efecto de una rotación rápida con $\Delta t_{\text{rot}} = \frac{1}{3}T_r$, que como hemos visto anteriormente está dentro del régimen donde más estados rotacionales eran necesarios para describir la dinámica tras el giro. Los coeficientes $|c_{J,M}|^2$ del desarrollo en serie y las sumas $\Xi_{|M|}$ se muestran en función del tiempo de encendido para $\Delta t_{\text{on}} \leq 5T_r$ en las Figuras 8.24 (a) y (b), respectivamente. Esta situación contrasta con los resultados de un giro adiabático, y en esta ocasión no se recupera la función de onda inicial. Para encendidos rápidos, los pesos $|c_{J,M}|^2$ oscilan irregularmente. En el límite adiabático $|c_{0,0}|^2$ y $|c_{1,0}|^2$ oscilan regularmente alrededor de los valores promedio 0,58 y 0,29, respectivamente. La contribución de los estados $(1, \pm 1)$ es inferior al 10 % para $\Delta t_{\text{on}} \geq 2,5T_r$. Si se considera la contribución global de todos los estados con $M = 0$, se observa que dominan la dinámica para encendidos más lentos de un periodo rotacional, y Ξ_0 oscila de forma irregular y se aproxima al 90 % de la población total para $\Delta t_{\text{on}} = 5T_r$. De nuevo para encendidos muy rápidos con $\Delta t_{\text{on}} \leq T_r$, este parámetro ilustra la riqueza de la dinámica rotacional, y el peso de todos los niveles con $|M| = 2$ puede superar el 30 %. En particular para $\Delta t_{\text{on}} = 0,53T_r$ se tiene que $\Xi_0 = 0,3188$, $\Xi_{|1|} = 0,2285$, $\Xi_{|2|} = 0,3588$ y $\Xi_{|3|} = 0,0898$.

Densidad de probabilidad

Por último cabe realizar un estudio de la evolución de la densidad de probabilidad $\rho(\theta, \phi, t) = |\Psi(\theta, \phi, t)|^2$ tras el pulso eléctrico. De forma análoga a como se hizo en la sección anterior, se definen las densidades angulares en la variable θ ,

$$\hat{\rho}(\theta, t) = \int_{-\pi}^{\pi} \rho(\theta, \phi, t) d\phi,$$

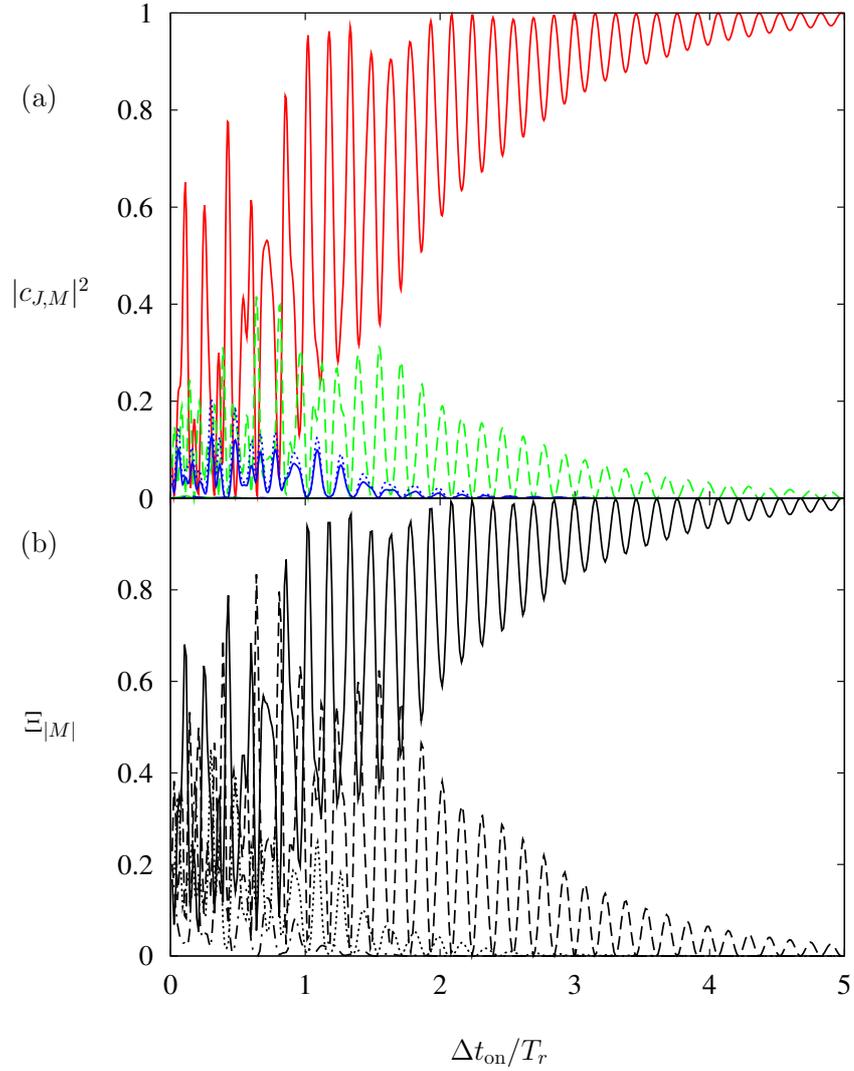


Figura 8.23: (a) Coeficientes $|c_{J,M}|^2$ y (b) sumas $\Xi_{|M|}$, en el régimen en ausencia de campo final, en función de la duración del encendido del campo $\Delta t_{\text{on}} = \Delta t_{\text{off}}$, para una duración de la rotación del campo $\Delta t_{\text{rot}} = \frac{3}{2}T_r$ y para la intensidad de campo máxima $F = 10^{-5}$ u.a. Se ha empleado el código de colores y líneas descrito en la Figura 8.16.

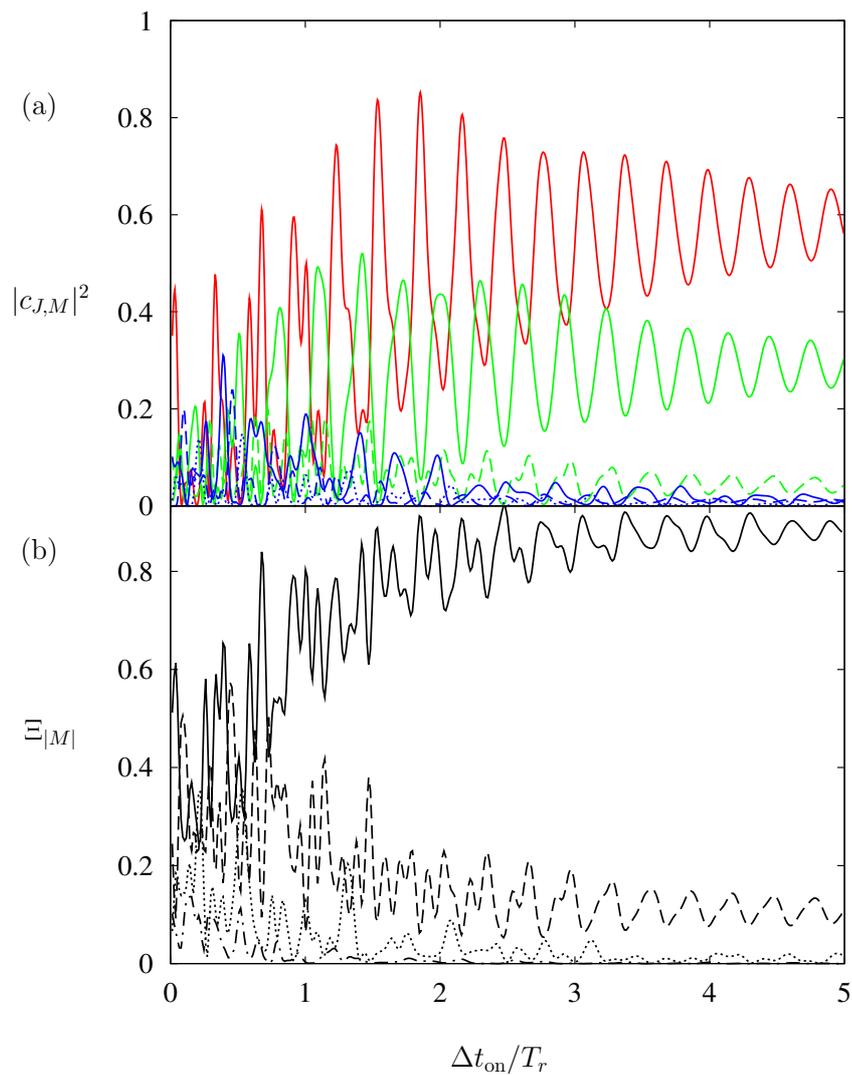


Figura 8.24: Igual que la Figura 8.23 pero para una duración de la rotación del campo $\Delta t_{\text{rot}} = \frac{1}{3}T_r$. Se ha empleado el código de colores y líneas descrito en la Figura 8.16.

y en la variable ϕ

$$\tilde{\rho}(\phi, t) = \int_0^\pi \sin \theta \rho(\theta, \phi, t) d\theta.$$

Las densidades de probabilidad angular son $\sin \theta \hat{\rho}(\theta, t)$ y $\tilde{\rho}(\phi, t)$, en las variables θ y ϕ , respectivamente.

Para ilustrar el efecto de la rotación del campo se considera uno de los casos estudiados en la sección anterior, el encendido de $\mathcal{F}_z(t)$, en el eje \hat{z} , en 167ps. A continuación se rota el campo de forma no-adiabática y adiabática, para posteriormente apagarlo en la dirección \hat{x} de nuevo en 167ps. Nótese, que en el ejemplo mostrado en la Figura 8.8 la intensidad máxima era un orden de magnitud superior que en los sistemas aquí discutidos.

En primer lugar analizamos el efecto de una rotación rápida con $\Delta t_{\text{rot}} = \frac{1}{3}T_r$. La evolución temporal dentro de un periodo rotacional de las densidades de probabilidad $\sin \theta \hat{\rho}(\theta, t)$ y $\tilde{\rho}(\phi, t)$, y de los valores esperados $\langle \cos \theta \rangle$ y $\langle \cos \phi \rangle$ se muestra en las Figuras 8.25(a), (b) y 8.26, respectivamente. La dinámica rotacional se describe por medio de 10 niveles rotacionales con pesos $|c_{0,0}|^2 = 0,7989$, $|c_{1,0}|^2 = 0,0880$, $|c_{1,1}|^2 = 0,0075$, $|c_{2,0}|^2 = 0,0147$ y $|c_{2,1}|^2 = 0,0228$, la contribución del resto de estados es inferior al 0,7%. La función $\sin \theta \hat{\rho}(\theta, t)$ exhibe efectos de localización concentrándose una vez por periodo rotacional en cada uno de los hemisferios de la variable θ . La mayor orientación alcanzada para este sistema es para $t = t_f + 0,27T_r$ con $\langle \cos \theta \rangle = 0,25$ y $t = t_f + 0,70T_r$ con $\langle \cos \theta \rangle = -0,35$, ambos se corresponden con los máximos de la densidad de probabilidad $\sin \theta \hat{\rho}(\theta, t)$. Estos resultados son similares a los obtenidos para este sistema usando un pulso con una única componente en el eje \hat{z} y $F = 10^{-4}$ u.a., ver la Figura 8.8. Las diferentes fases adquiridas hacen que la densidad angular esté desplazada temporalmente. La diferencia más notable entre ambos sistemas es la contribución de estados con número cuántico magnético no nulo. Esto provoca que la concentración del paquete de ondas no sea tan pronunciada y sus lóbulos estén más dispersos. La influencia de estos estados es más significativa en $\tilde{\rho}(\phi, t)$, ver Figura 8.25(b), la simetría con respecto a $\phi = 0$ se debe a que el campo en el eje \hat{x} actúa de la misma forma sobre estados con M y $-M$. En esta gráfica se observa cómo esta densidad se aleja de las distribuciones uniformes características de los sistemas con un único número cuántico magnético M . $\tilde{\rho}(\phi, t)$ no presenta efectos de localización, pero sí un patrón de máximos que se distribuyen en todo el intervalo $-\pi \leq \phi \leq \pi$, siendo los más pronunciados los que aparecen en $\phi = 0$ para $t = t_f + 0,12T_r$ y $t_f + 0,81T_r$. La orientación alcanzada en esta variable es muy débil, y $\langle \cos \phi \rangle$ oscila irregularmente al aumentar t . Sus valores máximos son $\langle \cos \phi \rangle = -0,23$ para $t = t_f + 0,57T_r$ y $\langle \cos \phi \rangle = 0,18$ para $t = t_f + 0,85T_r$. Por último, en la Figura 8.25(c) se representa $\sin \theta \rho(\theta, \phi, t)$ en el instante inicial del régimen post-pulso, i.e. $t = t_f$. La densidad angular está concentrada en el hemisferio inferior de la coordenada θ , y débilmente en torno a $\phi \simeq 0$. La orientación en este instante en estas

dos variables es $\langle \cos \theta \rangle = 0,12$ y $\langle \cos \phi \rangle = 0,077$. Nótese, que la evolución temporal destruirá completamente esta distribución de probabilidad.

A continuación tras encender el campo en el eje \hat{z} en 167ps, éste se gira adiabáticamente en $\Delta t_{\text{rot}} = \frac{3}{2}T_r$. En las Figuras 8.27(a), (b) y 8.28 se representa las densidades de probabilidad $\sin \theta \hat{\rho}(\theta, t)$, $\tilde{\rho}(\phi, t)$, y los valores esperados $\langle \cos \theta \rangle$ y $\langle \cos \phi \rangle$, respectivamente, en función del tiempo en el régimen post-pulso. El 99,25 % de la población está concentrada en cinco ondas parciales con las siguientes contribuciones principales $|c_{0,0}|^2 = 0,6481$, $|c_{1,1}|^2 = 0,1580$ y $|c_{2,2}|^2 = 0,0142$. La densidad en la variable θ está siempre localizada alrededor del valor $\theta = \pi/2$, y en tres instantes temporales $\sin \theta \hat{\rho}(\theta, t)$ se hace máxima para $\theta \approx \pi/2$. El sistema no está orientado y $\langle \cos \theta \rangle \approx 0$ en todo el régimen post-pulso. Este resultado contrasta con el comportamiento de la densidad en los ejemplos analizados en las Figuras 8.8 y 8.25(a). Por el contrario, $\tilde{\rho}(\phi, t)$ muestra efectos de localización en la coordenada ϕ . El paquete de ondas está concentrado alrededor de $\phi = \pm\pi$ para $t = t_f + 0,064T_r$ y $\phi = 0$ para $t = t_f + 0,72T_r$. Este comportamiento también queda reflejado en la orientación alcanzada por la molécula a lo largo del eje \hat{x} , que llega a ser significativa. De hecho, $\langle \cos \phi \rangle$ oscila entre el valor mínimo $\langle \cos \phi \rangle = -0,69$ para $t = t_f + 0,076T_r$, cuando la orientación es antiparalela al eje \hat{x} , y el máximo $\langle \cos \phi \rangle = 0,6$ para $t = t_f + 0,67T_r$, cuando es paralela. Finalmente, en la Figura 8.27(c) se representa $\sin \theta \rho(\theta, \phi, t = t_f)$. El paquete de ondas está centrado en un lóbulo localizado en la parte negativa del eje \hat{x} , tomando su valor máximo cerca de $\theta \simeq \pi/2$ y $\phi \simeq \pm\pi$. Los valores esperados son $\langle \cos \theta \rangle = -0,007$ y $\langle \cos \phi \rangle = -0,56$. Para instantes posteriores con $t > t_f$ la densidad seguirá concentrada alrededor de $\theta = \pi/2$, pero su distribución en la coordenada ϕ será muy diferente tal y como se deduce de la Figura 8.27(b).

8.4. Conclusiones

En este capítulo se ha estudiado la dinámica rotacional de una molécula heteronuclear diatómica en su estado electrónico fundamental con simetría $X^1\Sigma^+$, sometida a una combinación de campos eléctricos homogéneos y dependientes del tiempo. Hemos asumido que a las intensidades máximas del campo utilizadas no se produce mezcla entre niveles con distinto número cuántico vibracional, así nuestro análisis se ha reducido a la banda vibracional fundamental. Aunque se ha tomado como prototipo la molécula de LiCs, los resultados obtenidos son válidos para otros dímeros polares.

Hemos comenzado considerando que el campo solo tiene una componente en la la dirección \hat{z} del sistema de referencia del laboratorio. El pulso eléctrico consiste en un encendido exponencial, un régimen de intensidad constante y un apagado del mismo con igual duración que el encendido. Como esta-

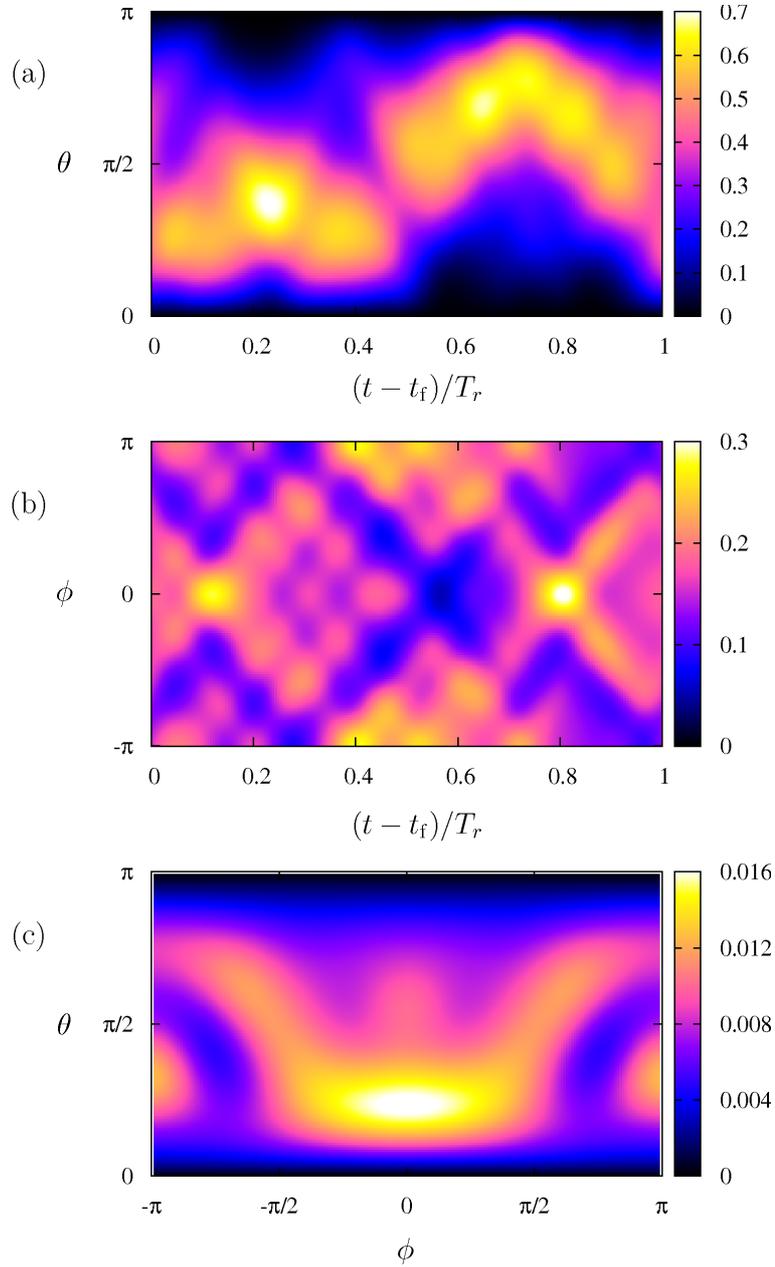


Figura 8.25: Evolución de la densidad tras un pulso consistente en unos tiempos de encendido y apagado $\Delta t_{\text{on}} = \Delta t_{\text{off}} = 167\text{ps}$, y un tiempo de rotación del campo $\Delta t_{\text{rot}} = \frac{1}{3}T_r$. (a) Densidad de probabilidad $\sin \theta \rho(\theta, t)$. (b) Densidad de probabilidad $\tilde{\rho}(\phi, t)$. (c) Densidad de probabilidad $\rho(\theta, \phi, t)$ en el instante inicial tras el pulso, i.e. $t = t_f$.

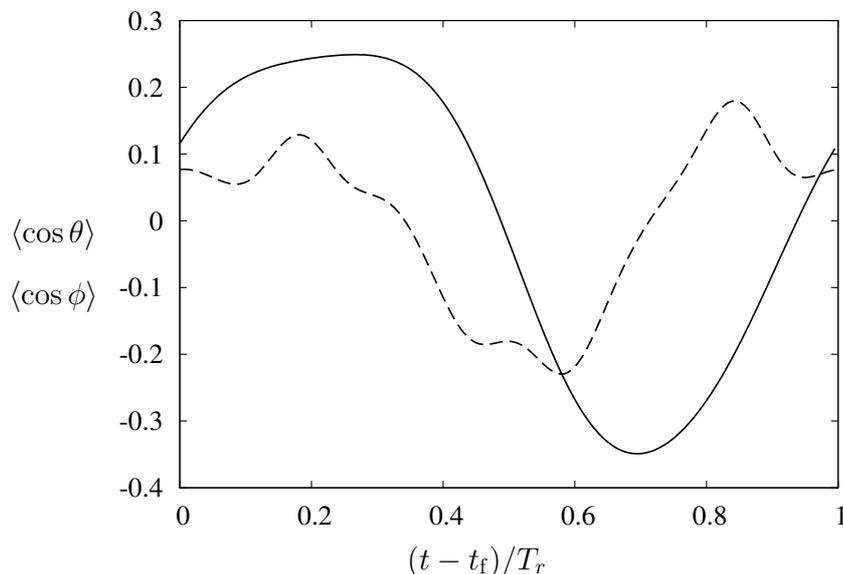


Figura 8.26: Evolución de los valores esperados $\langle \cos \theta \rangle$ y $\langle \cos \phi \rangle$ tras un pulso consistente en unos tiempos de encendido y apagado $\Delta t_{\text{on}} = \Delta t_{\text{off}} = 167\text{ps}$, y tiempos de rotación del campo $\Delta t_{\text{rot}} = \frac{1}{3}T_r$.

do inicial siempre se toma el estado rovibracional fundamental en ausencia campo, por lo que en cualquier instante temporal el paquete de ondas tiene un número cuántico magnético nulo $M = 0$ bien definido. Nuestra atención se ha centrado en la dinámica rotacional en los regímenes final e intermedio que tienen intensidades del campo nula y constante, respectivamente. Para llevar a cabo este análisis se ha hecho un desarrollo en serie del paquete de ondas en términos de la base característica en cada uno de estos regímenes. Así, junto a los efectos de orientación y localización que aparecen en la dinámica rotacional final, hemos analizado el número de niveles necesarios en estos desarrollos y su contribución específica.

En el régimen post-pulso se demuestra que es posible predecir el número de niveles excitados, puesto que depende de forma robusta de la duración del encendido y apagado. Sin embargo, el peso relativo de cada estado oscila rápidamente al variar estos tiempos, por lo que es muy difícil ajustar las características del pulso para obtener una dinámica rotacional concreta. Además, incluso en sistemas que involucran un número muy reducido de ondas parciales, es posible hallar una gran variedad de fenómenos de localización y orientación. Para las intensidades máximas consideradas, si el pulso eléctrico es instantáneo el sistema no interactúa prácticamente con el campo y la función de onda inicial no varía. En el otro extremo, cuando el encendido es muy lento y su duración es más grande que el periodo rotacional molecular, el proceso resulta adiabático, y el paquete de ondas

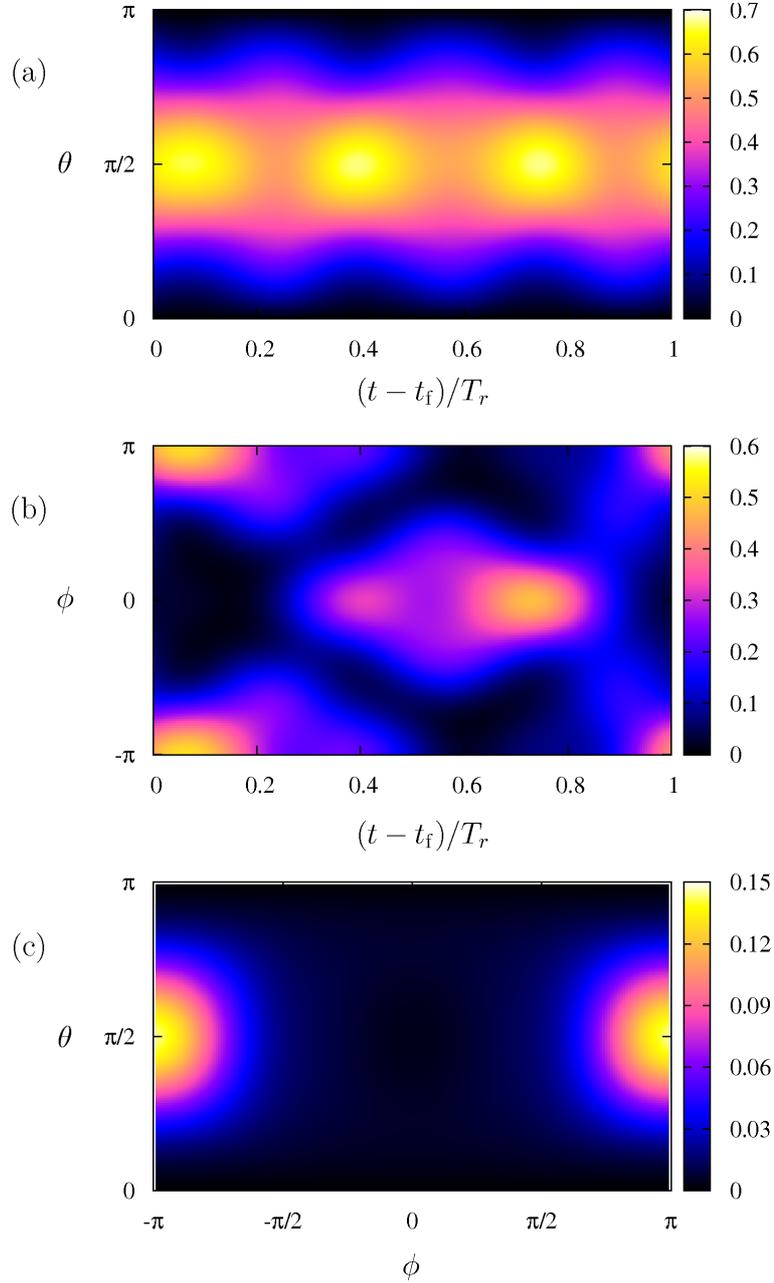


Figura 8.27: Evolución de la densidad tras un pulso consistente en unos tiempos de encendido y apagado $\Delta t_{\text{on}} = \Delta t_{\text{off}} = 167\text{ps}$, y un tiempo de rotación del campo $\Delta t_{\text{rot}} = \frac{3}{2}T_r$. (a) Densidad de probabilidad $\sin \theta \hat{\rho}(\theta, t)$. (b) Densidad de probabilidad $\tilde{\rho}(\phi, t)$. (c) Densidad de probabilidad $\rho(\theta, \phi, t)$ en el instante inicial tras el pulso, i.e. $t = t_f$.

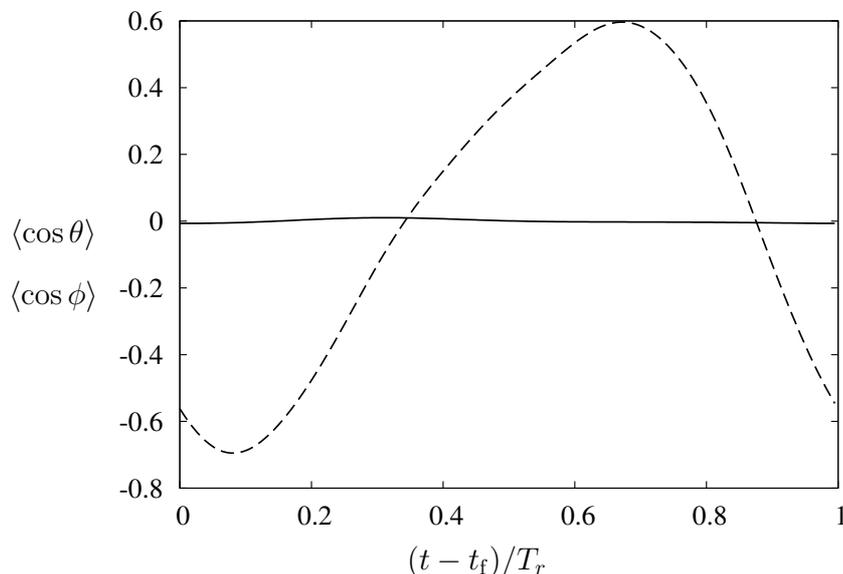


Figura 8.28: Evolución del valor esperado $\langle \cos \theta \rangle$ $\langle \cos \phi \rangle$ tras un pulso consistente en unos tiempos de encendido y apagado $\Delta t_{\text{on}} = \Delta t_{\text{off}} = 167\text{ps}$, y tiempos de rotación del campo $\Delta t_{\text{rot}} = \frac{3}{2}T_r$.

final coincide con el inicial. En la práctica, se obtiene un pulso adiabático cuando sus tiempos de encendido y apagado son del orden de cinco veces el periodo rotacional. Por último, cabe remarcar que los efectos de localización y orientación son periódicos y debido al espaciado energético rotacional su periodo es un submúltiplo del periodo rotacional molecular.

En el régimen con campo constante, el número de estados pendulares excitados también depende de forma robusta del tiempo de encendido, mientras que ahora su peso relativo varía de forma suave. Por lo tanto, fijadas las características del pulso es posible predecir tanto el número de niveles como su contribución en el paquete de ondas final. Si el proceso es instantáneo el sistema permanece inalterado y la correspondiente dinámica está descrita por la descomposición de la función de onda inicial en la base de estados pendulares. Al igual que en el caso anterior, si el encendido dura al menos cinco veces el periodo rotacional el proceso es adiabático, y se obtiene simplemente el estado pendular fundamental. Sin embargo, la dinámica pendular no es periódica debido a la inconmensurabilidad de las diferencias de energía entre los niveles.

A continuación, la molécula está sometida a una combinación de campos eléctricos perpendiculares entre sí y dependientes del tiempo. El pulso consiste en un encendido del campo en la dirección \hat{z} , el giro del mismo hacia el eje \hat{x} con intensidad constante, y por último la desconexión del mismo en \hat{x} .

La principal diferencia respecto al caso anterior es que, debido a la componente x del campo, aparecen en la dinámica contribuciones de estados con $M \neq 0$.

En primer lugar, nuestro análisis se ha restringido a evaluar el efecto de la rotación del campo. Tomando como paquete de ondas inicial una combinación de niveles pendulares, hemos estimado la contribución de estados con número cuántico magnético no nulo en la dinámica. Su peso es solo significativo si se realiza una rotación rápida del campo, i.e. del orden de la décima parte del periodo rotacional molecular. Sin embargo, al efectuar un giro adiabático del campo, la población se compone principalmente de estados con $M \leq 2$, siendo la contribución dominante la de aquellos con $M = 0$. Merece la pena destacar que la rotación se puede considerar adiabática cuando su duración es del orden de un periodo rotacional, mucho menor que en el caso del encendido y apagado.

Por último, hemos considerado el pulso completo, incluyendo el encendido y el apagado del campo. Se ha mostrado que la contribución de niveles con $M \geq 4$ a la dinámica post-pulso es despreciable, incluso para rotaciones rápidas. Si el encendido y apagado son adiabáticos, sólo el peso de estados con $M \leq 2$ es significativo si el giro cae dentro del régimen no adiabático. En caso contrario, la mezcla de estados con distintos M es apreciable incluso si el giro es adiabático. Su efecto en la orientación y localización del paquete de ondas varía considerablemente con el tiempo de rotación, bien se suavizan ligeramente o bien desaparecen. En este último caso la orientación a lo largo de la dirección \hat{z} se transmite a la \hat{x} , i.e. siguiendo un comportamiento análogo al campo.

Una continuación natural de este trabajo es analizar el efecto del campo eléctrico en otras bandas vibracionales. En especial, en la zona del espectro más cercana al umbral de disociación donde los niveles están muy débilmente ligados. En esta región, se espera que la influencia del campo provoque un acoplamiento significativo entre los movimientos vibracional y rotacional, apareciendo nuevos fenómenos físicos que enriquecerían las propiedades de orientación e hibridación del momento angular presentadas en esta memoria. Posteriormente, vamos a considerar dímeros polares que posean potenciales electrónicos y momentos dipolares eléctricos diferentes. En particular, los fenómenos no adiabáticos que aparecen en moléculas diatómicas, e.g., los cruces evitados entre las curvas de energía potencial de dos estados electrónicos con la misma simetría. Se quiere estudiar la dinámica rovibracional en esa zona del espectro de estos sistemas en presencia de pulsos eléctricos. Se investigará la posibilidad de transferir población rovibracional entre los dos niveles electrónicos por medio del cruce evitado, y su manipulación con el campo eléctrico adicional.

Aportaciones del autor

- [A1] P. Sánchez-Moreno, R.J. Yáñez & V. Buyarov, *Asymptotics of the information entropy of the Airy function*, J. Phys. A: Math. Gen. **38** (2005), 9969-9978.
- [A2] E. Romera, P. Sánchez-Moreno & J.S. Dehesa, *The Fisher information of single-particle systems with a central potential*, Chem. Phys. Lett. **414** (2005), 468-472.
- [A3] E. Romera, P. Sánchez-Moreno & J.S. Dehesa, *Uncertainty relation for Fisher information of D-dimensional single-particle systems with central potentials*, J. Math. Phys. **47** (2006), 103504. Selected for the Virtual J. Quantum Inform. **6**, 11.
- [A4] J.S. Dehesa, P. Sánchez-Moreno & R.J. Yáñez, *Cramer-Rao information plane of orthogonal hypergeometric polynomials*, J. Comp. Appl. Math. **186** (2006), 523-541.
- [A5] P. Sánchez-Moreno, R. González-Férez & J.S. Dehesa, *Improvement of the Heisenberg and Fisher-information-based uncertainty relations for D-dimensional central potentials*, New J. Phys. **8** (2006), 330.
- [A6] J.S. Dehesa, R. González-Férez & P. Sánchez-Moreno, *The Fisher information-based uncertainty relation, Cramer-Rao inequality and kinetic energy for the D-dimensional central problem*, J. Phys. A: Math. Theor. **40** (2007), 1845-1856.
- [A7] J.S. Dehesa, R. González-Férez, P. Sánchez-Moreno & R.J. Yáñez, *Kinetic energy bounds for particles confined in spherically-symmetric traps with non-standard dimensions*, New J. Phys. **9** (2007), 131.
- [A8] P. Sánchez-Moreno, R. González-Férez & P. Schmelcher, *Molecular rotational dynamics in nonadiabatically switching homogeneous electric fields*, Phys. Rev.A **76** (2007), 053413. Selected for the Virtual J. Ultrafast Science **6**, 12.
- [A9] R.J. Yáñez, P. Sánchez-Moreno, A. Zarzo & J.S. Dehesa, *Fisher information of special functions and second-order differential equations*. Submitted to J. Math. Anal. Appl., (2008).

Bibliografía

- [1] *Topical issue on ultracold polar molecules: Formation and collisions*, Eur. Phys. J. D **31** (2004), no. 2.
- [2] M. Abramowitz & I.A. Stegun (Eds.), *Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs, and Mathematical Tables*, National Bureau of Standards, U.S. Government Printing Office, Washington D.C., 1964.
- [3] J. Aczél & Z. Daróczy, *On Measures of Information and Their Generalizations*, Academic Press, New York, 1975.
- [4] W. Al-Salam, *Characterization theorems for orthogonal polynomials*, Orthogonal Polynomials: Theory and Practice, NATO ASI Series C (P. Nevai, ed.), vol. 294, Kluwer Acad. Publ., Dordrecht, 1960, pp. 1–24.
- [5] R. Álvarez-Nodarse, *On characterizations of classical polynomials*, J. Comput. Appl. Math. **196** (2006), 320–337.
- [6] G E. Andrews, R. Askey, & R. Roy, *Special Functions*, Cambridge University Press, 1999.
- [7] J.R. Anglin & W. Ketterle, *Bose-Einstein condensation of atomic gases*, Nature **416** (2002), 211–218.
- [8] J.C. Angulo, *Propiedades Estructurales de los Sistemas Atómicos y Monotonía de las Densidades de Carga, Momento y Pares Electrónicos*, Tesis Doctoral, Universidad de Granada, 1992.
- [9] ———, *Information entropy and uncertainty in D-dimensional many-body systems*, Phys. Rev. A **50** (1994), 311–313.
- [10] J.C. Angulo & J.S. Dehesa, *Tight rigorous bounds to atomic information entropies*, J. Chem. Phys. **97** (1992), 6485, erratum: J. Chem. Phys. **98** (1993), 9223.

-
- [11] J.C. Angulo, E. Romera, & J.S. Dehesa, *Inverse atomic densities and inequalities among density functionals*, J. Math. Phys. **41** (2000), 7906–7917.
- [12] A.F. Antippa & A.J. Phares, *The linear potential: a solution in terms of combinatorics functions*, J. Math. Phys. **19** (1978), 308.
- [13] A.I. Aptekarev, V.S. Buyarov, & J.S. Dehesa, *Asymptotic behavior of the L^p -norms and the entropy for general orthogonal polynomials*, Russian Acad. Sci. Sb. Math. **82** (1995), 373–395.
- [14] A.I. Aptekarev, V.S. Buyarov, W. van Assche, & J.S. Dehesa, *Asymptotics of entropy integrals for orthogonal polynomials*, Dokl. Math. **53** (1996), 47–49.
- [15] A.I. Aptekarev, J.S. Dehesa, A. Martínez-Finkelshtein, & R.J. Yáñez, *Discrete entropies of orthogonal polynomials*, Constructive Approximation (2007), preprint.
- [16] A.I. Aptekarev, J.S. Dehesa, & R.J. Yáñez, *Spatial entropy of central potentials and strong asymptotics of orthogonal polynomials*, J. Math. Phys. **35** (1994), 4423–4428.
- [17] J.J. Aubert et al, *Experimental observation of a heavy particle J* , Phys. Rev. Lett. **33** (1974), 1404.
- [18] J.E. Augustin et al, *Discovery of a narrow resonance in e^+e^- annihilation*, Phys. Rev. Lett. **33** (1974), 1406.
- [19] A.V. Avdeenkov & J. L. Bohn, *Linking ultracold polar molecules*, Phys. Rev. Lett. **90** (2003), 043006.
- [20] A.V. Avdeenkov, M. Kajita, & J.L. Bohn, *Suppression of inelastic collisions of polar $^1\Sigma^+$ state molecules in an electrostatic field*, Phys. Rev. A **73** (2006), 022707.
- [21] J.S. Avery, *Hyperspherical Harmonics and Generalized Sturmians*, Kluwer, Dordrecht, 2000.
- [22] M. Aymar & O. Dulieu, *Calculation of accurate permanent dipole moments of the lowest $^1,^3\Sigma^+$ states of heteronuclear alkali dimers using extended basis sets*, J. Chem. Phys. **122** (2005), 204302.
- [23] V.G. Bagrov & D.M. Gitman, *Exact Solutions of Relativistic Wavefunctions*, Kluwer Acad. Publ., Dordrecht, 1990.
- [24] N. Balakrishnan & A. Dalgarno, *Chemistry of ultracold temperatures*, Chem. Phys. Lett **341** (2001), 652–656.

-
- [25] M.H. Beck, A. Jäckle, G.A. Worth, & H.-D. Meyer, *The multiconfiguration time-dependent Hartree (MCTDH) method: A highly efficient algorithm for propagating wavepackets*, Phys. Rep. **324** (2000), 1–105.
- [26] W. Beckner, *Inequalities in Fourier analysis*, Ann. Math. **102** (1975), 159.
- [27] ———, *On the Grushin operator and hyperbolic symmetry*, Proceed. Amer. Math. Soc. **123** (1995), 1897–1905.
- [28] H.L. Bethlem, F.M.H. Crompvoets, R.T. Jongma, S.Y.T. van de Meerakker, & G. Meijer, *Deceleration and trapping of ammonia using time-varying electric fields*, Phys. Rev. A **65** (2002), 053416.
- [29] I. Bialynicki-Birula, *Formulations of uncertainty relations in terms of Rényi entropies*, Phys. Rev. A **74** (2006), 052101.
- [30] I. Bialynicki-Birula, M.A. Cirone, J.P. Dahl, R.F. O’Connell, & W.P. Schleich, *Attractive and repulsive quantum forces from dimensionality of space*, J. Opt. B: Quantum and Semiclass. Opt. **4** (2002), S393.
- [31] I. Bialynicki-Birula, M.A. Cirone, J.P. Dahl, T.H. Seligman, F. Straub, & W.P. Schleich, *Quantum fictitious forces*, Fortschr. Phys. **50** (2002), 599–670.
- [32] I. Bialynicki-Birula & J. Mycielski, *Uncertainty relations for information entropy in wave mechanics*, Commun. Math. Phys. **44** (1975), 129.
- [33] L.C. Biedenharn & J.D. Louck, *Angular Momentum in Quantum Physics. Theory and Application*, Encyclopedia of Mathematics and its Applications, vol. 8, Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, 1981.
- [34] Ph. Blanchard & J. Stubbe, *Bound states for Schrödinger Hamiltonians: Phase space methods and applications*, Rev. Math. Phys. **8** (1996), 503–547.
- [35] P. A. Block, E. J. Bohac, & R. E. Miller, *Spectroscopy of pendular states: The use of molecular complexes in achieving orientation*, Phys. Rev. Lett. **68** (1992), 1303–1306.
- [36] E. Bodo, F.A. Gianturco, & A. Dalgarno, *F + D₂ reaction at ultracold temperatures*, Phys. Chem. A **116** (2002), 9222.
- [37] N. Bohr, *Der Bau der Atome und die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Elemente*, Z. Physik **9** (1922), 1–67.

- [38] T. Brixner, G. Krampert, T. Pfeifer, R. Selle, G. Gerber, M. Wollenhaupt, O. Graefe, C. Horn, D. Liese, & T. Baumert, *Quantum control by ultrafast polarization shaping*, Phys. Rev. Lett. **92** (2004), 208301.
- [39] D.C. Brody & L.P. Hughston, *Geometry of quantum statistical inference*, Phys. Rev. Lett. **77** (1996), 2851.
- [40] ———, *Statistical geometry in quantum mechanics*, Proc. Roy. Soc. London A **454** (1998), 2445–2475.
- [41] P.R. Bunker, *Molecular Symmetry and Spectroscopy*, Academic Press, 1979.
- [42] V.S. Buyarov, J.S. Dehesa, A. Martínez-Finkelshtein, & E.B. Saff, *Asymptotics of the information entropy for Jacobi and Laguerre polynomials with varying weights*, J. Approx. Theory **99** (1999), 153–166.
- [43] V.S. Buyarov, J.S. Dehesa, A. Martínez-Finkelshtein, & J. Sánchez-Lara, *Computation of the entropy of polynomials orthogonal on an interval*, SIAM J. Sci. Comput. **26** (2004), 488–509.
- [44] V.S. Buyarov, P. López-Artés, A. Martínez-Finkelshtein, & W. van Assche, *Information entropy of Gegenbauer polynomials*, J. Phys. A: Math. Gen. **33** (2000), 6549–6560.
- [45] L. Cai, J. Marango, & B. Friedrich, *Time-dependent alignment and orientation of molecules in combined electrostatic and pulsed nonresonant laser fields*, Phys. Rev. Lett. **86** (2001), 775–778.
- [46] G. Carballo, R. Álvarez-Nodarse, & J.S. Dehesa, *Chebyshev polynomials in a speech recognition model*, Applied Math. Letters **14** (2001), 581–585.
- [47] J.L. Cardoso & R. Álvarez-Nodarse, *Recurrence relations for radial wavefunctions for the n th-dimensional oscillators and hydrogenlike atoms*, J. Phys. A: Math. Gen. **36** (2003), 2055–2068.
- [48] J.L. Cardoso, C.M. Fernández, & R. Álvarez-Nodarse, *On properties of hypergeometric type-functions*, Adv. Diff. Equations (2007), accepted.
- [49] M. Casas, L. Chimento, F. Pennini, A. Plastino, & A.R. Plastino, *Fisher information in a Tsallis non-extensive environment*, Chaos, Solitons and Fractals **13** (2002), 451–459.
- [50] R.G. Catalan, J. Garay, & R. López-Ruiz, *Features of the extension of a statistical measure of complexity to continuous systems*, Phys. Rev. E **66** (2002), 011102.

-
- [51] G.J. Chaitin, *On the length of programs for computing finite binary sequences*, J. Assoc. Comput. Mach. **13** (1966), 547–569.
- [52] I. Chakrabarty, *Fisher information: Quantum uncertainty relation*, Acta Phys. Slovaca **54** (2004), 487–492.
- [53] A. Chatterjee, *Large- N expansions in quantum mechanics, atomic physics and some $O(N)$ invariant systems*, Phys. Rep. **186** (1990), 249.
- [54] M.A. Cirone, G. Metikas, & W.P. Schleich, *Unusual bound or localized states*, Z. Naturforsch. A **56** (2001), 48–60.
- [55] M.A. Cirone, K. Rzazewski, W.P. Schleich, F. Straub, & J.A. Wheeler, *Quantum anticentrifugal force*, Phys. Rev. A **65** (2002), 022101.
- [56] T.M. Cover & J.A. Thomas, *Elements of Information Theory*, Wiley, N.Y., 1991.
- [57] C.L. Critchfield, *Scalar potentials in the Dirac equation*, J. Math. Phys. **17** (1976), 261.
- [58] J.I. de Vicente, S. Gandy, & J. Sánchez-Ruiz, *Information entropy of Gegenbauer polynomials*, J. Phys. A: Math. Theor. **40** (2007), 8345–8361.
- [59] J.S. Dehesa, F.J. Gálvez, & I. Porras, *Bounds to density-dependent quantities of D -dimensional many-particle systems in position and momentum spaces: Applications to atomic systems*, Phys. Rev. A **40** (1989), 35–40.
- [60] J.S. Dehesa, S. López-Rosa, B. Olmos, & R.J. Yáñez, *Information measures of hydrogenic systems, Laguerre polynomials and spherical harmonics*, J. Comput. Appl. Math. **179** (2005), 185–194.
- [61] ———, *Fisher information of D -dimensional hydrogenic systems in position and momentum spaces*, J. Math. Phys. **47** (2006), 052104.
- [62] J.S. Dehesa, S. López-Rosa, & R.J. Yáñez, *Information-theoretic measures of hyperspherical harmonics*, J. Math. Phys. **48** (2007), 043503.
- [63] J.S. Dehesa, A. Martínez-Finkelshtein, & J. Sánchez-Ruiz, *Quantum information entropies and orthogonal polynomials*, J. Comput. Appl. Math. **133** (2001), 23–46.
- [64] J.S. Dehesa, A. Martínez-Finkelshtein, & V.N. Sorokin, *Information-theoretic measures for Morse and Pöschl-Teller potentials*, Mol. Phys. **104** (2006), 613–622.

- [65] J.S. Dehesa, B. Olmos, & R.J. Yáñez, *Parameter-based Fisher's information of orthogonal polynomials*, J. Comput. Appl. Math. (2007), accepted.
- [66] J.S. Dehesa, W. van Assche, & R.J. Yáñez, *Position and momentum information entropies of the D -dimensional harmonic oscillator and hydrogen atom*, Phys. Rev. A **50** (1994), 3065–3079.
- [67] J.S. Dehesa, W. van Assche, & R.J. Yáñez, *Information entropy of classical orthogonal polynomials and their application to the harmonic oscillator and Coulomb potentials*, Methods Appl. Anal. **4** (1997), 91–110.
- [68] J.S. Dehesa & R.J. Yáñez, *Fundamental recurrence relations of functions of hypergeometric type and their derivatives of any order*, Il Nuovo Cimento **109B** (1994), 711–723.
- [69] J.S. Dehesa, R.J. Yáñez, A.I. Aptekarev, & V.S. Buyarov, *Strong asymptotics of Laguerre polynomials and information entropies of two-dimensional harmonic oscillator and one-dimensional Coulomb potentials*, J. Math. Phys. **39** (1998), 3050–3060.
- [70] J.S. Dehesa, R.J. Yáñez, M. Pérez-Victoria, & A. Sarsa, *Nonlinear characterizations for functions of hypergeometric type and their derivatives of any order*, J. Math. Anal. Appl. **184** (1994), 35–43.
- [71] J.S. Dehesa, R.J. Yáñez, A. Zarzo, & J.A. Aguilar, *New linear relationships of hypergeometric-type functions with applications to orthogonal polynomials*, Rendiconti di Matematica, Serie VII, Roma **13** (1993), 661–671.
- [72] L. Delle Site, *On the upper bound of the electronic kinetic energy in terms of density functionals*, J. Phys. A: Math. Gen. **38** (2005), 7893–7899.
- [73] B. DeMarco & D. Jin, *Onset of Fermi degeneracy in a trapped atomic gas*, Science **285** (1999), 1703.
- [74] A. Dembo, T.M. Cover, & J.A. Thomas, *Information theoretic inequalities*, IEEE Trans. Infom. Theory **37** (1991), 1501–1528.
- [75] D. DeMille, *Quantum computation with trapped polar molecules*, Phys. Rev. Lett. **88** (2002), 067901.
- [76] C. M. Dion, A. Ben Haj-Yedder, E. Cancès, C. Le Bris, A. Keller, & O. Atabek, *Optimal laser control of orientation: the kicked molecule*, Phys. Rev. A **65** (2002), 063408.

- [77] C. M. Dion, A. Keller, & O. Atabek, *Optimally controlled field-free orientation of the kicked molecules*, Phys. Rev. A **72** (2005), 023402.
- [78] S.H. Dong, C.Y. Chen, & M. Lozada-Cassou, *Generalized hypervirial and Blanchard's recurrence relations for radial matrix elements*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. **38** (2005), 2211–2220.
- [79] S.H. Dong & M. Lozada-Cassou, *Generalized hypervirial and recurrence relations for radial matrix elements in arbitrary dimensions*, Modern Phys. Lett. **20** (2005), 1533–1540.
- [80] E. Eichten, K. Gottfried, T. Kinoshita, J. Kogut, K.D. Lane, & T.M. Yam, *Spectrum of charmed quark-antiquark bound states*, Phys. Rev. Lett. **34** (1975), 369.
- [81] ———, *Interplay of confinement and decay in the spectrum of charmonium*, Phys. Rev. Lett. **36** (1976), 500.
- [82] I.R. Epstein, *Calculation of atomic and molecular momentum expectation values and total energies from Compton-scattering data*, Phys. Rev. A **8** (1973), 160–168.
- [83] W.N. Everitt, K.H. Kwon, L.L. Littlejohn, & R. Wellman, *Orthogonal polynomial solutions of linear ordinary differential equations*, J. Comput. Appl. Math. **133** (2001), 85–109.
- [84] W.G. Faris, *Inequalities and uncertainty principles*, J. Math. Phys. **19** (1978), 461–466.
- [85] M. D. Feit, J. A. Fleck Jr., & A. Steiger, *Solution of the Schrödinger equation by a spectral method*, J. Comp. Phys. **47** (1982), 412–433.
- [86] R.W. Finkel, *Generalized uncertainty relations*, Phys. Rev. A **35** (1987), 1486–1489.
- [87] R.A. Fisher, *Theory of statistical estimation*, Proc. Cambridge Phil. Soc. **22** (1925), 700–725, reprinted in Collected Papers of R.A. Fisher, edited by J.H. Bennet (University of Adelaide Press, South Australia), 1972, 15–40.
- [88] S. Flügge, *Practical Quantum Mechanics*, Springer, Berlin, 1971.
- [89] V. Fock, *Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems*, Z. Physik **61** (1930), 126–148.
- [90] B. R. Frieden, *Fisher information, disorder, and the equilibrium distributions of physics*, Phys. Rev. A **41** (1990), 4265–4276.

- [91] B. R. Frieden, A. Plastino, A. R. Plastino, & B. H. Soffer, *Fisher-based thermodynamics: Its Legendre transform and concavity properties*, Phys. Rev. E **60** (1999), 48–53.
- [92] ———, *Schrödinger link between nonequilibrium thermodynamics and Fisher information*, Phys. Rev. E **66** (2002), 046128.
- [93] B.R. Frieden, *Science from Fisher Information*, Cambridge University Press, Cambridge, 2004.
- [94] B. Friedrich & D.R. Herschbach, *Spatial orientation of molecules in strong electric fields and evidence for pendular states*, Nature **253** (1992), 412.
- [95] ———, *Polarization of molecules induced by intense nonresonant laser fields*, J. Phys. Chem. **99** (1995), 15686–15693.
- [96] B. Friedrich, D.P. Pullman, & D.R. Herschbach, *Alignment and orientation of rotationally cool molecules*, J. Phys. Chem. **95** (1991), 8118–8129.
- [97] S. R. Gadre & R. K. Pathak, *Bounds to atomic and molecular energy functionals*, Adv. Quantum Chem. **22** (1991), 211–300.
- [98] S. R. Gadre & R.K. Pathak, *Lower bounds to the Weizsäcker correction*, Phys. Rev. A **25** (1982), 668–670.
- [99] S.R. Gadre, *Reviews of Modern Quantum Chemistry: a Celebration of the Contributions of Robert G. Parr*, World Scientific, New Jersey, 2002, K.D. Sen (ed.).
- [100] S.R. Gadre & S.J. Chakravorty, *Some rigorous inequalities among the Weizsäcker correction and atomic $\langle r^n \rangle$ and $\langle p^n \rangle$ values*, J. Chem. Phys. **84** (1986), 7051–7052.
- [101] A. Galindo & P. Pascual, *Quantum Mechanics*, Springer, Berlin, 1990.
- [102] F. J. Gálvez & I. Porrás, *Improved lower bounds to the total atomic kinetic energy and other density-dependent quantities*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. **24** (1991), 3343.
- [103] A. Ghosh & P. Chaudhuri, *Generalized position and momentum Tsallis entropies*, Int. J. Theor. Phys. **39** (2000), 2423.
- [104] F. Gleisberg, W. Wonneberger, U. Schlöder, & C. Zimmermann, *Noninteracting fermions in a one-dimensional harmonic atom trap: Exact one-particle properties at zero temperature*, Phys. Rev. A **62** (2000), 063602.

-
- [105] R. González-Férez & J.S. Dehesa, *Characterization of atomic avoided crossings by means of Fisher's information*, Eur. Phys. J. D **32** (2005), 39–43.
- [106] R. González-Férez, J.S. Dehesa, S.H. Patil, & K.D. Sen, *Scaling properties of uncertainty-like relationships and shape complexity for hydrogenic atoms in parallel strong magnetic and electric fields*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. (2008), submitted.
- [107] R. González-Férez, J.S. Dehesa, & K.D. Sen, *Atomic avoided crossings in strong parallel magnetic and electric fields: shape complexity point of view*, Phys. Rev. A (2007), submitted.
- [108] R. González-Férez, M. Mayle, & P. Schmelcher, *Rovibrational dynamics of LiCs dimers in strong electric fields*, Chem. Phys. **329** (2006), 203.
- [109] ———, *Formation of ultracold heteronuclear dimers in electric fields*, Europhys. Lett. **78** (2007), 53001.
- [110] R. González-Férez & P. Schmelcher, *Rovibrational spectra of diatomic molecules in strong electric fields: The adiabatic regime*, Phys. Rev. A **69** (2004), 023402.
- [111] ———, *Electric-field-induced adiabaticity in the rovibrational motion of heteronuclear diatomic molecules*, Phys. Rev. A **71** (2005), 033416.
- [112] ———, *Rotation-vibration mixing of heteronuclear dimers in strong electric fields*, Europhys. Lett. **72** (2005), 555.
- [113] R. González-Férez, M. Weidemüller, & P. Schmelcher, *Photoassociation of cold heteronuclear dimers in static electric fields*, Phys. Rev. A **76** (2007), 023402.
- [114] A. González-López, N. Kamran, & P. Olver, *Quasi-exact solvability*, AMS session n. 837, Springfield, USA, 20-21 March, 1992.
- [115] D.Z. Goodson, D.K. Watson, J.G. Loeser, & D.R. Herschbach, *Energies of the doubly excited two-electron atoms from interdimensional degeneracies*, Phys. Rev. A **44** (1991), 97–102.
- [116] M. Greiner, C. A. Regal, & D. S. Jin, *Emergence of a molecular Bose-Einstein condensate from a Fermi gas*, Nature **426** (2003), 537.
- [117] C. Grosche & F. Steiner, *How to solve path integrals in quantum mechanics?*, J. Math. Phys. **36** (1995), 2354–2385.
- [118] ———, *Handbook of Feynman Path Integrals*, Springer, Berlin, 1998.

- [119] H. Grosse & A. Martin, *Particle Physics and the Schrödinger Equation*, Cambridge University Press, Cambridge, 1997.
- [120] M.E. Grypeos, C.G. Koutroulos, K.J. Oyewumi, & Th. Petridou, *The HVT technique and the 'uncertainty' relation for central potentials*, J. Phys. A: Math. Gen. **37** (2004), 7895–7907.
- [121] M.J.W. Hall, *Universal geometric approach to uncertainty, entropy and information*, Phys. Rev. A **59** (1999), 2602–2615.
- [122] ———, *Quantum properties of classical Fisher information*, Phys. Rev. A **62** (2000), 012107.
- [123] ———, *Exact uncertainty relations*, Phys. Rev. A **64** (2001), 052103.
- [124] I.P. Hamilton, R.A. Mosna, & L. Delle Site, *Classical kinetic energy, quantum fluctuation terms and kinetic energy functionals*, (2007), preprint.
- [125] P. Hammad, *Mesure d'ordre α de l'information au sens de Fisher*, Revue de Statistique Appliquée **26** (1978), 73–84.
- [126] G.H. Hardy, J.E. Littlewood, & G. Polya, *Inequalities*, Cambridge University Press, Cambridge, 1934.
- [127] B.J. Harrington, S.Y. Park, & A. Yildiz, *Orbital excitations in charmonium*, Phys. Rev. Lett. **34** (1975), 706–707.
- [128] ———, *Spectrum of the heavy mesons in e^+e^- annihilation*, Phys. Rev. Lett. **34** (1975), 168–171.
- [129] P. Harrison, *Quantum Wells, Wires and Dots: Theoretical and Computational Physics of Semiconductor Nanostructures, Second Edition*, Wiley, 2005.
- [130] D.R. Hartree, *The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. Part. I. Theory and methods*, Proc. Camb. Phil. Soc **24** (1928), 89–110.
- [131] J. Havrda & F. Charvat, *Quantification method of classification processes: concept of structural α -entropy*, Kybernetika (Prague) **3** (1967), 1.
- [132] D.J. Heinzen, R. Wynar, P.D. Drummond, & K.V. Kheruntsyan, *Superchemistry: Dynamics of coupled atomic and molecular Bose-Einstein condensates*, Phys. Rev. Lett. **84** (2000), 5029–5033.
- [133] C.W. Helstrom, *Quantum Detection and Estimation Theory*, Academic, New York, 1976.

-
- [134] A. Hendi, J. Henn, & U. Leonhardt, *Ambiguities in the scattering tomography for central potentials*, Phys. Rev. Lett. **97** (2006), 073902.
- [135] D.R. Herrick, *Degeneracies in energy levels of quantum systems of variable dimensionality*, J. Math. Phys. **16** (1975), 281.
- [136] D.R. Herschbach, J. Avery, & O. Goscinski (Eds.), *Dimensional Scaling in Chemical Physics*, Kluwer Acad. Publ., Dordrecht, 1993.
- [137] J. Hilgevoord & J.B.M. Uffink, *The mathematical expression of the uncertainty principle*, Proceed. Int. Conf. on Microphysical Reality and Quantum Description, Urbino, Italy, 1985 (F. Selleri, A. van der Merwe, & G. Tarozzi, eds.), Reidal, Dordrecht, 1985.
- [138] I.I. Hirschman, *A note on entropy*, Amer. J. Math. **79** (1957), 152.
- [139] M. Hoffmann-Ostenhof, T. Hoffman-Ostenhof, & W. Thirring, *Simple bounds to the atomic one-electron density at the nucleus and to expectation values of one-electron operators*, J. Phys. B **11** (1978), L571.
- [140] J.J. Hope & M.K. Olsen, *Quantum superchemistry: Dynamical quantum effects in coupled atomic and molecular Bose-Einstein condensates*, Phys. Rev. Lett. **86** (2001), 3220.
- [141] I. Hornyak & A. Nagy, *Phase-space Fisher information*, Chem. Phys. Lett **437** (2007), 132–137.
- [142] I. A. Howard, N. H. March, & L. M. Nieto, *Complete functional theory for the fermion density of independent particles subject to harmonic confinement in d dimensions for an arbitrary number of closed shells*, Phys. Rev. A **66** (2002), 054501.
- [143] E.L. Ince, *Ordinary Differential Equations*, Dover, New York, 1956.
- [144] M.L.D. Ion & D.B. Ion, *Limited entropic uncertainty as new principle of quantum physics*, Phys. Lett. B **474** (2000), 395.
- [145] E. Jablonska, *Information: Its interpretation, its inheritance and its sharing*, Phil. Sci. **69** (2002), 578–605.
- [146] E.T. Jaynes, *Information theory and statistical mechanics*, Phys. Rev. **106** (1957), 620–630.
- [147] ———, *Information theory and statistical mechanics II*, Phys. Rev. **108** (1957), 171–190.
- [148] D. Jin, *A Fermi gas of atoms*, Phys. World **15** (2002), no. 4, 27–31.

- [149] S. Jochim, M. Bartenstein, A. Altmeyer, G. Hendl, S. Riedl, C. Chin, J. Hecker Denschlag, & R. Grimm, *Bose-einstein condensation of molecules*, Science **302** (2003), 2101.
- [150] K.M. Jones, E. Tiesinga, P.D. Lett, & P.S. Julienne, *Ultracold photoassociation spectroscopy: Long-range molecules and atomic scattering*, Rev. Mod. Phys. **78** (2006), 483.
- [151] M. Kajita, *Collisions between molecules in the $J = 0$ state*, Eur. Phys. J. D **31** (2004), 39.
- [152] R. Kanya & Y. Ohshimar, *Pendular-limit representation of energy levels and spectra of symmetric- and asymmetric-top molecules*, Phys. Rev. A **70** (2004), 013403.
- [153] Karmeshu (ed.), *Entropy Measures, Maximum Entropy Principle and Emerging Applications*, Springer, New York, 2003.
- [154] Y. Kitagawara & A.O. Barut, *Period doubling in the $n + l$ filling rule and dynamic symmetry of the Demkov-Ostrovsky atomic model*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. **16** (1983), 3305–3327.
- [155] R. Koekoek & R.F. Swarttouw, *The Askey-scheme of the hypergeometric orthogonal polynomials and its q -analogue*, Report n. 98-17, Faculty of Information Technology and Systems, Delft University of Technology, 1998, versión electrónica en <http://fa.its.tudelft.nl/~koekoek/askey>.
- [156] T. Koga, J. C. Angulo, & J. S. Dehesa, *Electron-electron coalescence and interelectronic log-moments in atomic systems*, Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.) **106** (1994), 123.
- [157] T. Koga, Y. Kasai, & A.J. Thakkar, *Accurate algebraic densities and intracules for heliumlike ions*, Int. J. Quantum Chem. **46** (1993), 689–699.
- [158] T. Koga, M. Omura, H. Teruga, & A.J. Thakkar, *Improved Roothaan-Hartree-Fock wavefunctions for isoelectronic series of the atoms He to Ne*, J. Phys. B **28** (1995), 3113.
- [159] T. Köhler, K. Góral, & P.S. Julienne, *Production of cold molecules via magnetically tunable Feshbach resonances*, Rev. Mod. Phys. **78** (2006), 1311.
- [160] A.N. Kolmogorov, *Three approaches to the quantitative definition of information*, Prob. Inform. Transm. **1** (1965), 1–7.

-
- [161] D. Kosloff & R. Kosloff, *A Fourier method solution for the time dependent Schrödinger equation as a tool in molecular dynamics*, J. Comp. Phys. **52** (1983), 35–53.
- [162] S. Kotochigova & E. Tiesinga, *Controlling polar molecules in optical lattices*, Phys. Rev. A **73** (2006), 041405.
- [163] S. D. Kraft, P. Staantum, J. Lange, L. Vogel, R. Wester, & M. Weidemüller, *Formation of ultracold LiCs molecules*, J. Phys. B **39** (2006), S993.
- [164] R. V. Krems, *Molecules near absolute zero and external field control of atomic and molecular dynamics*, Int. Rev. Phys. Chem. **24** (2005), 99.
- [165] ———, *Controlling collisions of ultracold atoms with dc electric fields*, Phys. Rev. Lett. **96** (2006), 123202.
- [166] C. Kuo, *The uncertainties in radial position and radial momentum of an electron in the non-relativistic hydrogen-like atom*, Ann. Phys. **316** (2005), 431–439.
- [167] P.T. Landsberg, *Can entropy and “order” increase together?*, Phys. Lett. A **102** (1984), 171–173.
- [168] F. Lenz & R. Rosenfelder, *Nuclear radii in the high-energy limit of elastic electron scattering*, Nucl. Phys. A **176** (1971), 513–525.
- [169] E. Levin & D.S. Lubinsky, *Asymptotics for entropy integrals associated with exponential weights*, J. Comput. Appl. Math. **156** (2003), 265–283.
- [170] E. H. Lieb, *Lieb-Thirring inequalities*, Kluwer Encyclopaedia of Mathematics, vol. II, supplement, Kluwer, Dordrecht, 2000, p. 311.
- [171] E.H. Lieb, *The stability of matter*, Rev. Modern Phys. **48** (1976), 553–569.
- [172] ———, *On characteristic exponents in turbulence*, Commun. Math. Phys. **92** (1984), 473–480.
- [173] L. L. Littlejohn, *Orthogonal polynomial solutions to ordinary and partial differential equations*, Orthogonal Polynomials and their Applications, Lecture Notes in Math. Vol. 1329 (M. Alfaro, J. S. Dehesa, F. J. Marcellán, J. L. Rubio de Francia, & J. Vinuesa, eds.), Springer-Verlag, Berlin, 1988.

- [174] H.J. Loesch & A. Remscheid, *Brute force in molecular reaction dynamics: A novel technique for measuring steric effects*, J. Chem. Phys. **93** (1990), 4779–4790.
- [175] R. López-Ruiz, *Shannon information, LMC complexity and Rényi entropies: a straightforward approach*, Biophys. Chem. **115** (2005), 215–218.
- [176] R. López-Ruiz, H.L. Mancini, & X. Calbet, *A statistical measure of complexity*, Phys. Lett. A **209** (1995), 321–326.
- [177] M. Lorente, *Raising and lowering operators, factorization and differential-difference operators of hypergeometric type*, J. Phys. A: Math. Gen. **34** (2001), 569–588.
- [178] J.D. Louck, *Generalized orbital angular momentum and the n -fold degenerate quantum-mechanical oscillator. Part II. The n -fold degenerate oscillator*, J. Mol. Spectrosc. **4** (1960), 298–333.
- [179] ———, *Generalized orbital angular momentum and the n -fold degenerate quantum-mechanical oscillator. Part III. Radial integrals*, J. Mol. Spectrosc. **4** (1960), 334–241.
- [180] S.L. Luo, *Quantum Fisher information and uncertainty relations*, Lett. Math. Phys. **53** (2000), 243–251.
- [181] ———, *Uncertainty relations in terms of Fisher information*, Comm. Theor. Phys. **36** (2001), 257–258.
- [182] ———, *Fisher information, kinetic energy and uncertainty relation inequalities*, J. Phys. A: Math. Gen. **35** (2002), 5181–5187.
- [183] ———, *Wigner-Yanase skew information and uncertainty relations*, Phys. Rev. Lett. **91** (2003), 180403.
- [184] ———, *Quantum versus classical uncertainty*, Theor. Math. Phys. **143** (2005), 681–688.
- [185] ———, *Fisher information and wavefunctions: Classical and quantum*, Chinese Phys. Lett. **23** (2006), 3127–3130.
- [186] ———, *Logarithm versus square root: Comparing quantum Fisher information*, Comm. Theor. Phys. **47** (2007), 597–600.
- [187] H. Maassen & J.B.M. Uffink, *Generalized entropic uncertainty relations*, Phys. Rev. Lett. **60** (1988), 1103–1106.
- [188] V. Majernik & L. Richterek, *Entropic uncertainty relations for the infinite well*, J. Phys. A: Math. Gen. **30** (1997), L49–L54.

-
- [189] F. Marcellán, A. Branquinho, & J. Petronilho, *Classical orthogonal polynomials: A functional approach*, Acta Appl. Math. **34** (1994), 283–303.
- [190] N.H. March, *Next generation of ab initio energy density functionals: Thoughts and facts from solvable models*, Int. J. Quantum Chem. **101** (2005), 494–505.
- [191] A. Matos-Abiague & J. Berakdar, *Sustainable orientation of polar molecules induced by half-cycle pulses*, Phys. Rev. A **68** (2003), 063411.
- [192] P.A. Maurone & A.J. Phares, *The linear potential wavefunctions*, J. Math. Phys. **21** (1990), 830.
- [193] M. Mayle, R. González-Férez, & P. Schmelcher, *Controlling molecular orientation through radiative rotational transitions in strong static electric fields*, Phys. Rev. A **75** (2007), 013421.
- [194] D.I. Mendeleev, *The relation between the properties and atomic weights of the elements*, J. Russ. Chem. Soc. **1** (1869), 60–77.
- [195] B. Moreno, A. López-Piñeiro, & R.H. Tipping, *Algebraic solution for the hydrogenic radial Schrödinger equation: Matrix elements for arbitrary powers of several r-dependent operators*, J. Phys. A: Math. Gen. **24** (1991), 385–390.
- [196] P. M. Morse & H. Feshbach, *Methods of Theoretical Physics*, McGraw-Hill, New York, 1953.
- [197] A. Nagy, *Fisher information in density functional theory*, J. Chem. Phys **119** (2003), 9401–9405.
- [198] ———, *Fisher information in a two-electron entangled artificial atom*, Chem. Phys. Lett **425** (2006), 154–156.
- [199] A. Nagy & K.D. Sen, *Atomic Fisher information versus atomic number*, Phys. Lett. A **360** (2006), 291–293.
- [200] N. Ngo, R. J. Lombard, F.-Z. Ighezou, & R. Mezhoud, *Determination of the central density on the basis of its moments*, Ann. Phys. **315** (2005), 553–565.
- [201] A.F. Nikiforov & V.B. Uvarov, *Special Functions in Mathematical Physics*, Birkhäuser-Verlag, Basel, 1988.
- [202] C. Ospelkaus, S. Ospelkaus, L. Humbert, K. Sengstock, & K. Bongs, *Ultracold heteronuclear molecules in a 3D optical lattice*, Phys. Rev. Lett. **97** (2006), 120402.

- [203] S. Ospelkaus, C. Ospelkaus, L. Humbert, K. Sengstock, & K. Bongs, *Tuning of heteronuclear interactions in a degenerate Fermi-Bose mixture*, Phys. Rev. Lett. **97** (2006), 120403.
- [204] R.G. Parr & W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford Univ. Press, New York, 1989.
- [205] S. Pasternack, *On the mean value of r^s for Keplerian systems*, Proc. Natl. Acad. Sci. **23** (1937), 91–94.
- [206] S.H. Patil & K.D. Sen, *Net information measures for modified Yukawa and Hulthén potentials*, Int. J. Quantum Chem. **107** (2007), 1864–1874.
- [207] ———, *Scaling properties of net information measures for superpositions of power potentials: Free and spherically confined cases*, Phys. Lett. A **370** (2007), 354–360.
- [208] ———, *Uncertainty relations for modified isotropic harmonic oscillator and Coulomb potentials*, Phys. Lett. A **362** (2007), 109–114.
- [209] S.H. Patil, K.D. Sen, N.A. Watson, & H.E. Montgomery Jr., *Characteristic features of net information measures for constrained coulomb potentials*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. **40** (2007), 2147–2162.
- [210] F. Pennini, A.R. Plastino, & A. Plastino, *Rényi entropies and Fisher informations as measures of nonextensivity in a Tsallis setting*, Physica A **258** (1998), 446–457.
- [211] A.J. Phares, *The energy eigenvalue equation for the linear potential*, J. Math. Phys. **19** (1978), 2239.
- [212] H. R. Pitt, *Theorems on Fourier series and power series*, Duke Math. J. **3** (1937), 747–755.
- [213] A. Plastino, A. R. Plastino, & B. H. Soffer, *Fisher info and thermodynamics first law*, Physica A **369** (2006), 432–438.
- [214] A. Plastino, A.R. Plastino, & H.G. Miller, *Tsallis nonextensive thermostatics and Fisher’s information measure*, Physica A **235** (1997), 577–588.
- [215] A. Plastino, A.R. Plastino, H.G. Miller, & F.C. Khanna, *A lower bound for Fisher’s information measure*, Phys. Lett. A **221** (1996), 29–33.
- [216] I. Porras, *Relations of macroscopic properties of fermionic systems. Applications to atoms and nuclei*, Tesis doctoral, Universidad de Granada, Spain, 1992.

-
- [217] I. Porrás & F.J. Gálvez, *Inequalities between radial and momentum expectation values of atoms, molecules, and nuclei*, Phys. Rev. A **41** (1990), 4052–4055.
- [218] ———, *Lower bounds to density-dependent quantities of atoms in terms of logarithmic expectation values*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. **26** (1993), 3991–3998.
- [219] W.H. Press, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling, & B.P. Flannery, *Numerical Recipes in Fortran 77: The Art of Scientific Computing*, Cambridge University Press, New York, 1999.
- [220] W.C. Qiang & S.H. Dong, *Radial position–momentum uncertainties for the Dirac hydrogen-like atoms*, J. Phys. A: Math. Gen. **39** (2006), 8663–8673.
- [221] A.K. Rajagopal, *The Sobolev inequality and the Tsallis entropic uncertainty relation*, Phys. Lett. A **205** (1995), 32–36.
- [222] E.A. Rakhmanov, *On the asymptotics of the ratio of orthogonal polynomials*, Math. USSR Sb. **32** (1977), 199–213.
- [223] A. Ray, K. Mahata, & P.P. Ray, *Moments of probability distributions, wavefunctions and their derivatives at the origin of n -dimensional central potentials*, Am. J. Phys. **56** (1998), 462–464.
- [224] M. Reginatto, *Derivation of the equations of nonrelativistic quantum mechanics using the principle of minimum Fisher information*, Phys. Rev. A **58** (1998), 1775–1778.
- [225] A. Rényi, *On measures of entropy and information*, Proceedings of the Fourth Berkeley Symp. Math. Stat. Probability, vol. 1, 1961, reprinted in P. Durán (editor), Selected Papers of Alfréd Rényi, Akademia Kiado, Budapest, 1976, pp. 565–580, p. 547.
- [226] R. W. Robinett, *Quantum and classical probability distributions for position and momentum*, Am. J. Phys. **63** (1995), 823–832.
- [227] R. Rom, T. Best, O. Mandel, A. Widera, M. Greiner, T.W. Hänsch, & I. Bloch, *State selective production of molecules in optical lattices*, Phys. Rev. Lett. **93** (2004), 073002.
- [228] E. Romera, *Estudio de las Densidades Electrónicas de Carga, Momento y Pares en Sistemas Atómicos*, Tesis doctoral, Universidad de Granada, Spain, 1997.
- [229] ———, *Stam’s principle, D -dimensional uncertainty-like relationships and some atomic properties*, Mol. Phys. **100** (2002), 3325–3329.

- [230] E. Romera, J. C. Angulo, & J. S. Dehesa, *Reconstruction of a density from its entropic moments*, Proc. First Int. Workshop on Bayesian Inference and Maximum Entropy Methods in Science and Engineering (R. L. Fry, ed.), American Institute of Physics, New York, 2002, p. 449.
- [231] E. Romera, J.C. Angulo, & J.S. Dehesa, *Fisher entropy and uncertaintylike relationships in many-body systems*, Phys. Rev. A **59** (1999), 4064–4067.
- [232] E. Romera, J. S. Dehesa, & R. J. Yáñez, *The Weizsäcker functional: some rigorous results*, Int. J. Quantum Chem. **56** (1995), 627–632.
- [233] E. Romera & J.S. Dehesa, *Weizsäcker energy of many-electron systems*, Phys. Rev. A **50** (1994), 256.
- [234] ———, *The Fisher-Shannon information plane, an electron correlation tool*, J. Chem. Phys. **120** (2004), 8906–8912.
- [235] N. Saad, R. L. Hall, & H. Ciftci, *Criterion for polynomial solutions to a class of linear differential equation of second order*, J. Phys. A: Math. Gen. **39** (2006), 13445, see references herein.
- [236] J. Salomon, C. M. Dion, & G. Turinici, *Optimal molecular alignment and orientation through rotational ladder climbing*, J. Chem. Phys. **123** (2005), 144310.
- [237] J. Sánchez-Lara, *On the asymptotic expansion of the entropy of Gegenbauer polynomials*, J. Comput. Appl. Math. **142** (2002), 401–409.
- [238] J. Sánchez-Ruiz, *Asymptotic formula for the quantum entropy of position in energy eigenstates*, Phys. Lett. A **226** (1997), 7.
- [239] J. Sánchez-Ruiz & J.S. Dehesa, *Fisher information of orthogonal hypergeometric polynomials*, J. Comput. Appl. Math. **182** (2005), 150–164.
- [240] W.P. Schleich & J.P. Dahl, *Dimensional enhancement of kinetic energies*, Phys. Rev. A **65** (2002), 052109.
- [241] S.B. Sears, R.G. Parr, & U. Dinur, *On the quantum-mechanical kinetic-energy as a measure of the information in a distribution*, Israel J. Chem. **19** (1980), 165–173.
- [242] T. Seideman & E. Hamilton, *Nonadiabatic alignment by intense pulses. Concepts, Theory, and Directions*, Adv. At. Mol. Opt. Phys. **52** (2005), 289.
- [243] K.D. Sen & J. Katriel, *Information entropies for eigendensities of homogeneous potentials*, J. Chem. Phys. **125** (2006), 074117.

- [244] C.E. Shannon, *A mathematical theory of communication*, Bell Syst. Tech. J. **27** (1948), 379–423 and 623–656.
- [245] C.E. Shannon & W. Weaver, *The Mathematical Theory of Communication*, University of Illinois Press, Urbana, 1949.
- [246] E. A. Shapiro, I. Khavkine, M. Spanner, & M. Y. Ivanov, *Strong-field molecular alignment for quantum logic and quantum control*, Phys. Rev. A **67** (2003), 013406.
- [247] J.S. Shiner, M. Davison, & P.T. Landsberg, *Simple measure for complexity*, Phys. Rev. E **59** (1999), 1459–1464.
- [248] B. Simon, *Ratio asymptotics and weak asymptotic measures for orthogonal polynomials on the real line*, J. Approx. Th. **126** (2004), 198–217.
- [249] M. Spanner, E.A. Shapiro, & M. Ivanov, *Coherent control of rotational wave-packet dynamics via fractional revivals*, Phys. Rev. Lett. **92** (2004), 093001.
- [250] P. Sta anum, A. Pashov, H. Knöckel, & E. Tiemann, *$X^1\Sigma^+$ and $a^3\Sigma^+$ states of LiCs studied by Fourier-transform spectroscopy*, Phys. Rev. A **75** (2007), 042513.
- [251] A. Stam, *Some inequalities satisfied by the quantities of information of Fisher and Shannon*, Inform. Control **2** (1959), 101–112.
- [252] H. Stapelfeldt & T. Seideman, *Colloquium: Aligning molecules with strong laser pulses*, Rev. Mod. Phys. **75** (2003), 543–557.
- [253] D. Sugny, A. Keller, O. Atabek, D. Daems, C. M. Dion, S. Guérin, & H. R. Jauslin, *Reaching optimally oriented molecular states by laser kicks*, Phys. Rev. A **69** (2004), 033402.
- [254] G Szegő, *Orthogonal Polynomials*, Amer. Math. Soc., Providence, 1975.
- [255] J. Tao, G. Li, & J. Li, *Relationships between radial and momentum expectation values of atoms within the Hartree-Fock approximation*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. **31** (1998), 1897–1910.
- [256] C. M. Tesch & R. de Vivie-Riedle, *Quantum computation with vibrationally excited molecules*, Phys. Rev. Lett. **89** (2002), 157901.
- [257] H. Tezuka, *Analytical solution of the Schrödinger equation with linear confinement potential*, J. Phys. A: Math. Gen. **24** (1991), 5267–5272.
- [258] A.J. Thakkar, *The momentum density perspective of the electronic structure of atoms and molecules*, Adv. Chem. Phys. **128** (2004), 303.

- [259] A.J. Thakkar, A.M. Simas, & V.H. Smith Jr., *Extraction of momentum expectation values from Compton profiles*, Mol. Phys. **41** (1980), 1153–1162.
- [260] W. Thirring, *A Course of Mathematical Physics, vol. 3*, Springer, New York, 1981.
- [261] ———, *The Stability of Matter: From Atoms to Stars, Selecta of E.H. Lieb*, Springer, Berlin, 2002.
- [262] C. Tsallis, <http://tsallis.cat.cbpf.br/biblio.htm>.
- [263] ———, *Possible generalization of Boltzmann-Gibbs statistics*, J. Stat. Phys. **52** (1998), 479–487.
- [264] B. Tsapline, *Expectation values in one- and two-electron atomic systems*, Chem. Phys. Lett. **6** (1970), 596–600.
- [265] T. V. Tscherbul & R. V. Krems, *Controlling electronic spin relaxation of cold molecules with electric fields*, Phys. Rev. Lett. **97** (2006), 083201.
- [266] A. Turbiner, *Lie algebras and polynomials in one variable*, J. Phys. A: Math. Gen. **25** (1992), L1087–L1093.
- [267] J.B.M. Uffink, *Measures of Uncertainty and the Uncertainty Principle*, PhD Thesis, University of Utrecht, 1990, see also references herein.
- [268] J.B.M. Uffink & J. Hilgevoord, *Uncertainty principle and uncertainty relations*, Found. Phys. **15** (1985), 925.
- [269] A.G. Ushveridze, *Quasi-exactly Solvable Models in Quantum Mechanics*, IOP, Bristol, 1994.
- [270] O. Vallée & M. Soares, *Les Fonctions d’Airy pour la Physique*, Diderot Editeurs, Paris, 1998.
- [271] W. van Assche, R.J. Yáñez, & J.S. Dehesa, *Entropy of orthogonal polynomials with Freud weights and information entropies of the harmonic oscillator potential*, J. Math. Phys. **36** (1995), 4106–4118.
- [272] W. van Assche, R.J. Yáñez, R. González-Férez, & J.S. Dehesa, *Functionals of Gegenbauer polynomials and D-dimensional hydrogenic momentum expectation values*, J. Math. Phys. **41** (2000), 660–6613.
- [273] J.H. van Vleck, *A new method of calculating the mean value of $1/r^s$ for Keplerian systems in quantum mechanics*, Proc. Royal Society A **143** (1934), 679–681.

- [274] J.H. van Vleck, in W.C. Price et al (Eds.), *Wave Mechanics, The First Fifty Years*, Butterworths, London, 1973.
- [275] C. Vignat & J. F. Bercher, *Analysis of signals in the Fisher–Shannon information plane*, Phys. Lett. A **312** (2003), 27–33.
- [276] K. von Meyenn, *Rotation von zweiatomigen Dipolmolekülen in starken elektrischen Feldern*, Z. Physik **213** (1970), 154–160.
- [277] I. Waller, *Der Starkeffekt zweiter Ordnung bei Wasserstoff und die Rydbergkorrektion der Spektren von He und Li^+* , Z. Physik **38** (1926), 635–646.
- [278] P. S. Wesson, *Five-dimensional Physics. Classical and Quantum Consequences of Kaluza-Klein Cosmology*, World Scientific, Singapore, 2006.
- [279] E.T. Whittaker & G.N. Watson, *A Course of Modern Analysis, 4th. ed.*, Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1927.
- [280] B.G. Williams (ed.), *Compton Scattering: The Investigation of Electron Momentum Distribution*, McGraw-Hill, New York, 1977.
- [281] A. D. Wyner & J. Ziv, *On communication of analog data from a bounded source space*, Bell Syst. Tech. J. **48** (1969), 3139–3172.
- [282] R. J. Yáñez, *Information entropy, orthogonal polynomials and multielectronic systems*, Tesis Doctoral, Universidad de Granada, Spain, 1995.
- [283] R. J. Yáñez, J. S. Dehesa, & A. F. Nikiforov, *The three-term recurrence relation and the differentiation formulas for hypergeometric-type functions*, J. Math. Anal. Appl. **188** (1994), 855–866.
- [284] R. J. Yáñez, J. S. Dehesa, & A. Zarzo, *Four-term recurrence relations of hypergeometric-type polynomials*, Il Nuovo Cimento **109B** (1994), 725–733.
- [285] R.J. Yáñez, W. Van Assche, R. González-Férez, & J.S. Dehesa, *Entropic integrals of hyperspherical harmonics and spatial entropy of D-dimensional central potentials*, J. Math. Phys. **40** (1999), 5675–5686.
- [286] R.J. Yáñez, A.R. Plastino, & J.S. Dehesa, *Quantum entanglement in an artificial atom*, (2008), preprint.
- [287] S. F. Yelin, K. Kirby, & R. Côté, *Schemes for robust quantum computation with polar molecules*, Phys. Rev. A **74** (2006), 050301.

-
- [288] W. Yue & L. Janmin, *Bounds to atomic electron momentum density*, Phys. Scr. **30** (1984), 414.
- [289] A. Zarzo, *Ecuaciones Diferenciales de Tipo Hipergeométrico. Propiedades Algebraicas y Espectrales de sus Soluciones. Aplicaciones Mecano-Cuánticas*, Tesis Doctoral, Universidad de Granada, Spain, 1995.
- [290] A. Zarzo, R. J. Yáñez, & J. S. Dehesa, *General recurrence and ladder relations of hypergeometric-type functions*, J. Comput. Appl. Math. **207** (2007), 166–179.
- [291] M. W. Zwierlein, C. A. Stan, C. H. Schunck, S. M. F. Raupach, S. Gupta, Z. Hadzibabic, & W. Ketterle, *Observation of Bose-Einstein condensation of molecules*, Phys. Rev. Lett. **91** (2003), 250400.

Índice de figuras

1.1.	Información de Fisher relativa I_{ρ_{μ}, ρ_2} para la clase de tipo Freud en función de μ	17
1.2.	Información de Fisher relativa $I_{\rho_{\alpha, \beta=2}, \rho_C}$ para la densidad de tipo Jacobi respecto a la de tipo Chebyshev en función de α	18
2.1.	Información de Fisher relativa $I_{\omega}(\hat{P}_{n=1}^{(\alpha, \beta=1)})$ en función del parámetro α	37
3.1.	Plano de Cramer-Rao de los polinomios de Hermite. Información de Fisher y varianza crecen con el grado n desde el valor mínimo para $n = 0$	49
3.2.	Densidades de probabilidad de Rakhmanov $\rho_n(x) = \hat{H}_n(x) \exp(-x^2)$ para los polinomios de Hermite con grados $n = 0$ (línea roja), $n = 2$ (línea verde) y $n = 4$ (línea azul).	49
3.3.	Varianza $V(\hat{L}_n^{(2)})$ (■), información de Fisher $I(\hat{L}_n^{(2)})$ (+) y producto informacional $\mathcal{P}(\hat{L}_n^{(2)})$ (×), de los polinomios de Laguerre con parámetro $\alpha = 2$ en función del grado n	50
3.4.	Varianza $V(\hat{L}_2^{(\alpha)})$ (línea continua), información de Fisher $I(\hat{L}_2^{(\alpha)})$ (línea discontinua) y producto informacional $\mathcal{P}(\hat{L}_2^{(\alpha)})$ (línea a puntos y rayas), de los polinomios de Laguerre con grado $n = 2$ en función del parámetro α	51
3.5.	Densidades de probabilidad de Rakhmanov $\rho_n(x) = \hat{L}_n^{(\alpha)}(x)x^\alpha \exp(-x)$ para los polinomios de Laguerre con grados y parámetros ($n = 0, \alpha = 1$) (línea roja), ($n = 0, \alpha = 3$) (línea verde), ($n = 2, \alpha = 1$) (línea azul), y ($n = 2, \alpha = 3$) (línea magenta).	52
3.6.	Plano de Cramer-Rao de los polinomios de Laguerre. Puntos discretos: polinomios correspondientes a $\alpha = 0$, la información de Fisher y la varianza crecen con el grado n . Líneas continuas: polinomios correspondientes a $\alpha > 1$, con $n = 0, 1, 2$ y 3 (líneas roja, verde, azul y magenta, respectivamente), la información de Fisher disminuye con el parámetro α	53

- 3.7. Información de Fisher $I[\hat{P}_n^{(\alpha,\beta)}]$ en función del grado n , para los polinomios con parámetros $(\alpha = \beta = 0)$ (■), $(\alpha = 2, \beta = 0)$ (+), y $(\alpha = 2, \beta = 3)$ (×). 54
- 3.8. Densidades de probabilidad de Rakhmanov $\rho_n(x) = \hat{P}_n^{(\alpha,\beta)}(x)(1-x)^\alpha(1+x)^\beta$ para los polinomios de Jacobi con grado $n = 2$ y parámetros $(\alpha = \beta = 0)$ (línea roja), $(\alpha = 2, \beta = 0)$ (línea verde), y $(\alpha = 2, \beta = 3)$ (línea azul). 55
- 3.9. Varianza $V[\hat{P}_n^{(\alpha,\beta)}]$ en función del grado n , para los polinomios con parámetros $(\alpha = \beta = 0)$ (■), $(\alpha = \beta = 1)$ (▲), $(\alpha = 2, \beta = 0)$ (+), y $(\alpha = 2, \beta = 3)$ (×). 55
- 3.10. Producto informacional $\mathcal{P}[\hat{P}_n^{(\alpha,\beta)}]$ en función del grado n , para los polinomios con parámetros $(\alpha = \beta = 0)$ (■), $(\alpha = 2, \beta = 0)$ (+), y $(\alpha = 2, \beta = 3)$ (×). 56
- 3.11. Información de Fisher $I[\hat{P}_n^{(\alpha,\beta)}]$ en función del parámetro α , para los polinomios con grados $n = 0$ (línea roja), $n = 3$ (línea verde), $n = 5$ (línea azul) y $n = 7$ (línea magenta), y valores del parámetro $\beta = 0$ (línea continua) y $\beta = 3$ (línea discontinua). 57
- 3.12. Igual que la Figura 3.11 pero para la varianza $V[\hat{P}_n^{(\alpha,\beta)}]$ 57
- 3.13. Igual que la Figura 3.11 pero para el producto informacional $\mathcal{P}[\hat{P}_n^{(\alpha,\beta)}]$ 58
- 3.14. Plano de Cramer-Rao de los polinomios de Jacobi. Puntos discretos: polinomios correspondientes a $\alpha = \beta = 0$, la información de Fisher crece con el grado n . Líneas continuas coloreadas: polinomios correspondientes a $\alpha > 1$ y $\beta = 0$, con $n = 0$ (línea roja), $n = 1$ (línea verde), y $n = 2$ (línea azul), la varianza disminuye con el parámetro α . Áreas coloreadas: polinomios correspondientes a $\alpha, \beta > 1$, con $n = 0$ (área roja), $n = 1$ (área verde), y $n = 2$ (área azul). Las líneas negras continuas que envuelven estas áreas son las correspondientes a los polinomios Gegenbauer con $\alpha = \beta$ 59
- 5.1. Cocientes Ξ_i , $i = 1(+)$, $2(\square)$ y $3(\times)$, entre las cotas inferiores y el producto de incertidumbre de Fisher en función de la dimensión D para el estado con números cuánticos $(n, l, m) = (1, 1, 1)$ del oscilador armónico. 108
- 5.2. Cocientes Ξ_i , $i = 1(+)$, $2(\square)$ y $3(\times)$, entre las cotas inferiores y el producto de incertidumbre de Fisher para los estados del oscilador armónico con $l = m = 1$ en función del número cuántico principal n para las dimensiones $D = 3$ (a) y $D = 30$ (b). 110

5.3. Cocientes Ξ_i , $i = 1 (+)$, $2 (\square)$ y $3 (\times)$, entre las cotas inferiores y el producto de incertidumbre de Fisher en función de la dimensión D para el estado con números cuánticos $(n, l, m) = (2, 1, 1)$ del átomo de hidrógeno. 112

5.4. Cocientes Ξ_i , $i = 1 (+)$, $2 (\square)$ y $3 (\times)$, entre las cotas inferiores y el producto de incertidumbre de Fisher para los estados el átomo de hidrógeno con $l = m = 1$ en función del número cuántico principal n para $D = 3$ 112

6.1. Cocientes Ξ_i , $i = 1 (\circ)$, $2 (+)$, $3 (\blacksquare)$, $4 (\square)$ y $5 (\times)$, entre las cotas inferiores y la energía cinética para el oscilador armónico en el estado con números cuánticos $(n, l, m) = (3, 1, 1)$ en términos de la dimensión D 134

6.2. Cocientes Ξ_i , $i = 1 (\circ)$, $2 (+)$, $3 (\blacksquare)$, $4 (\square)$, $5 (\times)$ y $6 (\triangle)$, entre las cotas inferiores y la energía cinética para el oscilador armónico en el estado con números cuánticos $l = m = 1$ y dimensión $D = 3$ en términos del número cuántico principal n . 135

6.3. Cocientes Ξ_i , $i = 1 (\circ)$, $2 (+)$, $3 (\blacksquare)$, $4 (\square)$ y $5 (\times)$, entre las cotas inferiores y la energía cinética para el átomo de hidrógeno en el estado con números cuánticos $(n, l, m) = (3, 1, 1)$ en términos de la dimensión D 136

6.4. Cocientes Ξ_i , $i = 1 (\circ)$, $2 (+)$, $3 (\blacksquare)$, $4 (\square)$, $5 (\times)$ y $6 (\triangle)$, entre las cotas inferiores y la energía cinética para el átomo de hidrógeno en el estado con números cuánticos $l = m = 1$ y dimensión $D = 3$ en términos del número cuántico principal n . 136

8.1. Perfil del campo eléctrico $\mathcal{F}(t)$ como función del tiempo para $\Delta t_{\text{on}} = \Delta t_{\text{off}} = T_r$ y una intensidad máxima $F = 10^{-4}$ u.a. . . 172

8.2. Densidad de probabilidad angular $\sin \theta \rho(\theta, t)$ para $t \geq t_f$ para los sistemas con dinámica rotacional dominada por (a) sólo el estado fundamental, que corresponde a un proceso adiabático, (b) los dos primeros niveles, (c) los tres primeros niveles, y (d) el primer, segundo y cuarto nivel. 175

8.3. Potencial electrónico (línea continua) y momento dipolar eléctrico (línea discontinua) del estado fundamental electrónico de la molécula de LiCs. Ambas magnitudes vienen dadas en unidades atómicas. 179

8.4. Coeficientes $|c_0|^2$ (rojo), $|c_1|^2$ (verde) y $|c_2|^2$ (azul) en el régimen en ausencia de campo final, en función de la duración del encendido $\Delta t_{\text{on}} = \Delta t_{\text{off}}$ para la intensidad de campo máxima $F = 10^{-4}$ u.a. (a) y $F = 10^{-5}$ u.a. (b). 180

- 8.5. Número de ondas parciales que contribuyen a la dinámica rotacional post-pulso en función del tiempo de encendido $\Delta t_{\text{on}} = \Delta t_{\text{off}}$, para las intensidades máximas del campo $F = 10^{-4}$ (a), $5 \cdot 10^{-5}$ (b) y 10^{-5} (c) u.a. Las líneas continuas corresponden a ajustes logarítmicos de los resultados numéricos. 183
- 8.6. Densidad de probabilidad angular $\sin\theta\rho(\theta, t)$ en el régimen final en ausencia de campo, tras un proceso determinado por unos tiempos de encendido y apagado de $\Delta t_{\text{on}} = \Delta t_{\text{off}} = 186,75$ ps y una intensidad máxima del campo $F = 10^{-4}$ u.a. 184
- 8.7. Evolución del valor esperado $\langle \cos\theta \rangle$ durante el régimen en ausencia de campo para las duraciones $\Delta t_{\text{on}} = \Delta t_{\text{off}} = 186,75$ ps (línea roja), 167 ps (línea verde) y 44,5 ps (línea azul), para la intensidad máxima del campo $F = 10^{-4}$ u.a. 184
- 8.8. Igual que la Figura 8.6 pero para las duraciones $\Delta t_{\text{on}} = \Delta t_{\text{off}} = 167$ ps. 185
- 8.9. Igual que la Figura 8.6 pero para las duraciones $\Delta t_{\text{on}} = \Delta t_{\text{off}} = 44,5$ ps. 186
- 8.10. Transformada de Fourier $|\hat{\mathcal{F}}(\omega)|$ para los pulsos con tiempos de encendido $\Delta t_{\text{on}} = \Delta t_{\text{off}} = 44,5$ ps (línea roja), 167ps (línea verde) y 300ps (línea azul), e intensidad máxima $F = 10^{-4}$ u.a. Con símbolos del mismo color que las líneas se marcan los valores correspondientes a las frecuencias ω_J , $J = 0, \dots, 4$. 187
- 8.11. Transformada de Fourier $|\hat{\mathcal{F}}(\omega)|$ para los pulsos con tiempos de encendido y apagado de $\Delta t_{\text{on}} = \Delta t_{\text{off}} = 44,5$ ps, y tiempos de campo constante $\Delta t_c = 10$ ps (línea roja), 30ps (línea verde) y 100ps (línea azul), e intensidad máxima $F = 10^{-4}$ u.a. Con símbolos del mismo color que las líneas se marcan los valores correspondientes a las frecuencias ω_J , $J = 0, \dots, 4$. 188
- 8.12. Coeficientes $|d_0|^2$ (línea roja), $|d_1|^2$ (línea verde), $|d_2|^2$ (línea azul) y $|d_3|^2$ (línea magenta) en el régimen de campo constante, en función de la duración del encendido del campo Δt_{on} y para $F = 10^{-4}$ u.a. 191
- 8.13. Número de estados pendulares que contribuyen a la dinámica rotacional durante el régimen de campo constante en función del tiempo de encendido Δt_{on} , para las intensidades máximas del campo $F = 10^{-4}$ (a), $5 \cdot 10^{-5}$ (b) y 10^{-5} (c) u.a. Las líneas continuas corresponden a ajustes exponenciales de los resultados numéricos. 192
- 8.14. Evolución del valor esperado $\langle \vec{J}^2 \rangle$ durante el régimen de campo constante para un tiempo de encendido $\Delta t_{\text{on}} = T_r$ e intensidad máxima del campo $F = 10^{-4}$ u.a. 193

8.15. Perfil de las componentes del campo eléctrico $\mathcal{F}_z(t)$ y $\mathcal{F}_x(t)$ (lineas continua y discontinua, respectivamente) como función del tiempo para $\Delta t_{\text{on}} = \Delta t_{\text{rot}} = \Delta t_{\text{off}} = T_r$ y una intensidad máxima $F = 10^{-5}$ u.a. 194

8.16. Coeficientes $|c_{J,M}|^2$ tras la rotación del campo, en función de la duración de la rotación del mismo Δt_{rot} , partiendo del autoestado pendular fundamental $\psi_{0,0}^F$, y para la intensidad de campo máxima $F = 10^{-5}$ u.a. Código de colores: $J = 0$ (rojo), $J = 1$ (verde), $J = 2$ (azul), $J = 4$ (magenta), $J = 5$ (cian). Código de líneas: $M = 0$ (continua), $M = 1$ (discontinua), $M = 3$ (punteada), $M = 4$ (punto y raya), $M = 5$ (punto, punto y raya). 197

8.17. Ampliación de la Figura 8.16 para $\Delta t_{\text{rot}} \leq 0,5T_r$. Se ha empleado el código de colores y líneas descrito en esa misma figura. 197

8.18. Igual que la Figura 8.16 pero con el estado inicial $(\Psi_{0,0}^F + \Psi_{1,0}^F)/\sqrt{2}$. Se ha empleado el código de colores y líneas descrito en esa misma figura. 198

8.19. Ampliación de la Figura 8.18 para $\Delta t_{\text{rot}} \leq 0,5T_r$. Se ha empleado el código de colores y líneas descrito en la Figura 8.16. 199

8.20. Igual que la Figura 8.16 pero con el estado inicial $(\psi_{0,0}^F + \psi_{1,0}^F + \psi_{2,0}^F)/\sqrt{3}$. Se ha empleado el código de colores y líneas descrito en esa misma figura. 200

8.21. Ampliación de la Figura 8.20 para $\Delta t_{\text{rot}} \leq 0,5T_r$. Se ha empleado el código de colores y líneas descrito en la Figura 8.16. 200

8.22. (a) Coeficientes $|c_{J,M}|^2$ y (b) sumas $\Xi_{|M|}$, en el régimen en ausencia de campo final, en función de la duración de la rotación del campo Δt_{rot} , para los tiempos de encendido y apagado $\Delta t_{\text{on}} = \Delta t_{\text{off}} = \frac{3}{2}T_r$ y para la intensidad de campo máxima $F = 10^{-5}$ u.a. Se ha empleado el código de colores y líneas descrito en la Figura 8.16. 202

8.23. (a) Coeficientes $|c_{J,M}|^2$ y (b) sumas $\Xi_{|M|}$, en el régimen en ausencia de campo final, en función de la duración del encendido del campo $\Delta t_{\text{on}} = \Delta t_{\text{off}}$, para una duración de la rotación del campo $\Delta t_{\text{rot}} = \frac{3}{2}T_r$ y para la intensidad de campo máxima $F = 10^{-5}$ u.a. Se ha empleado el código de colores y líneas descrito en la Figura 8.16. 204

8.24. Igual que la Figura 8.23 pero para una duración de la rotación del campo $\Delta t_{\text{rot}} = \frac{1}{3}T_r$. Se ha empleado el código de colores y líneas descrito en la Figura 8.16. 205

- 8.25. Evolución de la densidad tras un pulso consistente en unos tiempos de encendido y apagado $\Delta t_{\text{on}} = \Delta t_{\text{off}} = 167\text{ps}$, y un tiempo de rotación del campo $\Delta t_{\text{rot}} = \frac{1}{3}T_r$. (a) Densidad de probabilidad sin $\theta \hat{\rho}(\theta, t)$. (b) Densidad de probabilidad $\tilde{\rho}(\phi, t)$. (c) Densidad de probabilidad $\rho(\theta, \phi, t)$ en el instante inicial tras el pulso, i.e. $t = t_f$ 208
- 8.26. Evolución de los valores esperados $\langle \cos \theta \rangle$ y $\langle \cos \phi \rangle$ tras un pulso consistente en unos tiempos de encendido y apagado $\Delta t_{\text{on}} = \Delta t_{\text{off}} = 167\text{ps}$, y tiempos de rotación del campo $\Delta t_{\text{rot}} = \frac{1}{3}T_r$ 209
- 8.27. Evolución de la densidad tras un pulso consistente en unos tiempos de encendido y apagado $\Delta t_{\text{on}} = \Delta t_{\text{off}} = 167\text{ps}$, y un tiempo de rotación del campo $\Delta t_{\text{rot}} = \frac{3}{2}T_r$. (a) Densidad de probabilidad sin $\theta \hat{\rho}(\theta, t)$. (b) Densidad de probabilidad $\tilde{\rho}(\phi, t)$. (c) Densidad de probabilidad $\rho(\theta, \phi, t)$ en el instante inicial tras el pulso, i.e. $t = t_f$ 210
- 8.28. Evolución del valor esperado $\langle \cos \theta \rangle$ $\langle \cos \phi \rangle$ tras un pulso consistente en unos tiempos de encendido y apagado $\Delta t_{\text{on}} = \Delta t_{\text{off}} = 167\text{ps}$, y tiempos de rotación del campo $\Delta t_{\text{rot}} = \frac{3}{2}T_r$. 211

Índice de tablas

2.1.	Dominio de definición (a, b) del polinomio, función peso $\omega(x)$, coeficientes a_n y b_n de la ecuación de recurrencia, coeficientes $\sigma(x)$, $\tau(x)$ y λ_n de la ecuación diferencial (2.7), constantes C_i de la ecuación (2.12) y valores esperados de las ecuaciones (2.12) y (2.23) para las familias de polinomios ortogonales de Hermite $\hat{H}_n(x)$ y Laguerre $\hat{L}_n^{(\alpha)}(x)$	30
2.2.	Igual que la Tabla 2.1 para los polinomios de Jacobi ($\hat{P}_n^{(\alpha, \beta)}(x)$).	31
2.3.	Constantes K_i de la ecuación (2.23) para las familias de polinomios ortonormales de Hermite, Laguerre y Jacobi.	36