

Universidad de Huelva

Departamento de Ciencias Integradas



Estudio de las transiciones de fase cuánticas de estado fundamental y de estados excitados en el límite bidimensional del modelo de vibrones: aplicación al espectro de flexión molecular

**Memoria para optar al grado de doctor
presentada por:**

Jamil Khalouf Rivera

Fecha de lectura: 15 de junio de 2022

Bajo la dirección de los doctores:

Francisco Pérez Bernal

Miguel Carvajal Zahera

Huelva, 2022





UNIVERSIDAD DE HUELVA

FACULTAD DE CIENCIAS EXPERIMENTALES
Doctorado en Ciencia y Tecnología Industrial y Ambiental

ESTUDIO DE LAS TRANSICIONES DE FASE
CUÁNTICAS DE ESTADO FUNDAMENTAL Y DE
ESTADOS EXCITADOS EN EL LÍMITE
BIDIMENSIONAL DEL MODELO DE VIBRONES:
APLICACIÓN AL ESPECTRO DE FLEXIÓN
MOLECULAR

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Doctor

PRESENTA:

Jamil Khalouf Rivera

DIRECTORES DE TESIS:

Francisco Pérez Bernal

Miguel Carvajal Zaera

Huelva, abril 2022



Dedico esta tesis a las personas que ya no están entre nosotros. En especial a mi tío y a mi abuela, que pudieron ver el comienzo pero no el final.

Agradecimientos

Aunque parezca mentira, estas líneas son las más difíciles de escribir de toda la memoria. Me aventuraré a afirmar lo evidente. Es mucho el apoyo que he recibido a lo largo de estos cuatro años. Un apoyo que, aun no siendo directo en lo que a la tesis respecta, sí ha sido crucial para el desarrollo de la misma. Un apoyo que me ha dado fuerzas para afrontar momentos duros sin rendirme. Un apoyo que de manera innata forma parte de la propia tesis.

Agradezco a cada una de las personas con las que me he cruzado por la Universidad de Huelva el trato recibido. Desde el primer día me he sentido acogido tanto en la Facultad como en la Universidad. En particular, me gustaría dar las gracias a Curro y a Miguel que, más allá de cumplir sus roles de directores de forma espléndida, me han mostrado su lado más humano durante períodos que no han sido fáciles de afrontar. Han demostrado infinita paciencia ante mis vaivenes mentales y mi cabezonería. Me han permitido, no solo aprender de ellos, sino también ser una parte activa en las discusiones, algo por lo que siempre les estaré agradecido. Otra persona a la que debo parte del aprendizaje es Lorenzo. Tras multitud de discusiones me queda la espinita de no haber incluido ninguno de los resultados obtenidos para los endofulerenos.

Pero, sin duda alguna, la mención especial se la lleva mi familia, incluyendo en esta a mis amigos más cercanos. Ellos han sido el recipiente donde he volcado toda la frustración y lamentos. Son ellos los que me han escuchado cada vez que he tenido un problema, cada vez que me atascaba en algún sitio, cada vez que el tiempo parecía detenerse. Son ellos los que han sabido lidiar con mis cambios de humor. A mis padres por haberme dado la oportunidad de estudiar y siempre haber estado encima de mí para que continuase. Sin el apoyo incondicional de ellos no hubiese podido acabar mis estudios.

Me gustaría acabar estas palabras con una imagen de mi infancia que tengo grabada en la mente. Yo sentado junto a mi madre, haciendo los deberes del colegio, de noche, llorando y sin perspectiva de acabarlos pronto. Fallo que cometía, hoja que era arrancada. Momentos duros para un niño, pero más para una madre. Por todo el tiempo que dedicó a mi enseñanza, gracias mamá.

Abstract

The study of the molecular structure is very relevant in many aspects of physics. In particular, in this field, classical, semiclassical, and quantum methods are currently employed. In the present PhD memory, problems of relevance in such a field are studied using models based on Lie algebras. The main advantage of the algebraic models is their abstract character, that allows for their application to widely different physical systems. Across the many possible problems in the description of molecular structure, the present work pays heed to the vibrational bending motion. Due to the planar nature of this molecular degree of freedom, most calculations in this work are carried out in the two-dimensional (2D) limit of the vibron model.

This model has been used for the description of molecular bending spectra since its introduction by Iachello and Oss in 1996 obtaining successful results. One of the aims of this thesis is to accomplish fits to experimental band origins with spectroscopy accuracy, obtaining in this way an accurate prediction of yet unobserved levels. To achieve this task, interactions up to four-body are taken into account and both *Fortran90* and *Python* codes have been developed to carry out fits to experimental data using this extended Hamiltonian. Working in this direction, to deal with the bent-to-linear transition of non-rigid molecules is inevitable. This transition has been studied with a simple model Hamiltonian under the 2D vibron model framework. The model Hamiltonian exhibits many features of interest, e.g. a ground-state quantum phase transition and an excited-state quantum phase transition. In addition to the introduction of a four-body Hamiltonian for the calculations, the present memory extends the use of the quantum fidelity susceptibility, borrowed from Quantum Information and traditionally used to characterize ground-state quantum phase transitions, to the realm of excited states. The quantum fidelity susceptibility is used together with the participation ratio, the Birge-Sponer plot or ground-state quantum phase transition order parameter to characterize excited-state quantum phase transitions in several Hamiltonians.

The next problem studied from an algebraic perspective is the isomerization reaction in the [H,C,N] system. The isomerization transition between HCN and HNC has exhibited quantum phase transitions features between two symmetric excited-state phases due to the linear configuration of both isomers. This issue revealed a new excited-state quantum phase transition in the symmetric phase of the anharmonic model Hamiltonian. This transition is characterized in this zone together with an in-depth study of its extension to the broken-symmetry phase.

This memory also pays heed to the possibility of coexistence of symmetric and broken-symmetry minima. Such coexistence is impossible in a two-body algebraic model Hamiltonian, but the inclusion of three- and four-body terms allows for the occurrence of first-order quantum phase transitions and provides a large gamut of systems. In particular, a three-body operator coupled with the one- and two-body Hamiltonian has been analyzed. The ground state of this Hamiltonian presents a first-order quantum phase transition and a rich excited spectrum.

So far, only static features of the 2D vibron model has been examined. Taking advantage of the out-of-time-ordered correlators boom, a quantity introduced in the study of quantum chaos and quantum information scrambling, the dynamic in the model Hamiltonian has been studied through this tool. The time dependence of these correlators as well as its stationary value have been analyzed, with special emphasis in the short-time limit, given by the Ehrenfest's time, and the influence of the transition to linearity on this quantity.

Lista de publicaciones

Publicaciones directamente relacionadas con la presente tesis

Calculation of Transition State Energies in the HCN–HNC Isomerization with an Algebraic Model

Autores: Jamil Khalouf-Rivera, Miguel Carvajal, Lea F. Santos y Francisco Pérez-Bernal

Revista: *The Journal of Physical Chemistry A*

DOI: 10.1021/acs.jpca.9b07338

- *J. Phys. Chem. A* (2019) **123** 44 9544-9551
- Factor de impacto de la revista en 2019: 2.600 (Q2)
- 12 citas en el momento de la entrega

Recent works have shown that the spectroscopic access to highly excited states provides enough information to characterize transition states in isomerization reactions. Here, we show that information about the transition state of the bond-breaking HCN–HNC isomerization reaction can also be achieved with the two-dimensional limit of the algebraic vibron model. We describe the system’s bending vibration with the algebraic Hamiltonian and use its classical limit to characterize the transition state. Using either the coherent state formalism or a recently proposed approach by Baraban [*Science* 2015, **350**, 1338–1342], we obtain an accurate description of the isomerization transition state. In addition, we show that the energy-level dynamics and the transition state wave function structure indicate that the spectrum in the vicinity of the isomerization saddle point can be understood in terms of the formalism for excited-state quantum phase transitions.

Excited state quantum phase transitions in the bending spectra of molecules

Autores: Jamil Khalouf-Rivera, Francisco Pérez-Bernal y Miguel Carvajal

Revista: *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*

DOI: 10.1016/j.jqsrt.2020.107436

- *J. Quant. Spectrosc. Rad. Trans.* (2021) **261** 107436
- Factor de impacto de la revista en 2020: 2.468 (Q2)
- 8 citas en el momento de la entrega

We present an extension of the Hamiltonian of the two dimensional limit of the vibron model to encompass all possible interactions up to four-body operators. We apply this Hamiltonian to the modeling of the bending spectrum of four molecules: HNC, H₂S, Si₂C, and NCNCS. The selected molecular species include linear, bent, and nonrigid equilibrium structures, proving the versatility of the algebraic approach which allows for the consideration of utterly different physical cases within a single Hamiltonian and a general formalism. For each case we compute predicted bending energies and wave functions, that we use to depict the associated quantum monodromy diagram, Birge-Sponer plot, and participation ratio. In nonrigid cases, we also show the bending energy functional obtained using the coherent -or intrinsic- state formalism.

Quantum fidelity susceptibility in excited state quantum phase transitions: application to the bending spectra of nonrigid molecules

Autores: Jamil Khalouf-Rivera, Miguel Carvajal y Francisco Pérez-Bernal

Revista: *SciPost Physics*

DOI: 10.21468/SciPostPhys.12.1.002

- *SciPost Phys.* (2022) **12** 002
- Factor de impacto de la revista en 2020: 6.093 (Q1)
- 2 cita en el momento de la entrega

We characterize excited state quantum phase transitions in the two dimensional limit of the vibron model with the quantum fidelity susceptibility, comparing the obtained results with the information provided by the participation ratio. As an application, we locate the eigenstate closest to the barrier to linearity and determine the linear or bent character of the different overtones for particular bending modes of six molecular species. We perform a fit and use the optimized eigenvalues and eigenstates in three cases and make use of recently published results for the other three cases.

Anharmonicity-induced excited-state quantum phase transition in the symmetric phase of the two-dimensional limit of the vibron model

Autores: Jamil Khalouf-Rivera, Francisco Pérez-Bernal y Miguel Carvajal

Revista: *Physical Review A*

DOI: 10.1103/PhysRevA.105.032215

- *Phys. Rev. A* (2022) **105** 032215
- Factor de impacto de la revista en 2020: 3.140 (Q2)

In most cases, excited-state quantum phase transitions can be associated with the existence of critical points (local extrema or saddle points) in a system's classical limit energy functional. However, an excited-state quantum phase transition might also stem from the lowering of the asymptotic energy of the corresponding energy functional. One such example occurs in the two-dimensional (2D) limit of the vibron model, once an anharmonic term in the form of a quadratic bosonic number operator is added to the Hamiltonian. This case has been studied in the broken-symmetry phase [F. Pérez-Bernal and O. Álvarez-Bajo, *Phys. Rev. A.* **81**, 050101 (2010)]. In the present work, we delve further into the nature of this excited-state quantum phase transition and we characterize it in the symmetric phase of the model making use of quantities such as the effective frequency, the expected value of the quantum number operator, the participation ratio, the density of states, and the quantum fidelity susceptibility. In addition to this, we extend the usage of the quasilinearity parameter, introduced in molecular physics, to characterize the phases in the spectrum of the anharmonic 2D limit of the vibron model and a practical analysis is included with the characterization of the critical energies for the linear isomers HCN and HNC.

Otras publicaciones

Excited-State Quantum Phase Transitions in the anharmonic Lipkin-Meshkov-Glick Model I: Static Aspects

Autores: Juan Gamito, Jamil Khalouf-Rivera, J. Miguel Arias, Pedro Pérez-Fernández y Francisco Pérez-Bernal

Revista: Enviado a *Physical Review E*

DOI: arXiv:2202.11413

The basic Lipkin-Meshkov-Glick model displays a second-order ground-state quantum phase transition and an excited-state quantum phase transition

(ESQPT). The inclusion of an anharmonic term in the Hamiltonian implies a second ESQPT of a different nature. We characterize this ESQPT using the mean-field limit of the model. The new ESQPT, associated with the changes in the boundary of the finite Hilbert space of the system, can be properly described using the order parameter of the ground-state quantum phase transition, the energy gap between adjacent states, the participation ratio, and the quantum fidelity susceptibility.

Excited-State Quantum Phase Transitions in the anharmonic Lipkin-Meshkov-Glick Model II: Dynamical Aspects

Autores: Juan Gamito, Jamil Khalouf-Rivera, J. Miguel Arias, Pedro Pérez-Fernández y Francisco Pérez-Bernal

Revista: En redacción, se enviará a *Physical Review E*

The standard Lipkin-Meshkov-Glick (LMG) model undergoes a second-order ground-state quantum phase transition (QPT) and an excited-state quantum phase transition (ESQPT). The inclusion of an anharmonic term in the LMG Hamiltonian gives rise to a second ESQPT that alters the static properties of the model [<https://doi.org/10.48550/arXiv.2202.11413>]. In the present work, the dynamical implications associated to this new ESQPT are analysed. For that purpose, a quantum quench protocol is defined on the system Hamiltonian that takes an initial state, usually the ground state, into a complex excited state that evolves on time. The impact of the new ESQPT on the time evolution of the survival probability after the quantum quench, as well as on an out-of-time-order correlator (OTOC) are discussed. The anharmonicity-induced ESQPT, despite having a different physical origin, has dynamical consequences similar to those observed in the ESQPT already present in the standard LMG model.

Índice general

Índice de figuras	XIII
Índice de cuadros	XV
1. Introducción	1
1.1. Transiciones de fase cuánticas	1
1.2. Modelos algebraicos	2
1.2.1. Modelo de Lipkin-Meshkov-Glick	4
1.2.2. Límite bidimensional del modelo de vibrones	5
1.3. Herramientas matemáticas	8
1.3.1. Estado coherente	8
1.3.2. Razón de participación	8
1.3.3. Susceptibilidad de la fidelidad cuántica	9
2. El límite bidimensional del modelo de vibrones y la transición a la linealidad	11
2.1. El Hamiltoniano modelo y la transición a la linealidad	12
Razón de participación y susceptibilidad de la fidelidad cuántica	16
2.2. El Hamiltoniano general con interacciones hasta cuatro cuerpos	18
2.2.1. Moléculas lineales y cuasilineales	22
Susceptibilidad de la fidelidad cuántica y razón de participación en moléculas lineales	28
2.2.2. Moléculas no rígidas y ESQPT a la linealidad	30
Susceptibilidad de la fidelidad cuántica y razón de participación en moléculas no rígidas	41
2.2.3. Moléculas no lineales: límite $U(3) \supset SO(3) \supset SO(2)$	45
3. Efecto de la anarmonicidad en el límite bidimensional del modelo de vibrones	57
3.1. Hamiltoniano modelo extendido	57
3.1.1. Zona simétrica, $\xi < \xi_c$	60
3.1.2. Zona no simétrica, $\xi > \xi_c$	63
3.2. Efecto de la barrera centrífuga y dependencia con ℓ	66

3.3. Aplicación física: isomerización HCN-HNC	75
4. Coexistencia de dos pozos, dentro y fuera del origen, con simetría $SO(2)$	87
4.1. Término $\hat{n}\hat{W}^2 + \hat{W}^2\hat{n}$ y su fenomenología	88
4.2. Un Hamiltoniano modelo y su diagrama de fases. El límite termodinámico	92
4.3. Transición de fase cuántica de primer orden del estado fundamental . . .	96
4.4. Transiciones de fase cuánticas de estados excitados	98
4.5. Estructura de los autoestados para η constante	102
4.5.1. Diagramas de monodromía cuántica	102
4.5.2. Razón de participación y susceptibilidad de la fidelidad cuántica	105
4.5.3. Valor esperado de \hat{n} y funciones de onda	108
5. Dinámica en el 2DVM: funciones de correlación desordenadas temporalmente	115
5.1. Definición de las funciones de correlación desordenadas temporalmente .	115
5.2. Funciones de correlación desordenadas temporalmente en el límite bidimensional del modelo de vibrones	117
5.3. Funciones de correlación desordenadas temporalmente en el Hamiltoniano modelo	118
5.3.1. Dependencia temporal	118
5.3.2. Valor estacionario	120
5.3.3. Comportamiento a tiempos cortos	123
Summary and Conclusions	124
A. Elementos de matriz de las interacciones del Hamiltoniano de cuatro cuerpos	131
A.1. Cadena I: base del oscilador cilíndrico	131
A.1.1. Operadores diagonales	131
A.1.2. Operadores no diagonales	131
A.2. Cadena II: base del oscilador desplazado	132
A.2.1. Operadores diagonales	132
A.2.2. Operadores no diagonales	132
B. Elementos de matriz de las interacciones del Hamiltoniano de cuatro cuerpos con el estado coherente	135
C. Desarrollo perturbativo de la susceptibilidad de la fidelidad cuántica	137
Bibliografía	139

Índice de figuras

2.1. Diagrama de correlación de energía del Hamiltoniano modelo	13
2.2. Energía de excitación del Hamiltoniano modelo y diferencia de energía $E_{\nu_b, \ell=1} - E_{\nu_b, \ell=0}$	14
2.3. Energía de excitación del Hamiltoniano análogo para el modelo de LMG y diferencia de energía $E_{(j+1)^-} - E_{j^+}$	15
2.4. Densidad de estados del Hamiltoniano modelo	16
2.5. Razón de participación normalizada en las bases de $U(2)$ y $SO(3)$	17
2.6. Energía de excitación, susceptibilidad y razón de participación del Ha- miltoniano modelo	19
2.7. Susceptibilidad del estado fundamental del Hamiltoniano modelo	20
2.8. Monodromía y Birge-Sponer para el HCN	25
2.9. Monodromía y Birge-Sponer para el HNC	26
2.10. Monodromía y Birge-Sponer para el NCCNO	27
2.11. Monodromía y Birge-Sponer para el OCCCO	30
2.12. Susceptibilidad y razón de participación en moléculas lineales y cuasilineales	31
2.13. Posición λ_{\max} en moléculas lineales y cuasilineales	32
2.14. Monodromía, Birge-Sponer y constantes de rotación para el NCNCS	36
2.15. Monodromía y Birge-Sponer para el Si ₂ C	38
2.16. Ejemplo gráfico de monodromía cuántica para el Si ₂ C	39
2.17. Monodromía y Birge-Sponer para el CH ₃ NCO	41
2.18. Monodromía y Birge-Sponer para el ClCNO	43
2.19. Susceptibilidad y razón de participación en moléculas no rígidas	44
2.20. Posición λ_{\max} en moléculas no rígidas	45
2.21. Monodromía y Birge-Sponer para el H ₂ S	51
2.22. Monodromía y Birge-Sponer para el H ₂ Se	53
2.23. Monodromía y Birge-Sponer para el SiH ₂	54
2.24. Monodromía y Birge-Sponer para el O ₃	56
3.1. Energía de excitación del Hamiltoniano modelo con término anarmónico	59
3.2. Frecuencia efectiva y valor esperado de \hat{n} en la fase simétrica	61
3.3. Razón de participación y funciones de onda en la fase simétrica	62
3.4. Frecuencia efectiva y valor esperado de \hat{n} tras la ruptura de simetría	63
3.5. Razón de participación y funciones de onda tras la ruptura de simetría	65

ÍNDICE DE FIGURAS

3.6. Efecto de la barrera centrífuga en la susceptibilidad del Hamiltoniano modelo con anarmonicidad	67
3.7. Efecto de la barrera centrífuga en el observable $\langle \hat{n} \rangle$ para el Hamiltoniano modelo con anarmonicidad	69
3.8. Diagramas de monodromía para el Hamiltoniano anarmónico	71
3.9. Diagramas de monodromía para el Hamiltoniano anarmónico con la corrección $\hat{\ell}^2$	73
3.10. Esquema de la isomerización HCN-HNC	76
3.11. Funcionales de energía, frecuencia efectiva, razón de participación y funciones de onda para los isómeros HCN y HNC ($\ell = 0$)	84
3.12. Frecuencia efectiva, razón de participación y funciones de onda para los isómeros HCN-HNC ($\ell = 1, 2, 3$ y 4)	85
4.1. Funcionales de energía con doble mínimo y simetría $SO(2)$	88
4.2. Estudio de los autovalores y de las autofunciones del operador $\hat{n}\hat{W}^2 + \hat{W}^2\hat{n}$	89
4.3. Cuadrado de los coeficientes de las autofunciones del operador $\hat{n}\hat{W}^2 + \hat{W}^2\hat{n}$ en las dos bases principales	91
4.4. Posibles Hamiltonianos considerando el término $\hat{n}\hat{W}^2 + \hat{W}^2\hat{n}$	93
4.5. Espectro y funcionales de energías del Hamiltoniano (4.2)	94
4.6. Energía del estado fundamental y primera derivada del Hamiltoniano (4.2)	97
4.7. Razón de participación en las bases de $U(2)$ y $SO(3)$, valor esperado de \hat{n} y QFS para el GS del Hamiltoniano (4.2)	98
4.8. Razón de participación y susceptibilidad para los estados excitados con $\ell = 0$ del Hamiltoniano (4.2) frente al parámetro de control η	99
4.9. Diagrama de monodromía del Hamiltoniano (4.2)	103
4.10. Diagrama de monodromía del Hamiltoniano (4.2) con corrección $\hat{\ell}^2$	104
4.11. Razón de participación frente a la energía	106
4.12. Susceptibilidad frente a la energía	107
4.13. Valor esperado de \hat{n} para $\eta = 0.22$	109
4.14. Valor esperado de \hat{n} para $\eta = 0.3$	110
4.15. Valor esperado de \hat{n} para $\eta = 0.375$	111
4.16. Valor esperado de \hat{n} para $\eta = 0.4$	112
5.1. Esquema del OTOC de cuatro puntos para dos operadores \hat{V} y \hat{W}	116
5.2. OTOC frente al tiempo para diferentes estados de $\xi = 0.6$	120
5.3. Valor estacionario estacionario del OTOC frente a la energía	122
5.4. Comportamiento del OTOC a tiempos cortos	125

Índice de cuadros

2.1. Ajustes del 2DVM a moléculas lineales y cuasilineales	23
2.2. Energías experimentales y calculadas del HCN	24
2.3. Energías experimentales y calculadas del HNC	25
2.4. Energías experimentales y calculadas del NCCNO	27
2.5. Energías experimentales y calculadas del OCCCO	29
2.6. Ajustes del 2DVM a moléculas no rígidas	33
2.7. Orígenes de bandas y energías calculadas del NCNCS	35
2.8. Orígenes de bandas y energías calculadas del Si ₂ C	37
2.9. Orígenes de bandas y energías calculadas del CH ₃ NCO	40
2.10. Orígenes de bandas y energías calculadas del ClCNO	42
2.11. Ajuste del 2DVM a moléculas no lineales	48
2.12. Energías experimentales y calculadas del H ₂ S	50
2.13. Energías experimentales y calculadas del H ₂ Se	52
2.14. Energías experimentales y calculadas del SiH ₂	54
2.15. Energías experimentales y calculadas del O ₃	55
3.1. Ajuste del Hamiltoniano de cuatro cuerpos a datos <i>ab initio</i> para el HCN y el HNC	77
3.2. Energías calculadas, <i>ab initio</i> y experimentales para el HCN	79
3.3. Energías calculadas, <i>ab initio</i> y experimentales para el HNC	80
3.4. Comparación de las energías de transición obtenidas para $\ell = 0$	82
3.5. Ajuste de la fórmula (3.13) a los datos obtenidos con el 2DVM para $\ell = 0,$ 1, 2, 3 y 4	83

Introducción

En este capítulo, se recogen una serie de definiciones y se introducen algunos conceptos que serán de gran ayuda para seguir el hilo de la presente tesis. En particular, con este trabajo se estudian las transiciones de fase cuánticas (QPTs por sus siglas en inglés¹) de estado fundamental y de estados excitados (ESQPTs), así como la dinámica de flexión molecular y cómo modelar esta dinámica mediante Hamiltonianos algebraicos. Por esta razón, este capítulo constará de tres secciones. La primera dedicada a las transiciones de fase cuánticas, en la segunda se introducirán los modelos algebraicos y, por último, se dedicará una tercera sección a describir diferentes herramientas y magnitudes físicas que se utilizarán a lo largo del estudio.

1.1. Transiciones de fase cuánticas

En termodinámica, el término de transición de fase hace referencia al cambio abrupto en al menos una propiedad de un sistema al alterarse sus variables de estado. En ese punto, la energía libre del sistema deja de ser analítica. Cuando se habla de transición de fase cuántica [1–3], se hace referencia a un cambio brusco en el estado fundamental de un sistema a temperatura cero al variar uno o varios parámetros de control que aparecen en el Hamiltoniano del sistema. Este cambio viene acompañado por una discontinuidad en la energía del estado fundamental o en alguna de sus derivadas, y el colapso de dos o más niveles. El sistema más sencillo en el que se puede pensar a la hora de hablar de QPTs consistiría en un Hamiltoniano formado por dos subsistemas \hat{H}_1 y \hat{H}_2 que definan dos fases distintas, dotado de un parámetro de control que haga posible pasar de una a otra, $\lambda \in [-1, 1]$,

$$\hat{H} = (1 - \lambda)\hat{H}_1 + (1 + \lambda)\hat{H}_2 . \quad (1.1)$$

El concepto de QPT ha sido empleado originalmente para el estudio del estado fundamental de un sistema, pero con el tiempo se ha extendido a los estados excitados [4, 5]. Dado un sistema, los estados propios que acompañan a los niveles de energía

¹En adelante, todas las siglas utilizadas se referirán al inglés.

pueden ser de diferente naturaleza, pudiéndose observar un cambio brusco entre niveles consecutivos al sobrepasar un valor crítico de la energía. Se ha observado que, en un entorno cercano a ese valor de energía, los niveles se agolpan observándose en el espectro una alta densidad de estados.

Formalmente, se habla de transición de fase de estados excitados cuando la densidad de estados de un sistema o una de sus derivadas presenta una discontinuidad a energía finita en el límite termodinámico [6]. Siguiendo el j -ésimo estado de un sistema, se observa que su naturaleza, así como la estructura de su función de onda, cambiarán bruscamente si al variar el parámetro de control, el sistema atraviesa la región crítica. Además, a diferencia de la transición de estado fundamental, este tipo de transiciones son accesibles sin la necesidad de variar un parámetro de control, tan solo cambiando la energía de excitación se pueden observar cambios en los autoestados del sistema.

Es importante destacar que en un sistema cuántico mesoscópico no se observan los cambios abruptos asociados a las QPTs, estas son estudiadas y caracterizadas en el límite clásico $\hbar \rightarrow 0$ ($N \rightarrow \infty$ en sistemas con un número N de partículas fijo). Son los precursores de las transiciones de fase cuánticas los que pueden ser estudiados teóricamente y observados experimentalmente, como por ejemplo la transición a la linealidad en ciertas moléculas o las reacciones de isomerización.

1.2. Modelos algebraicos

Un modelo algebraico utiliza un álgebra para describir un sistema físico. Hay casos particulares en los que se conoce la solución analítica de un sistema y el desarrollo algebraico del modelo simplifica mucho su estudio; y otros casos en los que no es posible un estudio exhaustivo del sistema y se puede utilizar un modelo algebraico como una buena aproximación. Además, una vez fijada el álgebra G que se utilizará para estudiar el sistema, puede darse el caso que solo sea necesario un subconjunto de elementos de G para la descripción, generando dichos elementos un subálgebra $G' \subset G$. Si los elementos de G' que aparecen en el Hamiltoniano coinciden con los operadores de Casimir, es decir, aquellos operadores que conmutan con el resto del álgebra G' , se dice que G' dota al sistema de una simetría dinámica, siendo $G \supset G'$ el álgebra dinámica.

El caso más sencillo que se puede utilizar a modo de ejemplo es el oscilador armónico cuántico unidimensional. Si \hat{p} y \hat{x} son los operadores momento y posición del sistema, su Hamiltoniano se reduce a $\hat{H}_{HO} = \frac{1}{2}(\hat{p}^2 + \hat{x}^2)$, donde se ha tomado $\hbar = \omega = m = 1$. Definiendo los operadores de creación a^\dagger y destrucción a como $a^\dagger = (\hat{x} - i\hat{p})/\sqrt{2}$ y $a = (\hat{x} + i\hat{p})/\sqrt{2}$, el sistema puede expresarse como $\hat{H}_{HO} = a^\dagger a + \frac{1}{2} = \hat{n} + \frac{1}{2}$, siendo el operador número \hat{n} el único generador del álgebra $U(1)$. En este desarrollo entra en juego el álgebra de Heisenberg, generada por los operadores \hat{x} , \hat{p} y la identidad \hat{I} ; o, expresado en segunda cuantización, a , a^\dagger e \hat{I} . Pero además, al conmutar \hat{H}_{HO} con el único operador de $U(1)$, quedará establecida su simetría dinámica por dicho álgebra, dotando al sistema de una cantidad conservada: el número de partículas, es decir, todas las autofunciones tendrán bien definida esta cantidad.

El estudio de este sistema proporciona una base, la base del oscilador armónico, $\{|n\rangle, n = 0, 1, \dots, \infty\}$, y abre camino para el estudio de sistemas más complejos. Si en vez de estudiar el potencial $V(x) \propto x^2$ se pretende abordar uno más complejo, empezarán a aparecer términos en el Hamiltoniano dependientes de a y a^\dagger que no conmutarán con el operador número y que, por lo tanto, harán que las autofunciones del Hamiltoniano no conserven la simetría $U(1)$ relacionada con el número de bosones. Este tipo de sistemas se suelen estudiar de forma numérica truncando la base y buscando convergencia en las energías y en las funciones de onda a través de algún observable.

Una manera distinta de abordar un problema unidimensional descrito por un Hamiltoniano cuyos términos son combinaciones de a y a^\dagger , sería buscar un sistema Hamiltoniano que posea alguna simetría, como por ejemplo el número total de bosones. Para ello se puede considerar un espacio finito con N bosones, sobre el que se rellenarán los huecos con partículas. De esta forma, el número total de bosones del problema se mantendrá constante, $N_{\text{total}} = n_{\text{huecos}} + n_{\text{partículas}}$. Se definen así los cuatro operadores que darán paso a describir el sistema, p^\dagger y p para las partículas; y h^\dagger y h para los huecos. Combinando estos operadores mediante el producto de un operador de creación y con otro de aniquilación, se obtienen:

- $h^\dagger h$ es el operador número de huecos.
- $p^\dagger p$ es el operador número de partículas, el cual se ha visto que describe al oscilador armónico de forma exacta.
- $p^\dagger h$ crea una partícula donde antes había un hueco.
- $h^\dagger p$ destruye una partícula dejando un hueco libre.

Estos cuatro operadores son los generadores de un álgebra $U(2)$, cuyo operador de Casimir es $\hat{N} = p^\dagger p + h^\dagger h$. Todo sistema que se realice con la combinación de estos cuatro operadores, conmutará con \hat{N} conservando el número total de partículas.

Llegados a este punto, en vez de estudiar el sistema dado por el potencial $V(x)$ en términos de los operadores bosónicos a y a^\dagger , es posible estudiarlo con el modelo algebraico propuesto. Para ello se colocará un operador $p^\dagger h$ por cada operador de creación a^\dagger y un operador $h^\dagger p$ por cada operador de destrucción a . Las combinaciones que den lugar a operadores tipo $\dots h^\dagger h \dots$, podrán ser simplificadas obviando $h^\dagger h$, ya que solo devuelve información acerca del espacio libre y no del bosón físico que se pretende estudiar. En un sistema con un número de estados accesibles muy grande, $N \rightarrow \infty$, los resultados se asemejarán al que se obtiene al resolver la ecuación de Schrödinger de forma exacta con el potencial $V(x)$, pero con una simetría adicional que facilita el estudio.

Esta filosofía se puede extender a otros problemas de la física. Para la presente tesis, el autor se limitará al estudio de las álgebras unitarias. Es posible obtener los generadores de un álgebra $U(n)$ considerando n bosones de creación b_i^\dagger y destrucción b_j (con $i, j = 1, 2, \dots, n$) que cumplan las relaciones de conmutación $[b_i, b_j^\dagger] = \delta_{ij}$ y cero todas las demás [7]. Los n^2 generadores de $U(n)$ se pueden expresar como $G_{ij} = b_i^\dagger b_j$ y

cierran el álgebra con la siguiente regla de conmutación:

$$[G_{ij}, G_{lm}] = \delta_{jl}G_{im} - \delta_{im}G_{lj} . \quad (1.2)$$

Una vez descrita la realización bosónica del álgebra unitaria, toca ver cómo afrontar un problema. Si el sistema tiene f grados de libertad, se utilizará un álgebra $U(1+f)$ [8–10]. La forma más sencilla sería considerar un tipo de bosón por cada grado de libertad y otro adicional que permita cerrar el álgebra. Otra manera de definir el álgebra sería considerando bosones no escalares y con un momento angular que permita tener los generadores necesarios con menos tipos de partículas. Si bien, por ejemplo, el álgebra $U(4)$ se puede desarrollar con cuatro tipos de partículas distintas, también podría construirse con un bosón escalar y otro con momento angular uno, ambas realizaciones proporcionan los dieciséis generadores necesarios.

Establecida el álgebra que se va a utilizar, el Hamiltoniano más general sería uno que contenga todos sus generadores, aunque no necesariamente sea el más efectivo, puesto que no se estaría teniendo en cuenta posibles simetrías adicionales. La primera cuestión que resulta al establecer dicho Hamiltoniano proviene de la simetría global $U(1+f)$ del sistema. Por definición de álgebra dinámica, el Hamiltoniano conmuta con el operador $\hat{N} = \sum_i b_i^\dagger b_i$, entonces este conservará el número total de bosones N , por lo que no tendrá sentido considerar los N operadores $\hat{n}_i = b_i^\dagger b_i$ del sistema y se descartará el correspondiente al bosón no físico, quedando el álgebra automáticamente dividida en $SU(1+f) \times U(1)$.

El siguiente paso sería buscar alguna simetría global del sistema. Suponiendo que el sistema es invariante ante transformaciones generadas por el subálgebra $g \subset U(1+f)$, solo habrá que considerar aquellas cadenas algebraicas que contengan a g , convirtiéndose este subálgebra en el subálgebra de simetría del sistema.

Igual que se ha empezado la sección con un ejemplo práctico de cómo describir un problema conocido con un modelo algebraico, también es posible deducir cuál es la estructura más conveniente para estudiar un sistema físico. A modo ilustrativo el lector puede considerar los grados de libertad vibrorrotacionales de una molécula diatómica [11–15]. Si se sitúa el sistema de referencia en el centro de masas, obviando el movimiento de traslación, el problema se reduce a tres grados de libertad correspondientes a la vibración y orientación del sistema molecular. Dado el carácter tridimensional del problema, el álgebra adecuada para la descripción de dicho sistema es $U(1+3)$. Además el sistema conserva el momento angular, por lo que todas las estructuras algebraicas que se estudien deben poseer una simetría común $SO(3) \supset SO(2)$. Este modelo es conocido como el modelo de vibrones.

1.2.1. Modelo de Lipkin-Meshkov-Glick

Aunque no sea el objeto principal de estudio de esta tesis, esta sección hará una pequeña introducción al modelo Lipkin-Meshkov-Glick (LMG) [16–18] por ser este un modelo simple con un álgebra dinámica $U(2)$ y por su parecido al límite bidimensional del modelo de vibrones (2DVM). El modelo de LMG describe un sistema de N espines

con momento angular total $N/2$ que interaccionan todos con todos con la misma intensidad. Bajo esta tesis, es posible definir operadores colectivos $\hat{J}_\alpha = \sum_{i=1}^N \sigma_i^{(\alpha)}$, siendo $\sigma_i^{(\alpha)}$ la matriz de Pauli en el eje $\alpha = x, y$ o z asociada al i -ésimo espín. Los nuevos operadores $\{\hat{J}_x, \hat{J}_y, \hat{J}_z\}$ son los generadores de un álgebra $SO(3)$.

Otra forma de llegar a este mismo modelo pero utilizando operadores bosónicos [10, 15], es a través de los operadores de aniquilación t y s ; y sus correspondientes operadores de creación t^\dagger y s^\dagger , los cuales cumplen las siguientes relaciones de conmutación

$$[s, s^\dagger] = [t, t^\dagger] = 1, \quad (1.3)$$

y cero todas las demás. Arbitrariamente, se asigna paridad negativa a los bosones t y positiva a los s , de forma que $\hat{\Pi}t^\dagger\hat{\Pi}^{-1} = -1$ y $\hat{\Pi}s^\dagger\hat{\Pi}^{-1} = 1$. Con el producto bilineal de estos cuatro operadores, se obtienen los cuatro generadores del álgebra $U(2) = \langle s^\dagger s, s^\dagger t, t^\dagger s, t^\dagger t \rangle$, cuyo operador de Casimir de primer orden es $\hat{N} = t^\dagger t + s^\dagger s = \hat{n}_t + \hat{n}_s$ u operador número del total de bosones que forman el sistema.

Para obtener una analogía con el modelo de LMG realizado con fermiones, se puede utilizar la transformación de Jordan-Schwinger y redefinir los generadores del álgebra como

$$\begin{aligned} \hat{N} &= t^\dagger t + s^\dagger s \\ \hat{J}_x &= \frac{1}{2} (s^\dagger s - t^\dagger t) \\ \hat{J}_y &= \frac{1}{2} (t^\dagger s + s^\dagger t) \\ \hat{J}_z &= \frac{i}{2} (t^\dagger s - s^\dagger t), \end{aligned} \quad (1.4)$$

donde los operadores $\{\hat{J}_x, \hat{J}_y, \hat{J}_z\}$ cierran también un álgebra $SO(3)$.

Las dos cadenas algebraicas de este modelo son la cadena $U(2) \supset U(1)$, siendo el único generador de $U(1)$ el operador $\hat{n}_t \sim \hat{J}_x$, y la cadena $U(2) \supset SO(2)$, estando el subálgebra $SO(2)$ formada únicamente por el generador \hat{J}_z . Aunque la fenomenología de este modelo es amplia y variada, es posible considerar un modelo de LMG simplificado con un Hamiltoniano

$$\hat{H} = (1 - \xi)\hat{H}_{U(1)} + \xi\hat{H}_{SO(2)} \quad (1.5)$$

$$= (1 - \xi)\hat{n}_t + \frac{\xi}{N-1} (N^2 - \hat{J}_z^2), \quad (1.6)$$

conocido como Hamiltoniano modelo. Este Hamiltoniano conmuta con el operador paridad $\hat{\Pi}$, dando lugar a una cantidad conservada distinta del número N de bosones.

1.2.2. Límite bidimensional del modelo de vibrones

Con este modelo [19–22] se pretende estudiar el grado de libertad de flexión molecular en moléculas poliatómicas, el cual tiene lugar en un plano. Por esta razón, el

1. INTRODUCCIÓN

álgebra dinámica que se empleará será $U(3)$. Para la realización del álgebra $U(3)$ [21], se utilizarán operadores bosónicos de aniquilación y creación: los escalares σ y σ^\dagger ; y los cartesianos τ_x , τ_x^\dagger , τ_y y τ_y^\dagger . Como todos los operadores de carácter bosónico, las relaciones de conmutación vienen dada por

$$[\sigma, \sigma^\dagger] = 1, \quad [\tau_i, \tau_j^\dagger] = \delta_{i,j}, \quad [\sigma, \tau_j^\dagger] = 0 \quad \text{con } i, j = x, y, \quad (1.7)$$

siendo cero las demás posibilidades. De esta forma es posible generar el álgebra $U(3)$ haciendo uso de los productos bilineales de dichos operadores

$$U(3) = \left\langle \sigma^\dagger \sigma, \sigma^\dagger \tau_i, \tau_i^\dagger \sigma, \tau_i^\dagger \tau_j \quad \text{con } i, j = x, y \right\rangle, \quad (1.8)$$

obteniéndose un total de nueve generadores.

Dada la simetría cilíndrica del sistema, es conveniente introducir los bosones circulares

$$\begin{aligned} \tau_\pm^\dagger &= \mp \frac{\tau_x^\dagger \pm i\tau_y^\dagger}{\sqrt{2}} \\ \tau_\pm &= \mp \frac{\tau_x \mp i\tau_y}{\sqrt{2}}. \end{aligned} \quad (1.9)$$

Con ellos se pueden redefinir los nueve generadores del álgebra de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} \hat{n} &= \tau_+^\dagger \tau_+ + \tau_-^\dagger \tau_-, \quad \hat{n}_s = \sigma^\dagger \sigma, \\ \hat{\ell} &= \tau_+^\dagger \tau_+ - \tau_-^\dagger \tau_-, \\ \hat{D}_+ &= \sqrt{2} \left(\tau_+^\dagger \sigma - \sigma^\dagger \tau_- \right), \quad \hat{D}_- = \sqrt{2} \left(-\tau_-^\dagger \sigma + \sigma^\dagger \tau_+ \right), \\ \hat{Q}_+ &= \sqrt{2} \tau_+^\dagger \tau_-, \quad \hat{Q}_- = \sqrt{2} \tau_-^\dagger \tau_+, \\ \hat{R}_+ &= \sqrt{2} \left(\tau_+^\dagger \sigma + \sigma^\dagger \tau_- \right), \quad \hat{R}_- = \sqrt{2} \left(\tau_-^\dagger \sigma + \sigma^\dagger \tau_+ \right). \end{aligned} \quad (1.10)$$

A la hora de estudiar las simetrías dinámicas del álgebra $U(3)$, solo se tendrán en cuenta aquellas cadenas que contengan el álgebra de simetría $SO(2)$, de esta forma quedan tres posibilidades:

$$\begin{aligned} U(3) &\supset U(2) \supset SO(2) && \text{cadena I,} \\ U(3) &\supset SO(3) \supset SO(2) && \text{cadena II,} \\ U(3) &\supset \overline{SO}(3) \supset SO(2) && \text{cadena III.} \end{aligned} \quad (1.11)$$

El subálgebra $SO(2)$ está formada únicamente por el operador $\hat{\ell}$ y está presente en las tres cadenas. Además, aparte de la simetría $SO(2)$, el álgebra dinámica $U(3)$ proporciona una simetría adicional de la mano del operador de Casimir $\hat{\mathcal{C}}_1 [U(3)] = \hat{N} = \hat{n} + \hat{n}_s \equiv N$, con lo que cualquier sistema creado a partir de los generadores definidos anteriormente conservará el número total de bosones.

Cadena I: oscilador cilíndrico. La cadena I, también conocida como cadena del oscilador cilíndrico o límite lineal, cuenta con el álgebra $U(2)$ generada por el conjunto de

operadores $\{\hat{n}, \hat{\ell}, \hat{Q}_+, \hat{Q}_-\}$, cuyo operador de Casimir de orden más bajo es $\hat{C}_1[U(2)] = \hat{n}$. Esta cadena implica el uso de las siguientes tres etiquetas para asignar los estados unívocamente:

$$\left| \begin{array}{c} U(3) \\ [N] \end{array} \supset \begin{array}{c} U(2) \\ n \end{array} \supset \begin{array}{c} SO(2) \\ \ell \end{array} \right\rangle, \quad (1.12)$$

siendo habitual expresar los estados en esta base como $|[N] n^\ell\rangle$, donde n es el número cuántico vibracional y ℓ es el momento angular bidimensional. Las reglas de ramificación (*branching rules*) son $n = N, N - 1, \dots, 0$ y $\ell = \pm n, \pm(n - 2), \dots, \pm \text{mod}(n, 2)$.

Cadena II: oscilador desplazado. La siguiente cadena viene dada por el álgebra $SO(3)$, cuyos generadores son $\{\hat{D}_+, \hat{D}_-, \hat{\ell}\}$. Su operador de Casimir de orden más bajo viene definido por $\hat{C}_2[SO(3)] = (\hat{D}_+\hat{D}_- + \hat{D}_-\hat{D}_+)/2 + \hat{\ell}^2 \equiv \hat{W}^2$. En esta cadena, los estados de la base se pueden etiquetar como:

$$\left| \begin{array}{c} U(3) \\ [N] \end{array} \supset \begin{array}{c} SO(3) \\ \omega \end{array} \supset \begin{array}{c} SO(2) \\ \ell \end{array} \right\rangle, \quad (1.13)$$

con $\omega = N, N - 2, \dots, \text{mod}(N, 2)$ y $\ell = \pm\omega, \pm(\omega - 1), \dots, 0$. El número cuántico ω está relacionado con el número cuántico de flexión por la relación $\nu_b = \frac{N-\omega}{2}$. Otra relación que será útil a lo largo de este trabajo es la fórmula que relaciona ν_b con n :

$$n = 2\nu_b + |\ell|. \quad (1.14)$$

Por último, de forma análoga a la anterior, se puede construir un segundo subálgebra $SO(3)$, **cadena III**, a la que se le ha colocado una línea en la definición para distinguirla de la cadena II. Este subálgebra viene dada por los generadores $\{\hat{R}_+, \hat{R}_-, \hat{\ell}\}$ y su operador de Casimir de orden más bajo es $\hat{C}_2[\overline{SO(3)}] = (\hat{R}_+\hat{R}_- + \hat{R}_-\hat{R}_+)/2 + \hat{\ell}^2$. La cadena III no aporta fenomenología nueva a la física del modelo con respecto a la II, así que no se tendrá en cuenta a lo largo de este trabajo.

Al igual que en el modelo de LMG, es posible definir un Hamiltoniano modelo en el 2DVM a partir de los operadores de Casimir de $U(2)$ y $SO(3)$,

$$\hat{H} = \varepsilon \left[(1 - \xi)\hat{n} + \frac{\xi}{N-1}\hat{P} \right] \quad \text{con } \hat{P} = N(N+1) - \hat{W}^2. \quad (1.15)$$

Este Hamiltoniano conserva el número total de bosones N y el momento angular ℓ . En el siguiente capítulo, donde se estudiará la transición a la linealidad, se detallará con más profundidad este sistema. Los principales elementos de matriz necesarios para reproducir los cálculos de la presente tesis se encuentran en el apéndice A.

1.3. Herramientas matemáticas

1.3.1. Estado coherente

Con el objetivo de conocer mejor la riqueza que el 2DVM ofrece a la hora de estudiar sistemas físicos, es necesario introducir una herramienta conocida como *estado coherente* o *estado intrínseco*. El estado coherente, introducido originalmente por Gilmore [23], permite estudiar un sistema algebraico bajo la aproximación de campo medio [24] de forma simple y asignar a cada bosón una coordenada y un momento, obteniéndose así un Hamiltoniano clásico. Con la ayuda del estado coherente, se puede obtener de forma analítica la energía del estado fundamental en el límite termodinámico $N \rightarrow \infty$, así como obtener cierta información acerca de estados excitados. En particular, el estado coherente que se utilizará en este trabajo es conocido como estado coherente generalizado con proyección de número (*generalized number projected coherent state*).

La aproximación de estados coherentes es un método variacional que consiste en un condensado bosónico a partir del estado de vacío $|0\rangle$ [21],

$$|[N]; \zeta_s, \boldsymbol{\zeta}_\tau\rangle = \frac{(\zeta_s \sigma^\dagger + \boldsymbol{\zeta}_\tau \cdot \boldsymbol{\tau}^\dagger)^N}{\sqrt{(|\zeta_s|^2 + |\zeta_{\tau_x}|^2 + |\zeta_{\tau_y}|^2)^N N!}} |0\rangle \quad \text{con } \zeta_i \in \mathbb{C}. \quad (1.16)$$

Para la mayoría de los cálculos realizados en la presente tesis no ha sido necesario considerar la parte compleja de $\boldsymbol{\zeta}_\tau$, asociada con el momento \mathbf{p} . En estos casos se considerará $\zeta_s = 1$ y $\boldsymbol{\zeta}_\tau = (x, y) \equiv \mathbf{r} \in \mathbb{R}^2$, con lo que el estado intrínseco quedaría como

$$|[N]; \mathbf{r}\rangle = \frac{(\sigma^\dagger + \mathbf{r} \cdot \boldsymbol{\tau}^\dagger)^N}{\sqrt{(1+r^2)^N N!}} |0\rangle. \quad (1.17)$$

Es posible definir un funcional de energía de la siguiente manera

$$\mathcal{E}(\mathbf{r}) = \frac{\langle [N]; \mathbf{r} | \hat{H} | [N]; \mathbf{r} \rangle}{N}. \quad (1.18)$$

Como se verá más adelante, dada la simetría global $SO(2)$ del 2DVM, se anulará cualquier dependencia direccional del vector \mathbf{r} y el funcional (1.18) solo dependerá de su módulo. La energía del estado fundamental se puede obtener minimizando el funcional (1.18), que bajo esta aproximación será exacta en el límite $N \rightarrow \infty$, siendo muy buena aproximación para cálculos en sistemas finitos a orden $1/N$. El valor esperado con el estado coherente de los principales operadores utilizados en la presente tesis se encuentra en el apéndice B.

1.3.2. Razón de participación

La razón de participación (PR) [25], también conocida como razón de participación inversa [26] o como número de componentes principales [27], es una magnitud que per-

mite cuantificar la localización de un estado $|\psi\rangle$ sobre una base $\mathcal{B} = \{|\phi_i\rangle\}$. Si se expresa el estado bajo estudio en dicha base, $|\psi\rangle = \sum_i c_i |\phi_i\rangle$, la razón de participación vendría dada por

$$P_{\mathcal{B}}[\psi] = \frac{1}{\sum_i |c_i|^4}. \quad (1.19)$$

Si el estado $|\psi\rangle$ es un elemento de la base, por ejemplo el j -ésimo, entonces c_j valdrá uno, mientras que todas las demás componentes serán nulas. En este caso, el valor de $P_{\mathcal{B}}[\psi]$ será la unidad, estableciéndose una cota inferior. Por el contrario, si la base \mathcal{B} es finita y el estado $|\psi\rangle$ tiene igual peso sobre todos los componentes, $c_i = 1/\sqrt{D}$ siendo D la dimensión de la base, la razón de participación toma su valor máximo, $P_{\mathcal{B}}[\psi] = D$.

1.3.3. Susceptibilidad de la fidelidad cuántica

Se define la fidelidad cuántica entre dos estados $|\psi\rangle$ y $|\phi\rangle$ como el módulo del solapamiento entre ambos [28]¹,

$$F = |\langle\psi|\phi\rangle|. \quad (1.20)$$

Las QPTs son muy sensibles a perturbaciones, por lo que sería interesante cuantificar la distancia de un estado antes y después de haber sido perturbado o, lo que sería equivalente, cuantificar el grado de sensibilidad. Para ello es posible definir el estado $|\psi(\lambda)\rangle$ como un estado dependiente del parámetro de control λ , el cual puede ser perturbado, quedando la fidelidad definida como

$$F(\lambda, \delta) = |\langle\psi(\lambda)|\psi(\lambda + \delta)\rangle|. \quad (1.21)$$

Si la perturbación es pequeña, es de esperar que el valor de la fidelidad sea próximo a la unidad. Sin embargo, si al perturbar λ el sistema atraviesa un punto crítico, la naturaleza del estado cambia drásticamente, por lo que el solapamiento entre ambos será más pequeño en términos absolutos [28]. Este hecho es de gran utilidad a la hora de localizar QPTs.

Esta magnitud depende en gran medida de la perturbación realizada. Es más conveniente buscar otra cantidad que no dependa de δ o que lo haga de una forma más suave. Esa cantidad es la susceptibilidad de la fidelidad cuántica (QFS) [30, 31], relacionada con la segunda derivada de la fidelidad respecto a la perturbación,

$$\chi_F(\lambda) = -\frac{\partial^2 F(\lambda, \delta)}{\partial \delta^2}. \quad (1.22)$$

Suponiendo que el estado bajo estudio es un autoestado, $|\psi_n\rangle$, del sistema definido por el Hamiltoniano $\hat{H}(\lambda)$ asociado al autovalor E_n , es posible calcular de forma

¹También se puede ver definida en la bibliografía como el cuadrado del solapamiento entre ambos estados [29].

aproximada χ_F haciendo uso de la teoría de perturbaciones independiente del tiempo

$$\chi_F(\lambda) = \sum_{n \neq m} \frac{|\langle \psi_n(\lambda) | \hat{H}^I(\lambda) | \psi_m(\lambda) \rangle|^2}{[E_n(\lambda) - E_m(\lambda)]^2}, \quad (1.23)$$

donde $\hat{H}^I(\lambda)$ es el término de primer orden del desarrollo de $\hat{H}(\lambda + \delta)$, $\hat{H}(\lambda + \delta) \approx \hat{H}(\lambda) + \hat{H}^I(\lambda)\delta$. Esta fórmula se introduce en la ref. [28] para el estado fundamental y se extiende a los estado excitados en la ref. [32], trabajo fruto de la presente tesis. El desarrollo completo se encuentra en el apéndice C.

El límite bidimensional del modelo de vibrones y la transición a la linealidad

Son muchos los métodos que se han empleado para estudiar y describir el movimiento de rotación-vibración molecular, desde desarrollos Dunham [33] hasta cálculos a primeros principios, pasando por métodos variacionales. Entre todas las herramientas utilizadas se puede encontrar, al igual que en muchos campos de la física, las álgebras de Lie.

Atendiendo únicamente a la vibración de un enlace, esta puede ser modelada con los generadores del álgebra $U(2)$ (capítulo 2 de la ref. [14]), pudiéndose acoplar tantas álgebras como así lo requiera la molécula en cuestión $U(2) \otimes U(2) \otimes \dots \otimes U(2)$ (capítulo 4 de la ref. [14]), pero ¿qué ocurre si más allá del grado de libertad vibracional de un enlace, se necesita información acerca de su orientación en el espacio? Ahí entraría en juego el momento angular y las álgebras $SO(3) - SO(2)$.

Son diversas las formas con las que abordar este problema. Si, por ejemplo, se parte de una molécula diatómica, dado el carácter tridimensional de su vibración, se pueden utilizar los generadores del álgebra $U(4)$ [11, 13] para hacer un estudio preciso de los estados previos a la disociación de la molécula y conservando la simetría global $SO(3) \supset SO(2)$, que permitiría obtener estados con un momento angular bien definido. Una vez se tiene la descripción de un enlace, se puede extender este método para estudiar moléculas triatómicas formadas por dos enlaces, incorporando otro álgebra $U(4)$ al terreno de juego, $U_1(4) \otimes U_2(4)$ [12], y obteniéndose así un sistema con momento angular global bien definido eligiendo convenientemente las interacciones a tener en cuenta.

Otra manera de enfrentarse al problema sería partir de lo ya conocido. Como se ha dicho al comienzo del capítulo, el álgebra $U(2)$ describe bien la vibración del sistema y el álgebra $SO(3)$ su orientación, ¿por qué no acoplarlas para obtener una vibración con momento angular bien definido? El estudio $U(2) \otimes SO(3)$ se ha llevado a cabo en diferentes trabajos logrando resultados óptimos. Más allá de incorporar el momento angular al grado de flexión, también se ha llegado a incorporar la tensión de los enlaces, dando lugar a $U_{s1}(2) \otimes U_b(2) \otimes U_{s2}(2) \otimes SO(3)$ [34].

2. EL LÍMITE BIDIMENSIONAL DEL MODELO DE VIBRONES Y LA TRANSICIÓN A LA LINEALIDAD

Por completitud, mencionar que se podrían contar los grados de libertad (tensiones, flexión y rotación) del sistema en cuestión y buscar un álgebra que proporcione los generadores necesarios para el estudio de todos ellos simultáneamente y de forma compacta, por ejemplo utilizando el álgebra $U(7)$ (ver pág. 75 de la ref. [35]). De realizarse de esta manera, la dificultad aumentaría por diferentes razones. Una de ellas, por ejemplo, sería conocer cómo hay que desarrollar y desglosar el álgebra para afrontar el problema.

En el caso que se abordará en este trabajo, se quiere aislar el movimiento rovibracional de flexión. Aislando el plano de la molécula, más allá de su orientación en el espacio, se necesita conocer su proyección. Es por ello que la magnitud que se necesita tener bien definida vendrá dada por un generador del álgebra $SO(2)$. Con este ingrediente y atendiendo al carácter bidimensional del movimiento de flexión molecular, el álgebra óptima para realizar un estudio fenomenológico de ello es $U(3)$.

Este modelo, conocido como límite bidimensional del modelo de vibrones fue introducido en [20] y ha sido utilizado tanto para el estudio de moléculas poliatómicas (aislando el grado de libertad en cuestión) [36–38], como para el estudio de transiciones de fases cuánticas de estado fundamental y de estados excitados [21, 36, 39].

Unas de las desventajas que ha presentado este modelo frente a otros métodos, ha sido la precisión obtenida a la hora de reproducir los datos experimentales. Con este trabajo se pretende disminuir dicho error considerando interacciones de órdenes superior que, además, darán lugar a nuevos fenómenos que permitirán explorar los límites del modelo en cuestión.

2.1. El Hamiltoniano modelo y la transición a la linealidad

Como se ha explicado en 1.2.2, el Hamiltoniano más simple que se puede montar y que presenta transiciones de fase cuánticas de estado fundamental y de estados excitados, consta de dos operadores: un operador de Casimir de $U(2)$ y otro de $SO(3)$; y se denomina Hamiltoniano modelo, ec. (1.15).

Este sistema tiene dos límites bien definidos y que son resolubles analíticamente: el oscilador cilíndrico para $\xi = 0$ y el oscilador anarmónico para $\xi = 1$. Más allá de estos dos casos límites, el parámetro de control ξ puede tomar valores entre 0 y 1. En la figura 2.1, se representa el diagrama de correlación de energías para $N = 6$. Se ve cómo en el caso lineal, los estados con igual número cuántico n están degenerados, mientras que en el límite $\xi = 1$, la degeneración se produce con el número cuántico de flexión ν_b .

Resolviendo el sistema en la aproximación de campo medio, con la ayuda del estado coherente (1.17), se llega a un funcional de energía dado por:

$$\mathcal{E}(r) = \varepsilon \left[(1 - \xi) \frac{r^2}{1 + r^2} + \xi \left(\frac{1 - r^2}{1 + r^2} \right)^2 \right]. \quad (2.1)$$

Si ahora se estudia su primera derivada [21], se observa que siempre tiene un extremo en $r = 0$, siendo este un mínimo para $\xi < 0.2$ que se convierte en máximo para $\xi > 0.2$.

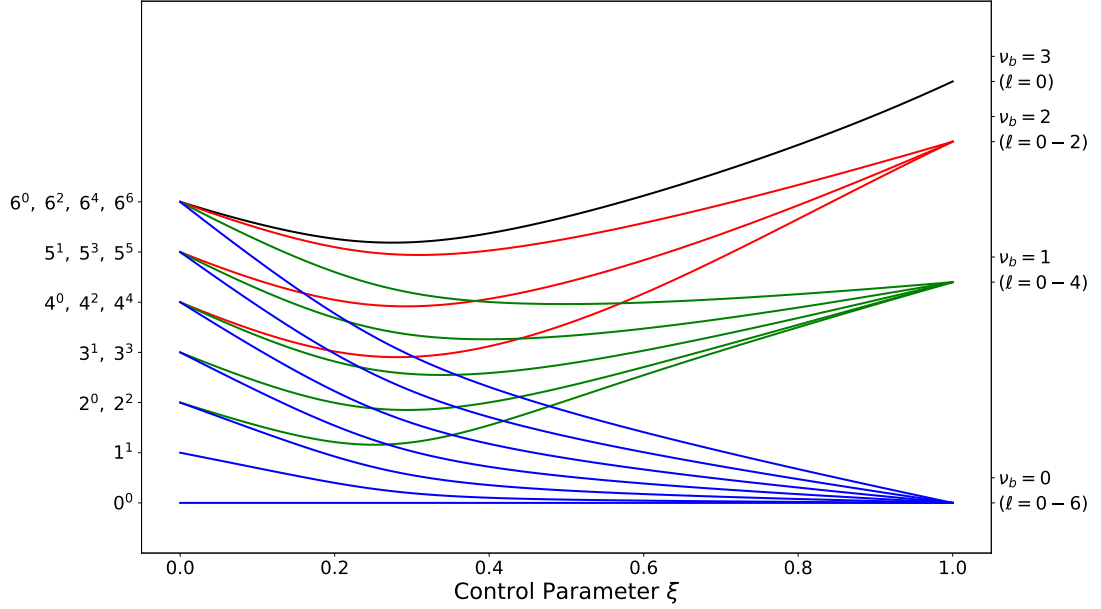


Figura 2.1: Diagrama de correlación de energía del Hamiltoniano modelo (1.15) para $N = 6$ y unidades arbitrarias. En el eje de la izquierda se utiliza la notación lineal n^ℓ , mientras que en el eje de la derecha se etiquetan los estados con los números cuánticos ν_b y ℓ .

Además, una vez cruzado el valor crítico del parámetro de control, $\xi_c = 0.2$, surge un segundo mínimo fuera del origen, concretamente en la posición $r = \sqrt{\frac{5\xi-1}{3\xi+1}}$. No se debe pensar en este mínimo como un doble pozo, sino en un pozo fuera del origen con simetría de rotación.

En el punto crítico $\xi_c = 0.2$ se produce un cambio drástico en el estado fundamental del sistema en el límite termodinámico ($N \rightarrow \infty$), donde la segunda derivada de la energía de dicho estado deja de ser continua, dando lugar a una transición de fase cuántica de estado fundamental de segundo orden, de acuerdo a la clasificación de Ehrenfest. Las características de dicho estado se corresponden con las de una molécula cuasilineal antes del punto crítico y con las de una molécula no lineal tras él.

Una vez caracterizado el estado fundamental, hay que ver qué ocurre con los estados excitados. Para ello, hay que recordar que al pasar el punto crítico, el extremo central pasaba de ser un mínimo de energía para $\xi < 0.2$ a un máximo para $\xi > 0.2$. Dicho punto definirá la barrera de energía que, una vez cruzada, los estados excitados pasan a ser más cercanos a los esperados en la configuración lineal, es decir, dicha barrera se

2. EL LÍMITE BIDIMENSIONAL DEL MODELO DE VIBRONES Y LA TRANSICIÓN A LA LINEALIDAD

asocia con la transición a la linealidad.

Como se verá más adelante, esta transición se corresponde con una transición de fase cuántica de estados excitados. Para hallar una fórmula analítica para dicha energía en la aproximación de campo medio, basta con calcular la diferencia de energía entre el máximo central y el mínimo del funcional (2.1), $f^{\text{ESQPT}}(\xi) = (5\xi - 1)^2 / (16\xi)$ [21].

En el panel izquierdo de la figura 2.2, se representa la energía de excitación para niveles con momento angular 0 (línea azul continua) y 1 (línea roja discontinua). A simple vista, el estado fundamental $E_{\nu_b=0}^{\ell=0}$ se degenera con el estado $E_{\nu_b=0}^{\ell=1}$ al cruzar el punto crítico. Además, ocurre lo mismo con el resto de estados al atravesar la ESQPT. Observando de forma explícita dicha diferencia de energía (figura 2.2, panel derecho), se ve cómo los valores de energía no se degeneran realmente hasta que se llega a la simetría dinámica cuando $\xi = 1$. Estos estados se degenerarán en el límite termodinámico del sistema.

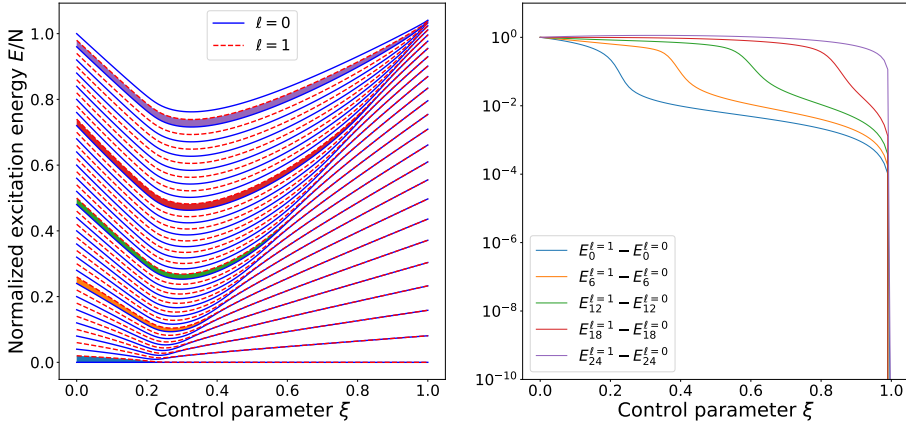


Figura 2.2: En la gráfica de la izquierda se representa la energía de excitación normalizada del Hamiltoniano modelo en función del parámetro de control ξ para $N = 50$ y momentos angulares $\ell = 0$ (línea azul continua) y 1 (línea roja discontinua). En la parte derecha se representa la diferencia de energía sin normalizar entre dos estados con el mismo número cuántico ν_b y diferente momento angular, $\ell = 0$ y 1, usando la escala logarítmica en el eje de ordenadas. Dicha diferencia ha sido resaltada con el mismo color en el espectro de la izquierda.

La degeneración observada entre estados con diferente momento angular vibracional al atravesar el punto crítico en el Hamiltoniano modelo del 2DVM, es similar a la observada en el modelo de LMG entre estados de diferente paridad. En este caso, existe un pozo antes del punto crítico y un doble pozo simétrico después, que será el responsable de la degeneración de los autovalores con distinta paridad.

En el panel izquierdo de la fig. 2.3 se representa el espectro de energía derivado del Hamiltoniano (1.5) usando líneas azules continuas para los estados con paridad positiva, y líneas rojas discontinuas para los estados con paridad negativa. En el panel derecho, se representan las diferencias de energías de algunos estados consecutivos con distinta paridad. Se aprecia cómo en este caso, una vez cruzada la ESQPT, la degeneración es real, es decir, la diferencias de energía alcanzan valores del orden de la precisión numérica.

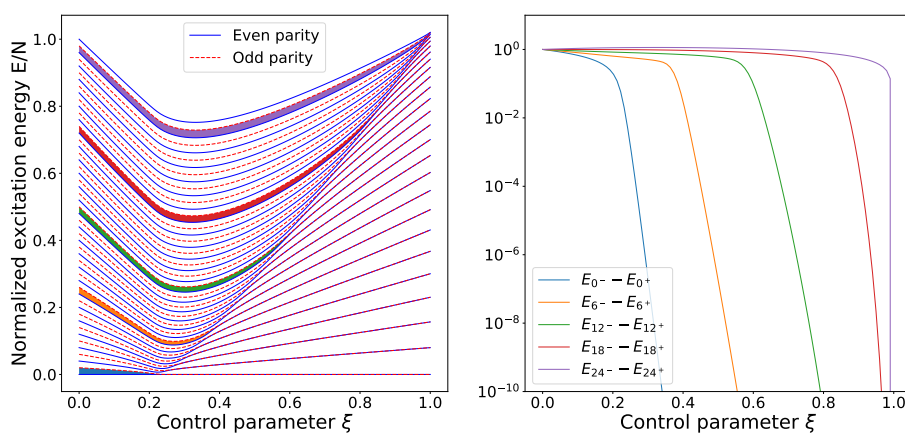


Figura 2.3: En la gráfica de la izquierda se representa la energía de excitación normalizada del modelo de LMG en función del parámetro de control ξ para $N = 50$, los estados con paridad positiva se representan con una línea azul continua, mientras que los de paridad negativa con una línea roja discontinua. En la parte derecha se representa la diferencia de energía sin normalizar para dos estados consecutivos con diferente paridad. Dicha diferencia ha sido resaltada con el mismo color en el espectro de la izquierda.

El comportamiento observado en el 2DVM, también se ha observado en otros modelos que usan álgebras $U(n)$ y que conservan una simetría global $SO(n-1)$, como el modelo de vibrones $U(4)$ con simetría global $SO(3)$, donde al cruzar el punto crítico los estados se degeneran para distintos valores del momento angular J ; y en el modelo de bosones en interacción (IBM) $U(6)$ con simetría global $SO(5)$. En este último caso existen diferentes bloques gracias a la simetría $SO(5)$ etiquetados con τ , el cual está relacionado con la *seniority* ν .

Como se comentó en 1.1, en el límite termodinámico $N \rightarrow \infty$, la densidad de estados diverge al cruzar una ESQPT. Este hecho se evidencia en sistemas finitos con un número de bosones suficientemente grande como para poder calcular la densidad de estados de forma numérica, véase la figura 2.4 donde $N = 2000$. En ella se aprecia cómo esta cantidad tiende a divergir en la energía de transición, dibujada con una línea roja en la

2. EL LÍMITE BIDIMENSIONAL DEL MODELO DE VIBRONES Y LA TRANSICIÓN A LA LINEALIDAD

aproximación de campo medio. Además, es clave destacar los puntos donde la densidad de estados es mayor para un sistema finito, que se corresponden con la zona próxima al punto crítico, $\xi_c = 0.2$, por la derecha y con el límite $SO(3)$, $\xi = 1$.

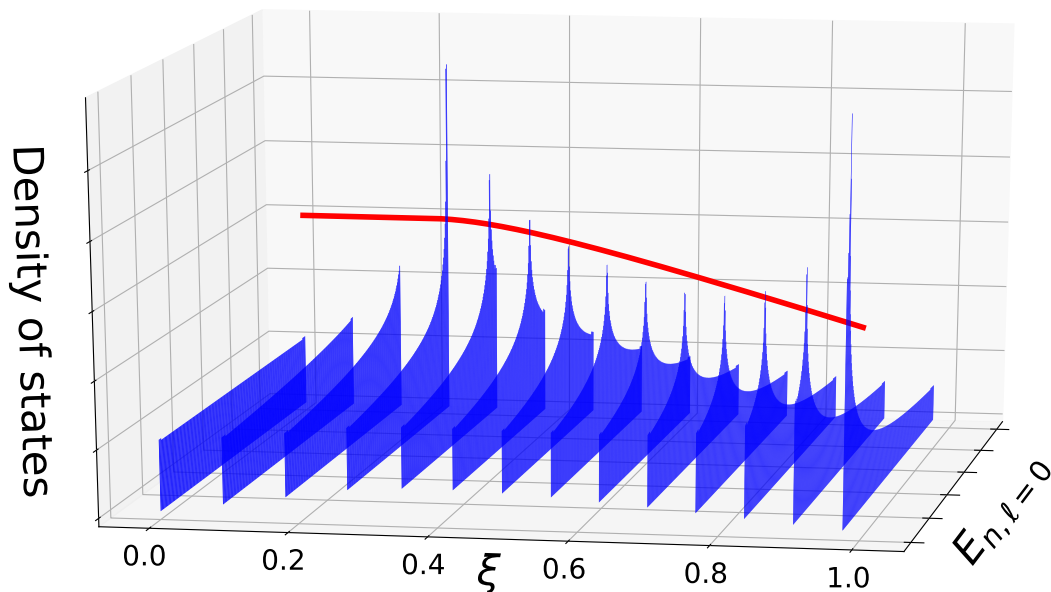


Figura 2.4: Densidad de estados para un sistema con $N = 2000$ y diferentes valores del parámetro de control ξ . La línea roja corresponde con al valor de la energía de transición calculado bajo la aproximación de campo medio.

Razón de participación y susceptibilidad de la fidelidad cuántica

El siguiente paso en el estudio del Hamiltoniano modelo es analizar las funciones de onda de los diferentes autoestados. En primer lugar se estudiará la razón de participación en las dos bases principales del modelo, la base lineal (cadena I) y la base no lineal (cadena II). En la figura 2.5 se representa el espectro de energía para un sistema con $N = 2000$ y $\ell = 0$, utilizando un código de color para la razón de participación. El color violeta oscuro se corresponde con un estado bien localizado en la base, mientras que los menos localizados toman el color amarillo. En el panel izquierdo se calcula la PR en la base lineal. Se observa cómo la transición queda bien localizada en esta base, más concretamente está bien localizada en el primer estado de la base $|[N] n^\ell\rangle = |[N] |\ell|^\ell\rangle$. En las inmediaciones de la transición, los estados dejan de estar localizados, es por este motivo por el que la razón de participación es una buena magnitud para detectar precursores de transiciones de fase cuánticas a la linealidad en sistemas finitos si se

computa en la base lineal. Por el contrario, aun quedando caracterizada la energía de la transición cuando se usa la base de $SO(3)$, es más difícil concretar cuál es el estado de la transición. Esta complicación se agudiza en sistemas pequeños como se verá en las siguientes secciones.

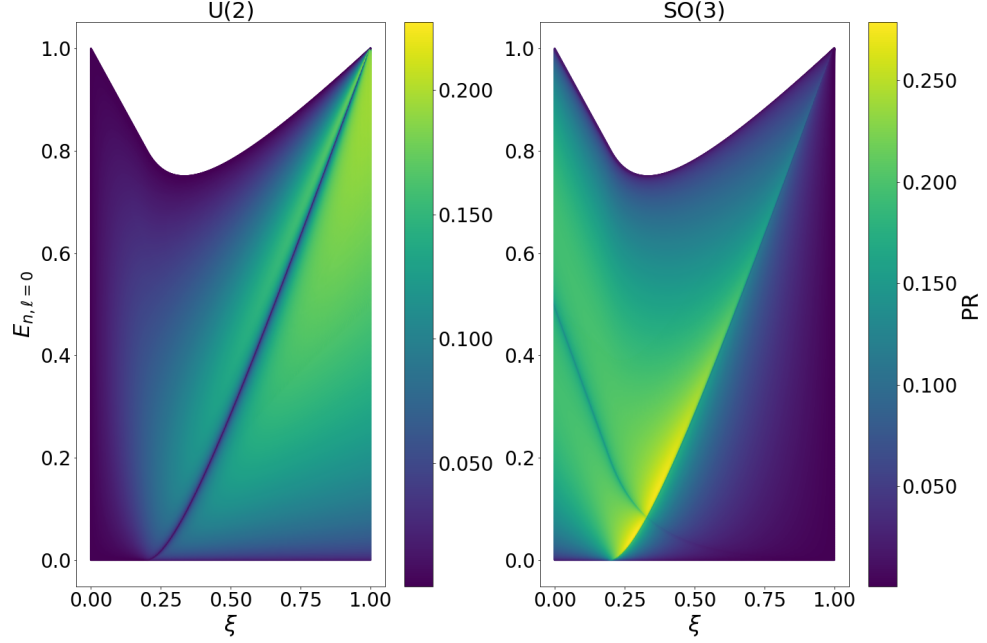


Figura 2.5: Razón de participación normalizada calculada en la base $U(2)$ (izquierda) y en la base $SO(3)$ (derecha) para un sistema $N = 2000$ y $\ell = 0$.

Por otro lado está la susceptibilidad de la fidelidad cuántica. Partiendo de un Hamiltoniano $\hat{H}(\xi)$, y aplicando teoría de perturbaciones, se tiene que

$$\hat{H}(\xi + \delta) = \hat{H}(\xi) + \left. \frac{\partial \hat{H}(\xi + \delta)}{\partial \delta} \right|_{\delta=0} \delta = \hat{H}(\xi) + \hat{H}^I \delta, \quad (2.2)$$

con $H^I = -\hat{n} + \hat{P}/(N+1)$, sin dependencia en el parámetro de control.

En el panel superior de la figura 2.6 se representa el espectro de energía del Hamiltoniano modelo para $N = 200$ y $\ell = 0$. Se ha señalado la energía crítica de la ESQPT con una línea negra discontinua. Los estados $\nu_b = 0, 20, 40, 50, 60$ y 80 han sido destacados con diferentes colores para facilitar su estudio. En el panel central se representa la QFS frente al parámetro de control para el mismo sistema. Al igual que se ha hecho en el espectro, se han vuelto a destacar los mismos autoestados.

La QFS es una herramienta que ayuda a conocer cuál es la estructura dinámica de un estado independientemente de la base elegida. Fijando un valor del parámetro de control ξ , aquellos estados con el máximo de la QFS en un valor del parámetro de control más pequeño que el valor fijado, tendrán una naturaleza no lineal, mientras que

2. EL LÍMITE BIDIMENSIONAL DEL MODELO DE VIBRONES Y LA TRANSICIÓN A LA LINEALIDAD

los estados que presenten el máximo a la derecha, ya habrán cruzado la barrera a la linealidad y su comportamiento se asemejará al de una molécula lineal.

Hay que destacar que el máximo de la QFS del estado fundamental cae a la derecha del punto crítico 0.2, obtenido bajo la aproximación de campo medio. La distancia de este máximo a $\xi_c = 0.2$ disminuye conforme a una ley potencial $|\xi_{\max} - \xi_c| \propto N^{e_\xi}$, con $e_\xi = -0.631(4)$. De forma análoga, se aprecia cómo el valor máximo de la QFS aumenta con el tamaño del sistema, respetando también una ley de potencias dada por $\chi_{\max} \propto N^{e_\chi}$, siendo en este caso el exponente positivo, $e_\chi = 1.374(16)$. En la figura 2.7 se representa la QFS del estado fundamental para diferentes tamaños del sistema, además del escalado antes descrito. Para medir con más precisión la posición de los máximos y el valor que toma esta magnitud, se ha utilizado el resultado de ajustar los datos numéricos a una interpolación con esplines. Por último destacar que el valor de la QFS de cualquier estado del sistema es mayor en aquellas zonas donde la densidad de estados también lo es (véase la figura 2.4).

En el tercer panel de la figura 2.6 se ha incluido la razón de participación usando la base lineal para aquellos estados destacados. Se aprecia cómo la transición de fase cuántica del estado fundamental está determinada por un escalón en la PR, estando la función de onda mejor localizada en la base lineal para valores de ξ menores a 0.2. Para los estados excitados, la razón de participación presenta un mínimo cuando el estado cruza la ESQPT que coincide aproximadamente con la posición del máximo de la QFS. Las oscilaciones son consecuencia del tamaño finito del sistema.

2.2. El Hamiltoniano general con interacciones hasta cuatro cuerpos

El estudio del Hamiltoniano modelo, muestra cómo un modelo tan sencillo construido con dos operadores es capaz de emular el comportamiento de los tres tipos de moléculas triatómicas que existen: lineales, no lineales y moléculas no rígidas. Este marco teórico tan simple sirve para estudiar los casos límites en detalle, pero ¿qué se necesita para describir casos reales? Para este cometido se va a introducir términos de orden superior al Hamiltoniano, que posteriormente se ajustarán a datos experimentales.

Hasta la fecha, el Hamiltoniano más utilizado para describir el grado de libertad vibracional de flexión con el álgebra $U(3)$, ha sido construido con interacciones de hasta dos cuerpos [36–38]:

$$\hat{H}_{2b} = \epsilon \hat{n} + \alpha \hat{n}(\hat{n} + 1) + \beta \hat{l}^2 + A \hat{P} \quad , \quad (2.3)$$

dando muy buenos resultados, no solo para describir sistemas físicos reales, sino también a la hora de estudiar las funciones de onda. En el presente trabajo se pretende reducir el error cometido a la hora de reproducir los datos experimentales lo máximo posible, intentando acercar dicho error a la precisión espectroscópica en la medida que sea posible. Para ello, se ampliará el Hamiltoniano (2.3) con nuevos términos, hasta

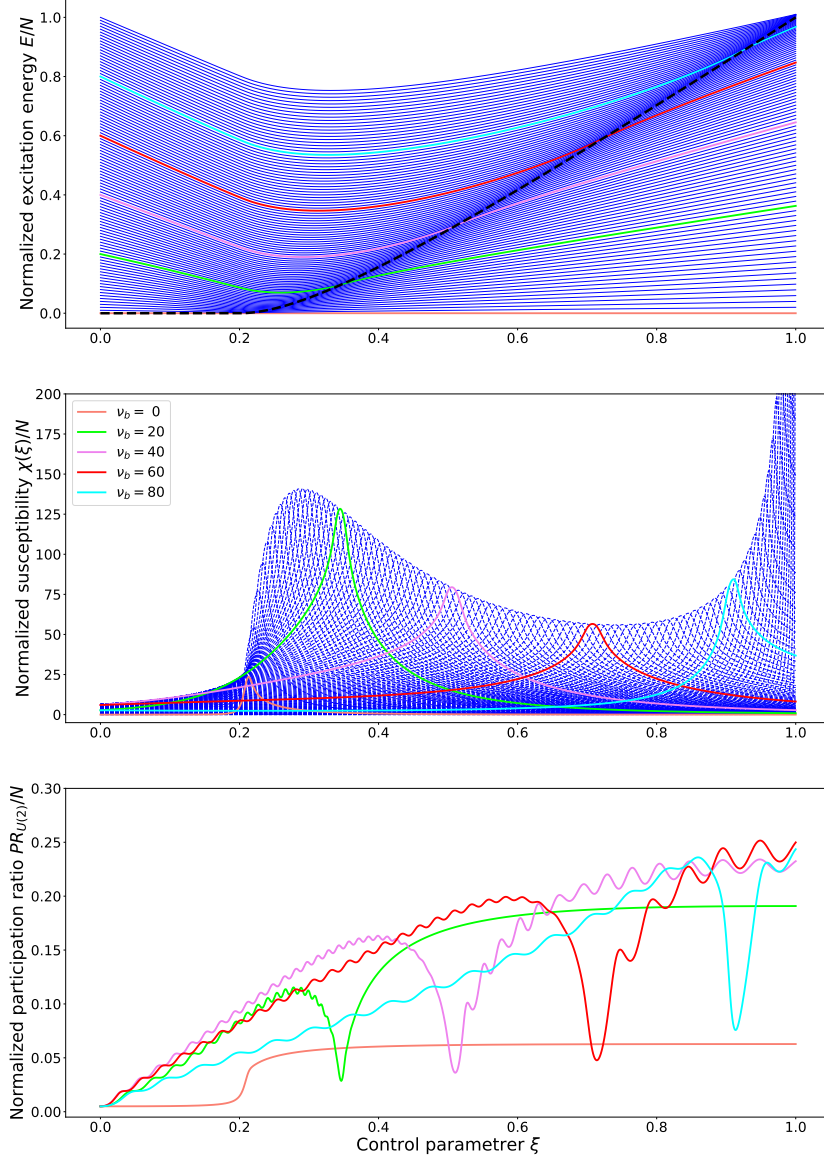


Figura 2.6: En el panel superior se representa la energía de excitación normalizada para un sistema $N = 200$ y $\ell = 0$. Se han destacado con diferentes colores los estados $\nu_b = 0, 20, 40, 50, 60$ y 80 . En el panel central, la QFS normalizada frente al parámetro de control. Se destacan los mismos estados con el fin de resaltar qué ocurre cuando un estado cruza la ESQPT. Por último, se dibuja la razón de participación calculada en la base lineal para los estados destacados.

2. EL LÍMITE BIDIMENSIONAL DEL MODELO DE VIBRONES Y LA TRANSICIÓN A LA LINEALIDAD

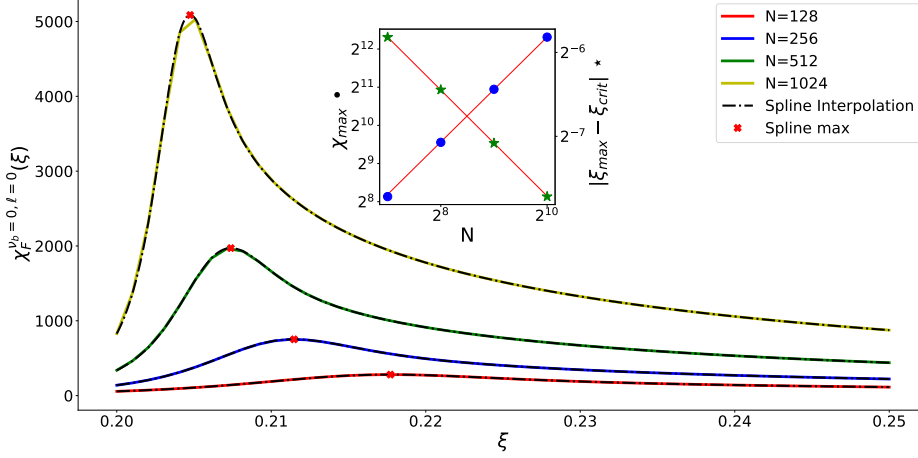


Figura 2.7: QFS del estado fundamental para diferentes valores del tamaño del sistema, N . La línea negra discontinua es una interpolación hecha con esplines y las cruces rojas los máximos. En el recuadro interior se representa la posición de dichos máximos frente al tamaño del sistema usando escala logarítmica. Con círculos azules y eje a la izquierda del panel, se representa el valor máximo de la QFS, y con estrellas verdes y eje a la derecha, la distancia de la posición ξ de dicho máximo respecto al punto crítico $\xi_c = 0.2$.

tener en cuenta todas las interacciones hasta cuatro cuerpos:

$$\begin{aligned}
 \hat{H}_{4b} = & P_{11}\hat{n} + \\
 & P_{21}\hat{n}^2 + P_{22}\hat{\ell}^2 + P_{23}\hat{W}^2 + \\
 & P_{31}\hat{n}^3 + P_{32}\hat{n}\hat{\ell}^2 + P_{33}(\hat{n}\hat{W}^2 + \hat{W}^2\hat{n}) + \\
 & P_{41}\hat{n}^4 + P_{42}\hat{n}^2\hat{\ell}^2 + P_{43}\hat{\ell}^4 + P_{44}\hat{\ell}^2\hat{W}^2 + \\
 & P_{45}(\hat{n}^2\hat{W}^2 + \hat{W}^2\hat{n}^2) + P_{46}\hat{W}^4 + P_{47}(\hat{W}^2\hat{\bar{W}}^2 + \hat{\bar{W}}^2\hat{W}^2)/2 .
 \end{aligned} \tag{2.4}$$

Este Hamiltoniano presenta una parte diagonal en la base de $U(2)$, una parte diagonal en la base de $SO(3)$, términos de momentos angulares diagonales en ambas bases y, por último, productos de operadores de Casimir de ambas cadenas que no son diagonales en ninguna de las dos. Por completitud, mencionar que también se ha incluido el producto entre $\hat{\bar{W}}^2$ y \hat{W}^2 , pero que no ha sido necesario para el estudio de las moléculas, razón por la cual no se tendrá en cuenta. Los elementos de matriz de los operadores del Hamiltoniano (2.4) se encuentran en el apéndice A, y el valor esperado de dichos operadores con el estado coherente en el apéndice B.

Este sistema ha sido programado en *Fortran90* y en *Python*; utilizando las librerías

LAPACK95 [40], *Minuit* [41], *NumPy* [42] y *lmfit* [43] para diagonalizar y ajustar los parámetros P_{ij} de las interacciones necesarias a los datos experimentales. Para ello se selecciona la base deseada (cadena I o II) para etiquetar los estados y, una vez diagonalizado el sistema, se estudian las autofunciones. Si el solapamiento de la autofunción con un estado de la base es inequívoco, se asigna ese número cuántico n o ν_b al autoestado (nótese que el momento angular se conserva y la diagonalización se realiza por bloques con ℓ constante). En caso de dudas a la hora de asignar números cuánticos, se van disminuyendo los valores de los parámetros de los términos no diagonales en la base elegida y realizando el mismo proceso hasta tener todas las energías etiquetadas. Una vez se tienen los números cuánticos, se calculan los residuales y se continúa con el ajuste.

Para seleccionar la evolución de los parámetros en el ajuste, se ha utilizado la χ^2 , definida como la suma al cuadrado de las diferencias entre las energías calculadas con el 2DVM y las experimentales,

$$\chi^2 = \sum_{\{\nu_i, \ell_i\} \in \Lambda_{\text{exp}}} \left(E_{\nu_i, \ell_i}^{\text{2DVM}} - E_{\nu_i, \ell_i}^{\text{exp}} \right)^2, \quad (2.5)$$

donde Λ_{exp} es el conjunto de los números cuánticos de aquellos niveles reportados experimentalmente y considerados en el ajuste, coincidiendo ν_i con n_i cuando se use la base de la cadena I y con ν_{bi} cuando se use la base de la cadena II. Además, para cuantificar la calidad del ajuste, no se ha utilizado la desviación estándar. En su lugar se ha utilizado el *rms*, dado por

$$\text{rms} = \sqrt{\frac{\sum_{\{\nu_i, \ell_i\} \in \Lambda_{\text{exp}}} \left(E_{\nu_i, \ell_i}^{\text{2DVM}} - E_{\nu_i, \ell_i}^{\text{exp}} \right)^2}{N_{\text{dat}} - f}}, \quad (2.6)$$

donde N_{dat} es el número de datos experimentales considerados en el ajuste y f el número de parámetros libres. El *rms* se relaciona con la desviación estándar por $\sigma = \sqrt{\frac{N_{\text{dat}} - f}{N_{\text{dat}}}} \text{rms}$.

Con la perspectiva de aplicar las matemáticas utilizadas con el Hamiltoniano modelo, como la QFS o la razón de participación, es conveniente definir un parámetro de control que permita obtener de un Hamiltoniano $\hat{H}_{\text{molecular}}$ con valores P_{ij} determinados, los límites puros lineal y no lineal. Este parámetro debe ser capaz de llevar al sistema a ambos límites de forma continua, de manera que se pueda estudiar la estructura dinámica de los autoestados. En principio, con los términos diagonales en una de las dos bases o en ambas, bastaría con añadir un peso lineal en el parámetro de control, $(1 + \lambda)$ o $(1 - \lambda)$. Sin embargo, no ocurre lo mismo con los operadores que acompañan a los parámetros P_{33} y P_{45} , resultado del producto simetrizado de los Casimires de ambas cadenas algebraicas.

Para solventar esta cuestión, se introducirá una dependencia cuadrática en el parámetro de control λ :

$$\hat{H}(\lambda) = (1 - \lambda) \hat{H}_{U(2)} + (1 + \lambda) \hat{H}_{SO(3)} + (1 - \lambda)(1 + \lambda) \hat{H}_{\text{mix}} + \hat{H}_{\text{diagonal}}, \quad (2.7)$$

2. EL LÍMITE BIDIMENSIONAL DEL MODELO DE VIBRONES Y LA TRANSICIÓN A LA LINEALIDAD

donde $\hat{H}_{U(2)}$ es la parte del Hamiltoniano diagonal solo en la base de $U(2)$, $\hat{H}_{SO(3)}$ es la parte diagonal solo en la base de $SO(3)$, \hat{H}_{mix} la parte no diagonal en ninguna de las dos bases y $\hat{H}_{\text{diagonal}}$ los términos formados solo por el operador $\hat{\ell}$, diagonal en ambas bases. De esta forma, el valor de $\lambda = 0$ corresponderá con el Hamiltoniano de la molécula bajo estudio y al disminuir (aumentar) λ se irá quitando peso a los operadores de la cadena II (I) y a los mixtos, hasta conseguir un Hamiltoniano puro de la cadena lineal (no lineal) para $\lambda = -1$ ($\lambda = 1$). Procediendo de la misma forma que en (2.2) para calcular la QFS,

$$\begin{aligned}\hat{H}(\lambda + \delta) &\approx \hat{H}(\lambda) + \left. \frac{\partial \hat{H}(\lambda + \delta)}{\partial \delta} \right|_{\delta=0} \delta + \mathcal{O}(\delta^2) \\ &= \hat{H}(\lambda) + \hat{H}^I(\lambda) \delta + \mathcal{O}(\delta^2) ,\end{aligned}\tag{2.8}$$

con $\hat{H}^I(\lambda) = \hat{H}_{SO(3)} - \hat{H}_{U(2)} - 2\lambda \hat{H}_{\text{mix}}$. Siendo en este caso la aproximación de primer orden en teoría de perturbaciones suficiente para realizar los cálculos.

2.2.1. Moléculas lineales y cuasilineales

Las moléculas lineales son aquellas moléculas que presentan una simetría puntual $\mathcal{C}_{\infty v}$ y $\mathcal{D}_{\infty h}$. Además, en el caso de moléculas triatómicas, la superficie de energía potencial presenta un mínimo en el origen de la coordenada clásica de flexión θ . Esta definición puede ser extendida a un único grado de libertad de flexión de una molécula con más de dos enlaces, donde el potencial asociado a dicho grado de libertad cumpla el requerimiento anterior, sin necesidad de que el resto lo haga. En ocasiones, el grado de libertad de flexión presenta un movimiento de gran amplitud haciendo que su potencial asociado sea plano en el origen o incluso que presente un pequeño máximo, este tipo de moléculas se conocen como cuasilineales.

En esta sección se estudian tres moléculas lineales de interés general, el *cianuro de hidrógeno* (HCN), el *isocianuro de hidrógeno* (HNC) y el *cianofulminato* (NCCNO); y una cuasilineal, el subóxido de carbono (OCCO). Las tres primeras, fueron estudiadas previamente [37, 38] usando el Hamiltoniano (2.3). En este nuevo estudio se ha buscado mejorar la precisión de los cálculos con los datos experimentales de los isómeros HCN y HNC introduciendo el operador de tres cuerpos que acopla el término armónico, \hat{n} , con el momento angular, $\hat{\ell}^2$.

Cianuro de Hidrógeno. Aunque el problema de la isomerización HCN y HNC se abordará más adelante de forma conjunta, en este apartado se ajustará el sistema a los 30 datos experimentales disponibles [44] mejorando el ajuste introduciendo la interacción $\hat{n}\hat{\ell}^2$ en comparación con un cálculo previo [38]. El número de bosones se ha considerado el mismo que en el cálculo anterior, $N = 50$.

Experimentalmente, se han identificado hasta 10 cuantos de excitación del grado de libertad vibracional ν_2 del HCN, con momentos angulares vibracionales de $\ell = 9$. Este hecho hace predecible la necesidad de introducir un operador que acople ambos grados de libertad en el Hamiltoniano efectivo. El ajuste obtenido se presenta en la tabla 2.1,

	HCN	HNC	NCCNO	OCCCO
P_{11}	932.5(3)	1414.0(4)	195.7(9)	263.99(15)
P_{21}	-7.649(17)	-29.837(15)	-4.54(6)	-2.3308(25)
P_{22}	6.11(5)	15.81(10)	2.40(5)	1.300(17)
P_{23}	-1.981(3)	-8.054(3)	-1.521(10)	-0.6768(4)
P_{32}	$1.8(5) \times 10^{-2}$	$4.9(10) \times 10^{-2}$	-	-
P_{43}	-	-	-	$7.2(12) \times 10^{-4}$
N	50	40	28	100
rms	0.17	0.08	0.27	0.60
N_{data}	30	19	11	36

Cuadro 2.1: Valores de los parámetros P_{ij} (cm^{-1}), número total de bosones N , rms (cm^{-1}) y número total de datos experimentales considerados en el ajuste N_{data} . Los errores asociados a los parámetros se reportan entre paréntesis refiriéndose a los últimos dígitos.

donde se muestran los valores de los parámetros P_{ij} , el número total de bosones N , el rms y el número de datos experimentales que se han tenido en consideración.

En la tabla 2.2 se expone la asignación cuántica de los diferentes niveles ajustados con sus respectivas energías experimentales y calculadas, además de la diferencia entre ambas. El error cometido en el ajuste ($rms = 0.17 \text{ cm}^{-1}$) disminuye en un orden de magnitud respecto al resultado publicado en [38] ($rms = 0.7 \text{ cm}^{-1}$), donde solo se consideraban los operadores del Hamiltoniano (2.3).

En el panel izquierdo de la figura 2.8 se representan los niveles de energía calculados con el ajuste de la tabla 2.1 (círculos azules) frente al momento angular. Además, se han añadido las energías experimentales que aparecen en la tabla 2.2 (triángulos verdes) [44] y, en su ausencia, las bandas de energías obtenidas mediante cálculos *ab initio* (círculos amarillos) [45]. Esta representación se conoce como diagrama de monodromía cuántica y es útil para estudiar la monodromía en un sistema cuántico y la imposibilidad de asignar números cuánticos globales en ciertos sistemas, como es el caso de las moléculas no rígidas que se verá posteriormente. El diagrama de monodromía cuántica muestra la dependencia lineal de la energía de excitación con el momento angular. A la derecha, se ha representado la gráfica de Birge-Sponer, que consiste en las diferencias de energías entre los niveles consecutivos de una misma banda rotacional frente al índice ν_b , observando una anarmonicidad negativa en todo el espectro, siendo el espaciado entre niveles mayor para valores pequeños del momento angular ℓ .

Isocianuro de Hidrógeno. Para esta molécula, se ha realizado un ajuste a 19 datos experimentales [46] llegando a un n y ℓ máximos de 7, y manteniendo el mismo

2. EL LÍMITE BIDIMENSIONAL DEL MODELO DE VIBRONES Y LA TRANSICIÓN A LA LINEALIDAD

n^ℓ	Exp.	Cal.	Exp.-Cal.	n^ℓ	Exp.	Cal.	Exp.-Cal.
2^0	1411.41	1411.3570	0.053	5^3	3525.64	3525.7160	-0.076
4^0	2802.95	2803.0782	-0.128	7^3	4887.52	4887.5549	-0.035
6^0	4174.60	4174.7140	-0.114	9^3	6228.58	6228.5870	-0.007
8^0	5525.81	5525.7900	0.020	4^4	2863.78	2863.6472	0.133
10^0	6855.44	6855.8030	-0.363	6^4	4236.01	4236.0326	-0.023
1^1	711.97	711.8211	0.149	8^4	5588.00	5587.8594	0.141
3^1	2113.28	2113.4616	-0.182	5^5	3586.69	3586.6624	0.028
5^1	3495.14	3495.2446	-0.105	7^5	4949.31	4949.2515	0.059
7^1	4856.74	4856.7085	0.032	9^5	6291.32	6291.0352	0.285
9^1	6197.44	6197.3647	0.075	6^6	4312.62	4312.6876	-0.068
2^2	1426.52	1426.3117	0.208	8^6	5665.62	5665.4530	0.167
4^2	2818.17	2818.2200	-0.050	7^7	5041.65	5041.8052	-0.155
6^2	4189.97	4190.0432	-0.073	9^7	6385.04	6384.7165	0.324
8^2	5541.39	5541.3069	0.083	8^8	5773.90	5774.0965	-0.196
3^3	2143.75	2143.5585	0.191	9^9	6509.47	6509.6415	-0.171

Cuadro 2.2: De izquierda a derecha: asignación con los números cuánticos vibracional (n) y momento angular (ℓ); energías experimentales [44]; energías calculadas; y diferencias de energías entre las experimentales y las calculadas para el HCN. Todas las energías vienen dadas en cm^{-1} .

número de bosones utilizado en [38], $N = 40$. El resultado del ajuste reduce el *rms* de 2.3 cm^{-1} a 0.08 cm^{-1} , incluyendo la misma interacción que para el isómero HCN, $\hat{n}\hat{\ell}^2$. El resultado del ajuste se presenta en la tabla 2.3, donde, de izquierda a derecha, se muestran las asignaciones de los estados con números cuánticos n y ℓ ; las energías experimentales [46]; las energías calculadas; y la diferencia entre ambas.

Los datos obtenidos se han representado en la figura 2.9 usando puntos azules, los experimentales triángulos verdes y, al igual que se hizo con el HCN, se incluyen los cálculos *ab initio* [45] usando puntos amarillos cuando se carece de datos experimentales. La gráfica de la izquierda muestra el diagrama de monodromía cuántica, en él se puede ver una clara dependencia lineal con el momento angular ℓ , como cabe esperar en moléculas lineales. Sin embargo, la gráfica de Birge-Sponer resulta ser muy diferente a la obtenida en el caso del HCN ya que se observa cómo la anarmonicidad cambia de

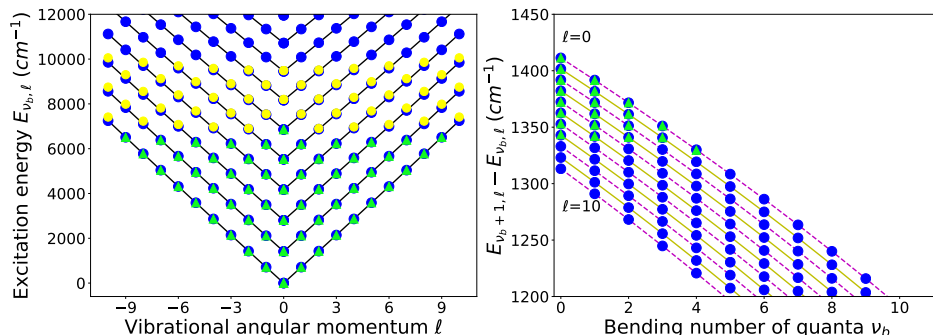


Figura 2.8: El panel de la izquierda muestra el diagrama de monodromía cuántica para el HCN y el de la derecha la gráfica de Birge-Sponer. Con puntos azules se representan los datos extraídos del 2DVM; con triángulos verdes, los datos experimentales; y con círculos amarillos, los cálculos *ab initio*.

n^ℓ	Exp.	Cal.	Exp.-Cal.	n^ℓ	Exp.	Cal.	Exp.-Cal.
0^0	0.00	0.0000	0.000	6^2	2822.75	2822.7088	0.041
2^0	926.50	926.5071	-0.007	3^3	1419.97	1419.9198	0.050
4^0	1867.05	1867.0497	0.000	5^3	2366.83	2366.9073	-0.077
6^0	2809.29	2809.2992	-0.009	7^3	3309.78	3309.9472	-0.167
1^1	462.72	462.6863	0.034	4^4	1913.87	1913.8403	0.030
3^1	1398.56	1398.5296	0.030	6^4	2863.11	2863.1206	-0.011
5^1	2341.84	2341.7558	0.084	5^5	2417.57	2417.6251	-0.055
7^1	3281.50	3281.4508	0.049	7^5	3367.37	3367.2552	0.115
2^2	936.05	936.1066	-0.057	6^6	2930.90	2931.0649	-0.165
4^2	1878.72	1878.6866	0.033	7^7	3453.78	3453.9760	-0.196

Cuadro 2.3: De izquierda a derecha: asignación con los números cuánticos vibracional (n) y momento angular (ℓ); energías experimentales [46]; energías calculadas; y diferencias de energías entre las experimentales y las calculadas para el HNC. Todas las energías vienen dadas en cm^{-1} .

positiva a negativa a partir del segundo estado excitado para $\ell = 0$ y del primero para $\ell = 1$ y 2.

2. EL LÍMITE BIDIMENSIONAL DEL MODELO DE VIBRONES Y LA TRANSICIÓN A LA LINEALIDAD

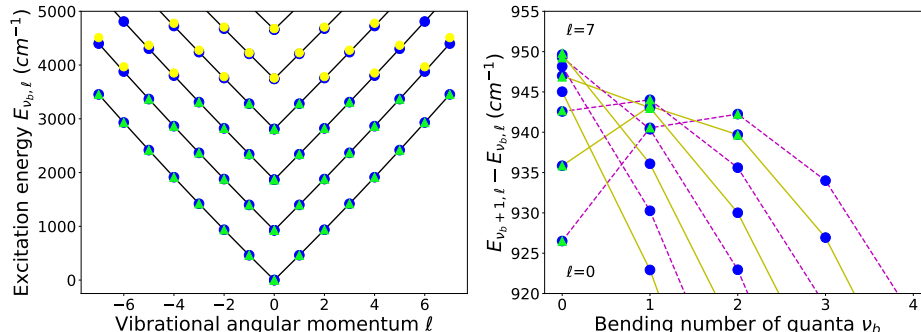


Figura 2.9: El panel de la izquierda muestra el diagrama de monodromía cuántica para el HNC y el de la derecha la gráfica de Birge-Sponer. Con puntos azules se representan los datos extraídos del 2DVM; con triángulos verdes, los datos experimentales; y con círculos amarillos, los cálculos *ab initio*.

Cianofulminato Este caso corresponde a una molécula poliatómica, donde se aislará el modo de vibración ν_7 correspondiente a la terna CCN. Se ha ajustado el modelo a 11 datos experimentales [47] sin incluir operadores más allá de las cuatro interacciones de uno y dos cuerpos, obteniendo un $rms = 0.27 \text{ cm}^{-1}$, lo que equivaldría a una desviación estándar $\sigma = 0.22 \text{ cm}^{-1}$, resultado comparable con el ajuste realizado con el modelo *semirigid bender* (SRB), $\sigma = 0.66 \text{ cm}^{-1}$. El resultado del ajuste se presenta en la tabla 2.4, donde se incluyen las predicciones del SRB para aquellos niveles de energías no reportados experimentalmente.

En un estudio previo [37], se ajusta el Hamiltoniano (2.3) a 19 energías predichas por el modelo SRB, obteniéndose un $rms = 0.16 \text{ cm}^{-1}$. En este trabajo se ha llegado a alcanzar una precisión de $rms = 0.09 \text{ cm}^{-1}$ ajustando los mismos operadores a los mismos datos que en la ref. [37], lo que correspondería a una nueva configuración de equilibrio encontrada por el algoritmo de minimización y que optimiza aún más el ajuste. Pero, como se dijo al comienzo de la sección, en este capítulo se pretende ajustar el modelo solamente a datos experimentales, por lo que el estudio se centrará en el ajuste presentado en la tabla 2.1.

Utilizando este ajuste, se ha representado el diagrama de monodromía cuántica en el panel izquierdo de la figura 2.10. Al igual que para los casos anteriores, se han utilizado puntos azules para las energías calculadas con el 2DVM, triángulos verdes para los datos experimentales y, por último, círculos amarillos para los cálculos con el modelo SRB. Se puede observar que la dependencia con el momento angular es lineal. En el panel de la derecha se encuentra la gráfica de Birge-Sponer. En esta molécula la anarmonicidad también cambia de positiva a negativa, pero en este caso, lo hace de una forma más suave en comparación con el HNC.

Subóxido de carbono. Gracias a la espectroscopia microondas, infrarroja y Ra-

n^ℓ	Exp.	Cal.	Exp.-Cal.	n^ℓ	Exp.	Cal.	Exp.-Cal.
0^0	0.0000	0.0000	0.000	6^2	534.69 ^a	531.1341	3.556
2^0	166.1183	166.2766	-0.158	3^3	251.8017	251.8713	-0.070
4^0	345.0648	345.3459	-0.281	5^3	436.5020	436.4496	0.052
6^0	535.45 ^a	531.4906	3.959	7^3	632.17 ^a	625.6879	6.482
1^1	80.5242	80.4896	0.035	4^4	341.7811	341.8514	-0.070
3^1	254.9342	254.3217	0.613	6^4	532.48 ^a	530.1291	2.351
5^1	437.7442	437.6471	0.097	5^5	434.2764	434.2129	0.063
7^1	633.43 ^a	625.9407	7.489	7^5	629.71 ^a	625.2862	4.424
2^2	164.6042	164.6148	-0.011	6^6	528.92 ^a	528.6598	0.260
4^2	344.1999	344.4462	-0.246	7^7	626.60 ^a	624.9297	1.670

Cuadro 2.4: De izquierda a derecha: asignación con los números cuánticos vibracional (n) y momento angular (ℓ); energías experimentales [47]; energías calculadas; y diferencias de energías entre las experimentales y las calculadas para el modo vibracional ν_7 del NCCNO. Las energías con el superíndice ^a, son predicciones obtenidas con el SRB [47] que no se han incluido en el ajuste. Todas las energías vienen dadas en cm^{-1} .

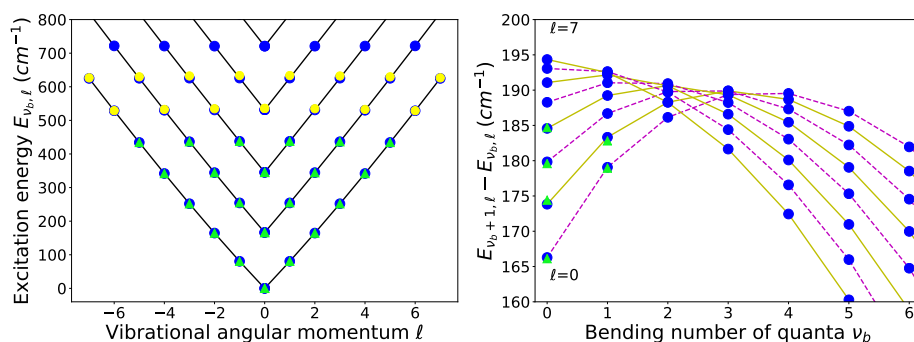


Figura 2.10: El panel de la izquierda muestra el diagrama de monodromía cuántica para el modo de flexión ν_7 del NCCNO y el de la derecha la gráfica de Birge-Sponer. Con puntos azules se representan los datos extraídos del 2DVM; con triángulos verdes, los datos experimentales; y con círculos amarillos, las predicciones del modelo SRB.

2. EL LÍMITE BIDIMENSIONAL DEL MODELO DE VIBRONES Y LA TRANSICIÓN A LA LINEALIDAD

man [48–51], existen datos experimentales de los grados de libertad vibracionales del OCCCO. En este trabajo se analizará el modo de vibración ν_7 , identificado con la flexión CCC de la molécula. Para dicho grado de libertad existe un total de 36 datos experimentales [51]. Esta molécula es difícil de catalogar, debido a que su superficie de energía potencial presenta un pequeño máximo en torno a los 20 cm^{-1} , quedando el estado fundamental por encima de dicho extremo y desplazando ligeramente la posición de equilibrio del ángulo π rad formado entre los enlaces CCC. Es por esta razón por la que algunos autores la catalogan como cuasilineal.

En este trabajo se ha ajustado el Hamiltoniano de uno y dos cuerpos a los 36 datos experimentales disponibles [51]. Una vez encontrado un mínimo consistente, se ha variado el número total de bosones para ver así cómo afecta a la calidad del ajuste, debido a que operadores como el Casimir de $SO(3)$, \hat{W}^2 , introducen una cierta anarmonicidad al sistema que depende de N . Se ha observado que el *rms* disminuía conforme N aumentaba, llegando a un valor donde la mejora era despreciable. Por esta razón se ha establecido el número total de bosones en $N = 100$ para esta molécula. A partir de este cálculo preliminar, se ha comprobado cómo influían las diferentes interacciones del Hamiltoniano (2.4) en el ajuste, observando que el término $\hat{\ell}^4$ era el idóneo en este caso, llegándose a alcanzar una precisión de $rms = 0.60 \text{ cm}^{-1}$ (véase tabla 2.1). La mejora, detallada en la tabla 2.5, con la inclusión de dicho operador se ve justificada por el valor relativamente grande del momento angular vibracional para el que hay energías reportadas experimentalmente, $\ell = 12$.

En la figura 2.11 se ha representado el diagrama de monodromía cuántica (panel izquierdo) y la gráfica de Birge-Sponer (panel derecho) utilizando puntos azules para las energías calculadas y triángulos verdes para los datos experimentales. En el diagrama de monodromía cuántica, todos los niveles de excitación salvo el estado fundamental presentan una dependencia lineal con el momento angular ℓ . Para el estado fundamental, la dependencia presenta una leve curvatura, que se vuelve inapreciable para $\ell > 3$. La gráfica de Birge-Sponer muestra una anarmonicidad positiva que disminuye conforme aumenta el momento angular vibracional. Dentro del panel derecho, se ha incluido el funcional de energía (1.18), calculado con el estado coherente (1.17) en cm^{-1} , frente a la variable adimensional r . En la gráfica aparecen valores negativos de r porque se ha tomado una sección del funcional tridimensional para así estudiarlo con más claridad. Usando una escala similar a la que se usa en el diagrama de monodromía cuántica, se aprecia un pequeño máximo en $r = 0$, este extremo está por debajo de los 20 cm^{-1} .

Susceptibilidad de la fidelidad cuántica y razón de participación en moléculas lineales

Una vez vista la precisión con la que se pueden reproducir los datos experimentales en moléculas lineales y cuasilineales, y conociendo los autoestados de dichos niveles de energía, se estudiará cómo se comportan la QFS y la razón de participación en estas moléculas. Conforme a lo esperado, si se representa la QFS de cada estado frente al parámetro de control λ (columna izquierda, figura 2.12), se aprecia que todos los

n^ℓ	Exp.	Cal.	Exp.-Cal.	n^ℓ	Exp.	Calc.	Exp.-Cal.
2^0	60.70	60.2640	0.4360	10^4	466.79	467.3681	-0.5781
4^0	144.30	144.3234	-0.0234	5^5	164.49	163.9965	0.4935
6^0	244.70	244.4930	0.2070	7^5	278.61	278.8217	-0.2117
1^1	18.26	18.6991	-0.4391	9^5	401.59	400.1995	1.3905
3^1	97.22	97.2062	0.0138	11^5	528.08	527.3543	0.7257
5^1	191.06	191.4044	-0.3444	6^6	212.39	211.7692	0.6208
7^1	299.26	298.0710	1.1890	8^6	331.89	332.2356	-0.3456
2^2	46.11	46.5075	-0.3975	10^6	458.01	458.2881	-0.2781
4^2	137.26	137.4453	-0.1853	7^7	263.65	263.1749	0.4752
6^2	239.57	240.1829	-0.6129	9^7	388.95	388.5714	0.3786
8^2	352.91	352.8677	0.0423	11^7	518.15	518.7640	-0.6140
3^3	80.62	80.7559	-0.1359	8^8	317.94	318.0124	-0.0724
5^3	181.02	181.2481	-0.2281	10^8	447.91	447.7643	0.1457
7^3	290.52	291.1644	-0.6444	9^9	375.65	376.1605	-0.5105
9^3	407.97	409.2399	-1.2699	11^9	510.04	509.7902	0.2498
4^4	120.37	120.1674	0.2026	10^{10}	436.77	437.5598	-0.7898
6^4	228.23	228.4397	-0.2097	11^{11}	501.91	502.2009	-0.2909
8^4	345.27	344.4927	0.7773	12^{12}	570.68	570.1168	0.5632

Cuadro 2.5: De izquierda a derecha: asignación con los números cuánticos vibracional (n) y momento angular (ℓ); energías experimentales [51]; energías calculadas; y diferencias de energías entre las experimentales y las calculadas para el modo vibracional ν_7 de la molécula OCCCO. Todas las energías vienen dadas en cm^{-1} .

máximos quedan en la parte positiva de λ . Este resultado se puede ver con más claridad en la figura 2.13, donde se ha representado la posición de los máximos frente al número cuántico ν_b . De las cuatro moléculas estudiadas en esta sección, la molécula lineal por excelencia es el HCN (círculos azules), con todos sus máximos alejados de la transición $\lambda = 0$. El HNC (triángulos verdes) y el NCCNO (cuadrados rojos) muestran también un claro comportamiento lineal de todos sus autoestados. El cambio que experimentan ambas moléculas en su pendiente, coincide con el cambio de una anarmonicidad positiva

2. EL LÍMITE BIDIMENSIONAL DEL MODELO DE VIBRONES Y LA TRANSICIÓN A LA LINEALIDAD

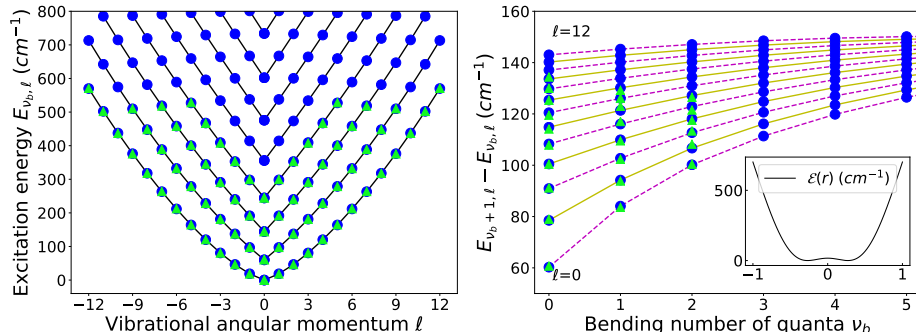


Figura 2.11: El panel de la izquierda muestra el diagrama de monodromía cuántica para el OCCCO y el de la derecha la gráfica de Birge-Sponer. Con puntos azules se representan los datos extraídos del 2DVM y con triángulos verdes los datos experimentales. Se ha incluido el funcional de energía (1.18) calculado con la ayuda del estado intrínseco (1.17) sin normalizar por el número total de bosones, frente a la coordenada adimensional r .

a negativa.

Por otro lado, está el OCCCO. Esta molécula, como ya se ha explicado, puede considerarse tanto no rígida como cuasilineal, dependiendo de los criterios de cada autor. En la presente tesis se ha considerado cuasilineal porque, como se observa en la figura 2.13, tiene todos sus máximos en la zona positiva de λ . Aún así, tanto su estado fundamental como su primer estado excitado se encuentran muy cerca de $\lambda = 0$, haciéndolos sensibles ante perturbaciones.

En la columna derecha de la figura 2.12, se ha representado el valor que toma la QFS en $\lambda = 0$ (línea roja continua) frente al número cuántico ν_b , utilizando el eje y la escala de la columna izquierda. Además se ha incluido la razón de participación en la base lineal (línea azul discontinua) y en la base no lineal (línea verde discontinua), ambas cuantificadas en la escala de la derecha. Al estar lejos de la isomerización del HCN-HNC y no haber incluido ninguna molécula no rígida, no se observa ningún cambio abrupto en la QFS o en la razón de participación en la base de $U(2)$ para ninguno de los casos. En cambio, cuando se calcula calculada la PR en la base de $SO(3)$, la cual se ha visto que no es la indicada para este estudio, y menos aún en sistemas tan lejos del límite termodinámico ($N \rightarrow \infty$), sí se observan cambios bruscos entre autoestados consecutivos.

2.2.2. Moléculas no rígidas y ESQPT a la linealidad

Tras el estudio de las moléculas lineales y cuasilineales, se continuará con las moléculas no rígidas. En esta tesis se considerará una molécula no rígida a aquella que contenga una terna consecutiva de átomos no alineados en su configuración de equi-

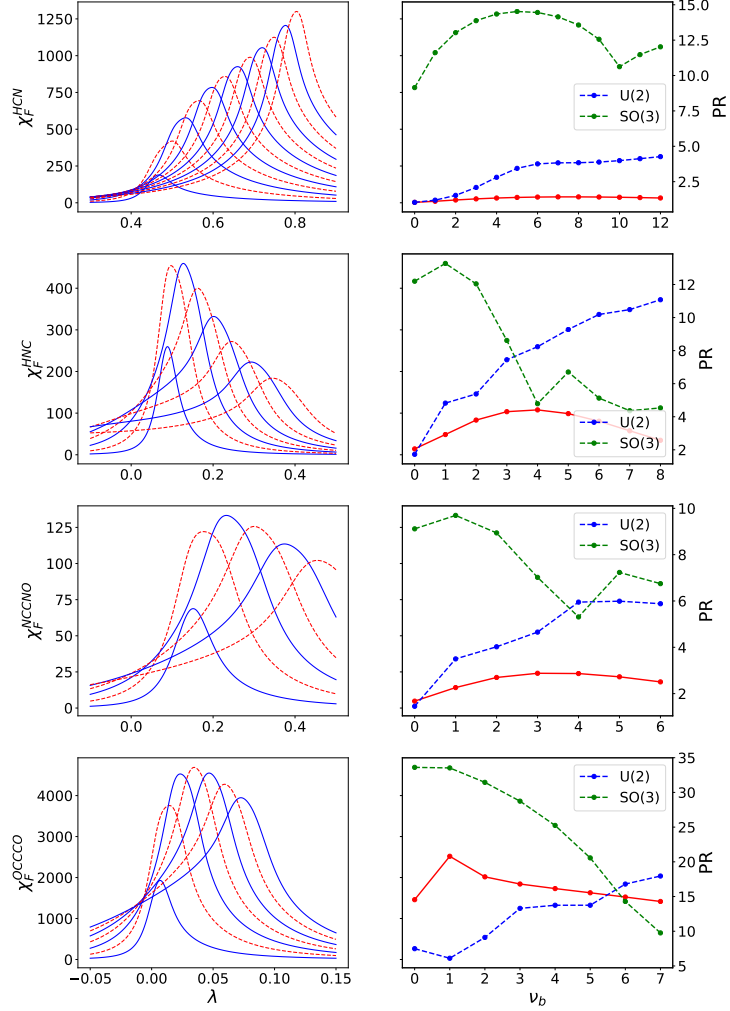


Figura 2.12: En la columna de la izquierda se representa la QFS para el estado fundamental y los primeros estados excitados frente al parámetro de control λ . En la segunda columna se representa la QFS (línea roja continua) frente al número cuántico ν_b y utilizando la misma escala y eje de ordenadas que la primera columna. Además se incluye la razón de participación calculada en la base de $U(2)$ (línea discontinua azul) y en la base $SO(3)$ (línea discontinua verde) frente a ν_b . La escala y el eje para la razón de participación se encuentran en la parte derecha de los paneles. Nótese que aunque compartan gráficos, la QFS y la razón de participación tienen escalas distintas. Por filas aparecen el HCN, el HNC, el NCCNO y el OCCO.

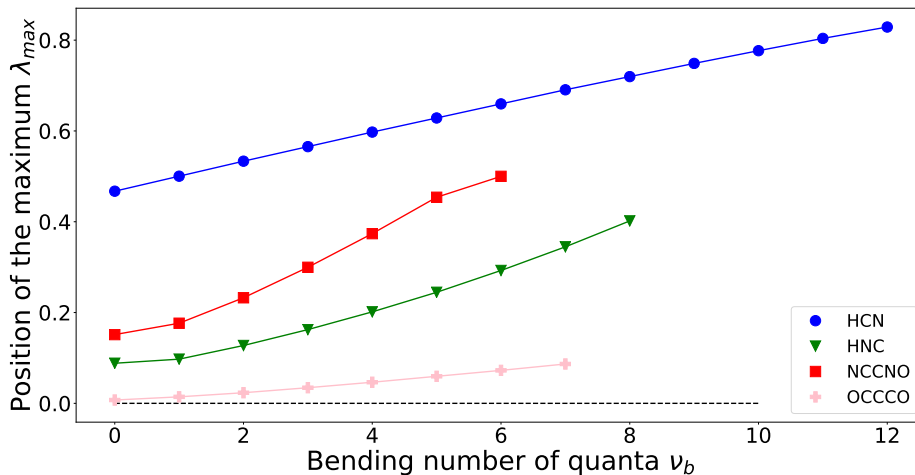


Figura 2.13: Posición λ_{\max} de los máximos de la QFS para los diferentes estados ν_b dibujados en la columna izquierda de la gráfica 2.12.

librio, cuyo modo vibracional de flexión, al excitarlo suficientemente, se comporte de forma semejante al modo de vibración de una molécula lineal. La superficie de energía potencial en este tipo de moléculas se asemeja a un sombrero mexicano, donde la energía del máximo central se corresponde con la barrera a la linealidad. Hay que destacar que el objeto de estudio de esta sección es únicamente el modo de flexión, por lo que el estudio se realizará sobre los orígenes de las bandas rotacionales, es decir, se utilizarán energías a las que previamente se les ha sustraído la contribución rotacional.

Las moléculas no rígidas escogidas para este estudio son: el isotiocianato de cianógeno (NCNCS), el carburo de disilicio (Si_2C), el isocianato de metilo (CH_3NCO) y el fulminato de cloro (ClCNO). Al igual que ocurría con el OCCCO, hay autores que consideran al ClCNO como una molécula cuasilineal [52], con la salvedad de que esta sí que tiene estados por debajo de la barrera a la linealidad. Es por este último motivo y por razones que se expondrán a lo largo de esta sección, por la que se ha incorporado esta molécula en el grupo de las no rígidas.

Tanto el NCNCS, como el CH_3NCO y el ClCNO, fueron estudiadas anteriormente con el Hamiltoniano (2.3) [37]. Los resultados de los ajustes obtenidos en el presente trabajo se encuentran en la tabla 2.6, donde se presentan los parámetros P_{ij} del Hamiltoniano (2.4), el número total de bosones N , el rms y el número total de datos experimentales utilizados (N_{data}).

Isotiocianato de cianógeno. En este apartado se describirá brevemente el grado de flexión CNC (ν_7) del NCNCS tomando $\ell = K_a$. Como los 88 datos utilizados [53] para este ajuste son diferentes a los utilizados en la ref. [37], el autor ha decidido no mantener el número total de bosones. Para este estudio se ha empezado considerando

	NCNCS	Si ₂ C	CH ₃ NCO	³⁷ CICNO
P_{11}	331.97(8)	63.8(5)	449.5(13)	760.88(16)
P_{21}	-2.0954(6)	-0.108(18)	-5.477(22)	-7.9142(24)
P_{22}	1.190(8)	0.98(5)	7.85(7)	3.818(14)
P_{23}	-0.58578(17)	-0.8117(17)	-1.628(4)	-2.1276(6)
P_{33}	-	-	-	$1.8(7) \times 10^{-5}$
P_{42}	$-2.65(20) \times 10^{-5}$	-	-	-
P_{45}	-	-	$-1.25(23) \times 10^{-5}$	$-6.61(15) \times 10^{-6}$
P_{46}	$3.48(8) \times 10^{-7}$	-	-	-
N	150	49	78	92
rms	0.79	1.48	1.10	0.12
N_{data}	88	37	19	33

Cuadro 2.6: Valores de los arámetros P_{ij} (cm^{-1}), número total de bosones N , rms (cm^{-1}) y número total de datos experimentales considerados en el ajuste N_{data} . Los errores asociados a los parámetros se reportan entre paréntesis refiriéndose a los últimos dígitos.

interacciones de uno y dos cuerpos. Dentro de este marco teórico, se ha observado que el tamaño del sistema óptimo era $N = 150$. Una vez fijado, se ha analizado el efecto de las diferentes interacciones al ajuste global, llegando a la conclusión que las idóneas para esta molécula son, además de las de uno y dos cuerpos, $\hat{n}^2 \hat{\ell}^2$ y \hat{W}^4 , consiguiendo así un $rms = 0.79 \text{ cm}^{-1}$ (ver tabla 2.6), en comparación con el $rms = 2.2 \text{ cm}^{-1}$ obtenido en la ref. [37]. El resultado del ajuste se recoge en la tabla 2.7.

(ν_b, ℓ)	Exp.	Cal.	Exp.-Cal.	(ν_b, ℓ)	Exp.	Cal.	Exp.-Cal.
(0 1)	3.42	3.3158	0.102	(2 8)	404.23	405.0085	-0.776
(0 2)	13.38	13.0153	0.362	(2 9)	449.63	450.4394	-0.811
(0 3)	29.24	28.5486	0.694	(2 10)	497.20	498.0187	-0.816
(0 4)	50.32	49.2975	1.025	(2 11)	546.79	547.5617	-0.768
(0 5)	75.99	74.6863	1.301	(2 12)	598.26	598.9047	-0.640
(0 6)	105.70	104.2139	1.491	(2 13)	651.50	651.8997	-0.401
(0 7)	139.03	137.4520	1.583	(2 14)	706.39	706.4114	-0.022

Continúa en la siguiente página.

2. EL LÍMITE BIDIMENSIONAL DEL MODELO DE VIBRONES Y LA TRANSICIÓN A LA LINEALIDAD

(ν_b, ℓ)	Exp.	Cal.	Exp.-Cal.	(ν_b, ℓ)	Exp.	Cal.	Exp.-Cal.
(0 8)	175.61	174.0355	1.572	(2 15)	762.85	762.3142	0.532
(0 9)	215.11	213.6505	1.464	(3 0)	232.26	231.4167	0.842
(0 10)	257.30	256.0247	1.272	(3 1)	254.74	254.6472	0.089
(0 11)	301.93	300.9194	1.015	(3 2)	283.01	283.2800	-0.267
(0 12)	348.84	348.1224	0.716	(3 3)	315.44	315.9345	-0.493
(0 13)	397.84	397.4436	0.399	(3 4)	351.30	351.9597	-0.658
(0 14)	448.81	448.7108	0.096	(3 5)	390.15	390.9329	-0.785
(0 15)	501.60	501.7664	-0.162	(3 6)	431.66	432.5398	-0.877
(0 16)	556.12	556.4650	-0.343	(3 7)	475.60	476.5282	-0.926
(0 17)	612.26	612.6711	-0.407	(3 8)	521.76	522.6870	-0.922
(0 18)	669.94	670.2580	-0.318	(3 9)	569.99	570.8336	-0.845
(0 19)	729.07	729.1059	-0.035	(3 10)	620.13	620.8062	-0.673
(0 20)	789.59	789.1010	0.484	(3 11)	672.08	672.4592	-0.383
(1 0)	85.04	86.2903	-1.253	(3 12)	725.71	725.6596	0.051
(1 1)	90.10	91.2120	-1.112	(4 0)	304.64	303.0936	1.542
(1 2)	103.60	104.4256	-0.830	(4 1)	340.46	339.6111	0.852
(1 3)	123.67	124.1949	-0.528	(4 2)	377.14	376.8006	0.336
(1 4)	149.02	149.2855	-0.270	(4 3)	415.88	415.9199	-0.042
(1 5)	178.76	178.8451	-0.081	(4 4)	456.86	457.1720	-0.314
(1 6)	212.29	212.2602	0.029	(4 5)	500.03	500.5241	-0.492
(1 7)	249.13	249.0662	0.063	(4 6)	545.30	545.8758	-0.576
(1 8)	288.93	288.8958	0.029	(4 7)	592.55	593.1078	-0.557
(1 9)	331.39	331.4483	-0.056	(4 8)	641.68	642.0979	-0.421
(1 10)	376.30	376.4701	-0.174	(4 9)	692.58	692.7267	-0.150
(1 11)	423.44	423.7425	-0.301	(4 10)	745.16	744.8795	0.279
(1 12)	472.66	473.0733	-0.412	(4 11)	799.34	798.4468	0.888
(1 13)	523.81	524.2908	-0.479	(4 12)	855.03	853.3238	1.708
(1 14)	576.77	577.2395	-0.469	(5 0)	389.60	388.0694	1.530
(1 15)	631.43	631.7769	-0.351	(5 1)	433.35	432.1249	1.229
(2 0)	162.94	163.8041	-0.864	(5 2)	476.53	475.7039	0.827
(2 1)	173.03	173.9391	-0.910	(5 3)	520.61	520.1175	0.493

Continúa en la siguiente página.

(ν_b, ℓ)	Exp.	Cal.	Exp.-Cal.	(ν_b, ℓ)	Exp.	Cal.	Exp.-Cal.
(2 2)	192.71	193.5571	-0.849	(5 4)	566.10	565.8299	0.267
(2 3)	218.52	219.2953	-0.773	(5 5)	613.16	612.9982	0.167
(2 4)	248.97	249.6923	-0.717	(5 6)	661.86	661.6519	0.205
(2 5)	283.24	283.9316	-0.695	(5 7)	712.16	711.7624	0.399
(2 6)	320.77	321.4770	-0.703	(5 8)	764.04	763.2733	0.764
(2 7)	361.20	361.9377	-0.735	(5 9)	817.44	816.1141	1.323

Cuadro 2.7: De izquierda a derecha: asignación con los números cuánticos de flexión (ν_b) y momento angular (ℓ); orígenes de bandas [54]; energías calculadas; y diferencias de energías entre los orígenes de bandas y las calculadas para el NCNCS. Todas las energías vienen dadas en cm^{-1} .

Aun pudiéndose describir con buena precisión el movimiento de flexión ν_7 con su respectiva proyección K_a del momento angular rotacional J , para un estudio generalizado de los modos de vibración y rotación del NCNCS sería necesario utilizar estructuras algebraicas más complicadas, tales como $U(4) \otimes U(4)$ u otras. Sin embargo, es posible una descripción sencilla de las constantes de rotación $B(\nu_b, \ell)$ de la mano del 2DVM. Para ello, se puede hacer un desarrollo de $\Delta B_{eff} = B(\nu_b, \ell) - B(0, 0)$ en términos de los diferentes órdenes del operador de Casimir de $U(2)$, $\hat{C}_n[U(2)]$ [37]:

$$\Delta B_{eff} = a_1 \hat{n} + a_2 \hat{n}(\hat{n} + 1) + \dots, \quad (2.9)$$

con $a_1 \gg a_2 \gg \dots$. En este trabajo se ha realizado el ajuste de (2.9) a las constantes de rotación recogidas en las tablas 8-11 de la ref. [53] y los coeficientes obtenidos han sido $a_1 = 2.39(4)\text{MHz}$ y $a_2 = 0.0108(4)\text{MHz}$, con un $rms = 1.29\text{MHz}$. También se ha explorado la inclusión de términos de orden superior pero la mejora era despreciable.

En la figura 2.14 se han representado el diagrama de monodromía cuántica (panel izquierdo), el de Birge-Sponer junto con el funcional de energía (panel central) y ΔB_{eff} (panel derecho) frente al número cuántico de flexión ν_b . Se han utilizado puntos azules para los datos predichos por el 2DVM, triángulos verdes para los datos experimentales y círculos amarillos para predicciones realizadas con el modelo *generalized semi-rigid bender* (GSRB) [53]. En los tres paneles se evidencia que el estado más cercano a la transición se corresponde con $\nu_b = 3$. En la monodromía cuántica, se aprecia que la dependencia con la proyección del momento angular J , $K_a = \ell$, pasa de cuadrática a lineal; y en el Birge-Sponer aparece un mínimo en el estado de transición, conocido como *caída de Dixon* (*Dixon dip* en inglés) [55], donde la anarmonicidad cambia de negativa a positiva. En este mismo panel se ha incluido el funcional de energía calculado bajo la aproximación de campo medio, donde se ve claramente el mínimo fuera del origen

2. EL LÍMITE BIDIMENSIONAL DEL MODELO DE VIBRONES Y LA TRANSICIÓN A LA LINEALIDAD

con simetría de revolución. Por último, se ha representado el ajuste de ΔB_{eff} junto con los correspondientes datos experimentales y las predicciones del GSRB. Tanto el diagrama de Birge-Sponer como ΔB_{eff} , caracterizan la transición perfectamente para $\ell = 0$, suavizándose conforme se aumenta dicho número cuántico, debido a la barrera centrífuga.

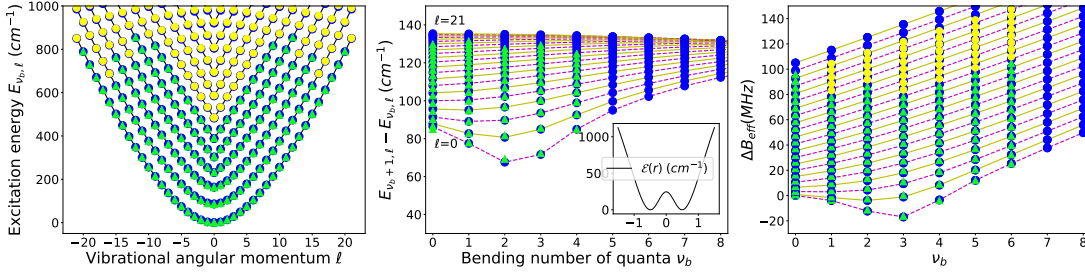


Figura 2.14: El panel de la izquierda muestra el diagrama de monodromía cuántica para el NCNCs, el del medio el de Birge-Sponer y, por último, a la derecha se representa ΔB_{eff} . Con puntos azules se representan los datos extraídos del 2DVM; con triángulos verdes los datos experimentales; y, usando círculos amarillos, predicciones de [54]. Se ha incluido el funcional de energía calculado con la ayuda del estado intrínseco (1.17) sin normalizar por el número total de bosones frente a la coordenada adimensional r .

Carburo de disilicio. El Si_2C es una molécula no rígida que presenta un movimiento de flexión de gran amplitud, ν_2 . Más allá de la relevancia del silicio y del carbono en campos como la astronomía o en aplicaciones técnicas, el interés teórico de esta molécula radica en la gran cantidad de datos reportados experimentalmente, antes y después de la barrera a la linealidad. Para este estudio se utilizarán orígenes de bandas con un número cuántico de flexión, $\nu_b = \nu_2$, hasta 12, y un momento angular vibracional $\ell = 3$ [56].

Los 37 datos experimentales se han utilizado para ajustar el Hamiltoniano de uno y dos cuerpos, eligiéndose un tamaño del sistema $N = 49$, óptimo para este caso (tabla 2.6). La desviación del ajuste obtenido respecto a los datos experimentales viene caracterizada por una $rms = 1.48 \text{ cm}^{-1}$, por debajo de la incertidumbre experimental, 2 cm^{-1} [56]. Por esta razón no han sido necesarias interacciones de orden superior. Los orígenes de bandas experimentales [56], las energías calculadas con el modelo de vibrones y la respectiva comparación entre ambos se encuentran en la tabla 2.8.

En la figura 2.15, se representa el gráfico de monodromía cuántica (panel izquierdo) y el Birge-Sponer (panel derecho), utilizándose puntos azules para los datos extraídos del modelo de vibrones y triángulos verdes para los experimentales. En la monodromía cuántica, se puede ver el cambio en la dependencia con el momento angular ℓ de la energía de excitación, no solo en los valores calculados, sino que también se evidencia la monodromía cuántica en los experimentales. En el panel derecho se aprecia cómo

(ν_b, ℓ)	Exp.	Cal.	Exp.-Cal.	(ν_b, ℓ)	Exp.	Cal.	Exp.-Cal.
(0 0)	0.0	0.0000	0.000	(7 0)	770.0	771.9460	-1.946
(1 0)	140.0	141.5931	-1.593	(7 1)	809.0	808.0725	0.928
(1 1)	142.0	143.8421	-1.842	(7 2)	848.0	847.2296	0.770
(2 0)	273.0	274.6069	-1.607	(7 3)	890.0	890.0296	-0.030
(2 1)	278.0	277.1851	0.815	(8 0)	861.0	862.3533	-1.353
(3 0)	399.0	398.3725	0.627	(8 1)	912.0	910.8638	1.136
(3 1)	401.0	401.4841	-0.484	(8 2)	959.0	959.9006	-0.901
(3 3)	425.0	425.7597	-0.760	(8 3)	1011.0	1011.0350	-0.035
(4 0)	515.0	511.7915	3.209	(9 0)	970.0	968.8106	1.189
(4 1)	516.0	515.9391	0.061	(9 1)	1025.0	1024.8626	0.137
(4 3)	544.0	546.6778	-2.678	(9 2)	1080.0	1081.3839	-1.384
(5 0)	613.0	612.6117	0.388	(9 3)	1140.0	1139.4754	0.525
(5 1)	622.0	619.6988	2.301	(10 0)	1085.0	1087.2974	-2.297
(5 2)	636.0	637.0290	-1.029	(10 1)	1151.0	1149.1694	1.831
(5 3)	663.0	661.9059	1.094	(10 3)	1278.0	1275.7166	2.283
(6 0)	695.0	696.4984	-1.498	(11 0)	1214.0	1215.9113	-1.911
(6 1)	716.0	714.2134	1.787	(11 1)	1283.0	1282.7567	0.243
(6 2)	741.0	741.3982	-0.398	(12 1)	1425.0	1424.8196	0.180
(6 3)	775.0	774.8380	0.162	(13 1)	1574.0	1574.7200	-0.720

Cuadro 2.8: De izquierda a derecha: asignación con los números cuánticos de flexión (ν_b) y momento angular (ℓ); orígenes de bandas [57]; energías calculadas; y diferencias de energías entre los orígenes de bandas y las energías calculadas para el Si₂C. Todas las energías vienen dadas en cm⁻¹.

cambia la anarmonicidad de negativa a positiva cuando los estados atraviesan la energía de transición (caída de Dixon). Al igual que en el NCNCS, esta caída se suaviza para valores altos del momento angular. En el interior de este panel se ha representado el funcional de energía calculado con el estado intrínseco.

Para visualizar más claramente el concepto de monodromía cuántica, se ha presentado un caso real en la figura 2.16. La gráfica es un zoom del panel izquierdo de

2. EL LÍMITE BIDIMENSIONAL DEL MODELO DE VIBRONES Y LA TRANSICIÓN A LA LINEALIDAD

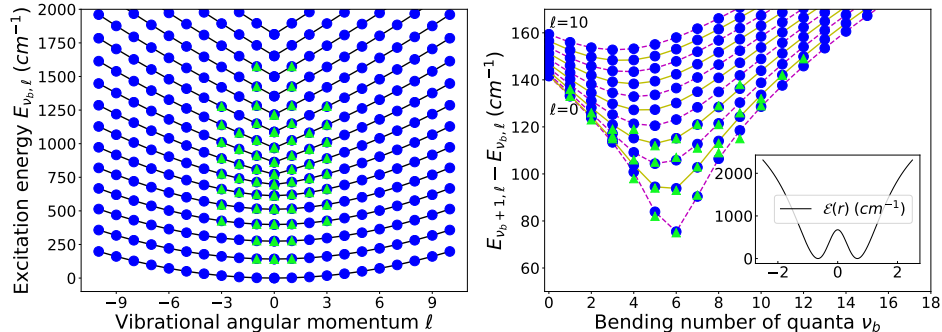


Figura 2.15: El panel de la izquierda muestra el diagrama de monodromía cuántica para el Si_2C y el de la derecha la gráfica de Birge-Sponer. Con puntos azules se representan los datos extraídos del 2DVM y con triángulos verdes los datos experimentales. Se ha incluido el funcional de energía calculado con la ayuda del estado intrínseco (1.17) sin normalizar por el número total de bosones frente a la coordenada adimensional r .

la figura 2.15, donde se dibuja una superficie en naranja delimitada por los vértices $|\nu_b = 4, \ell = 0\rangle$, $|\nu_b = 5, 0\rangle$, $|\nu_b = 5, 1\rangle$ y $|\nu_b = 4, 1\rangle$; y se traslada alrededor del punto crítico de la siguiente manera:

1. Dos cuantos de ℓ a la derecha manteniendo ν_b constante.
2. Cuatro cuantos de ν_b a energía creciente dejando ℓ fijo.
3. Una vez alcanzada la fase lineal, se trasladan los vértices cuatro cuantos de ℓ a la izquierda, dejando el número cuántico vibracional n sin variar.
4. En este punto, se vuelve a bajar a la fase no lineal cuatro cuantos de ν_b manteniendo ℓ constante.
5. Por último, se desplaza la superficie resultante del punto 4. dos cuantos de ℓ a la derecha.

La superficie delimitada por los vértices finales se ha sombreado con cuadrados negros. El resultado no se corresponde con la geometría inicial, y tan solo dos puntos (se pueden seguir con las líneas roja y azul) vuelven al estado de partida. Este hecho evidencia que no existen buenos números cuánticos con los que poder caracterizar todo el espectro de una molécula no rígida, a diferencia de lo que ocurre con las moléculas lineales o las no lineales.

Este mismo estudio se podría realizar con cualquier otra molécula que presente este tipo de transición [54, 58, 59]. En este trabajo se ha escogido el Si_2C por tres razones principales: la sencillez del Hamiltoniano utilizado, la precisión alcanzada a la hora de

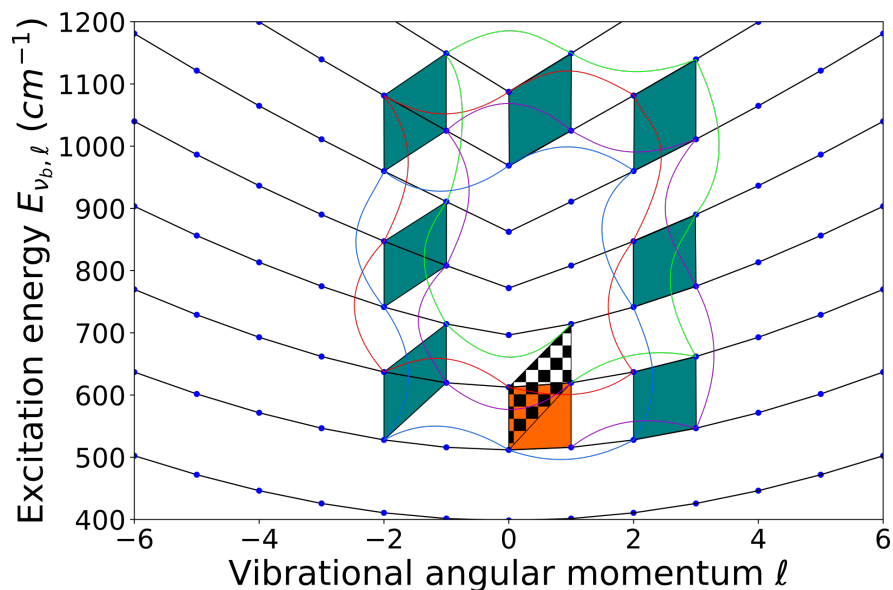


Figura 2.16: Energía de excitación del Si_2C frente al momento angular vibracional (puntos azules). Se destaca en naranja una superficie que es trasladada punto a punto alrededor de la energía crítica. Primero dos cuantos de ℓ a la derecha manteniendo el número cuántico de flexión ν_b constante; cuatro cuantos de ν_b hacia arriba con ℓ constante; cuatro cuantos de ℓ a la izquierda manteniendo el número cuántico vibracional n constante; y, por último, cuatro cuantos hacia abajo manteniendo ℓ constante. Una vez aquí, se desplaza la figura dos cuantos en ℓ hacia la derecha. Las líneas de colores indican las trayectorias seguidas por los vértices de la superficie inicial hasta llegar al paralelepípedo formado por cuadrados negros.

reproducir los datos experimentales y la existencia de numerosos datos experimentales alrededor del punto de inestabilidad (máximo central).

Isocianato de metilo. La siguiente molécula no rígida que se estudiará es el CH_3NCO . Esta molécula tiene un espectro complejo debido a dos grados de libertad vibracionales de gran amplitud: el rotor interno del CH_3 , con una barrera de potencial baja ($\approx 20 \text{ cm}^{-1}$) unido al movimiento de flexión CNC , caracterizado por una gran anarmonicidad [60].

Existen disponibles 19 datos experimentales [60], incluyendo hasta tres cuantos de flexión y un momento angular bidimensional de 7. Esta molécula fue estudiada teniendo en cuenta los mismos datos experimentales en la ref. [37], alcanzándose un $rms = 1.34 \text{ cm}^{-1}$. En este estudio se mantendrá el número de bosones ($N = 78$) y se añadirá la interacción $\hat{n}^2 \hat{W}^2 + \text{h.c.}$ De esta forma se mejora ligeramente el ajuste ($rms = 1.10 \text{ cm}^{-1}$). En la tabla 2.6 se muestran los parámetros P_{ij} optimizados para este

2. EL LÍMITE BIDIMENSIONAL DEL MODELO DE VIBRONES Y LA TRANSICIÓN A LA LINEALIDAD

caso. Las energías utilizadas para el ajuste, así como las calculadas y los residuales, se muestran en la tabla 2.9.

(ν_b, ℓ)	Exp.	Cal.	Exp.-Cal.	(ν_b, ℓ)	Exp.	Cal.	Exp.-Cal.
(0 0)	0.0	0.0000	0.0000	(0 3)	80.0	78.8075	1.1925
(1 0)	182.2	183.5477	-1.3478	(1 3)	268.6	268.5326	0.0674
(2 0)	357.9	358.8119	-0.9119	(2 3)	454.0	453.1013	0.8987
(3 0)	525.1	523.8246	1.2754	(0 4)	140.6	139.5489	1.0511
(0 1)	8.4	8.7997	-0.3997	(1 4)	333.4	333.3653	0.0347
(1 1)	191.4	193.0995	-1.6995	(0 5)	217.5	217.0241	0.4759
(2 1)	368.6	369.6086	-1.0086	(1 5)	415.5	415.4570	0.0430
(0 2)	36.8	35.1316	1.6684	(0 6)	311.1	310.8790	0.2210
(1 2)	222.3	221.5793	0.7207	(1 6)	513.4	514.2226	-0.8226
(2 2)	402.1	401.4326	0.6674	(0 7)	420.0	420.7589	-0.7589

Cuadro 2.9: De izquierda a derecha: asignación con los números cuánticos de flexión (ν_b) y momento angular (ℓ); orígenes de bandas [60]; energías calculadas; y diferencias de energías entre los orígenes de bandas y las energías calculadas para el CH_3NCO . Todas las energías vienen dadas en cm^{-1} .

La representación gráfica de los cálculos realizados con el 2DVM se encuentra en la figura 2.17 (puntos azules), donde también se han añadido los datos experimentales (triángulos verdes). El panel izquierdo corresponde al diagrama de monodromía cuántica. En él se aprecia un cambio en la dependencia de la energía de excitación con respecto al momento angular ℓ . A su lado, se muestra la gráfica de Birge-Sponer, con una marcada caída de Dixon, cambiando la anarmonicidad de negativa a positiva una vez cruzada la energía de transición. Dentro de dicho panel se ha añadido el funcional de energía (las marcas y etiquetas del eje de ordenadas se encuentran a la derecha).

^{37}Cl isotópologo del fulminato de cloro. En este caso se estudiará el movimiento gran amplitud del modo de flexión $\text{ClCN } \nu_5$ del $^{37}\text{ClCNO}$. En lo que sigue se nombrará a este isotópologo como ClCNO , omitiendo el número másico del cloro. Al igual que ocurría con el OCCCO , esta molécula es difícil de catalogar debido a la barrera a la linealidad tan baja que presenta. Hay autores que la consideran cuasilineal [52], pero en este trabajo, por razones que se expondrán más adelante, se ha decidido incluirla dentro del grupo de las no rígidas.

Al igual que se hizo en la referencia [37], se han estudiado 33 datos experimentales [52] con $\nu_b^{\text{max}} = 3$ y $\ell^{\text{max}} = 9$. En este estudio se mantendrá el número de bosones fijado

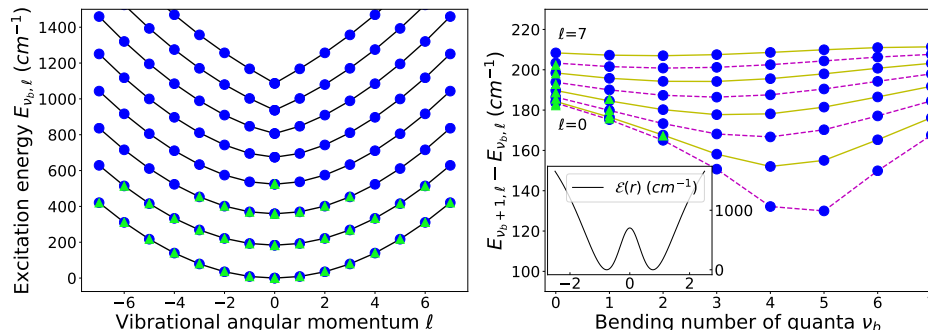


Figura 2.17: El panel de la izquierda muestra el diagrama de monodromía cuántica para el CH_3NCO y el de la derecha la gráfica de Birge-Sponer. Con puntos azules se representan los datos extraídos del 2DVM y con triángulos verdes los datos experimentales. Se ha incluido el funcional de energía calculado con la ayuda del estado intrínseco (1.17) sin normalizar por el número total de bosones frente a la coordenada adimensional r .

en dicho estudio, $N = 92$, y se añadirán dos nuevas interacciones a las ya conocidas de uno y dos cuerpos: $\hat{n}\hat{W}^2 + \text{h.c.}$ y $\hat{n}^2\hat{W}^2 + \text{h.c.}$ Ambas combinan potencias de los operadores de Casimir principales de las dos cadenas. Con este Hamiltoniano se logra pasar de un $rms = 0.71 \text{ cm}^{-1}$ a 0.12 cm^{-1} . Los valores de los parámetros de las interacciones se recogen en la tabla 2.6 y los orígenes de bandas junto a las energías calculadas en 2.10.

Por último, se ha representado el diagrama de monodromía cuántica (panel izquierdo) y el de Birge-Sponer (panel derecho) en la figura 2.18, utilizando puntos azules para los datos calculados y triángulos verdes para los experimentales. En el CICNO se ve una acentuada dependencia parabólica con ℓ en los niveles $\nu_b = 0$, en comparación con el OCCCO . Aún así, el gráfico de Birge-Sponer expone una anarmonicidad positiva en todo momento, pudiéndose encontrar la energía de transición en un entorno cercano al primer estado excitado. Dentro del panel derecho se ha incluido el funcional de energía, el cual presenta un mínimo fuera del origen con una barrera relativamente baja.

Susceptibilidad de la fidelidad cuántica y razón de participación en moléculas no rígidas

Ante el cambio en la estructura de los autoestados de las moléculas no rígidas, se estudiarán la susceptibilidad de la fidelidad cuántica y la razón de participación para obtener así información de los autoestados más allá de lo que ya se conoce habiendo estudiado el espectro de energía.

En la columna izquierda de la figura 2.19 se representa la QFS frente al parámetro

2. EL LÍMITE BIDIMENSIONAL DEL MODELO DE VIBRONES Y LA TRANSICIÓN A LA LINEALIDAD

(ν_b, ℓ)	Exp.	Cal.	Exp.-Cal.	(ν_b, ℓ)	Exp.	Cal.	Exp.-Cal.
(0 0)	0.0	0.0000	0.0000	(1 4)	375.5	375.4203	0.0797
(1 0)	120.9	120.8932	0.0068	(2 4)	591.3	591.2717	0.0283
(2 0)	258.5	258.6117	-0.1117	(3 4)	819.6	819.4564	0.1436
(3 0)	432.0	432.1241	-0.1241	(0 5)	244.7	244.7522	-0.0522
(0 1)	17.5	17.6438	-0.1438	(1 5)	460.5	460.4442	0.0558
(1 1)	167.9	167.7928	0.1072	(2 5)	687.2	687.2587	-0.0588
(2 1)	335.1	335.0671	0.0329	(3 5)	925.0	924.7723	0.2277
(3 1)	525.3	525.4485	-0.1485	(0 6)	325.4	325.4264	-0.0264
(0 2)	55.6	55.7618	-0.1618	(1 6)	551.8	551.7516	0.0484
(1 2)	227.8	227.7131	0.0869	(2 6)	788.1	788.1261	-0.0261
(2 2)	415.1	415.1037	-0.0037	(0 7)	413.1	412.9750	0.1250
(3 2)	620.1	620.1478	-0.0478	(1 7)	648.7	648.7310	-0.0310
(0 3)	108.1	108.2590	-0.1590	(2 7)	893.5	893.5698	-0.0698
(1 3)	297.6	297.4773	0.1227	(0 8)	506.8	506.6723	0.1277
(2 3)	500.5	500.4730	0.0270	(1 8)	750.8	750.8960	-0.0960
(3 3)	717.9	717.9603	-0.0603	(0 9)	606.1	605.9530	0.1470
(0 4)	171.8	171.9164	-0.1165	(1 9)	857.6	857.8490	-0.2490

Cuadro 2.10: De izquierda a derecha: asignación con los números cuánticos de flexión (ν_b) y momento angular (ℓ); orígenes de bandas [52]; energías calculadas; y diferencias de energías entre los orígenes de bandas y las energías calculadas para el CICNO. Todas las energías vienen dadas en cm^{-1} .

de control λ , definido en la ecuación (2.7), para todas las moléculas estudiadas en esta sección. Como se observa, todas ellas tienen autoestados con máximos en valores positivos y negativos del parámetro de control, y algunos estados con un máximo en torno a $\lambda = 0$, valor que coincide con el Hamiltoniano original utilizado para describir las moléculas. Estudiando dicho valor, es decir, el valor que toma la QFS en $\lambda = 0$ frente al número cuántico ν_b (línea roja continua representada en la columna derecha pero usando la escala que aparece en la columna izquierda), se observa que todas las moléculas presentan un máximo en la QFS para el estado ν_b más cercano a la energía de transición. Este valor, ν_b^{crit} , es 3, 6 – 7, 5 y 1 para el NCNCS, Si₂C, CH₃NCO y el

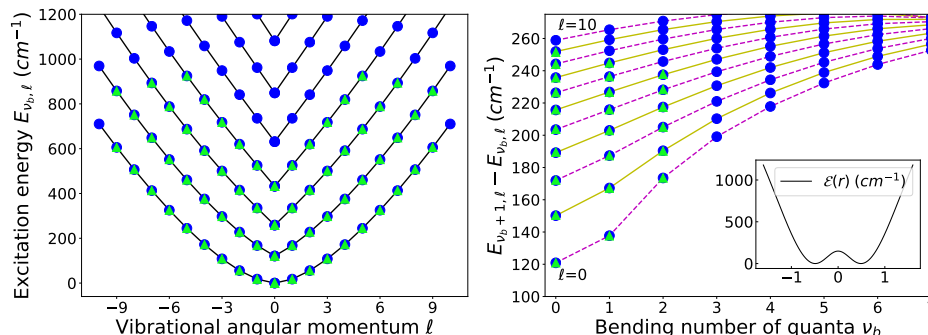


Figura 2.18: El panel de la izquierda muestra el diagrama de monodromía cuántica para el CICNO y el de la derecha la gráfica de Birge-Sponer. Con puntos azules se representan los datos extraídos del 2DVM y con triángulos verdes los datos experimentales. Se ha incluido el funcional de energía calculado con la ayuda del estado intrínseco (1.17) sin normalizar por el número total de bosones frente a la coordenada adimensional r .

CICNO respectivamente. En esta misma columna, se incluye la razón de participación para los autoestados en la base lineal (línea azul discontinua) y la base no lineal (línea verde discontinua) con su respectiva escala a la derecha de los paneles. En la razón de participación calculada con la base de $SO(3)$, se observa que la función de ondas se deslocaliza al cruzar dicha transición, pero, como se ha visto en secciones anteriores, es la base lineal la que da una información más certera acerca de la estructura dinámica de los autoestados. Según dicha base, los estados más localizados en torno a la transición se corresponden con $\nu_b = 3 - 4$, 6 , $5 - 6$ y $1 - 2$ para el NCNCS, Si_2C , CH_3NCO y el CICNO, respectivamente. Con ambas magnitudes, QFS y PR, se pueden caracterizar los autoestados de estas cuatro moléculas sin ambigüedad.

Por último, al igual que se ha hecho con las moléculas lineales y cuasilineales, se ha representado la posición λ_{\max} de la QFS para los diferentes autoestados frente al número cuántico de flexión ν_b (figura 2.20). La línea negra discontinua señala el valor $\lambda = 0$, es decir, el Hamiltoniano utilizado para reproducir los datos experimentales. Como se puede ver, todas las moléculas tienen algún máximo en la zona negativa de λ , aunque en casos como el CICNO estén muy cerca de $\lambda = 0$. Para sistemas finitos, se observan precursores de la ESQPT. Como se ha visto con el Hamiltoniano modelo (figura 2.7), la QFS del estado fundamental diverge en el límite termodinámico $N \rightarrow \infty$ y la posición de dicho máximo se va aproximando por la derecha al valor λ_{crit} conforme N aumenta. Por esta razón, se puede afirmar que la posición de λ_{\max} del estado fundamental del CICNO estará siempre por debajo de $\lambda = 0$, aun si aumenta el tamaño del sistema. Este hecho, unido al estudio realizado del valor que toma dicha magnitud y la razón de participación, ha hecho que se incluya en la sección de moléculas no rígidas.

El resto de estados vibracionales de las moléculas consideradas exhiben el compor-

2. EL LÍMITE BIDIMENSIONAL DEL MODELO DE VIBRONES Y LA TRANSICIÓN A LA LINEALIDAD

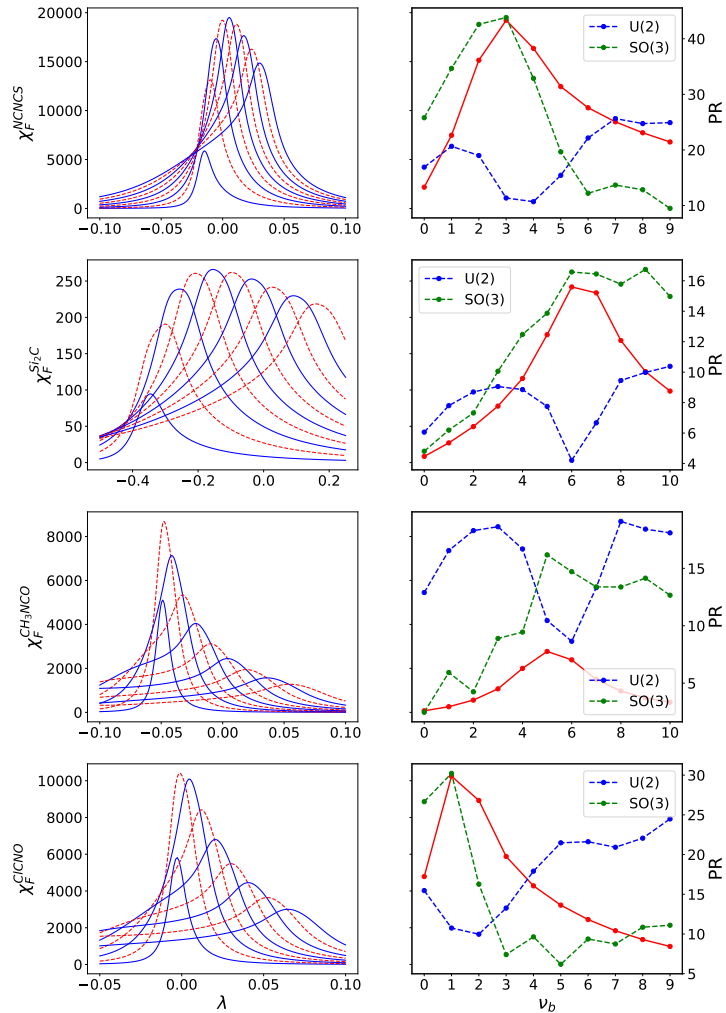


Figura 2.19: En la columna de la izquierda se representa la QFS para el estado fundamental y los primeros estados excitados frente al parámetro de control λ . En la segunda columna se ha representado la QFS (línea roja continua) frente al número cuántico ν_b y utilizando la misma escala y eje de ordenadas que la primera columna. Además se ha incluido la razón de participación calculada en la base de $U(2)$ (línea discontinua azul) y en la base $SO(3)$ (línea discontinua verde) frente a ν_b . La escala y el eje para la razón de participación se encuentran en la parte derecha de los paneles. Nótese que aunque compartan gráficos, la QFS y la razón de participación tienen escalas distintas. Por filas aparecen el NCNCS, el Si_2C , el CH_3NCO y el $^{37}CICNO$.

tamiento esperado con estados con valores positivos y negativos de λ_{\max} , algo esperable en este tipo de moléculas. Entre todas ellas, se puede destacar al Si_2C como un caso ejemplar de molécula no rígida al poderse distinguir con claridad los estados con comportamiento no lineal de los lineales.

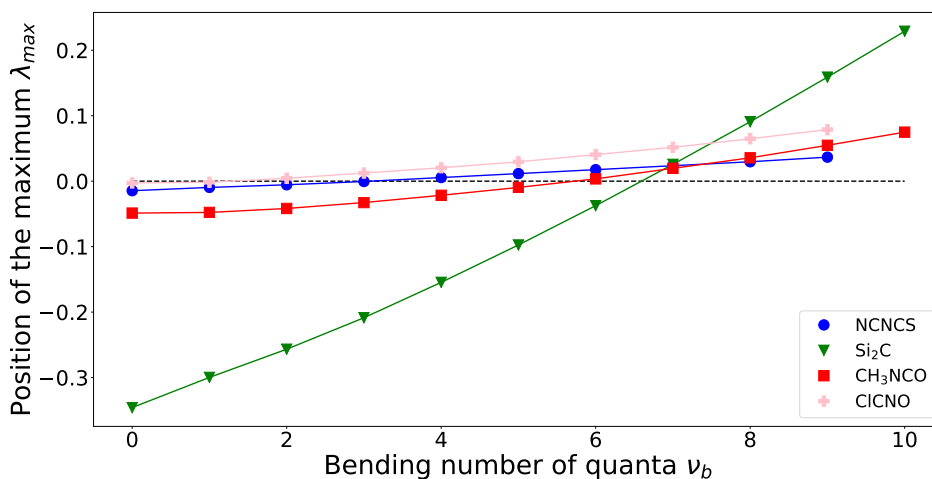


Figura 2.20: Posición λ_{\max} de los máximos de la QFS para los diferentes estados ν_b dibujados en la columna izquierda de la gráfica 2.19.

2.2.3. Moléculas no lineales: límite $U(3) \supset SO(3) \supset SO(2)$

Esta sección será dedicada a las moléculas no lineales semirígidas. Estas moléculas son aquellas que no experimentan transición a la linealidad o tienen una barrera muy alta. Considerando la molécula como un rotor rígido clásico, de forma que las distancias internucleares se mantengan constantes, sobre el que no actúa ninguna fuerza, toda la energía rotacional tendrá un origen cinético [61]

$$H = T = \sum_{i=1}^3 \frac{1}{2} m_i |\mathbf{V}_i|^2 = \sum_{i=1}^3 \frac{1}{2} m_i |\mathbf{v}_i + \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_i|^2, \quad (2.10)$$

donde \mathbf{V}_i son las velocidades de los núcleos respecto al sistema laboratorio; \mathbf{v}_i las velocidades respecto al sistema de referencia fijo a la molécula; $\boldsymbol{\omega}$ la velocidad angular con la que rota el sistema; y, por último, \mathbf{r}_i se corresponde con las posiciones de los núcleos respecto al sistema molecular. Eligiendo el sistema de referencia de forma que rote con la molécula, los núcleos permanecerían en reposo respecto al sistema de referencia, la vibración molecular no se tendría en cuenta, y la energía cinética se podría simplificar

2. EL LÍMITE BIDIMENSIONAL DEL MODELO DE VIBRONES Y LA TRANSICIÓN A LA LINEALIDAD

a

$$T = \sum_{i=1}^3 \frac{1}{2} m_i |\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_i|^2 = \frac{1}{2} \boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{J} = \frac{1}{2} \boldsymbol{\omega}^T \underline{\underline{I}} \boldsymbol{\omega}, \quad (2.11)$$

donde \mathbf{J} es el momento angular e $\underline{\underline{I}}$ el tensor de inercia¹, que está relacionado con el momento angular por $\underline{\underline{J}} = \underline{\underline{I}} \boldsymbol{\omega}$.

Como la elección de los ejes del sistema de referencia es arbitraria, se pueden elegir los ejes principales de inercia $\{a, b, c\}$ de forma que el tensor de inercia sea diagonal, $\underline{\underline{I}} = \text{diag}(I_a, I_b, I_c)$. Por convenio, se toma I_a como el más pequeño e I_c como el más grande. De esta forma se pueden clasificar las moléculas como:

- Molécula lineal: $I_a = 0$ e $I_b = I_c$
- Molécula trompo esférica: $I_a = I_b = I_c$
- Molécula trompo simétrica alargada: (*prolate*): $I_a < I_b = I_c$
- Molécula trompo simétrica achatada: (*oblate*): $I_a = I_b < I_c$
- Molécula trompo asimétrica: $I_a < I_b < I_c$

Como ya se ha dicho anteriormente, el 2DVM es un modelo fenomenológico que describe solamente el grado de libertad vibracional con la respectiva proyección del momento angular. En el caso de las moléculas lineales estaba claro a qué componente correspondía el número cuántico ℓ . Para las no rígidas, se ha tomado $K = K_a = \ell$, debido a que las consideradas en este trabajo son asimétricas pero cercanas al límite alargado. Pero, ¿qué ocurre con las moléculas no lineales? Para ello, se va a analizar el Hamiltoniano simple correspondiente al movimiento rotacional:

$$\hat{H} = \frac{\hat{J}_a^2}{2I_a} + \frac{\hat{J}_b^2}{2I_b} + \frac{\hat{J}_c^2}{2I_c}, \quad (2.12)$$

manteniendo los operadores $\{\hat{J}_a, \hat{J}_b, \hat{J}_c\}$ las relaciones de conmutación típicas de los momentos angulares. Salta a la vista que este Hamiltoniano no conmuta con ninguna de las componentes \hat{J}_i , por lo que, a priori, ninguna de sus proyecciones K_i será buen número cuántico. Sin embargo, si el sistema bajo estudio se corresponde con un trompo simétrico, se puede reescribir el Hamiltoniano como

$$\hat{H} = \frac{\hat{J}_i^2 + \hat{J}_b^2}{2I_b} + \frac{\hat{J}_j^2}{2I_j} = \frac{\hat{J}^2 - \hat{J}_j^2}{2I_b} + \frac{\hat{J}_j^2}{2I_j}, \quad (2.13)$$

con $i = a$ y $j = c$ para trompos achatados (*oblate*) y al revés para alargados (*prolate*). En este caso, \hat{H} conmuta con \hat{J}_j , por lo que las autofunciones rotacionales corresponderán con las funciones propias de dicho operador.

¹Nótese el cambio de notación vectorial a notación matricial

En este estudio, se tomarán los estados $(\nu_b, K_a = J, K_c = 0)$ para moléculas alargadas (*prolate*) y $(\nu_b, K_c = J, K_a = 0)$ para las achatadas (*oblate*). En la ref. [38], se estudian las moléculas H_2S y H_2Se tomando como niveles de energía los estados $(\nu_b, K_a = J, K_c = 0)$. En este trabajo se demostrará que se pueden mejorar dichos ajustes con ciertos operadores puramente rotacionales y que lo ideal es describir los niveles $(\nu_b, K_c = J, K_a = 0)$, ya que ambas moléculas se comportan como moléculas alargadas (*prolate*). Además de revisar estas dos moléculas, se añadirán las moléculas SiH_2 (alargada) y O_3 (próxima al caso achatado).

Una vez clara la explicación acerca de qué niveles se van a describir con el 2DVM, hay que ver qué interacciones son necesarias. En este caso, las moléculas se encontrarán en la simetría dinámica de la cadena II, por lo que se necesitarán solo aquellas interacciones de (2.4) construidas con los casimires de $SO(3)$ y $SO(2)$. Estas cinco interacciones no han sido suficientes para cumplir con el objetivo de alcanzar una *rms* por debajo de 1 cm^{-1} , por lo que se han añadido algunas interacciones más de orden superior y otras fuera del modelo.

Las dos interacciones de seis cuerpos claves a la hora de mejorar los ajustes han sido $\hat{\ell}^4 \hat{W}^2$ y $\hat{\ell}^2 \hat{W}^4$. Ambas son productos de operadores de Casimir de diferentes órdenes de la cadena II.

Las otras tres interacciones están estrechamente relacionadas con la forma con la que se afronta el estudio rotacional en este tipo de moléculas, y son necesarias porque se van a estudiar las energías vibracionales sin suprimir la parte rotacional. Usualmente, la parte rotacional de los trompos simétricos se estudia con un desarrollo en términos de los autovalores de los operadores de rotación $\hat{J}^2, J(J+1)$; y \hat{J}_j^2, K_j^2 . La contribución del operador K_j^2 está plenamente contemplada en el modelo a través del operador $\hat{\ell}^2$. Lo mismo ocurre con la parte cuadrática del autovalor de \hat{J}^2 , ya que se están considerando solo los estados $(\nu_b, K_a = J, K_c = 0)$ o $(\nu_b, K_a = 0, K_c = J)$ dependiendo del caso, pero ¿qué ocurre con la parte lineal? Para solventar este problema se han introducido tres nuevas interacciones al modelo. La primera contempla dicha contribución del autovalor de \hat{J}^2 de forma individual, J , y consiste en añadir al Hamiltoniano un término con el valor absoluto de ℓ : $B|\ell| = BJ$. Nótese que esta contribución no se ha expresado en forma de operador. Además el nombre elegido para la constante que multiplica a J ha sido B , para establecer una analogía con el desarrollo usual del Hamiltoniano rotacional. Las otras dos son el fruto de la multiplicación de esta última con los casimires \hat{W}^2 y $\hat{\ell}^2$ de la cadena algebraica del oscilador desplazado: $B_{\nu_b} \hat{W}^2 J$ que proviene de $\hat{W}^2 \hat{J}^2$ y $B' \hat{\ell}^2 J$ que proviene de $\hat{J}_j^2 \hat{J}^2$. El Hamiltoniano completo se muestra en la ec. (2.14).

$$\begin{aligned} \hat{H}_{bent} = & P_{22} \hat{\ell}^2 + P_{23} \hat{W}^2 + P_{43} \hat{\ell}^4 + P_{44} \hat{\ell}^2 \hat{W}^2 + \\ & P_{46} \hat{W}^4 + P_{61} \hat{\ell}^4 \hat{W}^2 + P_{62} \hat{\ell}^2 \hat{W}^4 + \\ & BJ + B' \hat{\ell}^2 J + B_{\nu_b} \hat{W}^2 J \quad . \end{aligned} \quad (2.14)$$

En la tabla 2.11 se muestran los parámetros P_{ij} , B , B' y B_{ν_b} optimizados para las moléculas H_2S , H_2Se , SiH_2 y O_3 , así como el número de vibrones N necesario en cada caso, la *rms* del ajuste y el número total de datos experimentales utilizados N_{data} . Al

2. EL LÍMITE BIDIMENSIONAL DEL MODELO DE VIBRONES Y LA TRANSICIÓN A LA LINEALIDAD

igual que ocurre con las interacciones equivalentes a diferentes potencias de los operadores de Casimir $\hat{\ell}^2$ y \hat{W}^2 que aparecen en (2.14), la interacción J ha sido necesaria para el ajuste de todas las moléculas estudiadas.

Bent	H ₂ S	H ₂ Se	SiH ₂	O ₃
P_{22}	2.897(13)	3.250(9)	4.38(25)	7.72(3)
P_{23}	-3.0113(12)	-3.1806(22)	-2.8777(5)	-0.7226(21)
P_{43}	$-5.7(3) \times 10^{-5}$	$-4.4(3) \times 10^{-5}$	0.026(7)	$-1.72(6) \times 10^{-3}$
P_{44}	$1.235(9) \times 10^{-4}$	-	$4.5(14) \times 10^5$	$-4.63(3) \times 10^{-5}$
P_{46}	$1.924(4) \times 10^{-5}$	$3.280(10) \times 10^{-5}$	$1.858(24) \times 10^5$	$7.67(12) \times 10^{-7}$
P_{61}	-	-	-	$1.72(6) \times 10^{-8}$
P_{62}	-	$5.06(7) \times 10^{-9}$	-	-
B	18.98(21)	14.0(3)	6.20(22)	0.553(16)
B'	-	-	-0.31(7)	-
B_ν	$-6.29(15) \times 10^{-4}$	$-5.3(3) \times 10^{-4}$	-	-
N	121	106	100	300
rms	0.20	0.067	0.094	0.17
N_{data}	96	29	12	51

Cuadro 2.11: Valores de los parámetros del Hamiltoniano (2.14) (cm^{-1}), número total de bosones N , rms (cm^{-1}) y número total de datos experimentales considerados en el ajuste N_{data} . Los errores asociados a los parámetros se reportan entre paréntesis refiriéndose a los últimos dígitos.

Ácido sulfhídrico. El H₂S es un trompo asimétrico muy cerca del límite achatado (*oblate*) y sus estados pueden etiquetarse como $|\nu_b; J, K_a, K_c\rangle$. Esta molécula fue estudiada con el modelo de vibrones [38] utilizando aquellos estados con $K_c = 0$ y $K_a = J$ y obteniéndose un rms de 5.9 cm^{-1} . Al comienzo de esta revisión, manteniendo el mismo criterio de selección de estados, incorporando 22 nuevos datos experimentales a los considerados en [38] y añadiendo las interacciones J y $\hat{W}^2 J$, se consiguió afinar el ajuste, llegando a alcanzar un rms de 1.09 cm^{-1} . Este logro hace visible la necesidad de incluir las nuevas interacciones rotacionales.

Como el fin del presente trabajo era la revisión con el objetivo de afinar no solo el ajuste, sino también mejorar las predicciones, se utilizaron los mismos estados que en la referencia [38]. Fue gracias al arbitraje de la publicación [62] que los autores

2.2 El Hamiltoniano general con interacciones hasta cuatro cuerpos

se cuestionaran qué estados debían utilizar para una correcta descripción con el límite bidimensional del modelo de vibrones. Siendo este un punto de inflexión en el estudio de la parte rotacional de las moléculas poliatómicas, y que llevó a la conclusión presentada al inicio de la sección.

(ν_b, ℓ)	Exp.	Cal.	Exp.-Cal.	(ν_b, ℓ)	Exp.	Cal.	Exp.-Cal.
(0 1)	13.75	14.4158	-0.66952	(2 8)	2730.14	2730.1233	0.01338
(0 2)	38.02	38.2719	-0.25581	(2 9)	2818.50	2818.5219	-0.02676
(0 3)	71.42	71.5662	-0.14191	(2 10)	2916.01	2916.0702	-0.06272
(0 4)	114.17	114.2953	-0.12315	(2 11)	3022.66	3022.7555	-0.09498
(0 5)	166.34	166.4546	-0.11116	(2 12)	3138.44	3138.5634	-0.12111
(0 6)	227.94	228.0378	-0.09286	(2 13)	3263.34	3263.4784	-0.14310
(0 7)	298.97	299.0375	-0.06786	(2 14)	3397.32	3397.4835	-0.15999
(0 8)	379.41	379.4448	-0.03755	(2 15)	3540.39	3540.5604	-0.17126
(0 9)	469.25	469.2497	-0.00365	(2 16)	3692.51	3692.6893	-0.17623
(0 10)	568.47	568.4406	0.03187	(2 18)	4023.85	4024.0181	-0.16597
(0 11)	677.07	677.0046	0.06701	(3 0)	3513.79	3513.3476	0.44241
(0 12)	795.03	794.9274	0.09960	(3 1)	3528.02	3528.4819	-0.46341
(0 13)	922.32	922.1934	0.12747	(3 2)	3552.76	3552.7051	0.05449
(0 14)	1058.93	1058.7857	0.14837	(3 3)	3586.21	3586.0153	0.19295
(0 15)	1204.85	1204.6860	0.16002	(3 4)	3628.58	3628.4090	0.17204
(0 16)	1360.03	1359.8745	0.15930	(3 5)	3680.00	3679.8815	0.11853
(0 17)	1524.48	1524.3303	0.14495	(3 6)	3740.49	3740.4267	0.06612
(0 18)	1698.14	1698.0309	0.11375	(3 7)	3810.05	3810.0371	0.01212
(0 19)	1881.02	1880.9526	0.06325	(3 8)	3888.67	3888.7039	-0.03842
(0 20)	2073.06	2073.0702	-0.00924	(3 9)	3976.33	3976.4169	-0.08406
(1 0)	1182.58	1182.1654	0.41456	(3 10)	4073.04	4073.1646	-0.12356
(1 1)	1196.47	1196.8248	-0.35769	(3 11)	4178.78	4178.9341	-0.15506
(1 2)	1220.87	1220.8053	0.06288	(3 12)	4293.53	4293.7111	-0.17708
(1 3)	1254.26	1254.1050	0.15850	(3 13)	4417.29	4417.4801	-0.18743
(1 4)	1296.86	1296.7204	0.14046	(3 14)	4550.04	4550.2241	-0.18406
(1 5)	1348.76	1348.6469	0.10921	(4 0)	4661.68	4661.4963	0.18369
(1 6)	1409.96	1409.8782	0.08236	(4 1)	4676.10	4676.8620	-0.76288

Continúa en la siguiente página.

2. EL LÍMITE BIDIMENSIONAL DEL MODELO DE VIBRONES Y LA TRANSICIÓN A LA LINEALIDAD

(ν_b, ℓ)	Exp.	Cal.	Exp.-Cal.	(ν_b, ℓ)	Exp.	Cal.	Exp.-Cal.
(1 8)	1560.27	1560.2244	0.04448	(4 2)	4701.06	4701.2035	-0.14727
(1 9)	1649.35	1649.3203	0.03154	(4 3)	4734.58	4734.5187	0.06025
(1 10)	1747.71	1747.6830	0.02310	(4 4)	4776.88	4776.8044	0.08028
(1 11)	1855.32	1855.2998	0.01524	(4 5)	4828.12	4828.0557	0.06006
(1 12)	1972.17	1972.1563	0.00962	(4 6)	4888.30	4888.2666	0.03130
(1 13)	2098.24	2098.2370	0.00245	(4 7)	4957.43	4957.4295	0.00067
(1 14)	2233.52	2233.5248	-0.00482	(4 8)	5035.51	5035.5357	-0.02751
(1 15)	2377.99	2378.0016	-0.01616	(4 9)	5122.53	5122.5750	-0.04977
(1 16)	2531.62	2531.6475	-0.03001	(4 10)	5218.47	5218.5358	-0.06318
(1 17)	2694.39	2694.4416	-0.05001	(4 11)	5323.34	5323.4052	-0.06383
(1 18)	2866.29	2866.3615	-0.07479	(4 12)	5437.12	5437.1691	-0.04788
(1 19)	3047.28	3047.3834	-0.10789	(4 13)	5559.80	5559.8117	-0.01193
(1 20)	3237.33	3237.4822	-0.14761	(4 14)	5691.37	5691.3162	0.04929
(2 0)	2353.96	2353.4272	0.53280	(4 15)	5831.81	5831.6642	0.14280
(2 1)	2368.02	2368.3260	-0.31093	(4 16)	5981.11	5980.8360	0.27088
(2 2)	2392.57	2392.4289	0.14305	(4 17)	6139.26	6138.8106	0.44855
(2 3)	2425.98	2425.7339	0.24608	(5 0)	5797.24	5797.4504	-0.21044
(2 4)	2468.45	2468.2375	0.21325	(5 3)	5870.73	5870.8214	-0.09345
(2 5)	2520.10	2519.9351	0.16101	(5 6)	6024.00	6023.9173	0.07835
(2 6)	2580.93	2580.8204	0.10757	(5 7)	6092.74	6092.6406	0.10417
(2 7)	2650.94	2650.8861	0.05828	(5 8)	6170.33	6170.1960	0.13321

Cuadro 2.12: De izquierda a derecha: asignación con los números cuánticos de flexión (ν_b) y momento angular ($\ell = K_c = J$); energías experimentales [63–68]; energías calculadas; y diferencias de energías entre las experimentales y las calculadas para el H₂S. Todas las energías vienen dadas en cm⁻¹.

Al ser un caso muy cercano al límite achatado, se reproducirán los estados $|[N]; \nu_b, \ell\rangle = |\nu_b; J, K_a = 0, K_c = J\rangle$. Se tiene un total de 57 datos experimentales [63–68] llegando a valores de ν_b de 5 cuantos de excitación y momento angular máximo de $\ell = K_c = 20$. El análisis comienza con el estudio de dichos datos con las cinco interacciones básicas de uno y dos cuerpos, llegando a alcanzar un $rms = 11.02$ cm⁻¹. Tras la inclusión del

parámetro B , interacción lineal en J , el rms disminuye a 0.92 cm^{-1} . Por último, si se acopla dicha interacción con el movimiento de flexión de la molécula, $\hat{W}^2 J$, el ajuste alcanza un rms de 0.20 cm^{-1} . Los datos experimentales empleados en el ajuste, así como las energías calculadas y residuales, se muestran en la tabla 2.12.

En la figura 2.21 se muestran los diagramas de monodromía cuántica y de Birge-Sponer para el H_2S . Los puntos azules se corresponden con las energías calculadas, los triángulos verdes con las experimentales y los círculos amarillos son nuevas predicciones realizadas con el modelo algebraico de la referencia [34], donde se tratan simultáneamente de forma algebraica las tensiones de los enlaces, el movimiento de flexión y la rotación de esta molécula. Como era de esperar, el H_2S presenta una dependencia cuadrática con el momento angular $\ell = K_c$ para todos los niveles de excitación, además de una anarmonicidad negativa en todo su espectro. El espaciado entre niveles no solo disminuye con el número cuántico de flexión, sino que también disminuye conforme se aumenta el momento angular. Este comportamiento es característico de las moléculas trompo asimétricas achatadas (*oblates*) como también se ha visto con el H_2Se y el SiH_2 .

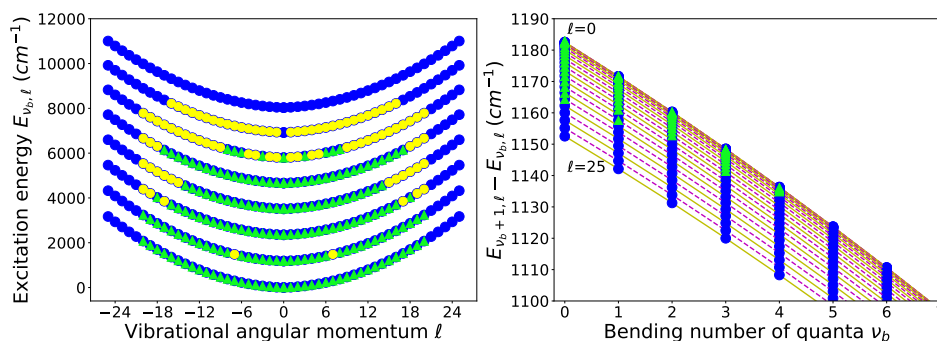


Figura 2.21: El panel de la izquierda muestra el diagrama de monodromía cuántica para el H_2S y el de la derecha la gráfica de Birge-Sponer. Con puntos azules se representan los datos extraídos del 2DVM, con triángulos verdes los datos experimentales y con puntos amarillos nuevas predicciones hechas con el modelo presentado en [34].

Ácido selenhídrico. Al igual que ocurría con el H_2S , el H_2Se es un trompo asimétrico achatado (*oblate*) que ya fue estudiado con el modelo de vibrones en [38] alcanzándose un rms de 5.9 cm^{-1} a la hora de describir 45 niveles de energía correspondientes con los estados $|\nu_b; J, K_a = J, K_c = 0\rangle$. Con tan solo incorporar la interacción rotacional BJ al Hamiltoniano de hasta cuatro cuerpos utilizado en [38], se logra disminuir el error a 0.87 cm^{-1} . Este hecho vuelve a poner de manifiesto la importancia de incluir este término.

Sin embargo, se ha visto el porqué es conveniente el estudio de los niveles $[[N]; \nu_b, \ell] = |\nu_b; J, K_a = 0, K_c = J\rangle$ en lugar de $|\nu_b; J, K_a = J, K_c = 0\rangle$ para los trompos asimétricos achatados. Para esta molécula existe un total de 29 datos experimentales [69–74] con

2. EL LÍMITE BIDIMENSIONAL DEL MODELO DE VIBRONES Y LA TRANSICIÓN A LA LINEALIDAD

$\nu_b^{\max} = 3$ y $\ell^{\max} = 15$. No ha sido necesaria la interacción de cuatro cuerpos $\hat{\ell}^2\hat{W}^2$, sin embargo el ajuste mejoraba sustancialmente al considerar la de seis cuerpos $\hat{\ell}^2\hat{W}^4$. Además de estas interacciones propias del modelo de vibrones, se han incluido la interacción lineal J y su acoplamiento con el movimiento de flexión. En resumen, el Hamiltoniano necesario para el estudio del H_2Se ha sido el mismo que para el H_2S sustituyendo la interacción $\hat{\ell}^2\hat{W}^2$ por $\hat{\ell}^2\hat{W}^4$. El *rms* resultante del ajuste es de 0.067 cm^{-1} con $N = 106$. El resultado del ajuste, así como su comparación con las energías experimentales utilizadas, se encuentra en la tabla 2.13.

(ν_b, ℓ)	Exp.	Cal.	Exp.-Cal.	(ν_b, ℓ)	Exp.	Cal.	Exp.-Cal.
(0 0)	0.00	0.0000	0.00000	(1 13)	1790.10	1790.1123	-0.00743
(0 1)	11.63	11.8349	-0.20862	(1 15)	2021.22	2021.2341	-0.01571
(0 2)	31.45	31.4707	-0.01633	(1 17)	2282.69	2282.7027	-0.01541
(0 3)	58.91	58.9058	0.00746	(1 19)	2574.38	2574.3821	0.00033
(0 4)	94.14	94.1376	0.00711	(2 9)	2443.55	2443.5790	-0.02508
(0 5)	137.16	137.1623	0.00003	(2 11)	2612.29	2612.3127	-0.01806
(1 0)	1034.17	1034.1190	0.05240	(2 13)	2811.26	2811.2549	0.00550
(1 1)	1045.93	1046.1308	-0.19957	(2 15)	3040.36	3040.3037	0.05544
(1 2)	1065.86	1065.8485	0.01181	(3 3)	3136.63	3136.6196	0.01337
(1 3)	1093.31	1093.2703	0.03698	(3 5)	3214.07	3214.0411	0.02434
(1 4)	1128.43	1128.3938	0.03710	(3 7)	3321.55	3321.5361	0.01043
(1 5)	1171.25	1171.2151	0.03452	(3 9)	3459.04	3459.0538	-0.01112
(1 7)	1279.96	1279.9311	0.02673	(3 11)	3626.50	3626.5261	-0.02935
(1 9)	1419.38	1419.3674	0.01641	(3 13)	3823.84	3823.8683	-0.02716
(1 11)	1589.46	1589.4561	0.00439	(3 15)	4050.99	4050.9783	0.01344

Cuadro 2.13: De izquierda a derecha: asignación con los números cuánticos de flexión (ν_b) y momento angular ($\ell = K_c = J$); energías experimentales [69–74]; energías calculadas; y diferencias de energías entre las experimentales y las calculadas para el H_2Se . Todas las energías vienen dadas en cm^{-1} .

Por último, la figura 2.22 muestra los gráficos de monodromía cuántica y de Birge-Sponer para esta molécula. Con puntos azules se representan los valores calculados y con triángulos verdes las energías experimentales. El comportamiento es el esperado para moléculas achatadas (*oblate*).

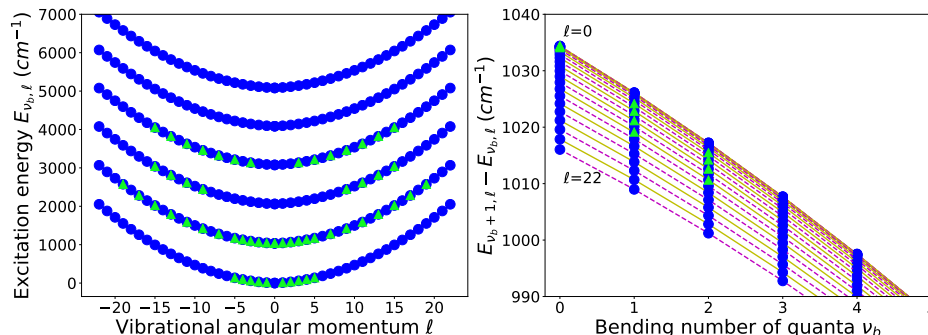


Figura 2.22: El panel de la izquierda muestra el diagrama de monodromía cuántica para el H_2Se y el de la derecha la gráfica de Birge-Sponer. Con puntos azules se representan los datos extraídos del 2DVM y con triángulos verdes los datos experimentales.

Silileno. El último caso de trompo asimétrico achatado (*oblate*) que se estudiará es el SiH_2 . Para ello se ajustará el Hamiltoniano a los 12 datos experimentales disponibles [75, 76]. Las energías de la referencia [77] no se han tenido en cuenta en este estudio debido a su desviación estándar, en torno a los 3.5 cm^{-1} [78].

En este caso, aparte de las interacciones básicas de dos y cuatro cuerpos, y del término lineal J , ha sido necesario el acoplamiento de este último con la proyección del momento angular $\hat{\ell}^2$. Esta contribución proviene del término $J(J+1)K^2$ del Hamiltoniano rotacional, de ahí que se exprese como $\hat{\ell}^2 J$ en vez de $|\ell|^3$. Para esta molécula, el error del ajuste disminuía conforme se aumentaba el tamaño del sistema. Para $N = 100$ se consigue un ajuste con $rms = 0.094 \text{ cm}^{-1}$. Las energías experimentales y calculadas, así como la diferencia entre ambas, se muestran en la tabla 2.14.

En la figura 2.23 se representan los diagramas de monodromía cuántica y de Birge-Sponer usando puntos azules para los datos calculados y triángulos verdes para los experimentales. El comportamiento exhibido, al igual que para el H_2S y el H_2Se , es el esperado en moléculas achatadas (*oblate*).

Ozono. A diferencia de los tres casos estudiados hasta ahora, el O_3 es una molécula asimétrica cercana al límite alargado (*prolate*) en su versión más común, el $^{16}\text{O}_3$, por lo que se seleccionarán los niveles $[[N]; \nu_b, \ell] = |\nu_b; J, K_a = J, K_c = 0\rangle$ para su estudio. Al ser una molécula invariante ante rotaciones $2\pi/n$ ($N = 2$) alrededor del eje definido en el plano molecular que pasa por su átomo central y equidista de los extremos, tiene una simetría C_2 . Además, teniendo en cuenta la simetría de reflexión, σ_v , se observa que el O_3 presenta simetría C_{2v} . Atendiendo a la base de modos normales, los niveles rovibracionales con simetrías B_1 y B_2 tienen un peso estadístico $g_i = 0$, mientras las bandas con simetrías tipo A_1 y A_2 , $g_i = 1$ [79]. Solo transiciones entre niveles con simetrías A_1 y A_2 se han observado experimentalmente, por esta razón, todos los momentos angulares ℓ que se tendrán en cuenta, serán pares.

Dicho esto, se tiene un total de 51 datos experimentales [80–85], incluyendo niveles de

2. EL LÍMITE BIDIMENSIONAL DEL MODELO DE VIBRONES Y LA TRANSICIÓN A LA LINEALIDAD

(ν_b, ℓ)	Exp.	Cal.	Exp.-Cal.	(ν_b, ℓ)	Exp.	Cal.	Exp.-Cal.
(1 0)	998.62	998.5736	0.05048	(0 3)	55.83	55.9360	-0.10737
(3 0)	2952.70	2952.7000	0.00000	(1 3)	1054.51	1054.5096	-0.00130
(0 1)	10.72	10.8123	-0.08746	(0 4)	89.26	89.1904	0.07265
(1 1)	1009.42	1009.3859	0.03322	(1 4)	1087.75	1087.7640	-0.01828
(0 2)	29.70	29.7345	-0.03399	(0 5)	130.07	129.8757	0.19582
(1 2)	1028.45	1028.3081	0.14258	(1 5)	1128.24	1128.4493	-0.20670

Cuadro 2.14: De izquierda a derecha: asignación con los números cuánticos de flexión (ν_b) y momento angular ($\ell = K_c = J$); energías experimentales [75, 76]; energías calculadas; y diferencias de energías entre las experimentales y las calculadas para el SiH₂. Todas las energías vienen dadas en cm^{-1} .

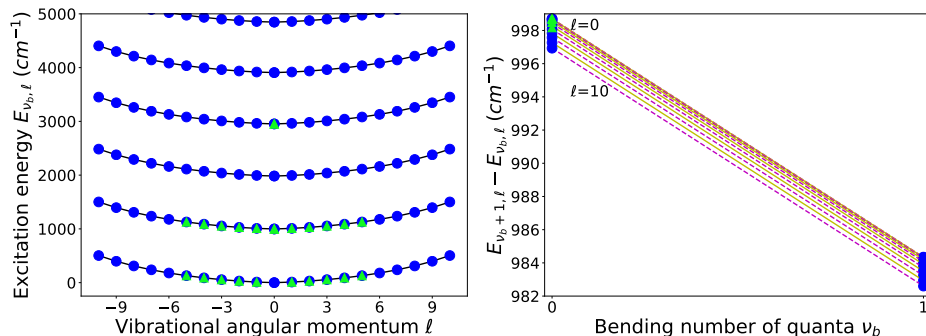


Figura 2.23: El panel de la izquierda muestra el diagrama de monodromía cuántica para el SiH₂ y el de la derecha la gráfica de Birge-Sponer. Con puntos azules se representan los datos extraídos del 2DVM y con triángulos verdes los datos experimentales.

hasta 4 cuantos de flexión y $K_a = J = 28$. Teniendo en cuenta las interacciones de dos y cuatro cuerpos más la lineal en J , se llega a un ajuste con un *rms* de 0.74 cm^{-1} . Si además se añade la interacción de orden superior $\hat{\ell}^4 \hat{W}^2$, la calidad del ajuste mejora a 0.17 cm^{-1} . Se ha conseguido reproducir los datos experimentales con precisión espectroscópica con tan solo siete interacciones y un tamaño del sistema, N , de 300 bosones. Para esta molécula, al igual que ocurría para el SiH₂, se ha observado que el error cometido disminuía conforme se aumentaba dicho valor N . Se ha establecido $N = 300$ porque las mejoras eran despreciables para valores mayores. En la tabla 2.15 se muestran los niveles experimentales, los calculados y la diferencia entre ambos.

2.2 El Hamiltoniano general con interacciones hasta cuatro cuerpos

(ν_b, ℓ)	Exp.	Cal.	Exp.-Cal.	(ν_b, ℓ)	Exp.	Cal.	Exp.-Cal.
(0 0)	0.00	0.0000	0.00000	(1 22)	2406.35	2406.6551	-0.30746
(0 2)	15.05	15.2486	-0.19667	(1 24)	2719.44	2719.6056	-0.16821
(0 4)	58.49	58.7486	-0.26302	(1 26)	3056.39	3056.0136	0.37360
(0 6)	130.18	130.4020	-0.21982	(2 0)	1399.27	1399.0529	0.22008
(0 8)	229.94	230.0456	-0.10109	(2 2)	1414.75	1414.7431	0.00881
(0 10)	357.50	357.4508	0.05172	(2 4)	1459.47	1459.5599	-0.08728
(0 12)	512.52	512.3241	0.19464	(2 6)	1533.29	1533.3818	-0.09048
(0 14)	694.59	694.3062	0.28743	(2 8)	1635.97	1636.0061	-0.03571
(0 16)	903.27	902.9728	0.30035	(2 10)	1767.19	1767.1492	0.03725
(0 18)	1138.06	1137.8343	0.22141	(2 12)	1926.54	1926.4464	0.09104
(0 20)	1398.40	1398.3357	0.06375	(2 14)	2113.55	2113.4519	0.09938
(0 22)	1683.73	1683.8570	-0.12673	(2 16)	2327.69	2327.6391	0.05579
(0 24)	1993.45	1993.7125	-0.26303	(2 18)	2568.38	2568.4000	-0.01835
(0 26)	2326.94	2327.1515	-0.20735	(2 20)	2834.98	2835.0459	-0.06708
(0 28)	2683.60	2683.3580	0.24131	(2 22)	3126.81	3126.8068	0.00491
(1 0)	700.93	700.7761	0.15489	(3 0)	2094.99	2094.7866	0.20540
(1 2)	716.19	716.2463	-0.05345	(3 2)	2110.69	2110.6954	-0.00337
(1 4)	760.26	760.4069	-0.14792	(3 4)	2156.09	2156.1640	-0.07461
(1 6)	833.00	833.1481	-0.14925	(3 6)	2231.02	2231.0592	-0.03694
(1 8)	934.20	934.2870	-0.09084	(3 8)	2335.23	2335.1589	0.07096
(1 10)	1063.56	1063.5675	-0.01202	(3 10)	2468.36	2468.1521	0.20570
(1 12)	1220.71	1220.6601	0.04800	(4 0)	2787.90	2787.9336	-0.03362
(1 14)	1405.22	1405.1624	0.05762	(4 2)	2803.89	2804.0595	-0.17055
(1 16)	1616.60	1616.5985	0.00104	(4 4)	2850.00	2850.1755	-0.17546
(1 18)	1854.31	1854.4196	-0.11330	(4 6)	2926.10	2926.1368	-0.03599
(1 20)	2117.76	2118.0035	-0.24397	(4 8)	3031.90	3031.7018	0.19390

Cuadro 2.15: De izquierda a derecha: asignación con los números cuánticos de flexión (ν_b) y momento angular ($\ell = K_a = J$); energías experimentales [80–85]; energías calculadas; y diferencias de energías entre las experimentales y las calculadas para el O_3 . Todas las energías vienen dadas en cm^{-1} .

2. EL LÍMITE BIDIMENSIONAL DEL MODELO DE VIBRONES Y LA TRANSICIÓN A LA LINEALIDAD

Para finalizar, se ha representado en la figura 2.24 los diagramas de monodromía cuántica y de Birge-Sponer. En el diagrama de monodromía cuántica, como era de esperar, se aprecia una dependencia cuadrática de la energía de excitación con respecto al momento angular ℓ . Además, observando el panel derecho, se aprecia que la anarmonicidad es negativa, sin embargo, a diferencia de lo que ocurría en los casos achatados (*oblates*), el espaciado entre niveles aumenta con el momento angular ℓ .

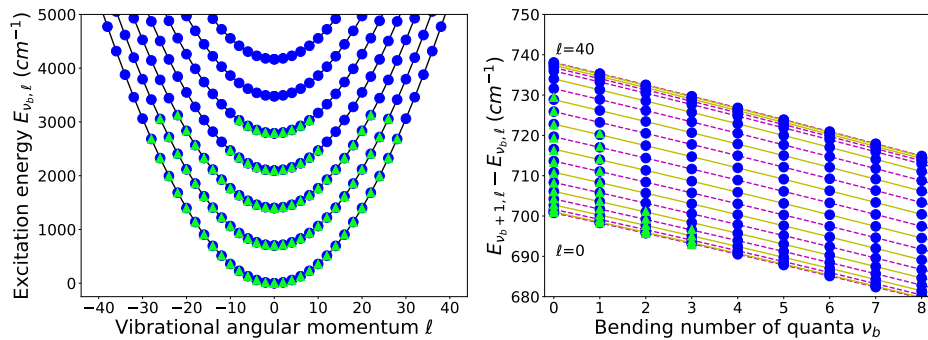


Figura 2.24: El panel de la izquierda muestra el diagrama de monodromía cuántica para el O_3 y el de la derecha la gráfica de Birge-Sponer. Con puntos azules se representan los datos extraídos del 2DVM y con triángulos verdes los datos experimentales.

Efecto de la anarmonicidad en el límite bidimensional del modelo de vibrones

Este modelo tiene cuatro interacciones posibles en el Hamiltoniano general de uno y dos cuerpos, ec. (2.3). Dos de ellas, el operador número y el Casimir de $SO(3)$, ya se han considerado en el Hamiltoniano modelo, ec. (1.15). Las otras dos serían la anarmonicidad $\hat{n}(\hat{n} + 1)$ y el momento angular $\hat{\ell}^2$. Aunque a medida que avance el presente capítulo se verá que ambas interacciones son necesaria para la correcta descripción de sistemas físicos, se comenzará estudiando la anarmonicidad. La interacción $\hat{\ell}^2$, además de ser diagonal en ambas cadenas, contribuye al funcional de energía calculado con el formalismo de estado intrínseco de la misma forma que el operador de un cuerpo \hat{n} (véase apéndice B), por lo que su inclusión en el Hamiltoniano no inducirá nueva fenomenología en el análogo clásico del sistema bajo estudio.

3.1. Hamiltoniano modelo extendido

Se define un nuevo Hamiltoniano modelo con una contribución anarmónica asociada a un segundo parámetro de control, α , que se considera negativo. El Hamiltoniano a estudiar, se puede expresar como:

$$\hat{H} = (1 - \xi)\hat{n} + \frac{\alpha}{N-1}\hat{n}(\hat{n} + 1) + \frac{\xi}{N-1}\hat{P}. \quad (3.1)$$

El efecto de la anarmonicidad en el 2DVM ya fue estudiado con este Hamiltoniano en la ref. [39] en la fase de simetría rota, $\xi > \xi_c$. A raíz del estudio de la isomerización del HCN-HNC con este modelo [86], se observó una nueva fenomenología introducida por la anarmonicidad para $\xi < \xi_c$. En el estudio que se presenta a continuación, se rescatan resultados obtenidos en la ref. [39] y se generalizan para que sean válidos en la fase simétrica del sistema (ref. [87]).

3. EFECTO DE LA ANARMONICIDAD EN EL LÍMITE BIDIMENSIONAL DEL MODELO DE VIBRONES

Para abordar el problema, se empieza estudiando el funcional de energía asociado al Hamiltoniano (3.1)

$$\mathcal{E}(r) = (1 - \xi) \frac{r^2}{1 + r^2} + \alpha \frac{r^4}{(1 + r^2)^2} + \xi \left(\frac{1 - r^2}{1 + r^2} \right)^2. \quad (3.2)$$

Este funcional sigue teniendo un mínimo en el origen $r = 0$ en la fase simétrica ($\xi < \xi_c = 0.2$). En la fase de simetría rota ($\xi > \xi_c$) aparece un modo de Goldstone y el funcional adopta la forma de un sombrero mexicano, con un mínimo en $r_m = \sqrt{\frac{5\xi - 1}{1 + 2\alpha + 3\xi}}$ [39]. El primer efecto que aparece debido a la anarmonicidad, está relacionado con la barrera a la linealidad,

$$f_1^{\text{ESQPT}}(\xi, \alpha) = \mathcal{E}(r = 0) - \mathcal{E}(r = r_m) = \frac{(5\xi - 1)^2}{4(4\xi + \alpha)}, \quad \text{para } \xi > \xi_c. \quad (3.3)$$

Aunque la anarmonicidad no afecta a la posición de la transición de fase cuántica de estado fundamental, sí altera la ESQPT asociada, modificando la altura de la barrera.

El segundo efecto de la anarmonicidad está relacionado con el valor asintótico del funcional (3.2). Este nuevo término, suponiendo $\alpha \leq 0$, hace que la asíntota del funcional (3.2) disminuya y abre la posibilidad de que existan estados ligados por encima de la asíntota, lo que origina una nueva transición de fase cuántica de estados excitados. Es importante destacar que esta transición no está relacionada con ninguna QPT de estado fundamental. El valor de la energía para el que se produce dicha transición se puede calcular usando el formalismo de estados coherentes

$$\begin{aligned} f_2^{\text{ESQPT}}(\xi, \alpha) &= \mathcal{E}(r \rightarrow \infty) - \mathcal{E}(r = r_{\min}) \\ &= \begin{cases} \mathcal{E}(r \rightarrow \infty) - \mathcal{E}(r = 0) &= 1 + \alpha - \xi, & \xi \leq \xi_c \\ \mathcal{E}(r \rightarrow \infty) - \mathcal{E}(r = r_m) &= \frac{(1 + 2\alpha + 3\xi)^2}{4(4\xi + \alpha)}, & \xi > \xi_c \end{cases}. \end{aligned} \quad (3.4)$$

Como se verá más adelante, se va a *jugar* con la altura de la asíntota en la zona previa a la ruptura de simetría ($\xi < \xi_c$) explicando el sentido físico de esta nueva ESQPT. En la fase de simetría rota, el funcional (3.2) presenta dos extremos (un máximo y un mínimo) y por la propia naturaleza de dicho funcional se sabe que no puede existir un tercer extremo. Sin embargo, en la fase simétrica tan solo existe un mínimo en el origen ($r = 0$) y, si α toma valores demasiado pequeños, aparece un segundo extremo, un máximo fuera del origen. Este nuevo extremo introduce una fenomenología que, a priori, excede el interés de la presente tesis, entonces se usará la condición de máximo para establecer una cota inferior para el valor de α ,

$$\left. \frac{\partial \mathcal{E}(r)}{\partial r} \right|_{r \neq 0} = 0 \longrightarrow r_M^2 = \frac{5(\xi - \xi_c)}{-2|\alpha| + 3\xi + 1}. \quad (3.5)$$

Para que dicho máximo no exista, bastará con imponer que r_M^2 sea negativo en la fase simétrica. Como en esta fase $\xi < \xi_c$, el numerador de (3.5) va a ser siempre negativo, de esta forma, el valor límite de $|\alpha|$, se puede calcular viendo en qué momento el

denominador cambia de signo, $|\alpha_{\text{limite}}| = \frac{3\xi+1}{2}$, quedando el valor de α acotado por $-\frac{3\xi+1}{2} \leq \alpha \leq 0$. Nótese que para $\xi > \xi_c$, el extremo resultante de la condición (3.5) se corresponde con el mínimo del sombrero mexicano.

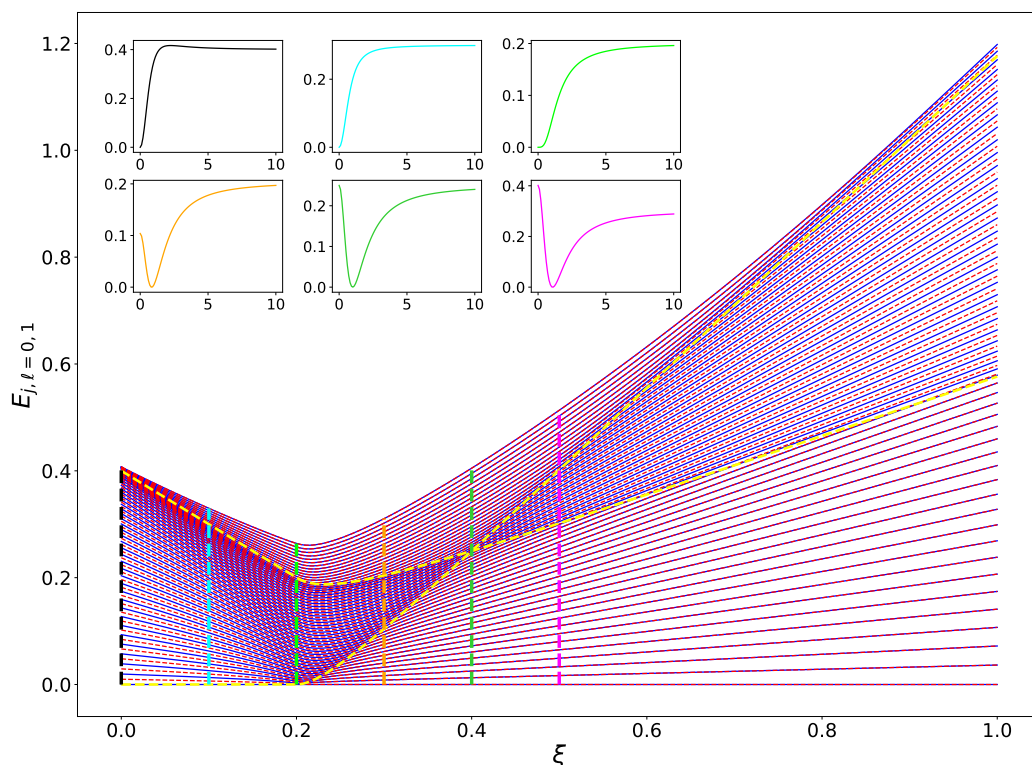


Figura 3.1: Energía de excitación del Hamiltoniano (3.1) para $\ell = 0$ (líneas continuas azules) y 1 (líneas discontinuas de color rojo), para un sistema con $N = 100$ y $\alpha = -0.6$ en función del parámetro de control ξ . Se han incluido con líneas amarillas discontinuas las separatrices (3.3) y (3.4), calculadas mediante el formalismo de estados coherentes, que marcan la energía crítica de las dos ESQPTs. Además se ha dibujado el funcional de energía (3.2) frente a la variable r para $\xi = 0.0$ (color negro), 0.1 (celeste), 0.2 (verde claro), 0.3 (naranja), 0.4 (verde oscuro) y 0.5 (fucsia).

En la fig. 3.1 se muestra la energía de excitación de estados con momento angular $\ell = 0$ (líneas continuas azules) y 1 (líneas discontinuas rojas) para un sistema con $N = 100$ y $\alpha = -0.6$ en función del parámetro de control ξ . Se han representado las dos separatrices con líneas amarillas discontinuas de acuerdo con las ecs. (3.3) y (3.4), calculadas con el formalismo del estado coherente. Se observa como, a priori, los estados con momentos angulares $\ell = 0$ y 1 se degeneran en energía al cruzar dicha transición.

3. EFECTO DE LA ANARMONICIDAD EN EL LÍMITE BIDIMENSIONAL DEL MODELO DE VIBRONES

Además, se han destacado varios valores de ξ y se ha representado el funcional (3.2) frente a la variable r para ellos. En la fase simétrica, aparece una ESQPT que no proviene de ninguna transición de estado fundamental. Se ha visto que la cota inferior de α en la fase lineal depende del parámetro de control ξ . El valor de $\xi = 0$, destacado con el color negro, es un claro ejemplo de esta limitación en la región previa a la ruptura de simetría. Para este valor de ξ , la cota inferior de α se establece en -0.5 . Como se aprecia en el funcional asociado a este valor del parámetro de control ($\xi = 0$), curva negra del panel superior izquierdo, aparece un máximo fuera del origen. Este máximo es el responsable del cruce de las energías. No ocurre lo mismo, por ejemplo, con el valor $\xi = 0.1$, destacado con color celeste.

Como ya se ha comentado, el espectro resultante de añadir el término anarmónico al Hamiltoniano modelo fue estudiado en la ref. [39] para $\ell = 0$ y 1 en la zona no simétrica, $\xi > \xi_c$. En esta zona se distinguen dos regiones separadas por el cruce de ambas separatrices, ecs. (3.3) y (3.4). En la primera región previa al cruce, el máximo en el origen, asociado a la transición a la linealidad, se encuentra a menor energía que el valor asintótico del funcional (3.2). De esta forma, al excitar el sistema, este pasará de tener un comportamiento no lineal a un comportamiento lineal, pasando los autoestados de parecerse a los de la simetría dinámica $SO(3)$ a asemejarse a los de $U(2)$ [88]. Pero si se sigue excitando el sistema hasta alcanzar el valor de energía asintótico del funcional, alcanzará una tercera fase donde los autovalores se vuelven a degenerar. Un ejemplo de este caso se destaca en la fig. 3.1 con color naranja.

Si el sistema bajo estudio se encuentra después del cruce de ambas separatrices, al excitarlo se encontrará primero la barrera asintótica que será la responsable de romper la degeneración. Si la energía sigue aumentando, el sistema se encuentra con la barrera central y, al atravesarla, se vuelven a degenerar los autoestados. El funcional de energía se ha incluido en la fig. 3.1 para $\xi = 0.5$ en el panel derecho, segunda fila.

Un último caso de interés que se destaca en la gráfica 3.1, es el correspondiente al cruce de ambas separatrices, $\xi \approx 0.4$. En este caso la energía del máximo en el origen coincide con el valor asintótico del funcional. Visualmente no parece que se rompa la degeneración del sistema, aunque sí se aprecia una alta densidad de niveles en el espectro.

3.1.1. Zona simétrica, $\xi < \xi_c$

Una aportación novedosa de la presente memoria de tesis doctoral es la presencia de la ESQPT debida a la asíntota en la zona simétrica del espectro, también conocida como fase lineal en términos moleculares, una zona que no se examinó en la ref. [39]. La importancia de este fenómeno quedó clara en el estudio de la ref. [86] y se ha estudiado en profundidad en la ref. [87]. Para su estudio y caracterización se va a estudiar la frecuencia efectiva, que no es más que la diferencia de energía entre dos niveles consecutivos dividida por el número de cuantos,

$$\omega_{j,\ell}^{\text{eff}} = \frac{\Delta E_{j,\ell}}{\Delta j}, \quad (3.6)$$

donde j puede referirse al índice del autovalor en la banda rotacional ℓ , en cuyo caso $\Delta j = 1$, o bien puede referirse al número cuántico de vibración n , pudiéndose expresar dicha cantidad como

$$\omega_{n,\ell}^{\text{eff}} = \frac{\Delta E_{n,\ell}}{\Delta n}, \quad (3.7)$$

con $\Delta n = 2$ [89, 90]. Se analizará también el valor esperado del operador \hat{n} , el cual es un buen parámetro de orden en la transición de estado fundamental; y, por último, se examinarán las funciones de onda con la ayuda de la razón de participación.

En el panel izquierdo de la figura 3.2 se muestra la frecuencia efectiva representada frente a la energía media normalizada por el tamaño del sistema, y en el derecho el valor esperado en la base de autoestados del operador \hat{n} normalizado frente a la energía del sistema normalizada. Se han utilizado colores diferentes para los tres valores de α : en rojo -0.5 , en verde -0.6 y en azul -0.7 ; con un $\xi = 0.16$. Además, ambas cantidades han sido representadas para diferentes valores de N , con línea continua $N = 1000$, línea discontinua $N = 100$ y línea discontinua punteada $N = 50$. Ambas gráficas muestran un pico en el punto crítico donde la transición tiene lugar y cómo este se desplaza a energías más pequeñas conforme α disminuye (aumenta su valor absoluto). Además, conforme el tamaño del sistema aumenta, el extremo tiende a la energía de transición en el límite de campo medio, $N \rightarrow \infty$.

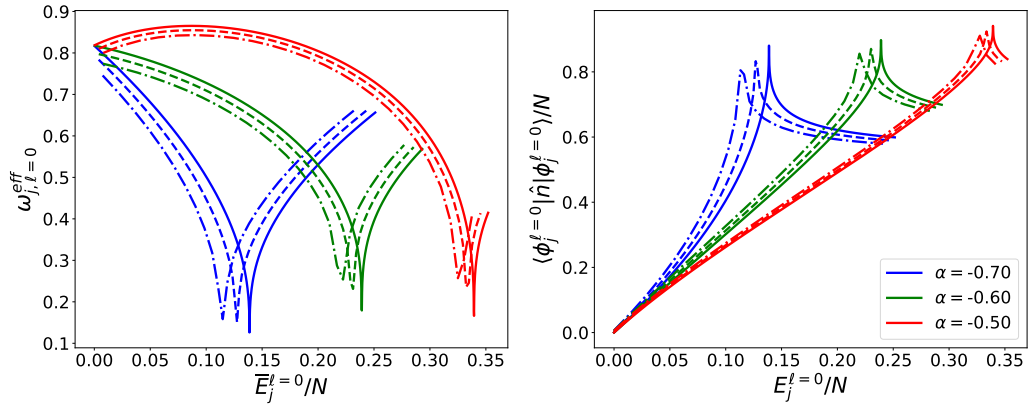


Figura 3.2: A la izquierda se representa la frecuencia efectiva frente a la energía media entre dos niveles normalizada por el tamaño del sistema y a la derecha el valor esperado del operador \hat{n} normalizado en la base de autoestados frente a la energía normalizada para un sistema con $\xi = 0.16$ y $\ell = 0$. Se han utilizado tres valores de α : en rojo -0.5 , en verde -0.6 y en azul -0.7 ; y tres valores de N : línea continua $N = 1000$, línea discontinua $N = 100$ y línea discontinua punteada $N = 50$.

Una vez examinada la dependencia de la posición del extremo con la intensidad de la anarmonicidad y con el tamaño del sistema, se estudia el valor de la frecuencia efectiva y de $\langle \hat{n} \rangle$ en ese punto. Como es de esperar, en el panel izquierdo de la fig. 3.2 se

3. EFECTO DE LA ANARMONICIDAD EN EL LÍMITE BIDIMENSIONAL DEL MODELO DE VIBRONES

observa que el espaciado entre niveles es cada vez más pequeño en un entorno cercano a la transición, tendiendo a cero en el límite $N \rightarrow \infty$. Por otro lado, el valor esperado del operador armónico \hat{n} , panel derecho de la fig. 3.2, muestra una tendencia creciente hasta llegar a la transición, una vez cruzada este disminuye y tiende a un valor constante. Si ahora se estudia qué ocurre cuando se fija α y se va aumentando el tamaño del sistema, se aprecia que el valor que toma esta magnitud en la transición se hace cada vez más grande, cumpliéndose $\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\langle \hat{n} \rangle_{ts}}{N} \rightarrow 1$, siendo ts el estado de transición, por sus siglas en inglés.

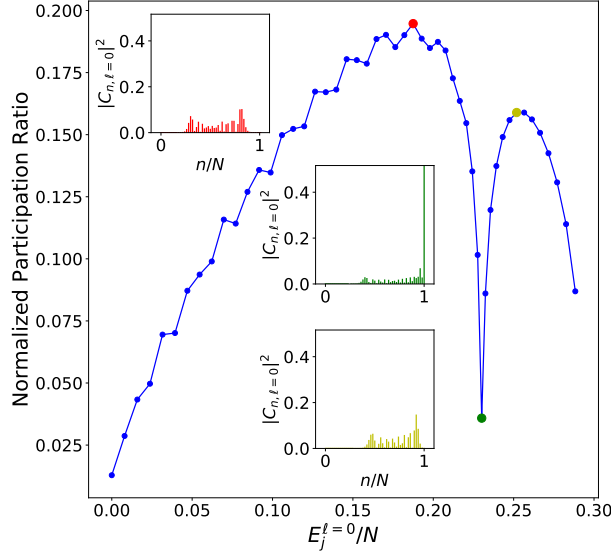


Figura 3.3: Razón de participación normalizada en la base de $U(2)$ frente a la energía de excitación normalizada para un sistema con $N = 100$, $\xi = 0.16$, $\alpha = -0.6$ y $\ell = 0$. Se han incluido 3 paneles adicionales donde se representa el cuadrado de las componentes de la función de onda frente al número cuántico normalizado n/N , para tres estados: un primer estado con una energía menor que la energía crítica ($j = 27$, color rojo y panel superior), un segundo estado que coincide con el mínimo de la PR ($j=37$, color verde y panel central) y, finalmente, un tercer estado con energía mayor que la energía crítica ($j=43$, color amarillo y panel inferior).

Tras estudiar el espaciado entre niveles y el observable \hat{n} , se verá cómo varían los autoestados al atravesar la energía crítica de la ESQPT. Observando la figura 3.3, donde se representa la razón de participación normalizada, ec. (1.19), calculada en la base lineal frente a la energía de excitación para un sistema con $N = 100$, $\xi = 0.16$,

$\alpha = -0.6$ y $\ell = 0$; se aprecia que el estado más cercano a la transición (color verde) está muy localizado en la base del oscilador cilíndrico, al igual que lo están el estado fundamental y el último autoestado del sistema. En particular, los estados cercanos al punto crítico están localizados al final de la base de $U(2)$, haciéndose este hecho más evidente en el estado crítico. Observando las componentes al cuadrado de la función de onda en la base de $U(2)$ (panel central del interior de la figura 3.3), se aprecia que la componente dominante es la correspondiente al último estado de la base, $n = N$ (siendo N par en este caso), en comparación con los estados antes y después de la transición (véase los ejemplos incluidos en el interior de la fig. 3.3, panel superior y color rojo para un estado previo a la transición; y color amarillo y panel inferior para un estado después de la transición).

3.1.2. Zona no simétrica, $\xi > \xi_c$

Una vez estudiada y caracterizada la transición en la fase simétrica del sistema, se verá qué ocurre en la fase no simétrica, que corresponde a sistemas moleculares no rígidos, al aplicar el modelo al grado de libertad vibracional de flexión. Como se ha comentado, este estudio ya se llevó a cabo en la ref. [39], estudiando el espaciado entre niveles, magnitud a la que se ha denominado como frecuencia efectiva, y el valor esperado de \hat{n} . Se hará uso de los resultados obtenidos en secciones posteriores. Además, aparte de revisar lo ya conocido acerca del efecto de la anarmonicidad en la fase no simétrica, se calculará la razón de participación y se estudiará la localización de las funciones de onda en esta fase, algo que no se ha realizado hasta la fecha.

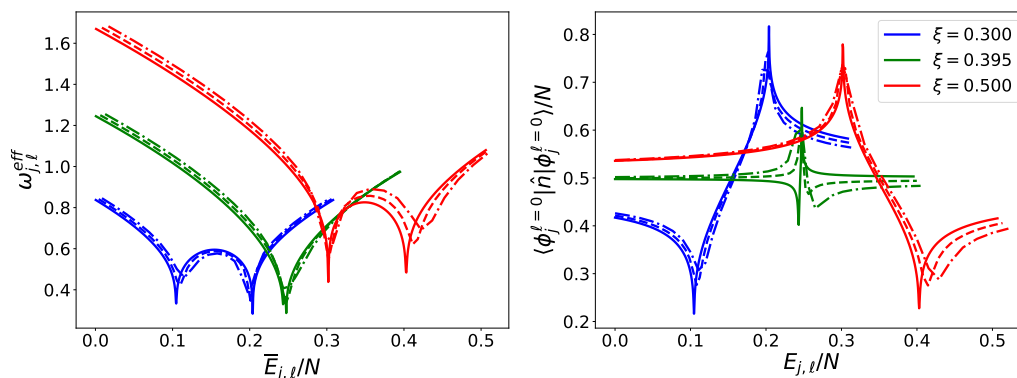


Figura 3.4: A la izquierda se representa la frecuencia efectiva frente a la energía media entre dos niveles normalizada por el tamaño del sistema y a la derecha el valor esperado del operador \hat{n} normalizado en la base de autoestados frente a la energía normalizada para un sistema con $\alpha = -0.6$ y $\ell = 0$. Se han utilizado tres valores de ξ : en azul 0.3, en verde 0.395 y en rojo 0.5; y tres valores de N : línea continua $N = 1000$, línea discontinua $N = 100$ y línea discontinua punteada $N = 50$.

3. EFECTO DE LA ANARMONICIDAD EN EL LÍMITE BIDIMENSIONAL DEL MODELO DE VIBRONES

En la figura 3.4 se representan la frecuencia efectiva frente al valor medio de la energía de excitación normalizada (panel izquierdo) y el valor esperado normalizado del operador \hat{n} frente a la energía de excitación normalizada (panel derecho) para un sistema con una anarmonicidad fija, $\alpha = -0.6$, y $\ell = 0$. Se han incluido los tres casos de interés: antes del cruce de las separatrices $\xi = 0.3$ (color azul), sistema cercano al cruce $\xi \approx 0.4$ (color verde) y después del cruce $\xi = 0.5$ (color rojo). Además, al igual que se ha hecho en la fase simétrica, se han utilizado tres valores de N diferentes: 1000 (línea continua), 100 (línea discontinua) y 50 (línea discontinua punteada).

Observando la gráfica de la frecuencia efectiva, panel izquierdo de la figura 3.4, se aprecia cómo el espaciado entre niveles tiende a cero al cruzar las energías de transición conforme se aumenta el tamaño del sistema. Además, cabe destacar que conforme se aumenta el valor de N , el sistema tiende a la energía de transición por la derecha para la transición debida al máximo central, mientras que para la transición debida a la asíntota, el sistema tiende a la energía de transición por la izquierda para valores de ξ situados entre el punto crítico y el cruce de ambas separatrices (véase los mínimos izquierdos de las curvas azules o derechos de las curvas rojas).

Por último, en el panel derecho de la fig. 3.4, se observa que $\langle \hat{n} \rangle / N$ tiende a cero al cruzar la separatriz debida al máximo central y a uno al cruzar la transición debida a la anarmonicidad. La línea verde corresponde a un valor de ξ próximo al cruce de las separatrices. En este caso se percibe que tanto antes como después, $\langle \hat{n} \rangle / N$ toma un valor constante próximo a 0.5 y el sistema experimenta un cambio abrupto al cruzar la zona de alta densidad de estados. Este fenómeno se acentúa para valores grandes de N .

Tras el estudio del espaciado entre niveles y del observable \hat{n} , se analizan las funciones de onda. En la figura 3.5 se incluyen los tres casos de interés: antes del cruce $\xi = 0.3$ (panel superior), justo en el cruce $\xi \approx 0.4$ (panel central) y después del cruce de ambas separatrices $\xi = 0.6$ (panel inferior), fijando $\alpha = -0.6$, $\ell = 0$ y $N = 200$. En los tres casos, la razón de participación calculada en la base lineal presenta un mínimo cuando atraviesa la transición. En el caso antes del cruce ($\xi = 0.3$), el mínimo de más baja energía corresponde a la transición a la linealidad, $f_1^{\text{ESQPT}}(\xi, \alpha)$. Como era de esperar, esta transición se caracteriza por una función de onda que tiene un peso muy grande en el primer estado de la base del oscilador armónico, $|[N] n^0\rangle = |[N] 0^0\rangle$. Sin embargo, en la transición debida a la anarmonicidad, $f_2^{\text{ESQPT}}(\xi, \alpha)$, la componente con el máximo peso corresponde al último estado de la base, $|[N] N^0\rangle$, siendo N par, como ocurría en la fase simétrica, $\xi < \xi_c$. En ambos casos se ha incluido un panel adicional con las componentes al cuadrado de las funciones de onda de aquellos estados con menor PR (obviando los extremos del sistema).

Algo parecido ocurre cuando las separatrices se han cruzado, $\xi = 0.6$ (panel inferior de la fig. 3.5). En este caso el mínimo de menor energía está asociado a la anarmonicidad y los autoestados con energías más cercanas a la energía crítica de dicha transición tienen una componente dominante en $|[N] N^0\rangle$. En el panel interior izquierdo se han representado los coeficientes al cuadrado de la función de onda frente a n/N para los dos estados más cercanos a esta transición, usando líneas continuas rojas y líneas discontinuas negras. Por último, también se ha incluido un panel con la función de onda del

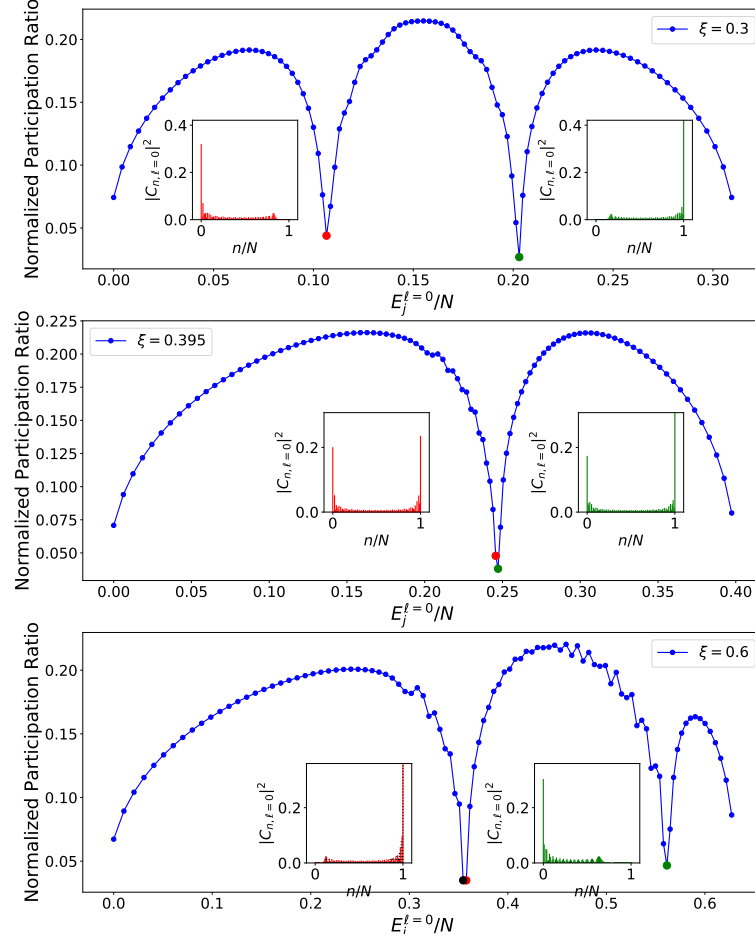


Figura 3.5: Razón de participación normalizada en la base de $U(2)$ frente a la energía de excitación normalizada para un sistema con $N = 200$, $\alpha = -0.6$, $\ell = 0$ y tres valores de ξ : 0.3 (panel superior), 0.395 (panel medio) y 0.6. Se han destacado con diferentes colores aquellos puntos más cercanos a las transiciones, y se han incluido paneles adicionales donde se representan las componentes al cuadrado de la función de onda frente al número cuántico normalizado, n/N . En el panel inferior correspondiente a $\xi = 0.6$, en la transición que tiene lugar a más baja energía, existen dos puntos cercanos a la energía crítica con valores similares de la razón de participación. Se representan las componentes de ambas funciones de onda en el gráfico de barras del panel situado a la izquierda, con líneas rojas continuas y líneas negras discontinuas, apreciándose una alta similitud entre ambas funciones de onda.

segundo mínimo, volviéndose a evidenciar que el coeficiente $|C_{n=0,\ell=0}|$ es el dominante

3. EFECTO DE LA ANARMONICIDAD EN EL LÍMITE BIDIMENSIONAL DEL MODELO DE VIBRONES

en el caso de la ESQPT asociada al máximo central.

Para terminar, se ha estudiado la función de onda en un entorno cercano al cruce de las separatrices, $\xi = 0.395$ (panel central de la fig. 3.5). En este caso la función de onda del estado de transición también está localizada en la base de $U(2)$, traduciéndose este hecho en un mínimo en la razón de participación. Sin embargo, en este caso la función de onda no tiene una componente predominante, sino dos. En los paneles internos se han representado los coeficientes al cuadrado de las funciones de onda para los dos estados consecutivos más cercanos a la transición. Ambos tienen dos componentes predominantes: una en el primer estado de la base $|[N] 0^0\rangle$ y otra en el último $|[N] N^0\rangle$, siendo N par en este caso. Se concluye que los efectos observados sobre las funciones de onda debidos a ambas transiciones se superponen cuando estas se cruzan.

3.2. Efecto de la barrera centrífuga y dependencia con ℓ

Como ya se vio en el capítulo anterior, los precursores de la ESQPT asociada al máximo en el origen del funcional de energía se hacen cada vez más débiles conforme aumenta el momento angular vibracional. La función de onda sigue estando localizada en el primer estado de la base, que para casos con $\ell \neq 0$ sería el primer estado del bloque ℓ considerado, $|[N] n^\ell\rangle = |[N] |\ell^\ell\rangle$. La localización se atenúa conforme crece el valor del momento angular ℓ , lo que se debe a la influencia de la barrera centrífuga [32].

En esta sección se analizará la transición debida a la anarmonicidad al aumentar el momento angular. Para ello se recurrirá de nuevo a la susceptibilidad de la fidelidad cuántica. En este caso, hay dos parámetros de control, pudiéndose perturbar el sistema tanto en ξ como en α . No obstante, se ha comprobado que lo más apropiado es definir un nuevo parámetro de control [32], al igual que se hizo con el Hamiltoniano (2.4), que permita ir de una simetría dinámica a otra. Bajo esta tesitura, basta fijar ξ , α y N , y multiplicar cada término del Hamiltoniano por su correspondiente peso. Con este modo de proceder, el Hamiltoniano (3.1) puede reescribirse como

$$\hat{H}_{\xi,\alpha}(\lambda) = (1 - \lambda) \left[(1 - \xi)\hat{n} + \frac{\alpha}{N - 1}\hat{n}(\hat{n} + 1) \right] + (1 + \lambda) \left[\frac{\xi}{N - 1}\hat{P} \right]. \quad (3.8)$$

En los distintos paneles de la figura 3.6 se ha representado la QFS para $\lambda = 0$ y, en la figura 3.7, el valor esperado de \hat{n} , ambas magnitudes frente a la energía de excitación normalizada. En todos ellos se ha mantenido $\alpha = -0.6$ constante y $N = 500$, incluyendo diferentes valores del momento angular: $\ell = 0$ (línea azul continua), 1 (línea roja continua), 2 (línea amarilla discontinua), 3 (línea verde punteada) y 4 (línea fucsia punteada).

En los paneles superiores izquierdos de las figuras 3.6 y 3.7 se fija ξ en 0.15, situando al sistema en la fase lineal. En esta fase, cuando α es igual a cero, la QFS es mínima a energías bajas y a energías altas, experimentando un aumento suave en la zona intermedia del espectro. Cuando se introduce el término anarmónico con $\alpha < 0$, aparece un pico abrupto en la energía de transición. Como ya se ha visto, esta ESQPT se corresponde

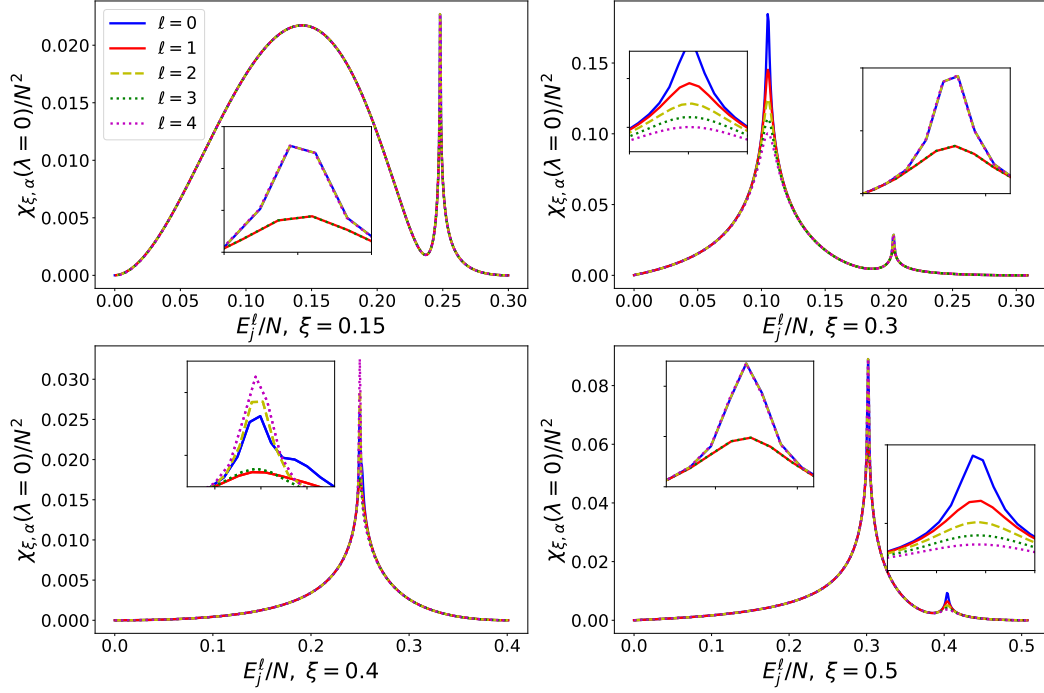


Figura 3.6: De arriba abajo y de izquierda a derecha, se representa la QFS para $\lambda = 0$ frente a la energía de excitación normalizada para $\xi = 0.15, 0.3, 0.4$ y 0.5 ; fijando $\alpha = -0.6$ y $N = 500$. Se consideran distintos valores del momento angular ℓ : 0 (línea azul continua), 1 (línea roja continua), 2 (línea amarilla discontinua), 3 (línea verde punteada) y 4 (línea fucsia punteada). En los paneles interiores se ha aumentado los picos de cada ESQPT.

con los efectos de borde del sistema, quedando la curva que se observaba para $\alpha = 0$ entre el estado fundamental y la energía de transición de este nuevo Hamiltoniano anarmónico. Se ha añadido un panel adicional en el gráfico superior izquierdo de la fig. 3.6 para ver este pico en detalle. Cabe destacar que esta ESQPT presenta una dependencia más compleja con el momento angular. Se aprecia que la QFS toma dos valores diferentes en función de si el momento angular es par o impar, teniendo los valores impares una QFS menor, aunque los precursores de la ESQPT mantienen la misma intensidad al aumentar ℓ . El mismo resultado se obtiene con el valor esperado del operador \hat{n} , en el panel superior izquierdo de la fig. 3.7. Este toma dos valores máximos en la energía de transición según se consideren momentos angulares pares o impares, teniendo estos últimos un valor menor. El efecto de la ESQPT tampoco se ve atenuado al aumentar el momento angular.

Este comportamiento diferente en función de la paridad del momento angular, puede

3. EFECTO DE LA ANARMONICIDAD EN EL LÍMITE BIDIMENSIONAL DEL MODELO DE VIBRONES

explicarse teniendo en cuenta la estructura de la base del oscilador cilíndrico. Fijado el tamaño del sistema, N , se puede dividir la base en bloques con distintos momentos angulares, ℓ . A cada bloque le corresponde un valor mínimo del número cuántico de vibración, n_{\min} , y un valor máximo, n_{\max} . El valor mínimo solo depende del momento angular del bloque considerado, $n_{\min} = |\ell|$. Sin embargo, el valor máximo depende de la paridad de N y de ℓ . Si el sistema tiene un número par de bosones ($\text{mód}(N, 2) = 0$), $n_{\max} = N$ para aquellos bloques con momento angular par y $n_{\max} = N - 1$ para los de momento angular impar. Por el contrario, si el sistema posee un número impar de bosones ($\text{mód}(N, 2) = 1$), el n_{\max} de los estados con momento angular impar ($n_{\max} = N$) es mayor que los de momento angular par ($n_{\max} = N - 1$). Esta ESQPT está asociada al comportamiento asintótico del funcional de energía y, a mayor valor de n , la función de la base explora valores más cercanos al valor asintótico. Como se estudió en la sección anterior, la función de onda del estado crítico se localiza en el último estado del bloque de la base del oscilador cilíndrico y el número de cuantos de dicho estado está vinculado a las paridades de N y ℓ . Si N es par (impar), los precursores de esta ESQPT serán más notorios para momentos angulares pares (impares). En el caso considerado en las figuras 3.6 y 3.7 N es par.

Dejando atrás la fase simétrica y fijando ξ en 0.3, valor previo al cruce de las separatrices, la QFS (panel superior derecho de la fig. 3.6) muestra un máximo bien definido al atravesar cada una de las transiciones, siendo el primer máximo superior al segundo. En este caso, el máximo debido a la transición a la linealidad (menor energía) es mayor que el debido al término anarmónico. Sin embargo, el precursor de la ESQPT debida al máximo central se va atenuando conforme se aumenta el momento angular (véase panel interno izquierdo de la gráfica). Lo mismo ocurre con el valor esperado de \hat{n} , como se muestra en el panel superior derecho de la fig. 3.7. En este caso, el valor es mínimo para la transición a la linealidad, siendo este extremo cada vez más débil conforme aumenta el momento angular. Esto no ocurre con la transición debida a la asíntota. En esta transición, la QFS presenta un máximo de menor intensidad que el de la otra transición con $\ell = 0$, pero que se mantiene constante conforme aumenta el momento angular. Más concretamente la QFS toma de nuevo dos valores distintos, uno mayor para momentos angulares pares y otro menor para los impares, pero en ningún caso estos valores se ven alterados al considerar momentos angulares mayores. Lo mismo ocurre con el valor esperado de \hat{n} , toma dos valores máximos al cruzar la segunda separatriz, pero ninguno se ve atenuado al aumentar ℓ .

Otro caso similar a este último se observa cuando ambas separatrices ya se han cruzado y la transición debida a la asíntota se encuentra a menor energía que la debida al máximo central (paneles inferiores derechos de las figuras 3.6 y 3.7 para $\xi = 0.5$). El análisis realizado puede ser trasladado a este caso. La única diferencia radica en que la QFS es máxima al cruzar la primera separatriz, que en este caso corresponde a la ESQPT asociada al valor asintótico del funcional de energía. A energías mayores la QFS presenta otro extremo de menor tamaño asociado a la transición debida al máximo en el origen. Todo lo demás es extrapolable: en la transición debida a la asíntota, la QFS y el valor esperado de \hat{n} toman dos valores extremos que no se ven afectados por el

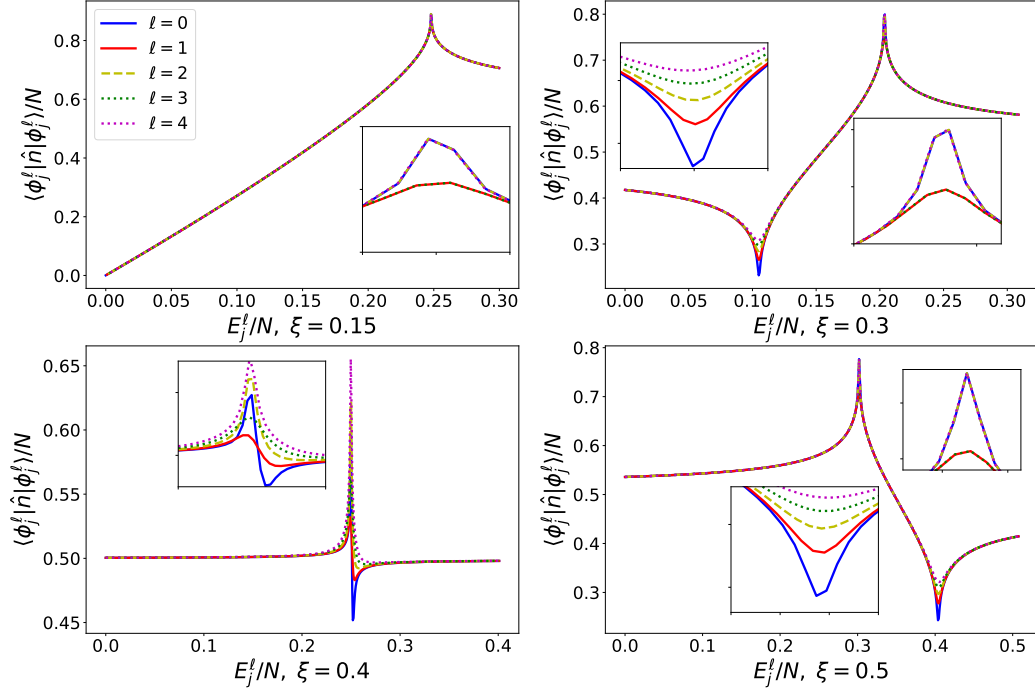


Figura 3.7: De arriba abajo, y de izquierda a derecha se representa el valor esperado de \hat{n} frente a la energía de excitación normalizada para $\xi = 0.15, 0.3, 0.4$ y 0.5 ; fijando $\alpha = -0.6$ y $N = 500$. Se consideran distintos valores del momento angular ℓ : 0 (línea azul continua), 1 (línea roja continua), 2 (línea amarilla discontinua), 3 (línea verde punteada) y 4 (línea fucsia punteada). Los paneles interiores muestran un aumento en las regiones donde tienen lugar las ESQPTs.

aumento de ℓ ; y los extremos debidos al máximo central se van debilitando conforme se aumenta el momento angular.

El último caso de interés corresponde con el cruce de ambas separatrices. Este caso se encuentra representado en los paneles inferiores izquierdos de las figuras 3.6 y 3.7 para $\xi = 0.4$. Como ya se ha visto al estudiar las funciones de onda, los efectos de ambas transiciones se superponen en este punto. Esto mismo se observa al estudiar la QFS en la figura 3.6. Se separan los valores correspondientes a momentos angulares pares e impares, siendo máximos los primeros. En ambos casos, el valor máximo de la QFS crece con el valor del momento angular. El máximo más grande lo tiene la curva correspondiente al momento angular $\ell = 4$, seguido por $\ell = 2$ y, por último, $\ell = 0$. Con los momentos angulares impares no se aprecia con tanta claridad, pero en el panel

3. EFECTO DE LA ANARMONICIDAD EN EL LÍMITE BIDIMENSIONAL DEL MODELO DE VIBRONES

interior se ve cómo la línea verde punteada ($\ell = 3$) está por encima de la roja continua ($\ell = 1$). Con el valor esperado de \hat{n} ocurre algo parecido, ya que toma un valor constante en todo el rango de energía excepto cuando el sistema se acerca a la transición, energía a la cual se aprecia un cambio abrupto. Mirando en detalle este cambio con la ayuda del aumento del panel interno, se observa que en esa región de energía el valor esperado de \hat{n} presenta un máximo seguido de un mínimo para $\ell = 0$ y 1, mientras que solo presenta un máximo para valores mayores del momento angular. Este comportamiento se debe a que el sistema experimenta antes los cambios debidos al valor asintótico del funcional de energía. Cruzada esta energía, el sistema se vuelve a ver afectado por los cambios de la segunda ESQPT, la debida al máximo en el origen. Esta última solo es apreciable para valores pequeños del momento angular, fenómeno en concordancia con lo observado para otros valores del parámetro de control ξ . Este hecho evidencia que el sistema se acerca al cruce entre ambas separatrices por la derecha del espectro (ver figura 3.1). Esta es la razón por la que al estudiar las funciones de onda, panel central de la fig. 3.5, se haya considerado un valor del parámetro de control ligeramente más pequeño que 0.4, para así poder observar con más claridad la superposición de ambos fenómenos en las funciones de onda de los estados en un entorno cercano a la ESQPT.

Por último, se estudiará la dependencia que presenta la energía de excitación normalizada $(E_{\nu_b, \ell} - E_{0,0})/N$ con el momento angular vibracional ℓ con la ayuda del diagrama de monodromía cuántica. En la figura 3.8 se representa mediante puntos azules la energía de excitación normalizada frente a ℓ para diferentes valores del parámetro de control ξ , $\alpha = -0.6$ y $N = 30$. Se han unido con una línea negra continua los i -ésimos estados excitados de los diferentes bloques de momento angular, que son estados con idéntico número cuántico de flexión ν_b en el límite no lineal. Se han usado líneas rojas discontinuas para unir a niveles con un mismo número cuántico vibracional n (solo aquellos con n par), el cual está relacionado con el número cuántico de flexión por la relación (1.14).

En el panel superior izquierdo de la fig. 3.8 se fija el parámetro ξ en 0.15, situando al sistema en la fase simétrica/lineal del espectro. Se observa que para los estados previos a la transición debida a la anarmonicidad, la energía de excitación tiene una dependencia lineal con el número cuántico ν_b . Sin embargo, esta dependencia se vuelve más compleja una vez se cruza la ESQPT. Por el contrario, aun sin encontrarse el sistema en la simetría dinámica pura de $U(2)$, se aprecia cómo la dependencia de los estados con el número cuántico n es similar antes y después de la transición.

Estudiando ahora el caso previo al cruce de las separatrices en la fase no simétrica, $\xi = 0.3$ (panel superior derecho), lo primero que salta a la vista es que aparecen energías de excitación negativas, al igual que ocurre para $\xi = 0.4$ (panel inferior izquierdo) o $\xi = 0.5$ (panel inferior derecho). Es muy importante destacar que, físicamente, el estado fundamental corresponde al nivel menos energético de la banda $\ell = 0$. Este contratiempo puede esquivarse de dos maneras distintas. La primera y más sencilla es estudiar solamente aquellos niveles con valores pequeños del momento angular, algo que se viene haciendo desde el principio, ya que que no se dispone de información experimental para valores de ℓ cercanos a N . Otra opción para evitar este comportamiento sería considerar la interacción $\hat{\ell}^2$ en el Hamiltoniano (3.1). Como ya se ha estudiado, el

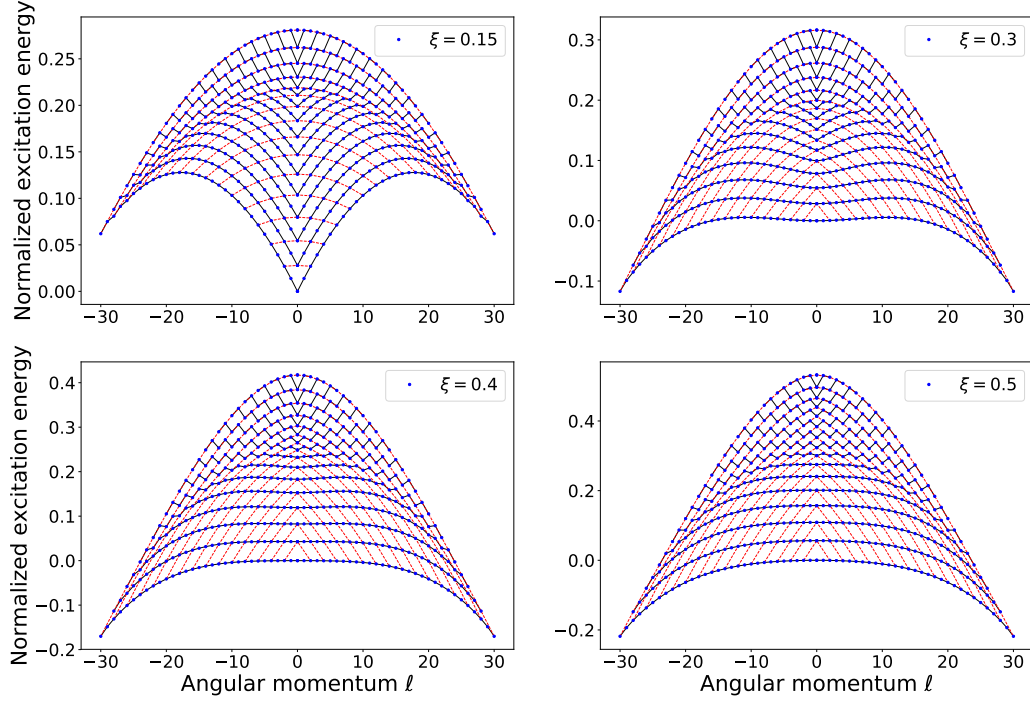


Figura 3.8: De izquierda a derecha, de arriba abajo, diagramas de monodromía cuántica para $\xi = 0.15, 0.3, 0.4$ y 0.5 , para un sistema con $\alpha = -0.6$ y $N = 30$. Los puntos azules representan la energía de excitación normalizada $(E_{\nu_b, \ell} - E_{0,0})/N$, las líneas negras continuas unen estados con el mismo número cuántico ν_b , mientras que las rojas discontinuas unen aquellos estados con mismo n (solo para n pares).

operador $\hat{\ell}^2$ pertenece a ambas cadenas algebraicas y las funciones de onda tienen bien definido el momento angular vibracional. Por este motivo, la inclusión de este nuevo término no afectaría a la fenomenología estudiada, tan solo desplazaría cada origen de banda rotacional. Si se denomina $|\phi_i^\ell\rangle$ al autoestado correspondiente al autovalor $E_{i,\ell}$ del Hamiltoniano (3.1) y se considera un nuevo Hamiltoniano $\hat{H}_{\xi,\alpha} + \frac{\beta}{N-1}\hat{\ell}^2$,

$$\left[\hat{H}_{\xi,\alpha} + \frac{\beta}{N-1}\hat{\ell}^2 \right] |\phi_i^\ell\rangle = \left[E_{i,\ell} + \frac{\beta}{N-1}\ell^2 \right] |\phi_i^\ell\rangle, \quad (3.9)$$

se demuestra que las autofunciones de $\hat{H}_{\xi,\alpha}$ son también autofunciones de $\hat{H}_{\xi,\alpha} + \frac{\beta}{N-1}\hat{\ell}^2$ con autovalores $E_{i,\ell} + \frac{\beta}{N-1}\ell^2$. A falta de un valor real de β proveniente de un problema molecular, se estimará un valor que nos ayude a cancelar este efecto de la anarmonicidad sobre estados con momentos angulares grandes. Para ello se analizará de dónde proviene

3. EFECTO DE LA ANARMONICIDAD EN EL LÍMITE BIDIMENSIONAL DEL MODELO DE VIBRONES

este efecto.

El estado j -ésimo del bloque ℓ tendrá un número cuántico n dado por $n = 2j + |\ell|$, misma relación que la que relaciona n con el número cuántico de flexión, ec. (1.14), por lo que en adelante $j = \nu_b$. La relación (1.14) justificaría la dependencia lineal de las energías de excitación con ℓ para $\xi = 0$ (límite lineal) e incluso se puede extrapolar este resultado a la zona $0 < \xi < \xi_c$ y a la fase lineal de estados excitados, como se ha comprobado numéricamente [21, 37, 38, 62]. Con el término $\hat{n}(\hat{n} + 1)$ se puede proceder de la misma forma,

$$\hat{n}(\hat{n} + 1) \longrightarrow 4\nu_b^2 + (4\nu_b + 1)|\ell| + 2\nu_b + \ell^2 . \quad (3.10)$$

Se observa que dicho término incorpora una dependencia $-\frac{|\alpha|}{N-1}\ell^2$ al Hamiltoniano que se hará notar en la fase de estados excitados donde domine la anarmonicidad, es decir, más allá del límite asintótico. Para compensar esta dependencia cuadrática en ℓ , bastaría incluir un término $\frac{\beta}{N-1}\hat{\ell}^2$ con $\beta = -\alpha = |\alpha|$:

$$\hat{H} = (1 - \xi)\hat{n} + \frac{|\alpha|}{N-1}\hat{\ell}^2 + \frac{\alpha}{N-1}\hat{n}(\hat{n} + 1) + \frac{\xi}{N-1}\hat{P} . \quad (3.11)$$

Hay que destacar que la contribución del término $\hat{\ell}^2$ en el funcional de energía no tiene por qué tenerse en cuenta. El término $\hat{\ell}^2$ corresponde con un operador de dos cuerpos y, al igual que se hace con $\hat{n}(\hat{n} + 1)$ y \hat{P} , el coeficiente que lo acompaña se divide entre $N - 1$. Sin embargo, la contribución al funcional de energía de $\hat{\ell}^2$ es la misma que la del operador de un cuerpo \hat{n} (véase apéndice B), por lo que en el límite termodinámico se anulará,

$$\frac{|\alpha|}{N-1} \frac{\langle [N] r | \hat{\ell}^2 | [N] r \rangle}{N} = \frac{|\alpha|}{N-1} \frac{r^2}{1+r^2} \xrightarrow{N \rightarrow \infty} 0 . \quad (3.12)$$

Los distintos paneles que aparecen en la figura 3.9, se corresponden con los sistemas considerados en los paneles de la gráfica 3.8 pero incluyendo la nueva interacción $\frac{|\alpha|}{N-1}\hat{\ell}^2$. Este término elimina las energías de excitación negativas para momentos angulares grandes de la zona no simétrica, $\xi > \xi_c$, al mismo tiempo que modifica la dependencia con ℓ del sistema con $\xi = 0.15$. Para este último caso, incluido en el panel superior izquierdo de la figura 3.9, se mantiene una dependencia lineal del ν_b -ésimo nivel de excitación con ℓ para los estados previos a la transición, volviéndose esta dependencia más compleja en la fase donde el efecto de la anarmonicidad se hace dominante (línea negra continua). Sin embargo, la dependencia de los estados con igual número cuántico n con ℓ sigue siendo cuadrática en ambos casos, para los estados previos y posteriores a la ESQPT, pero con signo contrario a la dependencia observada en el sistema sin la interacción $\hat{\ell}^2$ (panel superior izquierdo de la figura 3.8).

Si se estudia el caso $\xi = 0.3$, que se encuentra entre el punto crítico $\xi_c = 0.2$ y el cruce de separatrices, se observa que, si no se añade la interacción $\hat{\ell}^2$, los estados menos energéticos de cada banda e igual ν_b , pasan de presentar una dependencia proporcional a ℓ^2 para momentos angulares pequeños a $-\ell^2$ para momentos angulares grandes (fig. 3.8). En los estados más excitados, tras cruzar la primera ESQPT, la dependencia

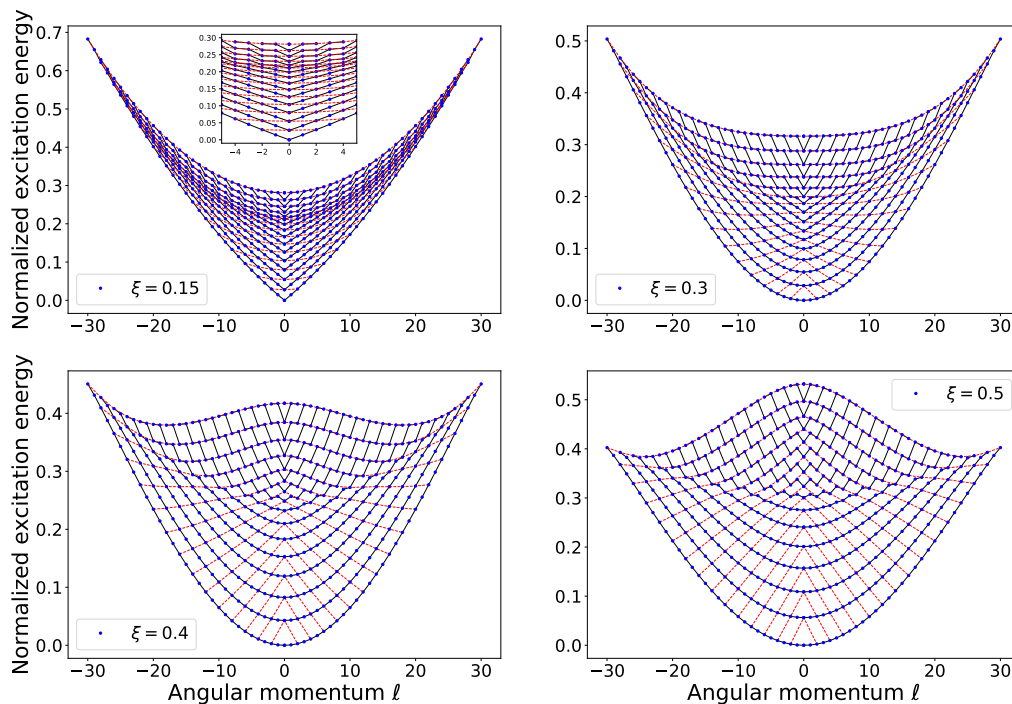


Figura 3.9: De izquierda a derecha, de arriba abajo, diagramas de monodromía cuántica para $\xi = 0.15, 0.3, 0.4$ y 0.5 , para un sistema con $\alpha = -0.6, \beta = 0.6$ y $N = 30$. Los puntos azules representan la energía de excitación normalizada $(E_{\nu_b, \ell} - E_{0,0})/N$, las líneas negras continuas unen estados con el mismo número cuántico ν_b , mientras que las rojas discontinuas unen aquellos estados con mismo n (solo para n pares).

con ℓ es aproximadamente lineal hasta momentos angulares grandes, donde el nivel de excitación cruza la segunda separatriz. Por último, los niveles más excitados presentan el mismo comportamiento observado en la fase simétrica del espectro ($\xi < \xi_c$). Si ahora se estudia la dependencia de los estados con mismo número cuántico n con el momento angular vibracional (línea roja discontinua), se observa que antes de la primera ESQPT se aprecia una dependencia lineal con ℓ . Esta dependencia se torna cuadrática una vez cruzada la primera ESQPT y se mantiene así hasta el último estado excitado, no viéndose afectada por la segunda transición. Si ahora se estudia este mismo sistema pero considerando el término ℓ^2 , panel superior derecho de la figura 3.9, se observa una dependencia cuadrática de la energía con el momento angular para aquellos niveles con mismo número cuántico de flexión ν_b (línea negra continua) antes de ambas transiciones. Cruzando la primera transición, que solo es apreciable a momentos angulares bajos, la dependencia se vuelve lineal. Tras la segunda transición, los niveles con mismo ν_b no

3. EFECTO DE LA ANARMONICIDAD EN EL LÍMITE BIDIMENSIONAL DEL MODELO DE VIBRONES

presentan una dependencia clara con ℓ , no ocurriendo lo mismo para aquellos niveles de energía con mismo n (línea roja discontinua), los cuales presentan una dependencia cuadrática con el momento angular.

El siguiente sistema que se estudiará será con $\xi = 0.4$ (paneles inferiores izquierdo de las figuras 3.8 y 3.9). En este caso solo se observa una ESQPT resultado del cruce de ambas separatrices, y el comportamiento observado es parecido al que presenta el sistema con $\xi = 0.3$ con la salvedad que no existe fase lineal entre ambas transiciones. Más concretamente, no existe una zona del espectro en la que los niveles con mismo ν_b tengan una dependencia lineal con ℓ . En la fig. 3.8 tampoco queda clara la dependencia cuadrática (con constante de proporcionalidad positiva) para valores pequeños del momento angular.

Para terminar, se va a estudiar un sistema situado tras el cruce de separatrices, con $\xi = 0.5$ (paneles inferiores derechos de las figuras 3.8 y 3.9). Para el sistema sin el término $\hat{\ell}^2$ se observa una dependencia cuadrática con el momento angular para estados de igual ν_b . Esta dependencia se vuelve más compleja al cruzar la transición debida a la asíntota y no se observa un cambio en su comportamiento al cruzar la transición debida al máximo central. Sin embargo, siguiendo estados con el mismo número cuántico n , se observa una fase donde la dependencia es lineal con ℓ antes de la primera transición (la debida a la anarmonicidad) y que se vuelve cuadrática tras esta; aunque para los valores cercanos a $\ell = 0$, esta dependencia sigue siendo lineal hasta que la energía de excitación normalizada alcanza un valor cercano a 0.4, momento en el que cruza la transición debida al máximo central. En la fig. 3.9 se muestran los resultados para el sistema $\xi = 0.5$, donde se introduce el operador $\hat{\ell}^2$ al Hamiltoniano con un peso igual que el término anarmónico pero con signo contrario. Los niveles con igual ν_b tienen una dependencia cuadrática (positiva) con el momento angular antes de las transiciones. Esta dependencia se pierde tras cruzar la primera transición. Por el contrario, siguiendo los niveles con mismo número cuántico n , la dependencia con el momento angular se mantiene lineal antes y después de la primera transición (la debida a la anarmonicidad), pero con pendientes distintas. Una vez cruzada la transición del máximo central, esta dependencia se vuelve cuadrática (negativa).

Se puede concluir que en la fase simétrica del sistema ($\xi < \xi_c$), la anarmonicidad introduce una nueva fase de estados excitados cuyos estados se asemejan a los de la simetría dinámica $U(2)$. Tras el punto crítico $\xi_c = 0.2$, se distinguen claramente dos ESQPTs, excepto en el valor de ξ en el que tiene lugar el cruce de ambas separatrices. Por encima de estas separatrices aparece una fase de estados excitados donde domina la anarmonicidad y que tiene características similares a la que se observa en la zona previa a la ruptura de simetría $\xi < \xi_c$. Además se ha incluido el operador $\hat{\ell}^2$ para obtener una dependencia de $E_{\nu_b, \ell}$ más física.

Volviendo a la zona antes del cruce de las ESQPTs, como esta nueva transición debida al término anarmónico está relacionada con los efectos de borde, se puede asociar este fenómeno con el cambio abrupto de un enlace. Hay que recalcar que la ruptura de un enlace está fuertemente ligada a la tensión de dicho enlace, la cual no está siendo considerada en el modelo, pero sí se puede predecir un cambio abrupto tan solo es-

tudiando de forma fenomenológica el movimiento de flexión molecular con un modelo bidimensional.

3.3. Aplicación física: isomerización HCN-HNC

Lo principales resultados de esta sección han sido publicados en la ref. [86]. Como se ha visto en el capítulo 2, es posible ajustar los parámetros espectroscópicos del 2DVM para minimizar la diferencia entre energías calculadas y los niveles vibracionales de flexión experimentales para los isómeros HCN y HNC, consiguiendo en ambos casos un buen acuerdo con los datos experimentales existentes y, por ende, las predicciones de niveles cercanos a ellos. Estos ajustes son el punto de partida para mejorar la comprensión de la isomerización que tiene lugar en el sistema [H,C,N].

El proceso de isomerización en el que el átomo de hidrógeno pasa de estar preferentemente ligado al átomo de carbono a estar ligado al átomo de nitrógeno, ha sido motivo de estudio por existir un conjunto bastante amplio de datos experimentales disponibles [44, 46] así como de resultados de cálculos *ab initio* de alto nivel [45] y por el interés que ambas moléculas generan entre la comunidad científica. La finalidad de este trabajo, no solamente es reproducir los niveles de energía, algo que ya se ha visto que es posible, sino obtener información del estado de transición [86, 89, 91, 92], calculando el valor de su energía para ambas moléculas utilizando un modelo sencillo como es el 2DVM. Esto ha resultado en una aproximación en la que el proceso de isomerización molecular viene marcado por claros precursores de una ESQPT.

En lo que sigue, se considerará el sistema formado por los átomos [H,C,N] como un enlace rígido entre el carbono y el nitrógeno que se puede considerar desacoplado de la dinámica de flexión. Esta dinámica de flexión vendrá dada por el movimiento del átomo de hidrógeno que, al ser más ligero que el resto, tendrá un carácter cuántico (véase figura 3.10). Con este planteamiento simplificado, se asignará un álgebra $U(3)$ para cada molécula, de forma que cada una de ellas estará relacionada con un funcional de energía calculado con el formalismo del estado coherente. Este esquema se muestra en la figura 3.10, utilizando el color azul para el HCN y el color rojo para el HNC. De esta forma, existen dos pozos que, en primera aproximación, podrían considerarse osciladores armónicos bidimensionales y la barrera asintótica marca la energía del estado de transición en la reacción de isomerización.

En cada molécula, el átomo de hidrógeno estará ligado a uno de los dos átomos del sistema C-N, pero, al aumentar la energía del modo de vibración de flexión, llegará un momento en el que el hidrógeno se deslocalice al cruzar el sistema la energía del estado de transición, E_{ts} . Aunque en el problema se trata la terna [H,C,N], hay que destacar que en ningún momento se consideran interacciones entre ambos isómeros. Para ello habría que considerar estructuras algebraicas tales como $U(3) \otimes U(3)$ o métodos como la mezcla de configuraciones, por lo que al despreciar dichas interacciones, no serán creíbles aquellos estados más allá de la barrera. Además, se accederá al estado de transición teniendo en cuenta solamente el grado de libertad de flexión, sin considerar el grado de libertad

3. EFECTO DE LA ANARMONICIDAD EN EL LÍMITE BIDIMENSIONAL DEL MODELO DE VIBRONES

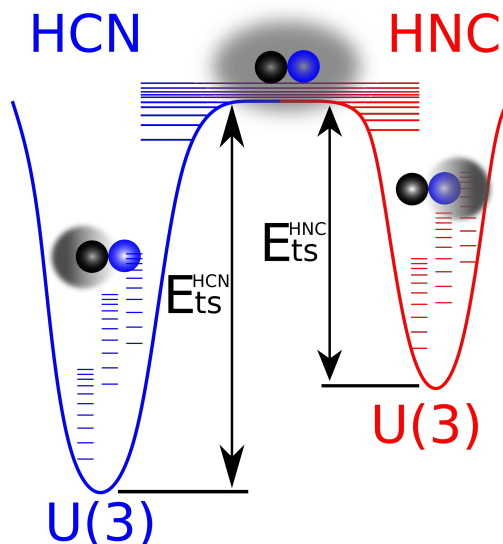


Figura 3.10: Esquema simplificado usando potenciales monodimensionales para la isomerización del sistema HCN-HNC. Los círculos negros y azules se corresponden con los átomos de carbono y nitrógeno, respectivamente, mientras que el hidrógeno ha sido representado por una nube gris para remarcar su carácter cuántico.

vibracional de tensión con el enlace CN, el cual resulta relevante para una descripción completa del proceso de isomerización.

Como ya se ha visto en el capítulo 2, las energías vibracionales reportadas experimentalmente, hasta la fecha de publicación del trabajo [86], quedaban lejos de las respectivas barreras, y no proporcionan la suficiente información espectroscópica como para obtener valores aceptables para la energía del estado de transición. Es por esta razón que, siguiendo el procedimiento de [89], se hará uso de datos *ab initio* [45] asignados espectroscópicamente tras un exhaustivo análisis [44, 46]. De esta forma se cuenta con un total de 143 niveles de energía puramente vibracionales para el HCN, llegando a momentos angulares de $\ell_{\max} = 12$, y 41 para el HNC, con $\ell_{\max} = 9$, en comparación con los 30 (19) niveles experimentales para el HCN (HNC).

Una vez seleccionados los datos *ab initio* que se van a utilizar, queda optimizar el Hamiltoniano (2.4) para reproducir lo más fielmente posible la información de la que se dispone. Para ello se utilizará el mismo procedimiento usado en el capítulo 2. Como se puede observar en la tabla 3.1, aparte de las interacciones de uno y dos cuerpos, para el HCN se ha utilizado la interacción $\hat{n}^2 \hat{W}^2 + \hat{W}^2 \hat{n}^2$, que acopla el operador de Casimir de $SO(3)$ con el término anarmónico. El número total de bosones se ha mantenido igual al definido en el capítulo 2. El error de ambos ajustes se expresa en términos del parámetro estadístico *rms*, obteniéndose resultados de sensiblemente peor calidad que los obtenidos

3.3 Aplicación física: isomerización HCN-HNC

Molécula	P_{11}	P_{21}	P_{22}	P_{23}	$P_{45} \times 10^4$	N	rms
HCN	2308.3(6)	-39.947(14)	21.810(6)	-10.635(3)	-1.311(3)	50	19.37
HNC	1024.9(1.4)	-18.59(4)	13.362(23)	-5.085(11)	-	40	14.91

Cuadro 3.1: Parámetros P_{ij} optimizados (cm^{-1}), rms (cm^{-1}) y número total de bosones para los ajustes realizados a los datos *ab initio* [44, 45, 91] de los isómeros HCN y HNC.

en el ajuste a los datos experimentales. Si se calcula la desviación existente entre los niveles calculados *ab initio* y los experimentales, se tiene que para el HCN coinciden 30 niveles de energía y la desviación es de 48.17 cm^{-1} , mientras que para el HNC hay 19 datos en común y una desviación de 61.03 cm^{-1} .

n^ℓ	Cal.	A.I.	Exp.	Cal.-A.I.	n^ℓ	Cal.	A.I.	Exp.	Cal.-A.I.
0^0	0.00	0.0	0.00	0.00	15^5	10271.84	10272.4	-	-0.56
2^0	1397.37	1414.9	1411.41	-17.53	17^5	11523.63	11524.5	-	-0.87
4^0	2794.18	2801.5	2802.95	-7.32	19^5	12736.94	12735.3	-	1.64
6^0	4176.72	4176.2	4174.6	0.52	21^5	13900.00	13904.4	-	-4.40
8^0	5539.49	5537.8	5525.81	1.69	23^5	14994.96	14999.5	-	-4.54
10^0	6880.62	6879.6	6855.44	1.02	25^5	16001.68	15977.0	-	24.68
12^0	8199.11	8197.5	-	1.61	6^6	4364.01	4374.2	4312.62	-10.19
14^0	9493.02	9488.5	-	4.52	8^6	5732.92	5735.5	5662.62	-2.58
16^0	10758.47	10749.7	-	8.77	10^6	7077.96	7081.0	-	-3.04
18^0	11989.00	11977.7	-	11.30	12^6	8399.41	8403.4	-	-3.99
20^0	13174.69	13166.0	-	8.69	14^6	9696.24	9699.1	-	-2.86
22^0	14299.99	14295.7	-	4.29	16^6	10965.19	10965.3	-	-0.11
24^0	15331.89	15357.0	-	-25.11	18^6	12200.26	12199.2	-	1.06
26^0	16156.61	16218.4	-	-61.79	20^6	13392.04	13395.1	-	-3.06
1^1	701.31	718.8	711.97	-17.49	22^6	14525.97	14537.2	-	-11.23
3^1	2101.56	2117.3	2113.28	-15.74	24^6	15573.57	15616.4	-	-42.83
5^1	3492.70	3496.8	3495.14	-4.10	26^6	16435.99	16588.0	-	-152.01
7^1	4865.98	4865.7	4856.74	0.28	7^7	5121.38	5122.8	5041.65	-1.42
9^1	6218.21	6218.3	6197.44	-0.09	9^7	6479.73	6479.7	6385.04	0.03

Continúa en la siguiente página.

3. EFECTO DE LA ANARMONICIDAD EN EL LÍMITE BIDIMENSIONAL DEL MODELO DE VIBRONES

n^ℓ	Cal.	A.I.	Exp.	Cal.-A.I.	n^ℓ	Cal.	A.I.	Exp.	Cal.-A.I.
11 ¹	7548.28	7548.7	-	-0.42	11 ⁷	7813.95	7816.2	-	-2.25
13 ¹	8854.91	8853.6	-	1.31	13 ⁷	9124.19	9127.6	-	-3.41
15 ¹	10135.32	10130.3	-	5.02	15 ⁷	10408.64	10410.7	-	-2.06
17 ¹	11384.43	11375.6	-	8.83	17 ⁷	11662.91	11663.1	-	-0.19
19 ¹	12594.20	12585.1	-	9.10	19 ⁷	12879.56	12881.3	-	-1.74
21 ¹	13752.47	13747.5	-	4.97	21 ⁷	14047.22	14056.9	-	-9.68
23 ¹	14840.82	14828.7	-	12.12	23 ⁷	15148.59	15164.7	-	-16.11
25 ¹	15840.62	15837.6	-	3.02	25 ⁷	16162.48	16037.0	-	125.48
27 ¹	16791.49	16272.7	-	518.79	8 ⁸	5885.76	5878.6	5773.9	7.16
2 ²	1414.63	1441.1	1426.52	-26.47	10 ⁸	7233.08	7230.0	-	3.08
4 ²	2813.49	2826.2	2818.17	-12.71	12 ⁸	8556.26	8557.1	-	-0.84
6 ²	4197.28	4200.2	4189.97	-2.92	14 ⁸	9854.91	9857.1	-	-2.19
8 ²	5560.80	5561.8	5541.39	-1.00	16 ⁸	11126.22	11127.5	-	-1.28
10 ²	6902.42	6904.1	-	-1.68	18 ⁸	12364.52	12365.7	-	-1.18
12 ²	8221.28	8222.5	-	-1.22	20 ⁸	13560.76	13567.3	-	-6.54
14 ²	9515.55	9514.0	-	1.55	22 ⁸	14701.01	14719.1	-	-18.09
16 ²	10781.42	10775.8	-	5.62	24 ⁸	15759.53	15790.4	-	-30.87
18 ²	12012.48	12004.5	-	7.98	26 ⁸	16649.79	16582.6	-	67.19
20 ²	13198.86	13193.4	-	5.46	9 ⁹	6656.85	6641.9	6509.47	14.95
22 ²	14325.15	14323.2	-	1.95	11 ⁹	7992.90	7986.5	-	6.40
24 ²	15358.90	15376.2	-	-17.30	13 ⁹	9304.82	9303.7	-	1.12
26 ²	16187.86	16194.3	-	-6.44	15 ⁹	10591.40	10592.1	-	-0.70
3 ³	2138.56	2166.9	2143.75	-28.34	17 ⁹	11848.66	11849.4	-	-0.74
5 ³	3532.84	3542.7	3525.64	-9.86	19 ⁹	13069.50	13073.1	-	-3.60
7 ³	4908.02	4910.8	4887.52	-2.78	21 ⁹	14243.01	14256.5	-	-13.49
9 ³	6261.43	6263.7	6228.58	-2.27	23 ⁹	15352.61	15379.4	-	-26.79
11 ³	7592.31	7595.5	-	-3.19	25 ⁹	16376.33	16368.0	-	8.33
13 ³	8899.64	8901.0	-	-1.36	10 ¹⁰	7434.44	7412.8	-	21.64
15 ³	10180.79	10178.7	-	2.09	12 ¹⁰	8759.12	8749.2	-	9.92
17 ³	11430.82	11425.2	-	5.62	14 ¹⁰	10059.55	10056.0	-	3.55
19 ³	12641.79	12636.3	-	5.49	16 ¹⁰	11333.47	11332.4	-	1.07

Continúa en la siguiente página.

3.3 Aplicación física: isomerización HCN-HNC

n^ℓ	Cal.	A.I.	Exp.	Cal.-A.I.	n^ℓ	Cal.	A.I.	Exp.	Cal.-A.I.
21 ³	13801.68	13800.8	-	0.88	18 ¹⁰	12575.58	12576.5	-	-0.92
23 ³	14892.26	14886.5	-	5.76	20 ¹⁰	13777.20	13784.9	-	-7.70
25 ³	15894.33	15886.0	-	8.33	22 ¹⁰	14925.14	14948.4	-	-23.26
27 ³	16844.35	16453.0	-	391.35	24 ¹⁰	15996.39	16033.1	-	-36.71
4 ⁴	2871.99	2897.0	2863.78	-25.01	26 ¹⁰	16919.38	17076.0	-	-156.62
6 ⁴	4259.33	4266.7	4236.01	-7.37	11 ¹¹	8218.42	8191.1	-	27.32
8 ⁴	5625.01	5628.1	5588.0	-3.09	13 ¹¹	9531.68	9518.1	-	13.58
10 ⁴	6968.02	6971.4	-	-3.38	15 ¹¹	10820.33	10814.0	-	6.33
12 ⁴	8287.93	8291.2	-	-3.27	17 ¹¹	12080.85	12078.2	-	2.65
14 ⁴	9583.23	9584.3	-	-1.07	19 ¹¹	13306.52	13308.7	-	-2.18
16 ⁴	10850.30	10847.8	-	2.50	21 ¹¹	14486.91	14501.1	-	-14.19
18 ⁴	12082.90	12078.5	-	4.40	23 ¹¹	15606.30	15639.9	-	-33.60
20 ⁴	13271.35	13270.1	-	1.25	25 ¹¹	16642.49	16826.0	-	-183.51
22 ⁴	14400.56	14404.6	-	-4.04	12 ¹²	9008.69	8976.7	-	31.99
24 ⁴	15439.69	15363.2	-	76.49	14 ¹²	10310.50	10293.5	-	17.00
26 ⁴	16281.32	16149.0	-	132.32	16 ¹²	11586.99	11578.0	-	8.99
5 ⁵	3614.03	3632.5	3586.69	-18.47	18 ¹²	12833.23	12829.5	-	3.73
7 ⁵	4992.74	4997.8	4949.31	-5.06	20 ¹²	14040.98	14046.1	-	-5.12
9 ⁵	6348.32	6351.6	6291.32	-3.28	22 ¹²	15197.71	15220.9	-	-23.19
11 ⁵	7680.68	7684.6	-	-3.92	24 ¹²	16282.94	16302.0	-	-19.06
13 ⁵	8989.28	8992.6	-	-3.32	26 ¹²	17240.49	17318.0	-	-77.51

Cuadro 3.2: De izquierda a derecha: números cuánticos de vibración y momento angular vibracional; energías calculadas con el ajuste de la tabla 3.1; energías *ab initio* [45]; energías experimentales [44]; y diferencias entre calculadas y *ab initio* para el HCN. Las energías destacadas en negrita no han sido incluidas en el ajuste.

Los resultados de los ajustes de la tabla 3.1 se expresan en los cuadros 3.2 para el HCN y 3.3 para el HNC. En ambos casos se incluyen (de izquierda a derecha) los números cuánticos n^ℓ ; las energías obtenidas con el modelo de vibrones; los cálculos *ab initio*; los datos experimentales (cuando procede); y, por último, las diferencias entre las energías calculadas y los datos *ab initio*. Según los autores de la ref. [89], los niveles

3. EFECTO DE LA ANARMONICIDAD EN EL LÍMITE BIDIMENSIONAL DEL MODELO DE VIBRONES

n^ℓ	Cal.	A.I.	Exp.	Cal.-A.I.	n^ℓ	Cal.	A.I.	Exp.	Cal.-A.I.
2^0	956.86	941.91	926.5	14.95	6^2	2863.89	2859.41	2822.75	4.48
4^0	1904.85	1903.1	1867.05	1.75	8^2	3783.39	3784.6	-	-1.21
6^0	2840.21	2834.8	2809.29	5.41	10^2	4683.21	4705.8	-	-22.59
8^0	3759.37	3759.87	-	-0.50	3^3	1484.26	1460.15	1419.97	24.11
10^0	4658.85	4679.68	-	-20.83	5^3	2427.22	2422.32	2366.83	4.90
12^0	5535.20	5568.3	-	-33.10	7^3	3355.71	3350.06	3309.78	5.65
14^0	6384.91	6404.4	-	-19.49	9^3	4266.23	4276.16	-	-9.93
16^0	7204.30	7196.4	-	7.90	4^4	1998.15	1979.14	1913.87	19.01
18^0	7989.41	7965.3	-	24.11	6^4	2934.95	2926.63	2863.11	8.32
20^0	8735.82	8708.1	-	27.72	8^4	3855.49	3852.63	-	2.86
22^0	9438.38	9422.9	-	15.48	10^4	4756.32	4777.49	-	-21.17
24^0	10090.60	10083.2	-	7.40	5^5	2521.26	2509.0	2417.57	12.26
26^0	10683.30	10708.1	-	-24.80	7^5	3451.16	3441.39	3367.37	9.77
1^1	484.97	468.1	462.72	16.87	9^5	4363.04	4368.11	-	-5.07
3^1	1437.99	1431.67	1398.56	6.32	6^6	3053.41	3047.58	2930.9	5.83
5^1	2380.21	2378.35	2341.84	1.86	8^6	3975.67	3968.29	-	7.38
7^1	3308.00	3303.88	3281.5	4.12	7^7	3594.39	3594.1	3453.78	0.29
9^1	4217.83	4228.78	-	-10.95	9^7	4508.30	4510.21	-	-1.91
2^2	979.80	955.31	936.05	24.49	8^8	4144.00	4149.26	-	-5.26
4^2	1928.17	1925.09	1878.72	3.08	9^9	4702.05	4713.17	-	-11.12

Cuadro 3.3: De izquierda a derecha: números cuánticos de vibración y momento angular vibracional; energías calculadas con el ajuste de la tabla 3.1; energías *ab initio* [45]; energías experimentales [46]; y diferencias entre calculadas y *ab initio* para el HNC.

25^{11} , 26^4 , 26^6 , 26^{12} , 27^1 y 27^3 del HCN tienen una asignación incierta, por esta razón no han sido incluidos en el ajuste.

Una vez descritos los espectros de flexión de ambos isómeros, se procede al cálculo de la energía de transición. Para ello se utilizarán dos métodos distintos. El primero es el que ya se ha empleado a lo largo de esta tesis. Se calcula usando el formalismo de estado intrínseco el funcional de energía correspondiente a las dos moléculas. Por su carácter lineal, en ambos casos el funcional tendrá un mínimo en el origen y la E_{ts} se puede estimar como la diferencia entre el mínimo y el valor asintótico del funcional.

El segundo método que se empleará es el introducido en la referencia [89]. Como ya

se ha dicho, la frecuencia efectiva (3.7) [89, 90] se define como la diferencia de energía entre dos niveles consecutivos en una banda rotacional ℓ dividido por el número de cuantos, siendo $\Delta n = 2$ en el caso de moléculas lineales. Como primera aproximación, se puede suponer que el sistema es continuo, de forma que se puede expresar la frecuencia efectiva como la derivada respecto del número de cuantos $\omega^{\text{eff}}(n) = \frac{\partial E(n)}{\partial n}$. En la ref. [89] se propone una fórmula fenomenológica que parametriza el comportamiento de la frecuencia efectiva con tres parámetros ω_0 , E_{ts} y m , en función del valor medio de la energía \bar{E}

$$\omega^{\text{eff}}(\bar{E}) = \omega_0 \left(1 - \frac{\bar{E}}{E_{\text{ts}}}\right)^{\frac{1}{m}}. \quad (3.13)$$

El parámetro ω_0 se corresponde con la frecuencia del estado fundamental y m es un parámetro que depende de la forma del potencial; los casos límites serían el oscilador armónico, donde $m \rightarrow \infty$, y el potencial de Morse, donde $m = 2$. El tercer y último parámetro es la energía del estado de transición asociada a la deslocalización del átomo de hidrógeno, E_{ts} , en su movimiento de gran amplitud del modo de flexión.

Además de los parámetros que aparecen en la ec. (3.13), se puede calcular el valor del punto cero de energía vibracional (ZPVE) mediante la fórmula dada por la ec. (S6) del material suplementario de la referencia [89],

$$\text{ZPVE} = E_{\text{gs}} - V(0) = E_{\text{ts}} \left(1 - \left[1 - \frac{\omega_0}{2E_{\text{ts}}} \left(1 - \frac{1}{m}\right)\right]^{\frac{m}{m-1}}\right). \quad (3.14)$$

Este valor se calcula de forma consistente para $\ell = 0$ haciendo uso del siguiente método recursivo:

- Se ajustan los parámetros de la ecuación (3.13) a las energías calculadas con el 2DVM.
- Con la ayuda de la ecuación (3.14) se estima el valor del ZPVE.
- El valor obtenido para el ZPVE se suma al valor medio de la energía \bar{E} .
- Se vuelven a repetir los pasos anteriores hasta que el ajuste converja.

Una vez calculado el ZPVE para $\ell = 0$, este se utiliza en los ajustes de la fórmula (3.13) a los niveles con $\ell \neq 0$.

En la tabla 3.4 se recogen los valores obtenidos para las energías de los estados de transición de ambos isómeros para $\ell = 0$. El etiquetado como 2DVM-I corresponde con el cálculo mediante el funcional de energía, mientras que el etiquetado como 2DVM-II es el resultado del ajuste recursivo de las fórmulas (3.13) y (3.14). En esta tabla se pueden comparar los resultados obtenidos con el 2DVM, teniendo en consideración solo el grado de libertad vibracional de flexión, con otros cálculos. La diferencia entre la energía de transición del presente trabajo con la calculada con los datos *ab initio* [89] es del 1–2% en el caso del HCN y del 4% para el HNC. Los valores de ω_0 , m y el ZPVE para $\ell = 0$ se recogen en la tabla 3.5.

3. EFECTO DE LA ANARMONICIDAD EN EL LÍMITE BIDIMENSIONAL DEL MODELO DE VIBRONES

Molécula	Energía del estado de transición E_{ts} (cm^{-1})				
	2DVM-I	2DVM-II	Baraban <i>et al.</i> [89]	Mourik <i>et al.</i> [91]	Makhnev <i>et al.</i> [92]
HCN($\ell = 0$)	16580(50)	16599(15)	16695(17)	16798	16809.4
HNC($\ell = 0$)	11790(90)	11977(15)	11533(124)	11517	11496.6

Cuadro 3.4: Valores de la energía del estado de transición obtenidos mediante el cálculo de campo medio (2DVM-I) y ajustando la ec. (3.13) a los datos obtenidos con el modelo de vibrones (2DVM-II). Se incluyen para su comparación los resultados obtenidos con otros procedimientos. Todas las energías se expresan en cm^{-1} .

Los resultados principales obtenidos mediante este estudio para los estados con momento angular $\ell = 0$ se muestran en la figura 3.11. En el panel (a) se representan los funcionales de energía $\mathcal{E}(r)$ para el HCN (azul) y para el HNC (sepia), que son una buena aproximación al potencial de flexión del sistema. En la representación se ha omitido la simetría $SO(2)$ de dicha superficie de energía y se ha desplazado el funcional del HNC de forma que ambos valores asintóticos coincidan. En el panel (b) se representa la frecuencia efectiva frente al valor medio de la energía para $\ell = 0$. Con círculos azules se representan las energías predichas por el 2DVM para el HCN, con círculos sepias las energías predichas para el HNC, mientras que los cuadrados verdes se refieren a los datos *ab initio* [44, 45, 91] y las cruces celestes a los datos experimentales [44, 46]. Además, se ha incluido el ajuste realizado de la frecuencia efectiva con una línea sólida. Los datos del HNC han sido desplazados en este panel y en los que siguen para que ambas energías de transición coincidan. En el panel (c) se muestra la razón de participación normalizada, definida en la ecuación (1.19), en la base de $U(2)$ para las funciones de onda de $\ell = 0$. Como se ha visto al comienzo del capítulo, hay un mínimo en el estado más cercano a la energía de transición. Este hecho se evidencia en el panel (d), donde se representan las componentes al cuadrado de las funciones de onda (de nuevo expresadas en la base del oscilador cilíndrico) frente al valor esperado del Hamiltoniano por ese estado de la base. El primer subpanel, (I), corresponde al estado fundamental, con una componente muy alta en la energía más baja. Los subpaneles (II) y (IV) se corresponden con estados antes y después de la transición, respectivamente. Por último, en el subpanel (III) se muestra el estado más cercano a la transición, el cual exhibe, en ambos isómeros, un valor dominante en aquellos coeficientes que acompañan a los últimos estados de las respectivas bases, cuyas contribuciones $\langle [N]N^0 | \hat{H} | [N]N^0 \rangle$ tienen un valor muy cercano a las energías de los estados de transición. Queda claramente mostrado no solo que la anarmonicidad introduce el efecto del espacio de Hilbert finito dentro del espectro, sino que dicho efecto se traduce en una ESQPT que se puede utilizar para modular y describir este tipo de transiciones de isomerización.

Para terminar, se estudia qué ocurre para momentos angulares distintos a cero. En la tabla 3.5 se muestran los resultados de los ajustes de la fórmula (3.13) a momentos angulares $\ell = 1, 2, 3$ y 4 para ambos isómeros. En todos ellos, como ya se ha comentado,

Molécula	ℓ	E_{ts} (cm ⁻¹)	m	ω_0 (cm ⁻¹)	ZPVE (cm ⁻¹)
HCN	0	16599(15)	8.67(16)	712.9(15)	712.0(15)
	1	16940(80)	8.18(21)	715.1(14)	-
	2	16647(7)	8.48(7)	715.8(7)	-
	3	17070(70)	7.94(17)	718.0(12)	-
	4	16757(7)	8.45(7)	717.2(7)	-
HNC	0	11977(15)	4.74(10)	495.5(20)	494.5(19)
	1	12140(70)	4.51(16)	498(3)	-
	2	12017(12)	4.65(7)	498.6(16)	-
	3	12240(60)	4.37(13)	502.1(24)	-
	4	12118(9)	4.57(5)	502.0(13)	-

Cuadro 3.5: Parámetros E_{ts} , m y ω_0 resultantes de ajustar la ecuación (3.13) a las energías obtenidas con el 2DVM para diferentes valores del momento angular vibracional de flexión. La última columna se corresponde con el punto cero de energía vibracional calculado mediante la ec. (3.14).

se ha utilizado el ZPVE calculado para $\ell = 0$. En la figura 3.12, se representa la frecuencia efectiva en los paneles etiquetados con la letra (a), utilizando el color azul para el HCN y el sepia para el HNC. Se han incluido con cuadrados verdes los datos *ab initio* [44, 45, 91] y con cruces celestes los datos experimentales [44, 46]. Los círculos rojos que aparecen en las figuras 3.12.1 y 3.12.3, indican que no solo no se han considerado esos datos en el ajuste, sino que los valores predichos por el modelo para esos niveles distan mucho del cálculo *ab initio*. En los paneles (b) se representan las PRs frente a las energías de los estados y en los paneles (c) se representan las amplitudes de las funciones de onda en la base de $U(2)$ frente a $\langle [N] n^\ell | \hat{H} | [N] n^\ell \rangle$. Como se observa en los paneles (b) y (c), los precursores de la transición de fase cuántica de estados excitados no se atenúan conforme se aumenta el momento angular, pero sí que toman valores diferentes en función de si se consideran momentos angulares pares o impares, siendo los valores para estos últimos, como ya se ha visto en la sección 3.2, menores que para momentos angulares pares.

3. EFECTO DE LA ANARMONICIDAD EN EL LÍMITE BIDIMENSIONAL DEL MODELO DE VIBRONES

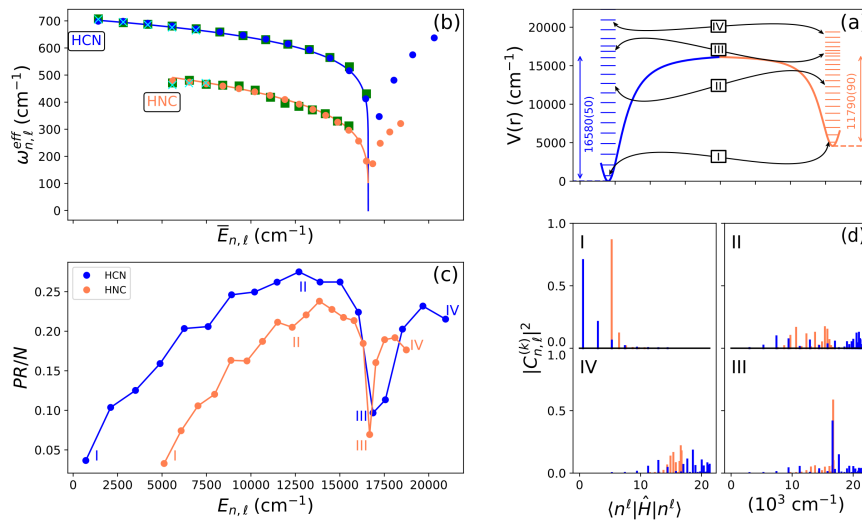


Figura 3.11: Análisis de las energías de los estados de transición de los isómeros HCN y HNC para los estados con $\ell = 0$. (a) Funcionales de energía obtenidos con el formalismo de los estados coherentes, en azul para el HCN y en sepia para el HNC. Se han resaltado cuatro estados que serán estudiados con más detalle: (I) el estado fundamental, (II) estado previo a la transición, (III) estado más cercano a la transición y (IV) estado posterior a la transición. (b) Frecuencia efectiva para el HCN (azul) y para el HNC (sepia) frente al valor medio de la energía. Los puntos son el resultado del ajuste con el 2DVM, los recuadros verdes los datos *ab initio* [44, 45, 91] y las cruces celestes datos experimentales [44, 46]. La línea continua es el resultado de ajustar los datos predichos por el 2DVM a la fórmula (3.13). (c) Razón de participación normalizada para el HCN (azul) y para el HNC (sepia) frente a la energía de excitación. (d) Cuadrado del coeficiente de las funciones de onda en la base de $U(2)$ frente al elemento de matriz $\langle [N] n^{\ell=0} | \hat{H} | [N] n^{\ell=0} \rangle$ de aquellos estados destacados en los paneles (a) y (c).

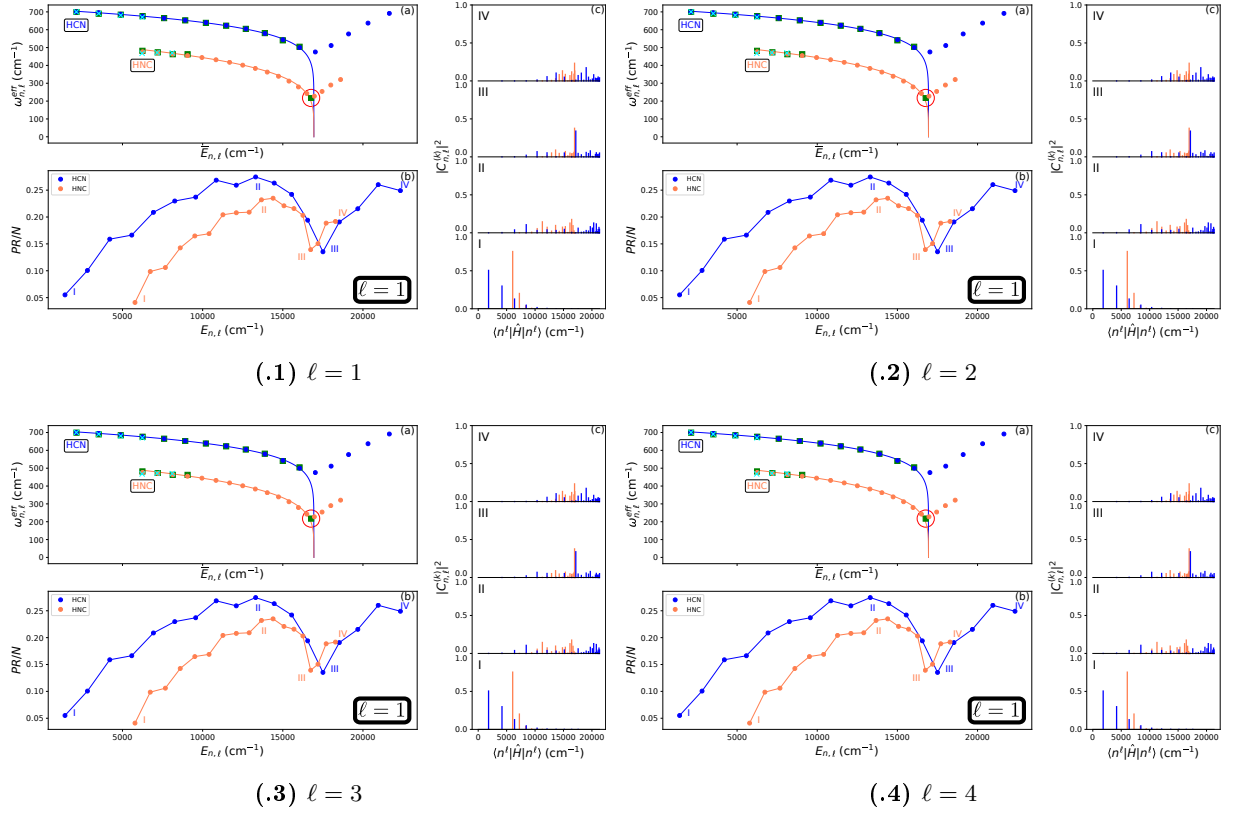


Figura 3.12: (a) Frecuencia efectiva para el HCN (azul) y para el HNC (sepia) con $\ell = 1$ (3.12.1), 2 (3.12.2), 3 (3.12.2) y 4 (3.12.2) frente al valor medio de energía. Los puntos son el resultado del ajuste con el 2DVM, los recuadros verdes los datos *ab initio* [44, 45, 91] y las cruces celestes datos experimentales [44, 46]. La línea continua es el resultado de ajustar los datos predichos por el 2DVM a la fórmula (3.13). Los puntos señalados en rojo no han sido considerados en el ajuste. (b) Razón de participación normalizada para el HCN (azul) y para el HNC (sepia) frente a la energía de excitación. (c) Cuadrado de los coeficientes de las funciones de onda en la base de $U(2)$ frente al elemento de matriz $\langle [N] n^\ell | \hat{H} | [N] n^\ell \rangle$ de aquellos estados destacados en el panel (b).

Coexistencia de dos pozos, dentro y fuera del origen, con simetría $SO(2)$

Hasta ahora se ha explorado el límite bidimensional del modelo de vibrones y estudiado su fenomenología. Se ha visto que, aislando el grado de libertad vibracional de flexión, es posible no solo reproducir los datos experimentales, sino que también se pueden predecir nuevos niveles y modelar la transición a la linealidad en diferentes moléculas poliatómicas [37, 38, 62]. Además, gracias a la anarmonicidad, se ha comprobado que es posible *jugar* con los efectos de borde obteniendo transiciones de fase cuánticas de estados excitados, tanto en la zona no-simétrica del espectro [39], como en la parte simétrica [86, 87].

Aunque el Hamiltoniano que se ha utilizado para la descripción de las moléculas tiene en cuenta operadores de hasta cuatro cuerpos, los resultados teóricos no han ido más allá del Hamiltoniano con interacciones de hasta dos cuerpos (2.3). Asimismo, solo se han considerado aquellos valores de los parámetros que gozaban de un sentido físico dentro del marco teórico de la física molecular: un término armónico, ϵ , positivo; un término anarmónico, α , negativo sin que los estados se lleguen a cruzar; el parámetro β , ligado al momento angular, siempre positivo; y, por último, el *pairing*, A , positivo, o lo que es lo mismo, el coeficiente que acompaña al Casimir de segundo orden del subálgebra $SO(3)$, negativo.

En este capítulo se plantea una cuestión: ¿es posible tener simultáneamente dos pozos de naturalezas distintas? Es decir, ¿podría plantearse un Hamiltoniano en el que, por ejemplo, el funcional de energía resultante tenga un mínimo en el origen y otro fuera de este (véase el esquema gráfico de la figura 4.1)? La respuesta es sí, y para ello tan solo hay que incluir la interacción que acopla los operadores de Casimir de las dos cadenas algebraicas principales, $\hat{n}\hat{W}^2 + \hat{W}^2\hat{n}$. Un resultado similar (un doble pozo asimétrico que da lugar a una transición de fase cuántica de primer orden) se obtiene en el modelo de LMG o en su análogo bosónico. Como se describió en la introducción (capítulo 1), las dos cadenas algebraicas principales de este modelo son $U(1)$ y $SO(2)$, ambas caracterizadas por sus respectivos operadores de Casimir de primer orden. En

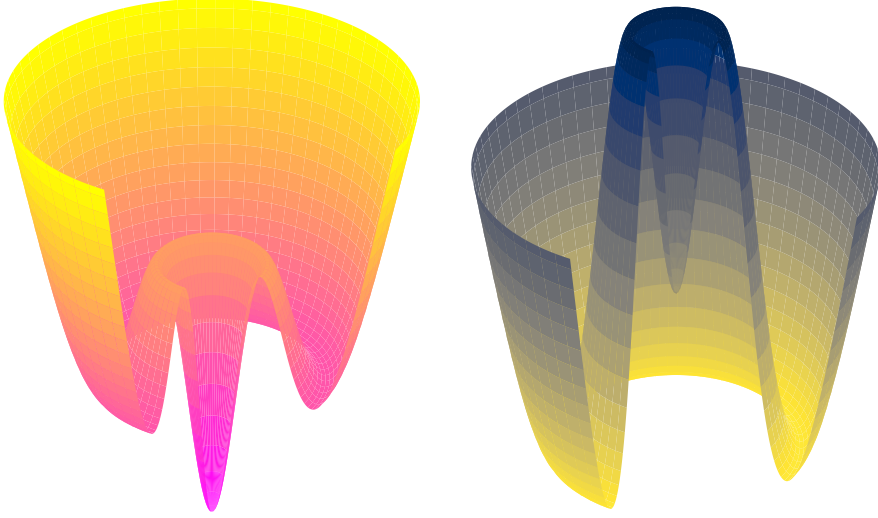


Figura 4.1: Esquemización de dos funcionales de energía con doble mínimo, uno centrado en el origen tipo oscilador armónico y otro fuera del origen tipo oscilador desplazado, ambos con simetría $SO(2)$. El funcional de la izquierda posee su estado fundamental en el pozo del origen, mientras que el de la derecha, en el mínimo fuera de este.

este contexto, es posible obtener una transición de fase cuántica de primer orden considerando el producto simetrizado de ambos Casimires [93]. En este caso, el sistema es monodimensional y no conserva la simetría rotacional.

En esta sección hay que recalcar que, aunque se han representado los funcionales de energía frente a una sola coordenada y , en ocasiones, aparecen secciones transversales de este donde se aprecian dos pozos, en realidad es un solo pozo fuera del origen con simetría rotacional $SO(2)$. Esta forma de proceder facilita la representación gráfica debido a que, aun siendo un modelo bidimensional, solo tiene una dimensión efectiva. Es por ello que, tomando una sección de uno de los funcionales de la figura 4.1, se podría caer en la errónea conclusión de que se trata de un triple pozo.

4.1. Término $\hat{n}\hat{W}^2 + \hat{W}^2\hat{n}$ y su fenomenología

En el proceso de búsqueda de un Hamiltoniano sencillo que permita la coexistencia de dos pozos diferentes, el primer paso será estudiar el operador que se utilizará, $\hat{n}\hat{W}^2 + \hat{W}^2\hat{n}$. Al conmutar con el operador de momento angular $\hat{\ell}^2$, los autovalores y estados propios de dicho operador conservarán el número cuántico ℓ . En el panel superior izquierdo de la figura 4.2, se representan dichos autovalores frente al momento angular vibracional ℓ para un sistema con $N = 100$. A simple vista se percibe una dependencia cuadrática de los autovalores con el momento angular vibracional y una alta densidad

de niveles para los valores más pequeños. Este hecho se puede corroborar representando el espaciado entre los autovalores frente a los autovalores normalizados por N^3 (panel inferior izquierdo de la figura 4.2) para $\ell = 0$.

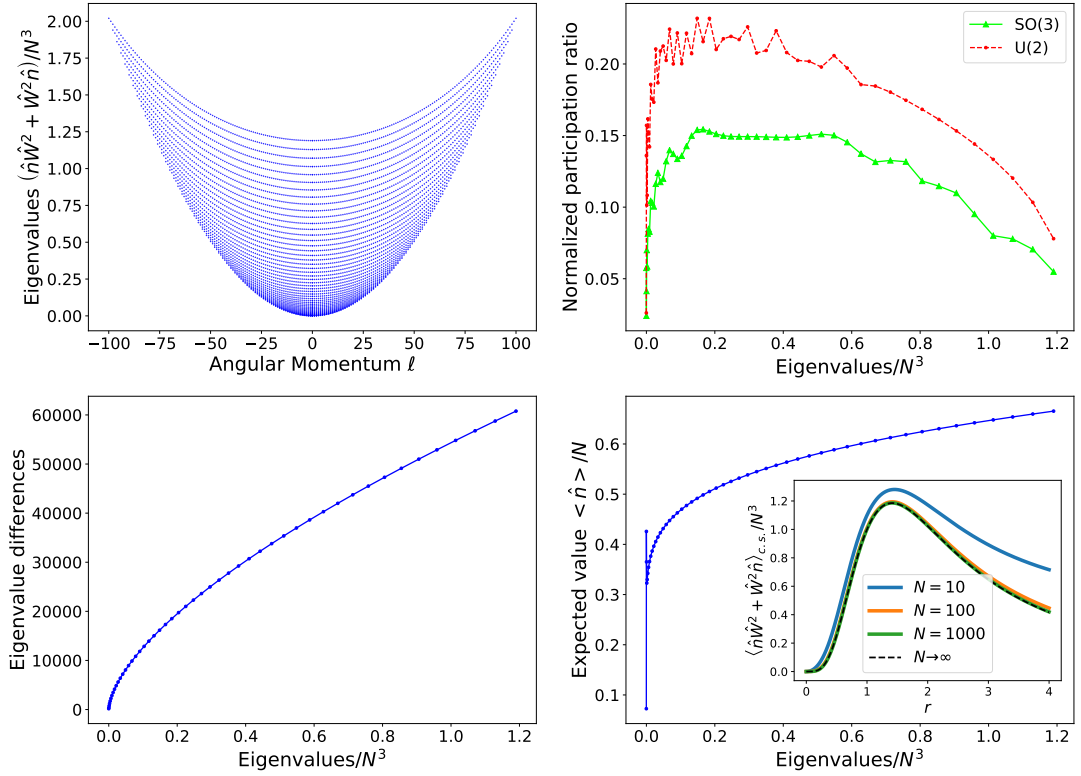


Figura 4.2: El panel superior izquierdo recoge los autovalores normalizados del operador $\hat{n}\hat{W}^2 + \hat{W}^2\hat{n}$ representados frente al momento angular vibracional ℓ para un sistema con $N = 100$. A la derecha, en la misma fila, se representa la razón de participación normalizada para los autoestados del bloque $\ell = 0$ en la base de $U(2)$ (rojo) y en la base $SO(3)$ (verde). En la segunda fila, en el panel izquierdo se muestra el espaciado entre autovalores consecutivos para $\ell = 0$. En el siguiente panel se representa el valor esperado del operador \hat{n} normalizado con las autofunciones con $\ell = 0$ del término $\hat{n}\hat{W}^2 + \hat{W}^2\hat{n}$. Por último, en el interior de este mismo panel, se ha incluido el valor esperado normalizado del operador bajo estudio obtenido con el estado coherente para diferentes valores de N ; 10 (azul), 100 (naranja) y 1000 (verde); y en el límite termodinámico $N \rightarrow \infty$ (línea negra discontinua).

El siguiente paso sería el análisis de las funciones de onda. En el panel superior derecho de la figura 4.2, se representa la razón de participación para las autofunciones del bloque $\ell = 0$ en la base de $SO(3)$ (color verde) y $U(2)$ (color rojo) frente al valor

4. COEXISTENCIA DE DOS POZOS, DENTRO Y FUERA DEL ORIGEN, CON SIMETRÍA $SO(2)$

normalizado de los autovalores. En ambas bases, los primeros estados están muy localizados. Esta localización se va atenuando conforme aumenta el valor de los autoestados, volviéndose a localizar al final del espectro. Además, el valor esperado del operador \hat{n} , representado en el panel inferior derecho de la fig. 4.2 en la base de autoestados con $\ell = 0$, presenta un cambio abrupto al comienzo del espectro, donde se pasa de un valor mínimo muy acentuado a un máximo local también muy acentuado, luego vuelve a disminuir el valor para continuar creciendo de una forma suave. Este hecho, unido al resultado obtenido para la razón de participación, hace evidente la necesidad de estudiar de forma explícita la estructura de las funciones de onda de los primeros autoestados. En el interior de este mismo panel, se incluye el valor esperado normalizado del operador $\hat{n}\hat{W}^2 + \hat{W}^2\hat{n}$ (véase apéndice B) con el estado coherente para $N = 10$ (azul), 100 (naranja) y 1000 (verde), además del valor en el límite $N \rightarrow \infty$ (línea negra discontinua). En el límite termodinámico, el término dominante del funcional tiene una dependencia cuártica con r en el origen $r = 0$, $\frac{r^4}{(1+r^2)^3} \sim r^4 + \mathcal{O}(r^6)$. Además, el funcional presenta un máximo que toma un valor cercano al autovalor mayor del bloque $\ell = 0$ y una asíntota para $r \rightarrow \infty$ con un valor finito positivo que tiende a cero conforme N aumenta.

Como se comentaba, es necesario ver la forma explícita de las funciones de onda de los primeros autoestados del operador bajo estudio. En las gráficas presentadas en la figura 4.3, se representan los coeficientes al cuadrado ($C_{n,\ell=0}^j$ y $C_{\omega,\ell=0}^j$) de los 8 primeros autoestados de $\ell = 0$, etiquetados del 0 al 7, frente al índice ν para la base de $U(2)$ (azul) y ν_b para la de $SO(3)$ (rojo). El autoestado correspondiente al primer autovalor, $j = 0$, está muy localizado en ambas bases, pero especialmente en la base lineal. En esta alcanza un valor cercano a 0.6¹ en el primer estado de la base. Sin embargo el segundo autoestado, $j = 1$, también está localizado en ambas bases, pero esta vez tiene una componente muy grande en el primer estado de la base de $SO(3)$, superando el valor de 0.6. Es curioso que el peso en el segundo estado de la base de $SO(3)$ es prácticamente cero. Respecto a lo que ocurre en la base de $U(2)$, el estado tiene una componente mayoritaria en el primer estado pero no como en el caso del autoestado $j = 0$. El peso parece distribuirse de forma uniforme en el resto de miembros de la base lineal excepto para el último estado, que tendría la segunda componente mayoritaria. Si ahora se estudia las componentes del tercer autoestado, $j = 2$, se observa que en la base de $U(2)$ no se aprecia nada significativo, más allá de una localización al comienzo y al final de la base. Respecto a la base de $SO(3)$ hay que destacar que la componente predominante pasa a ser la correspondiente al segundo estado de la base.

Este cambio tan abrupto al estudiar tan solo estos tres primeros estados propios del operador se debe a dos factores principales. El primero es debido al mínimo tipo cuártico del funcional en el origen. De ahí la alta localización del primer autoestado $j = 0$ en el primer estado de la base lineal, $|0^0\rangle$. El segundo factor se debe al efecto de borde causado por la asíntota. Cuando se consideran autovalores mayores, los autoestados empiezan a estar localizados tanto al principio como al final de la base $U(2)$, superponiéndose el efecto del mínimo en $r = 0$ con dicho efecto de borde debido a la asíntota, la cual tiende a cero cuando $N \rightarrow \infty$. Es un fenómeno parecido al que se observa en el capítulo

¹Todas las autofunciones están normalizadas y la suma de los coeficientes al cuadrado es la unidad.

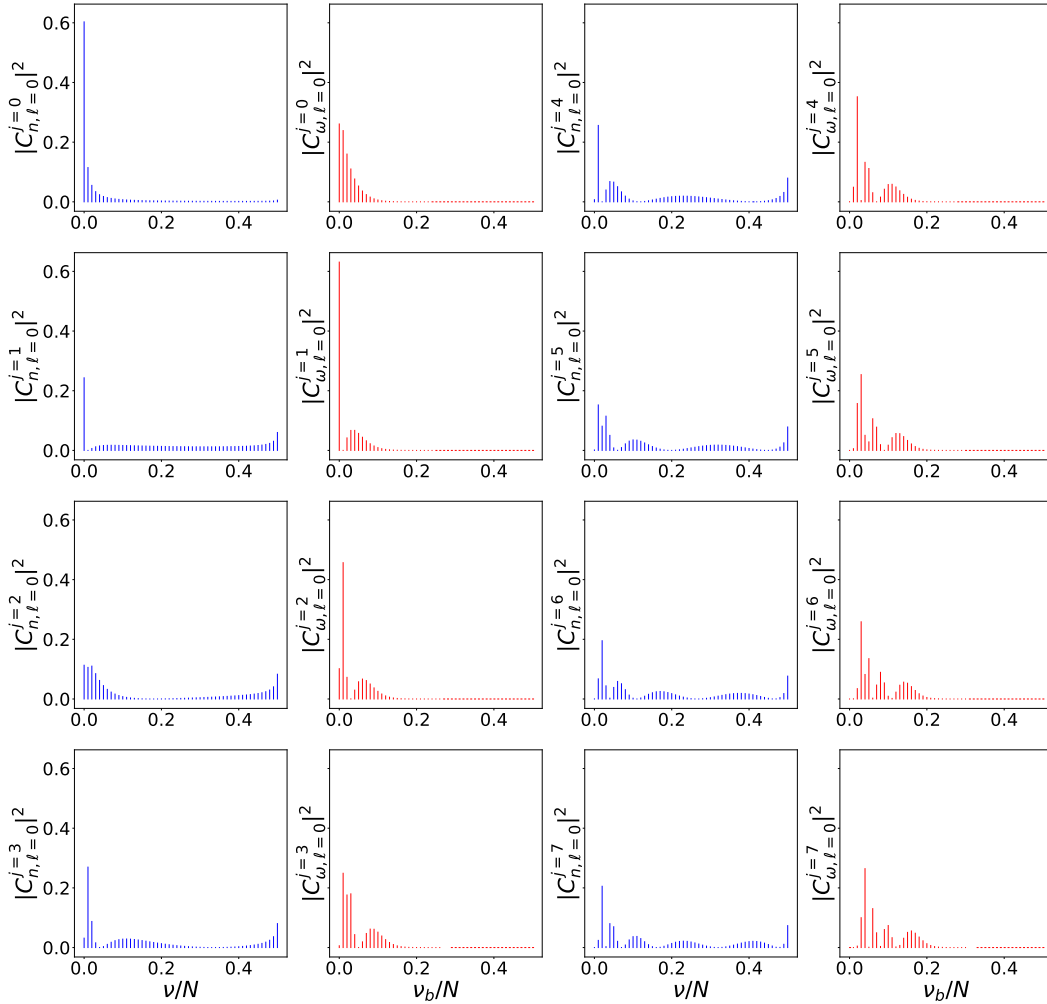


Figura 4.3: Cuadrado de los coeficientes $C_{n,\ell=0}^j$ ($C_{\omega,\ell=0}^j$) de las autofunciones del operador $\hat{n}\hat{W}^2 + \hat{W}^2\hat{n}$, frente a ν/N (ν_b/N) para un sistema con $N = 100$. Se han representado las autofunciones correspondientes a los 8 autovalores (etiquetados del 0 al 7) más pequeños utilizando el color azul para la base de $U(2)$ y el rojo para la de $SO(3)$.

3 cuando se estudia el espectro en el cruce de las separatrices, que se superponían los efectos del máximo central con los de la asíntota del funcional.

En resumen, el mínimo cuártico en el origen junto con los efectos de tamaño finito del sistema, explican la alta densidad de niveles al comienzo del espectro, teniendo estos autovalores funciones de onda asociadas de distintas naturalezas. Además, con ambos

efectos también se comprende el cambio tan brusco que se observa en el valor esperado del operador \hat{n} .

4.2. Un Hamiltoniano modelo y su diagrama de fases. El límite termodinámico

Una vez estudiado el espectro de autovalores y funciones propias del operador $\hat{n}\hat{W}^2 + \hat{W}^2\hat{n}$, es hora de definir un Hamiltoniano modelo que permita *jugar* con la fenomenología deseada. Los requisitos que se impondrán serán los siguientes:

- i Dependencia en un parámetro de control, que se llamará η , con un límite bien conocido, como por ejemplo el oscilador cilíndrico.
- ii Un punto de inflexión en el funcional al variar el parámetro de control η que dé lugar a un segundo pozo fuera del origen y que coexista con el pozo central.
- iii Posibilidad de cambiar el mínimo absoluto del sistema variando el parámetro de control.
- iv Una barrera suficientemente alta como para encontrar estados ligados por debajo de ella en ambos pozos, pero relativamente baja como para encontrar niveles más allá.
- v Que los efectos de tamaño finito del espacio queden lejos y no se mezclen con la fenomenología a estudiar.

Teniendo en cuenta estas condiciones, podemos considerar un Hamiltoniano de la forma

$$\hat{H} = (1 - \eta)\hat{n} + \eta \left[\frac{A\hat{n}^2 + B\hat{W}^2}{N - 1} - C \frac{\hat{n}\hat{W}^2 + \hat{W}^2\hat{n}}{(N - 1)(N - 2)} \right]. \quad (4.1)$$

Son muchos los valores posibles de los parámetros A , B y C , en la gráfica 4.4 se representan los funcionales de energía para algunos de ellos. El más trivial sería considerar $A = 0$, $B = 0$ y $C = 1$, pero con esta elección, aun pudiéndose encontrar una transición de fase cuántica de estado fundamental de primer orden en dicho sistema, no daría juego para un posterior estudio de las transiciones de estados excitados. Además, se hace visible que el operador \hat{n}^2 permite alejar la asíntota del máximo central [39, 87] y el operador \hat{W}^2 varía la profundidad de los pozos. Una elección que cumple con las condiciones planteadas es $A = 1$, $B = 1$ y $C = 2$:

$$\hat{H} = (1 - \eta)\hat{n} + \eta \left[\frac{\hat{n}^2 + \hat{W}^2}{N - 1} - 2 \frac{\hat{n}\hat{W}^2 + \hat{W}^2\hat{n}}{(N - 1)(N - 2)} \right]. \quad (4.2)$$

En la figura 4.5 se representan los niveles de energía normalizados para un sistema con $N = 100$, $\ell = 0$ (líneas continuas azules) y 1 (líneas discontinuas rojas). También

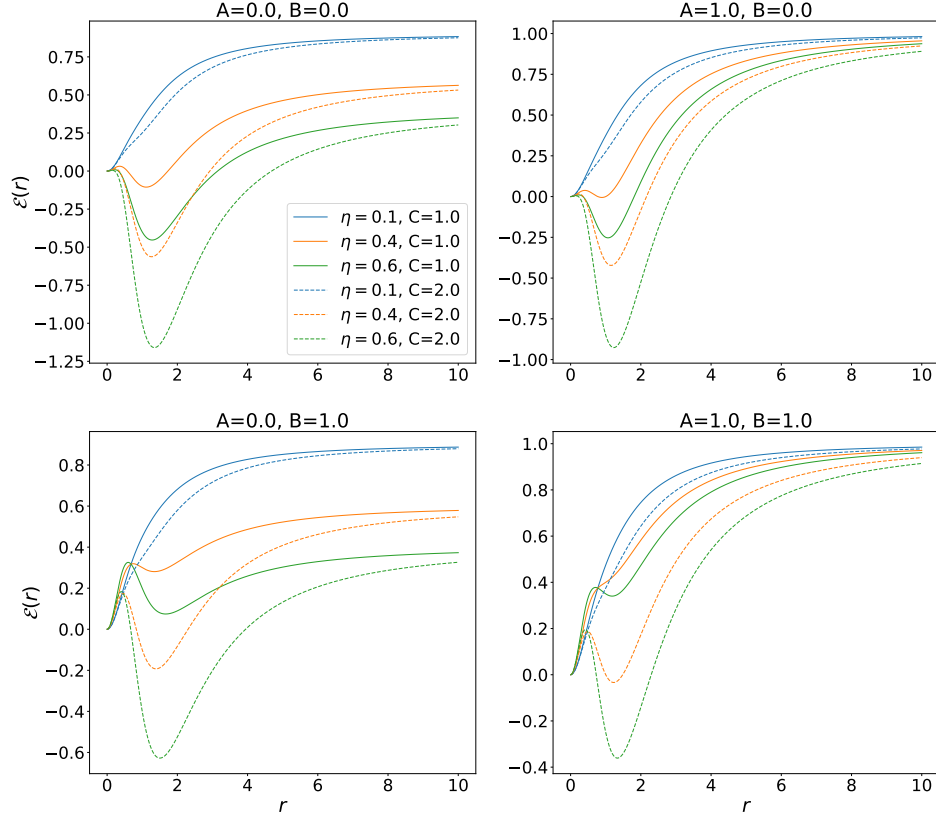


Figura 4.4: Funcionales de energía de posibles Hamiltonianos acordes a la ecuación (4.1), donde se pesan de distinta forma los operadores de dos y tres cuerpos.

se han incluido los funcionales de energía calculados en el límite termodinámico (véase apéndice B) mediante el formalismo del estado coherente,

$$\begin{aligned}
 \mathcal{E}(r, \eta) &= \left. \frac{\langle \hat{H} \rangle_{\text{c.s.}}}{N} \right|_{N \rightarrow \infty} \\
 &= (1 - \eta) \frac{r^2}{1 + r^2} + \eta \left[\frac{r^4}{(1 + r^2)^2} + \frac{4r^2}{(1 + r^2)^2} - 2 \frac{8r^4}{(1 + r^2)^3} \right],
 \end{aligned} \tag{4.3}$$

para diferentes valores del parámetro de control η , de izquierda a derecha y de arriba abajo: $\eta = 0$ (línea negra), 0.1 (línea sepia), 48/217 (verde claro), 0.3 (verde oliva),

4. COEXISTENCIA DE DOS POZOS, DENTRO Y FUERA DEL ORIGEN, CON SIMETRÍA $SO(2)$

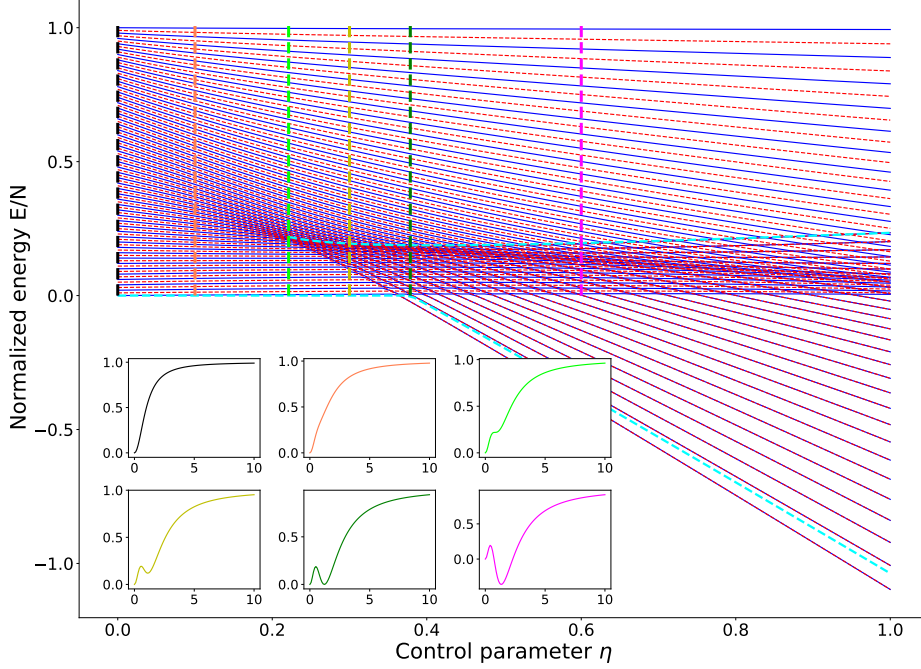


Figura 4.5: Espectro de energías normalizado del Hamiltoniano (4.2) para un sistema con $N = 100$; y $\ell = 0$ (líneas continuas azules) y $\ell = 1$ (líneas discontinuas rojas). En este se han incluido la energía del estado fundamental calculada en el límite termodinámico (ec. (4.5)) y el valor de energía en el máximo del potencial a partir del punto de inflexión (ec. (4.7)). En los paneles del interior se representa el funcional de energía (4.3) para diferentes valores del parámetro de control η (de izquierda a derecha, de arriba abajo): 0 (línea negra), 0.1 (línea sepia), $48/217$ (verde claro), 0.3 (verde oliva), $64/169$ (verde oscuro) y 0.6 (fucsia).

$64/169$ (verde oscuro) y 0.6 (fucsia). Por último, utilizando líneas celestes discontinuas, se incluyen la energía del estado fundamental y del valor que toma la energía en el máximo de funcional, ambas calculadas bajo la aproximación de campo medio. A continuación se expone el desarrollo teórico.

El primer paso en el análisis del funcional (4.3) sería ver los extremos relativos de este o, equivalentemente, encontrar aquellos valores de r que anulan su primera derivada,

$$\frac{\partial \mathcal{E}(r, \eta)}{\partial r} = 0 \quad \begin{array}{l} \nearrow r_0 = 0 \\ \searrow r_{\pm}^2 = \frac{16\eta - 1 \pm \sqrt{\eta(217\eta - 48)}}{1 + 13\eta} \end{array} \quad (4.4)$$

Acorde a este resultado, el origen $r_0 = 0$ siempre será un extremo relativo, tal y como ocurría con el Hamiltoniano modelo estudiado en el capítulo 2, solo que esta vez, para el intervalo $\eta \in [0, 1]$, siempre será un mínimo, absoluto o relativo dependiendo del caso. La siguiente solución de la ecuación (4.4), dependerá del signo del argumento de la raíz cuadrada. Si el discriminante $\Delta = \eta(217\eta - 48)$ es negativo, el sistema solo tendrá un extremo (mínimo absoluto) en $r = r_0 = 0$. Si Δ toma el valor de $48/217$, los valores r_- y r_+ serán iguales, y al analizar la segunda derivada se aprecia que es un punto de inflexión. Para valores positivos de Δ con $\eta \in (48/217, 1]$, el sistema tendrá dos mínimos relativos, uno en $r = r_0$ y otro en $r = r_+$; y un máximo en $r = r_-$.

Una vez encontradas las posiciones de los extremos y el dominio de su existencia, hay que ver cuál será el mínimo absoluto en función del valor del parámetro η . Observando el funcional (4.3), es trivial ver que $\mathcal{E}(r = 0, \eta)$ valdrá cero independientemente del valor de η , por lo que este mínimo dejará de ser absoluto cuando $\mathcal{E}(r = r_+, \eta)$ sea menor que cero. Entre ambas situaciones, existe un valor crítico del parámetro de control, η_c , que cumple $\mathcal{E}(r = 0, \eta_c) = \mathcal{E}(r = r_+, \eta_c) = 0$. Este valor es $\eta_c = 64/169$. Por tanto es posible expresar la energía del estado fundamental en el límite termodinámico como

$$E_{\text{g.s.}}^{\text{m.f.}} = \begin{cases} 0 & \eta \leq 64/169 \\ \frac{1368 - 2755\eta - \sqrt{\frac{(217\eta - 48)^3}{\eta}}}{3456} & \eta > 64/169 \end{cases}. \quad (4.5)$$

Este valor se ha añadido en el espectro de energía de la figura 4.2 usando una línea discontinua de color celeste. Aunque la energía calculada para el estado fundamental es continua, su derivada no lo es para $\eta = \eta_c$,

$$\frac{\partial E_{\text{g.s.}}^{\text{m.f.}}}{\partial \eta} = \begin{cases} 0 & \eta < 64/169 \\ \frac{-2755 - \frac{\sqrt{-48 + 217\eta}(24 + 217\eta)}{\eta^{3/2}}}{3456} & \eta > 64/169 \end{cases}. \quad (4.6)$$

De acuerdo al criterio de clasificación de Ehrenfest para las transiciones de fase, esta QPT es una transición de fase de primer orden.

Otro valor que es útil conocer, para estudiar las ESQPTs con este Hamiltoniano, es el valor que toma el funcional en el máximo $r = r_-$,

$$E_{\text{s.p.}}^{\text{m.f.}} = \frac{1368 - 2755\eta + \left[-\frac{48}{\sqrt{\eta}} + 217\sqrt{\eta}\right] \sqrt{-48 + 217\eta}}{3456}. \quad (4.7)$$

Esta fórmula solo tendrá sentido cuando existan las soluciones $r = r_{\pm}$, es decir, cuando η sea mayor o igual que $48/217$. A partir de dicho valor de energía, los autovalores no estarán ligados a ninguno de los dos pozos. Este valor también se ha incluido en la figura 4.2 con una línea celeste discontinua.

Se puede resumir la fenomenología descrita como sigue:

- Caso $\eta \in [0, 48/217)$: pozo central en $r = r_0 = 0$.
- Caso $\eta = 48/217$: punto de inflexión $r_+ = r_-$.

- Caso $\eta \in (48/217, 64/169)$: doble pozo y estado fundamental en $r = r_0 = 0$.
- Caso $\eta = 64/169$: ambos mínimos toman el mismo valor de energía, $\mathcal{E}(r = 0) = \mathcal{E}(r = r_+)$, cero en este caso, y el sistema experimenta una transición de fase cuántica de estado fundamental de primer orden (*first-order ground-state quantum phase transition*, FOGSQPT).
- Caso $\eta \in (64/169, 1]$: doble pozo y estado fundamental en $r = r_+$.

4.3. Transición de fase cuántica de primer orden del estado fundamental

Una vez analizado el Hamiltoniano (4.2) en el límite $N \rightarrow \infty$, se estudiarán los precursores de la transición de fase cuántica de estado fundamental para sistemas finitos. En el panel izquierdo de la gráfica 4.6 se representa la energía del estado fundamental normalizada para $N = 10$ (azul), 50 (naranja), 100 (verde), 500 (rojo) y 1000 (morado) frente al parámetro de control η . Esta energía es continua en el intervalo $\eta \in [0, 1]$ y presenta un súbito cambio de dirección en valores del parámetro de control que van tendiendo al punto crítico calculado en campo medio, $\eta_c = 64/169$, conforme aumenta el tamaño del sistema. El valor predicho para la energía del estado fundamental con el formalismo del estado coherente se representa con una línea negra discontinua. Al tratarse de una transición de primer orden, es de esperar una discontinuidad en la primera derivada de dicha energía respecto al parámetro de control, como ya se ha confirmado en el límite termodinámico, ec. (4.6). En el panel derecho de la figura 4.6 se representa la derivada numérica de los casos anteriores, viéndose una clara discontinuidad que se acerca al valor predicho en (4.6) al aumentar el tamaño del sistema.

Llegado a este punto, se puede afirmar que el sistema presenta una transición de fase cuántica de estado fundamental en el límite termodinámico y que sus precursores son observables para sistemas de tamaño finito. Para corroborar esta afirmación se estudiará la razón de participación, el valor esperado del operador \hat{n} y la susceptibilidad de la fidelidad cuántica.

En la primera fila de la figura 4.7 se representan la razón de participación en la base de $U(2)$ (panel izquierdo) y $SO(3)$ (panel derecho) para el estado fundamental frente al parámetro de control y diferentes tamaños N del sistema: 50 (azul), 100 (naranja), 500 (verde) y 1000 (rojo). Además se ha incluido el valor crítico de η con una línea negra discontinua. En ambas bases se aprecia un claro escalón cuando se atraviesa el punto crítico, que aparece en valores del parámetro de control que tienden al valor crítico calculado en campo medio conforme N aumenta. El estado fundamental está más localizado en la base del oscilador cilíndrico antes de cruzar el punto crítico y menos localizado tras este y viceversa en el caso de $SO(3)$. Este resultado cuadra con lo esperado, puesto que el estado fundamental del sistema es un pozo centrado en el origen $r = 0$ antes de η_c , por lo que cabe esperar que su función de onda sea una campana

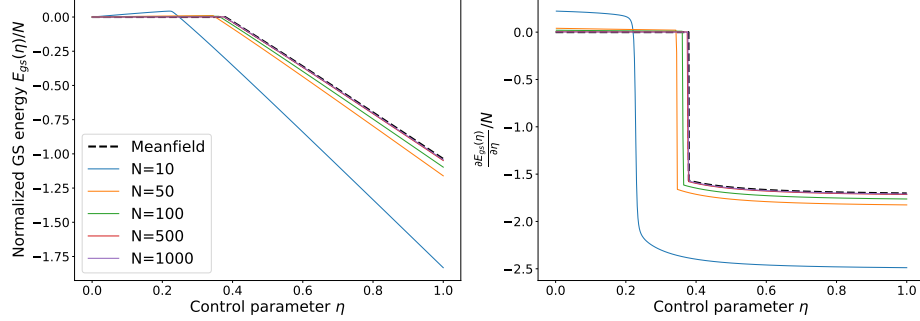


Figura 4.6: En el panel izquierdo se representa la energía del estado fundamental normalizada frente al parámetro de control η , y en el derecho, la derivada numérica de esta, para sistemas con $N = 10$ (azul), 50 (naranja), 100 (verde), 500 (rojo) y 1000 (morado). Además se ha incluido el cálculo analítico en campo medio en ambos casos, ecs. (4.5) y (4.6), con una línea negra discontinua.

centrada en $r = 0$, siendo dominante el solapamiento $|\langle \phi_0^{\ell=0} | 0^0 \rangle|$. Por otro lado, dicho estado gana localización en la base de $SO(3)$ al cruzar el punto crítico, cuando el pozo más profundo se sitúa fuera del origen.

El siguiente observable estudiado es el valor esperado del operador \hat{n} normalizado (panel inferior izquierdo de la figura 4.7), $\langle \phi_0^{\ell=0} | \hat{n} | \phi_0^{\ell=0} \rangle / N$. Este observable es cero antes de la transición y toma un valor distinto tras esta de una forma abrupta. Se incluye un zoom en el interior para ver con más detalle este cambio brusco al atravesar el punto crítico. Esta fenomenología hace de este operador un buen parámetro de orden para caracterizar ambas fases del estado fundamental.

El siguiente y último panel de la figura 4.7, se corresponde con la QFS definida por la fórmula (1.23). En este caso, la perturbación se ha aplicado sobre el parámetro de control η , $\hat{H}(\eta + \delta) = \hat{H}(\eta) + \delta \hat{H}^I$, donde $\hat{H}^I = -\hat{n} + \frac{\hat{n}^2 + \hat{W}^2}{N-1} - 2 \frac{\hat{n} \hat{W}^2 + \hat{W}^2 \hat{n}}{(N-1)(N-2)}$. Se aprecia que la QFS es cero antes de la transición, toma un valor máximo de forma abrupta al atravesar esta y decae a cero de forma suave después. El valor máximo de la susceptibilidad diverge conforme N tiende a infinito de forma potencial como $\chi_{\max} \propto N^{e_\chi}$, pudiéndose determinar el exponente crítico $e_\chi = 0.941(25)$. De la misma forma, la distancia del valor de η donde χ alcanza su máximo, η_{\max} , al valor crítico calculado con ayuda del estado coherente, η_c , tiende a cero también de forma potencial. Análogamente se puede definir el exponente e_η como $|\eta_{\max} - \eta_c| \propto N^{e_\eta}$, siendo en este caso $e_\eta = -0.994(13)$.

4. COEXISTENCIA DE DOS POZOS, DENTRO Y FUERA DEL ORIGEN, CON SIMETRÍA $SO(2)$

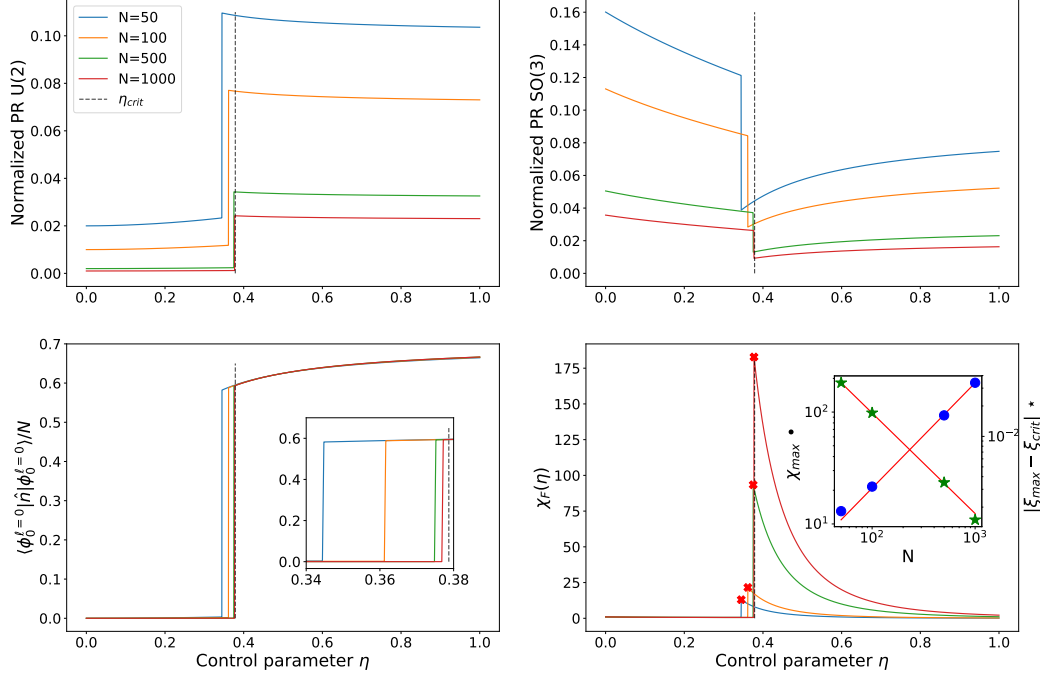


Figura 4.7: Razón de participación normalizada en las bases de $U(2)$ (panel superior izquierdo) y $SO(3)$ (panel superior derecho); valor esperado de \hat{n} normalizado (panel inferior izquierdo); y susceptibilidad de la fidelidad cuántica (panel inferior derecho) frente al parámetro de control η para los tamaños $N = 50$ (azul), 100 (naranja), 500 (verde) y 1000 (rojo). En todos los paneles se incluye una línea discontinua de color negro que corresponde con el valor crítico del parámetro de control η calculado con el estado coherente. Además, en el interior del panel de la susceptibilidad, se incluye el escalado de los picos que esta presenta (remarcados con una cruz roja) frente al tamaño del sistema. Con puntos azules se dibuja el valor máximo de la QFS (eje izquierdo) y con estrellas verdes su distancia al punto crítico (eje derecho) en el límite termodinámico. En ambos casos se incluye el ajuste a una ley de potencias con una línea roja.

4.4. Transiciones de fase cuánticas de estados excitados

Una vez caracterizada la transición de fase cuántica del estado fundamental en el límite termodinámico y los precursores de esta en sistemas de tamaño finito, se estudiará qué ocurre con los estados excitados. En la figura 4.5 se aprecia cómo se degenera el estado j -ésimo de la banda rotacional $\ell = 0$ con el de $\ell = 1$ cuando ambos estados

pertenecen al pozo que está fuera del origen. Este comportamiento es ya una evidencia de que ambos pozos tienen características distintas.

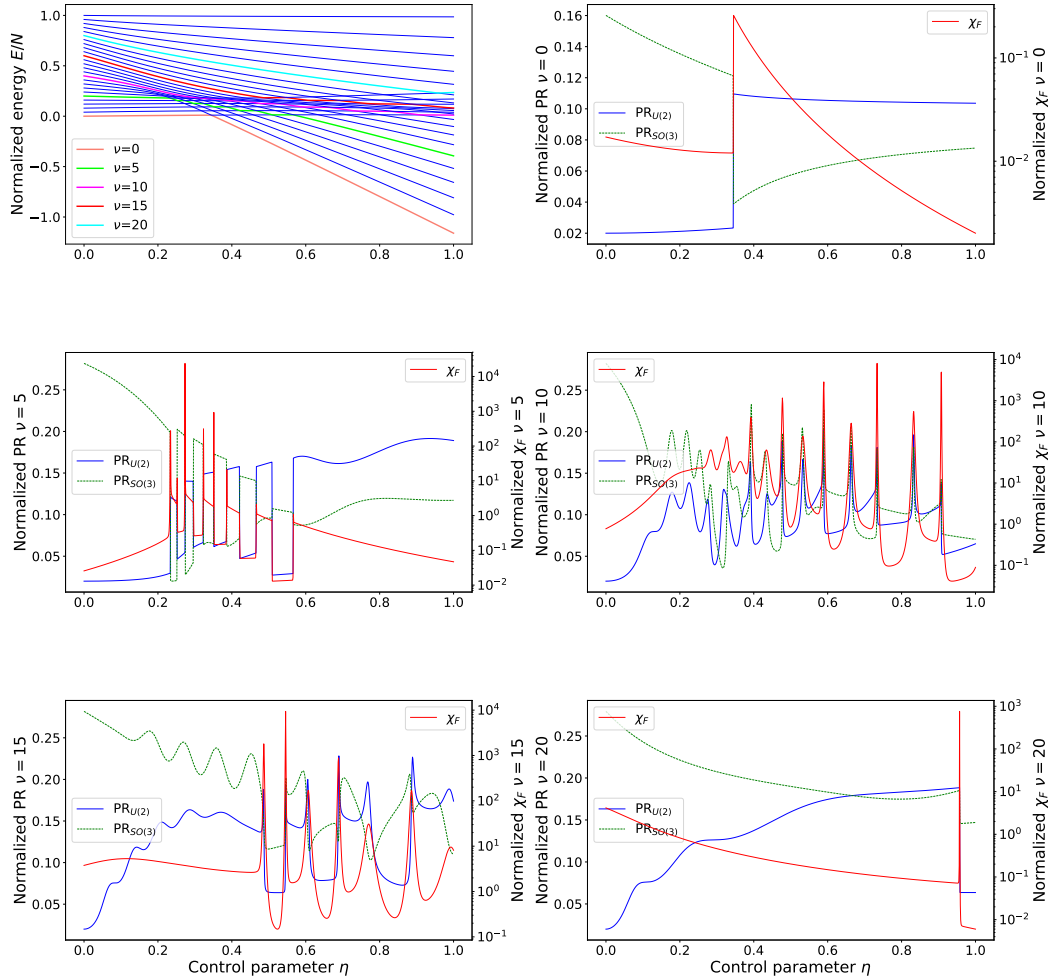


Figura 4.8: En el primer panel (primera fila, columna izquierda), se dibuja el espectro de energía normalizado de los niveles con $\ell = 0$ de un sistema con $N = 50$. En dicho espectro se destacan diferentes niveles para los cuales se representan posteriormente la razón de participación normalizada (eje izquierdo de los paneles, usando línea continua azul para la base de $U(2)$ y discontinua verde para la de $SO(3)$); y la QFS normalizada (eje derecho con escala logarítmica y línea roja continua). Los niveles destacados son $\nu = 0$ con color sepia (primera fila, columna derecha), 5 con color verde (segunda fila, columna izquierda), 10 con color fucsia (segunda fila, columna derecha), 15 con color rojo (tercera fila, columna izquierda) y 20 con color celeste (tercera fila, columna derecha).

4. COEXISTENCIA DE DOS POZOS, DENTRO Y FUERA DEL ORIGEN, CON SIMETRÍA $SO(2)$

El siguiente paso, como se viene haciendo a lo largo del presente trabajo, es ver qué ocurre con la razón de participación y con la susceptibilidad en los estados excitados para $\ell = 0$ en función del parámetro de control η . El sistema presenta una discontinuidad en la densidad de niveles cuando empiezan a coexistir ambos pozos. Aunque no es hasta llegar a la energía del máximo entre ambos, cuando la densidad de niveles diverge en el límite termodinámico, valor a partir del cual dejan de existir estados ligados a los pozos.

En el panel izquierdo de la primera fila de la figura 4.8, se representa el espectro de energías para los estados con $\ell = 0$ de un sistema con $N = 50$, donde se destacan ciertos estados que se estudiarán a continuación: $\nu = 0$ (sepia), 5 (verde), 10 (fucsia), 15 (rojo) y 20 (celeste). En el resto de paneles, para cada uno de estos estados seleccionados, se representan la razón de participación utilizando el eje de la izquierda para ambas bases: $U(2)$ (línea continua azul) y $SO(3)$ (línea discontinua verde); y la QFS utilizando el eje derecho con escala logarítmica (línea continua roja).

El comportamiento del estado fundamental $\nu = 0$ (primera fila, panel derecho de la figura 4.8) ya se ha estudiado, pero se ha añadido para facilitar la comparación con los resultados obtenidos para los estados excitados. Como ya se ha comentado, la razón de participación toma un valor más bajo (alto) en la base de $U(2)$ ($SO(3)$) antes del punto crítico, cambiando bruscamente al atravesar dicho valor de η . Además, la susceptibilidad toma un valor constante antes de la transición, presenta un pico abrupto en esta y decae de forma más suave después.

Siguiendo con los estados excitados, por ejemplo $\nu = 5$ (segunda fila, panel izquierdo de la figura 4.8), se observa que la razón de participación en las dos bases principales presenta un comportamiento similar pero invertido. El estado empieza localizado en la base de $U(2)$. Esta localización se pierde bruscamente cuando entra en un rango del parámetro de control en el cual el estado 5 está ligado al pozo fuera del origen. Si sigue aumentando η , llega el momento en el que el estado vuelve a estar localizado en la base del oscilador cilíndrico. Este comportamiento se repite sucesivamente hasta que η es lo suficientemente grande como para que el pozo fuera del origen abarque al menos el GS y los 5 primeros estados excitados. A partir de este punto, al quedar ligado al pozo fuera del origen, el estado pierde la localización que presentaba al principio en la base $U(2)$. El comportamiento observado para la base de $SO(3)$ es prácticamente el mismo, con la salvedad que, cuando el estado estaba localizado en la base de $U(2)$, con esta base no lo está y viceversa. Si se considera un estado más excitado, como el $\nu = 10$ (segunda fila, panel derecho), se observa que a partir de $\eta \approx 0.2$ este nivel atraviesa una zona con una alta densidad de niveles que dificulta su estudio. Antes de ese valor el estado está ligado al mínimo absoluto del sistema, el pozo central, y como consecuencia su función de onda está más localizada en la base lineal que en la base $SO(3)$. Más allá de 0.2 se observan una serie de oscilaciones que dificultan la caracterización de este estado. Dejando atrás ese tramo del parámetro de control, la razón de participación vuelve a mostrar el mismo comportamiento observado para el estado $\nu = 5$: se va localizando y deslocalizando la función de onda en las dos bases consideradas en función del pozo al que esté ligado dicho nivel para ese rango de η , con la salvedad de los picos máximos en

los cruces de niveles. El mismo análisis puede extenderse para el estado $\nu = 15$ (tercera fila, panel izquierdo). Por último se ha seguido el rastro de un estado muy excitado, $\nu = 20$ (tercera fila, panel derecho). Este estado comienza siendo un estado excitado de naturaleza lineal, por lo que para valores pequeños del parámetro de control, su función de onda está bien localizada en la base $U(2)$, aunque esta localización no sea tan buena como la de los estados menos excitados. La PR en dicha base aumenta sucesivamente hasta que llega a un punto donde presenta un cambio brusco, quedando localizado en ambas bases, especialmente en la de $U(2)$.

Podemos concluir que la razón de participación no es una buena herramienta para estudiar la rica fenomenología de este sistema y su efecto sobre los estados excitados. Más adelante se verá qué ocurre si el estudio se realiza fijando el parámetro de control η y variando la energía o, en su defecto, el índice del estado. A continuación, se volverán a analizar los mismos estados frente al parámetro de control, pero esta vez con una herramienta que no dependa de la base escogida, la susceptibilidad de la fidelidad cuántica.

Ya se ha visto cómo afecta la QPT del estado fundamental a la QFS. En primer orden en teoría de perturbaciones, la QFS puede expresarse como un sumatorio sobre aquellos estados pertenecientes al bloque ℓ bajo estudio. Supongamos que se quiere calcular la susceptibilidad del autoestado i , y que este se aproxima al cruce con el autoestado j . En este supuesto, la QFS tendrá un sumando $\frac{|\langle \phi_i^{\ell=0} | \hat{H}^I | \phi_j^{\ell=0} \rangle|^2}{|E_i^{\ell=0} - E_j^{\ell=0}|^2}$, donde el numerador no tiene por qué ser cero pero el denominador, en teoría, sí lo será para los valores de η en los que se crucen los niveles. Al estar resolviendo el problema de forma numérica, el discretizado de η elegido influirá en cuán cerca esté del cruce real de los autovalores, haciendo que el pico cambie de forma exagerada su orden de magnitud. Por esta razón se utilizará escala logarítmica. Además, al estar trabajando con sistemas finitos, no se observará una divergencia real en la densidad de niveles cuando un estado pase cerca del máximo de energía $\mathcal{E}(r_-)$. Este hecho, unido a la repercusión del cruce de niveles, eclipsará el efecto del punto de inflexión y del máximo sobre la QFS.

Aclarado esto, se analizará qué ocurre con la QFS en el sistema representado en los paneles de la figura 4.8. Partiendo del estado $\nu = 5$, se ve que la QFS crece con el parámetro de control hasta toparse con el primer cruce entre estados, valor de η para el cual presenta un pico máximo cambiando bruscamente el orden de magnitud y, tras este, se estabiliza en un orden de magnitud mayor que antes, quedando el estado ligado al pozo fuera del origen. Una vez situado el estado en el pozo desplazado del origen, sigue aumentando el parámetro de control hasta encontrar otro pico en el siguiente cruce de estados. Justo después, el estado $\nu = 5$ pasa de nuevo a estar ligado al pozo central y la QFS se estabiliza en un orden de magnitud más pequeño que cuando el estado estaba ligado al otro pozo. Este comportamiento, al igual que ocurriría con la PR, se repite sucesivamente hasta que llega a un valor de η a partir del cual este estado siempre estará ligado al mismo pozo, fuera del origen. Si se analiza la QFS del estado $\nu = 10$, se encuentran las mismas dificultades que para la razón de participación. Sin embargo, estos impulsos son más evidentes sin la escala logarítmica, pero al ser de

4. COEXISTENCIA DE DOS POZOS, DENTRO Y FUERA DEL ORIGEN, CON SIMETRÍA $SO(2)$

distintas alturas, los de mayor tamaño eclipsan al resto. Con el estado $\nu = 15$ ocurre lo mismo, quedando la altura de los máximos ligada al discretizado escogido para el parámetro de control η y lo cerca que se pase del cruce real de los autoestados. Para el estado $\nu = 20$ se observa un comportamiento uniforme hasta que llega al cruce, donde aparece de nuevo un pico y una posterior caída. Al haber un único cruce de autoestados, la posición del máximo queda más clara aunque se debe hacer un estudio más detallado si se pretende calcular el valor real que toma la QFS en dicho punto.

El estudio de las ESQPTs en este sistema con la PR y la QFS ha revelado algunas dificultades. La primera es que se necesita una magnitud que no dependa de la base utilizada para asegurar así un resultado global. El siguiente inconveniente radica en el discretizado del parámetro de control η . Este aspecto puede no ser trivial de solventar por la propia naturaleza de la QFS. Sin embargo, al estar considerando un Hamiltoniano (ec. (4.2)) lineal en el parámetro de control que perturbamos, H^I no depende de dicho parámetro y la fórmula obtenida para la QFS es exacta. El problema es que, independientemente del tamaño del sistema considerado N , los estados se van a cruzar y, en función del discretizado del eje de abscisas (η) elegido, el sistema pasará más cerca o más lejos del cruce.

4.5. Estructura de los autoestados para η constante

El siguiente paso para entender la nueva fenomenología introducida por el Hamiltoniano (4.2), es estudiar los distintos casos listados en la sección 4.2 frente a la energía. Llegados a este punto, es necesario dividir el espectro en dos partes: una fase simétrica y una fase no simétrica. Se considerará un sistema simétrico cuando el parámetro de control η sea más pequeño que el valor que presenta un punto de inflexión en el funcional. Para valores más grandes del parámetro de control, el sistema presentará dos pozos, uno en el origen y otro fuera de este. En esta fase no simétrica existirán estados con las mismas características que los autoestados de sistemas simétricos ligados al pozo del origen, coexistiendo en un mismo rango de energía con estados de naturaleza distinta ligados al pozo fuera del origen. Además, existirá un valor de η en el que también habrá transición de fase cuántica de estados excitados dada por una alta densidad de estados consecuencia del punto de inflexión previo a la coexistencia de los dos mínimos.

4.5.1. Diagramas de monodromía cuántica

Para abordar este problema, se estudiará la dependencia que presenta la energía de excitación con el momento angular vibracional ℓ . Independientemente de la energía de los estados con momentos angulares grandes, se calcularán energías de excitación respecto al estado fundamental de momento angular cero. En los paneles de la figura 4.9 se representan los diagramas de monodromía para sistemas con $N = 30$ y diferentes valores del parámetro de control η : 0.22 (panel superior izquierdo), 0.28 (panel superior derecho), 0.32 (panel inferior izquierdo) y 0.4 (panel superior derecho). Se han unido con

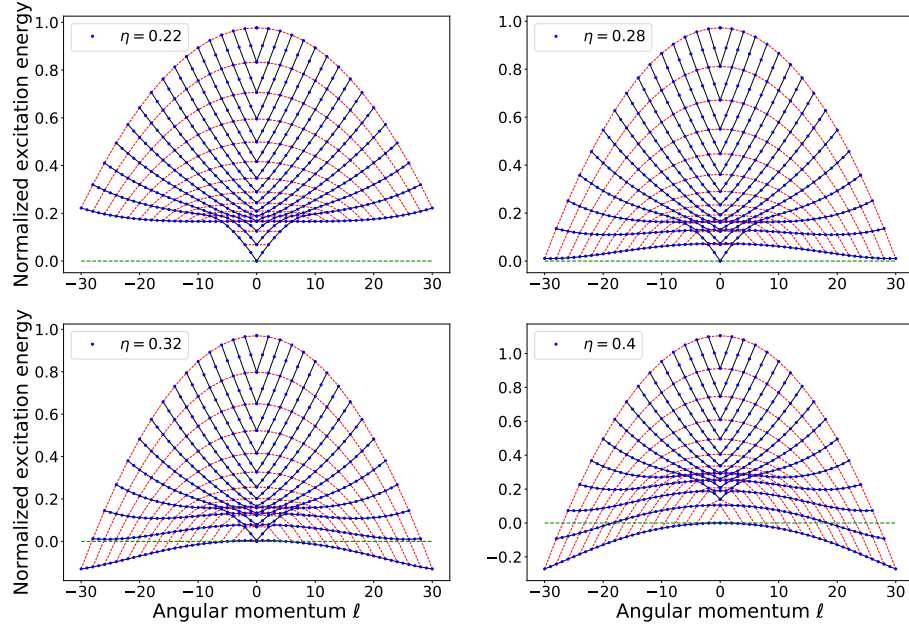


Figura 4.9: Diagrama de monodromía cuántica del Hamiltoniano (4.2) para un sistema con $N = 30$ y diferentes valores del parámetro de control η : 0.22 (panel superior izquierdo), 0.28 (panel superior derecho), 0.32 (panel inferior izquierdo) y 0.4 (panel superior derecho). Las líneas negras unen a los j -ésimos estados de cada banda rotacional ℓ y la línea roja discontinua une a aquellos estados que comparten mismo número cuántico n . Se ha añadido una línea verde discontinua para el valor cero de la energía de excitación.

una línea continua negra a los j -ésimos estados (con igual ν_b) de cada banda rotacional ℓ y con línea roja discontinua a aquellos que comparten n (solo pares), aun sin ser en este caso n un buen número cuántico. Para ello se han asignado los valores $n = |\ell|, |\ell| + 2, |\ell| + 4, \dots$ a los diferentes autoestados del bloque ℓ en orden ascendente. Por último, se ha añadido una línea verde discontinua en el punto cero de energía de excitación.

Los cuatro casos representados en la figura 4.9 se pueden dividir en dos grupos. El primer grupo está formado por el caso $\eta = 0.22$, un valor cercano al valor de η en el que el funcional de energía presenta un punto de inflexión en el límite termodinámico. Este sistema es un claro ejemplo de un sistema simétrico que presenta una alta densidad de niveles en torno al valor normalizado de la energía de excitación de 0.2. Los autoestados previos a dicha transición presentan una dependencia lineal con el índice j igual a la observada en moléculas lineales, estando los estados de igual n degenerados en energía y

4. COEXISTENCIA DE DOS POZOS, DENTRO Y FUERA DEL ORIGEN, CON SIMETRÍA $SO(2)$

disminuyendo el espacio entre dos estados consecutivos, n y $n + 2$, con mismo momento angular ℓ . Esto último se traduce en una anarmonicidad negativa y uniforme para todo valor de ℓ que presente autoestados por debajo de la barrera. Por encima de dicha energía, el espectro de autovalores también recuerda a un caso particular del Hamiltoniano modelo, aquel que se encontraba cerca del punto crítico. El resultado es un espectro de energía con una dependencia lineal con el índice j y anarmonicidad positiva.

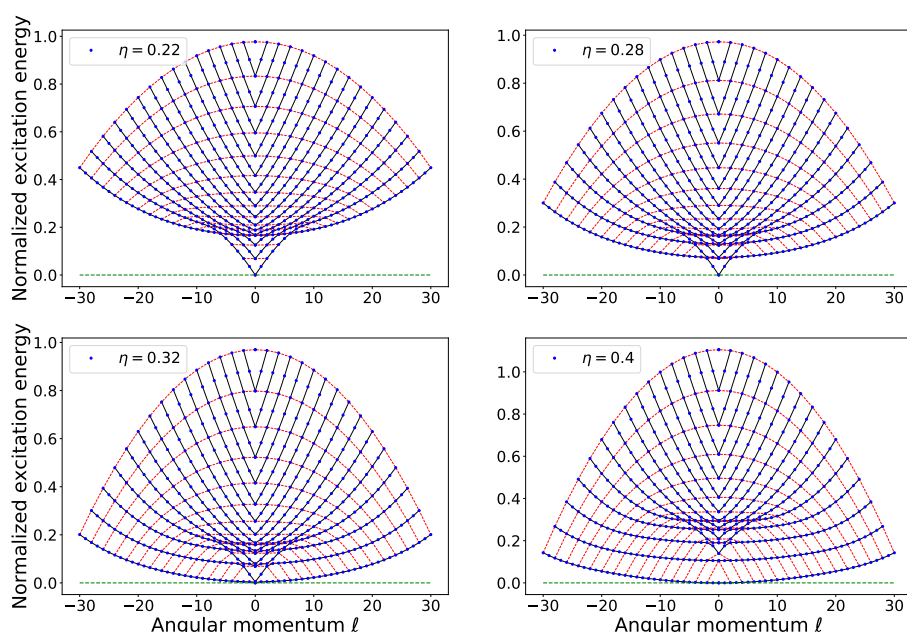


Figura 4.10: Mismos sistemas representados en la gráfica 4.9 pero añadiendo un término

$$\frac{\eta}{N-1} \hat{\ell}^2.$$

El siguiente grupo está formado por aquellos sistemas que presentan dos pozos. Ambos pozos darán como resultado estados de distinta naturaleza y comportamiento coexistiendo en el mismo rango de energía. En los casos representados en la figura 4.9, se expone un doble pozo con estado fundamental en el pozo central ($\eta = 0.28$), un doble pozo con un estado fundamental degenerado ($\eta = 0.32$) y un doble pozo con estado fundamental fuera del origen ($\eta = 0.4$). En los tres casos se aprecia una estructura triangular formada por los estados ligados al pozo central y que se asemeja al diagrama de monodromía de las moléculas lineales. Sin embargo, este triángulo no está delimitado por el número j que ordena los autovalores de menor a mayor energía dentro de cada banda ℓ , ni por el número n asignado a cada uno, como ocurriría con el caso $\eta = 0.22$. Por el contrario, el comportamiento exhibido más allá del máximo del funcional de energía,

sí es el mismo que se observa para el caso simétrico, encontrándose una fase de estados excitados común en los cuatro casos.

Por debajo del valor de la energía $\mathcal{E}(r_-)$, se observa la estructura que ya se ha mencionado, formada por el conjunto de estados lineales, incrustada en el diagrama característico de la fase de simetría rota. Quitando estos autovalores al conjunto completo, se observa que las estructuras formadas por las energías de excitación restantes, son muy parecidas a las observadas en la sección 3.2 del capítulo 3, es decir, las de un oscilador desplazado anarmónico, pero con excepciones. La primera diferencia radica en la inexistencia de una transición a la linealidad debida a un máximo central, ya que en el origen hay otro mínimo que brinda un conjunto de autoestados de naturaleza lineal que coexisten con el resto. En su lugar existe una transición de características similares debida al máximo $\mathcal{E}(r_-)$. La segunda diferencia es intrínseca a la trayectoria elegida del Hamiltoniano (4.1), donde se han evitado transiciones debidas a los efectos asintóticos del sistema, para así centrar el estudio en la coexistencia de ambos pozos y no solapar ambos efectos dificultando así la caracterización de las diferentes fases de los estados excitados.

Para acabar con la monodromía, hay que señalar que se pueden compensar las energías de excitación negativas introduciendo el operador $\hat{\ell}^2$ al Hamiltoniano sin alterar el problema de estados propios original, como se mostró en la sección 3.2 del capítulo 3. En la figura 4.10 se han representado de nuevo los sistemas descritos en 4.9 pero introduciendo un término $\frac{\eta}{N-1}\hat{\ell}^2$ en el Hamiltoniano (4.2).

4.5.2. Razón de participación y susceptibilidad de la fidelidad cuántica

Una vez estudiada la dependencia que presenta el espectro de energía con el momento angular vibracional y caracterizadas las diferentes fases de estados excitados a través del diagrama de monodromía, se estudiará cuán localizados están los estados propios de un sistema en las dos bases principales y se verá cómo se comportan estos ante perturbaciones.

En los paneles de la figura 4.11 se ha representado la razón de participación normalizada frente a la energía, también normalizada, para un sistema con $N = 100$, $\ell = 0$ y diferentes valores del parámetro de control η : 0.22 (panel superior izquierdo), 0.3 (panel superior derecho), 0.375 (panel inferior izquierdo) y 0.4 (panel inferior derecho). Se utiliza línea continua azul para el cálculo en la base de $U(2)$ y línea discontinua verde para $SO(3)$. En todos los casos se trunca el eje de abscisas para $E/N \approx 0.3$, dado que la fenomenología interesante ocurre para valores de la energía más pequeños.

El primer caso, correspondiente a un sistema $\eta = 0.22$ compuesto por dos fases de estados excitados simétricas, presenta una alta localización de los estados en la base de $U(2)$ para los estados previos a la ESQPT ($E/N \approx 0.2$) y un cambio abrupto en los estados más cercanos a esta. Para la base de $SO(3)$, aunque los estados previos a la transición no estén igual de localizados que en la lineal, también se observa un cambio

4. COEXISTENCIA DE DOS POZOS, DENTRO Y FUERA DEL ORIGEN, CON SIMETRÍA $SO(2)$

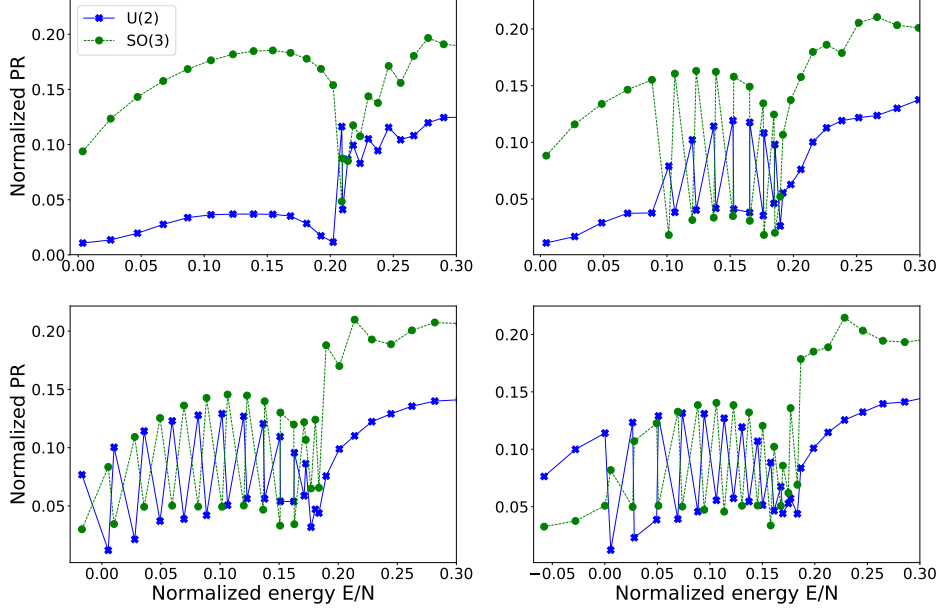


Figura 4.11: Razón de participación normalizada frente a la energía normalizada para sistemas con $N = 100$, $\ell = 0$ y η : 0.22 (panel superior izquierdo), 0.3 (panel superior derecho), 0.375 (panel inferior izquierdo) y 0.4 (panel inferior derecho). Se utilizan cruces azules unidas por una línea continua para la base de $U(2)$ y puntos verdes unidos por una línea discontinua para la de $SO(3)$.

abrupto cuando se atraviesa la energía de transición. Tras la ESQPT, los estados pierden localización en ambas bases.

Si ahora η se adentra en la zona del espectro donde coexisten dos pozos, se ve claramente que es posible saber la naturaleza de los autoestados atendiendo a su localización en ambas bases (figura 4.11). Para un sistema cuyo estado fundamental pertenece al pozo central (panel superior derecho, $\eta = 0.3$), se observa que los primeros autoestados están localizados en la base de $U(2)$. Esta localización se pierde para los estados ligados al pozo fuera del origen cuando se entra en el rango de energía donde coexisten ambos mínimos. Un comportamiento similar pero invertido se observa al representar la razón de participación en la base de $SO(3)$. Cuando el estado fundamental está casi degenerado, no solamente en momento angular, sino también para estados con mismo número cuántico ℓ (panel inferior izquierdo, $\eta = 0.375$), el patrón observado es el mismo: cuando un autovalor está ligado al pozo central, su función de onda estará más (menos) localizada en la base de $U(2)$ ($SO(3)$) y al contrario para aquellos pertenecientes al otro

pozo. Por último, queda estudiar qué ocurre cuando el estado fundamental está fuera del origen (panel inferior derecho, $\eta = 0.4$). En este caso se aprecia que los primeros estados están mejor localizados en la base $SO(3)$. Cuando se llega a la coexistencia de pozos, se observa un cambio más abrupto en la base de $U(2)$ que en la de $SO(3)$, contrario al comportamiento que presenta el sistema para $\eta = 0.3$, donde el cambio en la razón de participación es más abrupto en la base de $SO(3)$ cuando se llega al rango de energía con estados ligados a ambos mínimos.

A modo global, hay que destacar que dos estados consecutivos en energías y con un mismo momento angular ℓ (en este caso $\ell = 0$), pueden estar ligados al mismo pozo. Este comportamiento se observa en los tres casos representados en la figura 4.11 donde coexisten ambos mínimos.

Por último, antes de dejar atrás la razón de participación, cabe mencionar que en este caso es útil el estudio de la localización de un estado en ambas bases cuando se ha fijado η y se quieren analizar sus funciones propias frente a la energía, a diferencia de lo que ocurría con la transición a la linealidad o la inducida por la anarmonicidad, donde se ha comprobado que la base de $U(2)$ aporta más información que la base de $SO(3)$. Siendo esta última útil, en algunos casos, solo para sistemas suficientemente grandes.

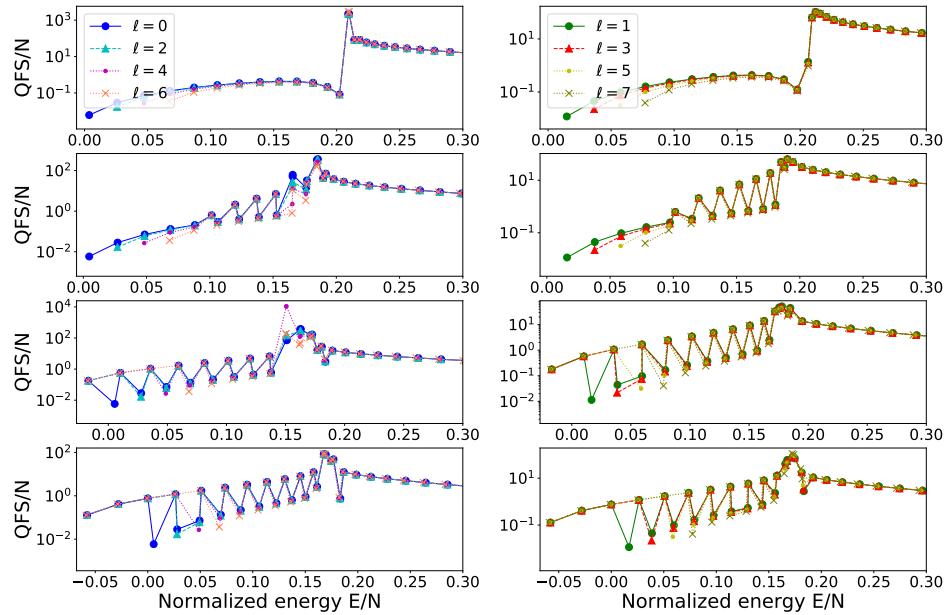


Figura 4.12: QFS normalizada frente a la energía normalizada para momentos angulares pares (columna izquierda) e impares (derecha) para un sistema con $N = 100$ y η : 0.22 (primera fila), 0.3 (segunda fila), 0.375 (tercera fila) y 0.4 (última fila).

4. COEXISTENCIA DE DOS POZOS, DENTRO Y FUERA DEL ORIGEN, CON SIMETRÍA $SO(2)$

El siguiente paso será ver cómo se comportan los sistemas ante perturbaciones para diferentes valores del parámetro de control y diferentes valores del momento angular. En los paneles de la figura 4.12 se ha representado la QFS en un rango de energía normalizada entre el estado fundamental y 0.3 para sistemas con $N = 100$; momentos angulares 0, 2, 4 y 6 (columna izquierda); 1, 3, 5 y 7 (columna derecha); y valores del parámetro de control de 0.22 (primera fila), 0.3 (segunda fila), 0.375 (tercera fila) y 0.4 (cuarta fila). Se ha separado entre momentos angulares pares e impares debido a sus diferencias. Además, como ya se ha comentado, que convivan dos tipos de estados diferentes no es motivo para que la susceptibilidad diverja, salvo en aquellos casos donde exista degeneración dentro del mismo bloque ℓ o en zonas cercanas a puntos de inestabilidad como el máximo del funcional $\mathcal{E}(r_-)$. Por esta razón se usa escala logarítmica en todos los paneles.

En la primera fila de la figura 4.12, se observa qué ocurre con la QFS al atravesar la energía de transición entre dos fases de un sistema simétrico, $\eta = 0.22$. Tanto para momentos angulares pares como impares, la QFS antes y después de la transición varía suavemente, siendo mayor después de la transición, y presenta un cambio brusco al atravesar la energía crítica. Sin embargo, el efecto observado de la ESQPT sobre la QFS es distinto para momentos angulares pares e impares. Para los pares, presenta un máximo brusco con un aumento de dos órdenes de magnitud y una bajada también brusca a un valor intermedio. Por el contrario, este efecto es más suave sobre los estados con momentos angulares impares. En este último caso, también se observa una subida aunque no tan rápida como en el caso de ℓ par. Tampoco se observa ningún máximo tan pronunciado como sucede con los valores pares del momento angular.

Cuando coexisten dos pozos con sus respectivos estados ligados, se observa que la cantidad de estados lineales disminuye conforme aumenta el momento angular ℓ , no pasando lo mismo con los niveles ligados al pozo fuera del origen. Este fenómeno, ligado a la existencia de la barrera centrífuga, ya se había observado al estudiar los diagramas de monodromía cuántica en el capítulo 2 [37, 38, 62]. También se observa que existen dos tendencias distinguibles en escala logarítmica previas a la transición: aquellos estados ligados al pozo desplazado tienen una QFS mayor que los ligados al pozo central, pero en ambos casos se aprecia cierta uniformidad entre niveles de la misma naturaleza. Una vez en la transición provocada por el máximo, se percibe aumento de la QFS en los niveles cercanos a la energía de transición, siendo este más acusado para momentos angulares pares.

4.5.3. Valor esperado de \hat{n} y funciones de onda

Para terminar de caracterizar la fenomenología que presenta el Hamiltoniano (4.2), se estudiará el valor esperado del operador \hat{n} en la base de autoestados y se analizarán los coeficientes de la función de onda de diferentes estados en la base de $U(2)$. Como en la transición a la linealidad, el estado más cercano a la energía crítica de la ESQPT está localizado en la base de $U(2)$, más concretamente tiene una componente dominante en el primer estado de la base $|n^\ell\rangle = ||\ell|^\ell\rangle$, hecho que está relacionado con la tendencia

a cero del valor esperado de \hat{n} normalizado para aquel nivel con una energía cercana a la energía de transición. Por el contrario, el valor $\langle \hat{n} \rangle / N$ en la transición debida a la asíntota tendía a 1 en el límite termodinámico y la función de onda de dicho nivel tenía un gran solapamiento con el último estado del bloque ℓ de la base. En esta sección se estudiará dicho observable y la función de onda para diferentes valores del parámetro de control η .

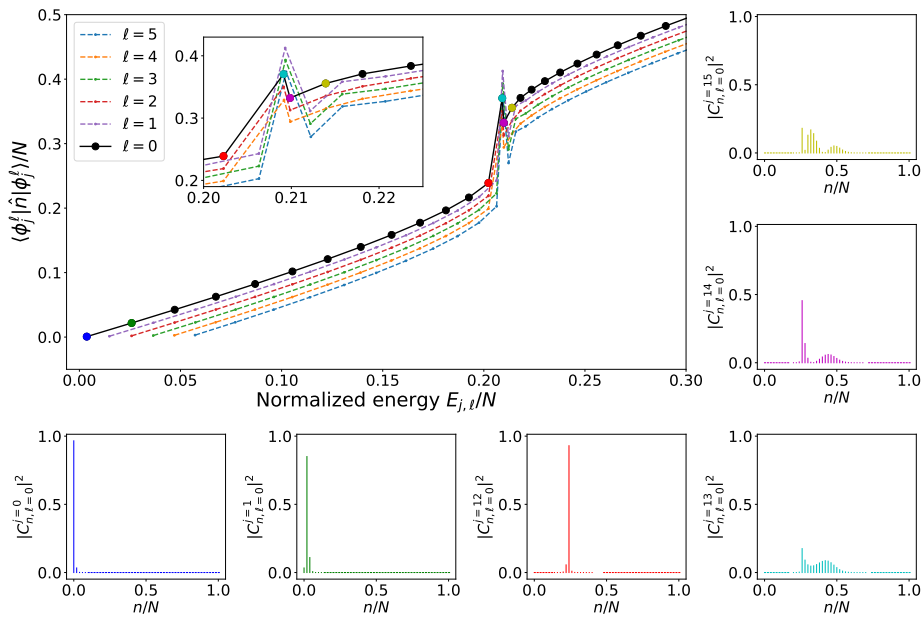


Figura 4.13: Valor esperado del operador \hat{n} para un sistema con $\eta = 0.22$, $N = 100$ y diferentes valores de ℓ . Se han destacado diferentes autovalores para los cuales se representan los coeficientes al cuadrado de su función de onda en la base de $U(2)$.

El primer caso que se va a estudiar es el caso simétrico, más concretamente aquel que se encuentra en un entorno cercano del punto de inflexión del funcional de energía, $\eta = 0.22$ para un sistema con $N = 100$ y diferentes valores de ℓ . En el panel principal de la figura 4.13, se representa el valor esperado normalizado de \hat{n} en la base de autoestados para diferentes valores del momento angular. Salta a la vista un comportamiento diferente entre los estados con momentos angulares pares e impares. En este caso, el estado fundamental tiene un número de ocupación de prácticamente cero y tiene un coeficiente predominante en el primer estado de la base. En azul se han representado las componentes al cuadrado de dicho estado en un panel interior frente al número cuántico n normalizado. Además del estado fundamental, también se ha destacado el

4. COEXISTENCIA DE DOS POZOS, DENTRO Y FUERA DEL ORIGEN, CON SIMETRÍA $SO(2)$

primer estado excitado y el último estado previo a la ESQPT usando los colores verde y rojo respectivamente. Ambos son prácticamente estados de la base dado que tienen una componente mayoritaria que al cuadrado es muy próxima a la unidad. Una vez en la transición, se percibe un cambio brusco en el observable bajo estudio, motivo por el que se han destacado los dos estados más cercanos a la ESQPT y el estado justamente posterior. El primer estado (color celeste), colocado en un máximo del valor esperado de \hat{n} , se deslocaliza de forma abrupta en comparación con el anterior, y el siguiente (color morado) vuelve a localizarse pero con menos intensidad que los estados previos a la ESQPT. A partir de ahí, $\langle \hat{n} \rangle / N$ aumenta de forma suave y los estados no están tan localizados (véase los coeficientes de la función de onda del estado destacado con color verde pistacho).

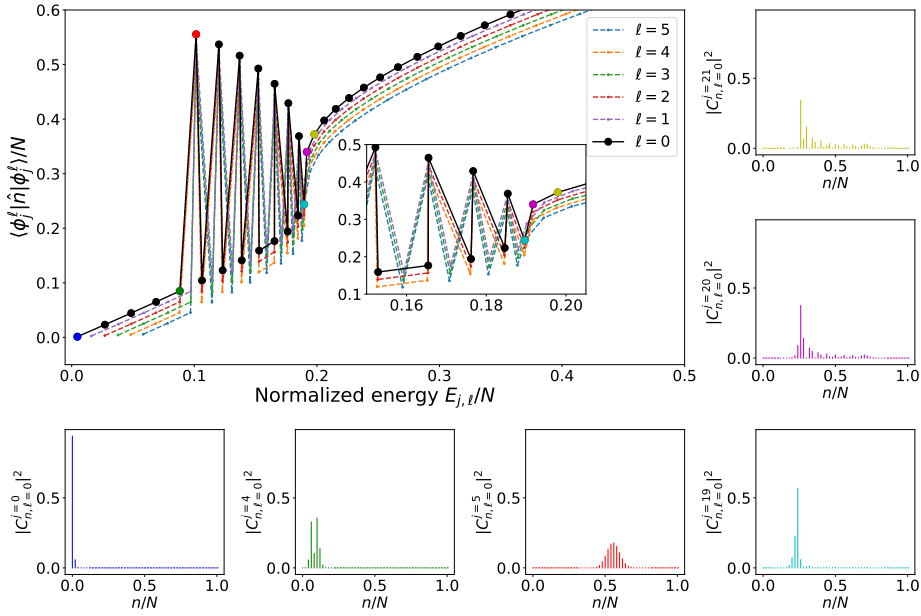


Figura 4.14: Valor esperado del operador \hat{n} para un sistema con $\eta = 0.3$, $N = 100$ y diferentes valores de ℓ . Se han destacado diferentes autovalores para los cuales se representan los coeficientes al cuadrado de su función de onda en la base de $U(2)$.

Los siguientes valores del parámetro de control se encuentran en la zona donde coexisten ambos pozos. El primer valor de η que se analizará en esta región es $\eta = 0.3$ (fig. 4.14). En este caso el pozo central es más profundo que el pozo desplazado. En el panel principal de la fig. 4.14 se observa que tanto el estado fundamental como los cuatro primeros estados excitados están ligados al pozo central, a partir de este se encuentran

intercalados. También se aprecia que este observable es inequívoco a la hora de ver a qué pozo pertenece un nivel, sin embargo esta labor se complica conforme la energía del estado se acerca a la energía de transición. Antes de la transición se han destacado y representado las funciones de onda de tres niveles: el fundamental (color azul), el último estado ligado al pozo central antes de la coexistencia (color verde) y el primer estado ligado al pozo fuera del origen, también conocido como estado fundamental metaestable (color rojo), y los tres estados más cercanos a la transición (colores celeste, morado y pistacho). El estado fundamental presenta un gran solapamiento con el estado $|0^0\rangle$ de la base y, por tanto, está muy localizado, localización que no es tan acentuada en el cuarto estado excitado. Los coeficientes del estado fundamental del pozo metaestable en la base lineal, destacado en rojo, se distribuyen en forma de campana, tal y como ocurre con el estado fundamental del Hamiltoniano modelo en la transición a la linealidad una vez atravesado el punto crítico. A simple vista, se puede considerar al estado destacado en celeste como el último estado previo a la transición que, observando la tendencia de los anteriores y su localización en la base de $U(2)$, está ligado al pozo central. Los dos estados que le siguen, también tienen una componente dominante en dicha base.

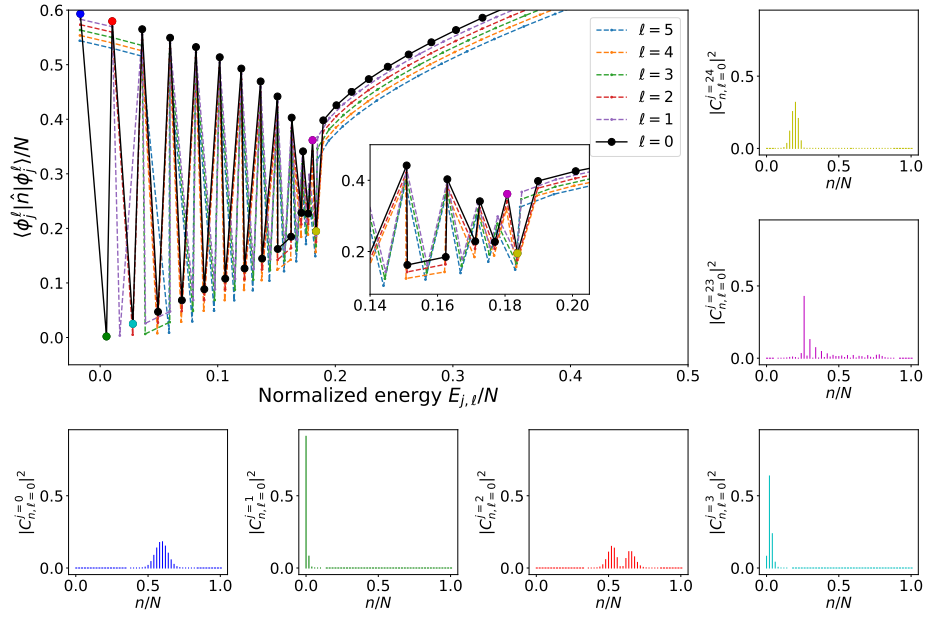


Figura 4.15: Valor esperado del operador \hat{n} para un sistema con $\eta = 0.375$, $N = 100$ y diferentes valores de ℓ . Se han destacado diferentes autovalores para los cuales se representan los coeficientes al cuadrado de su función de onda en la base de $U(2)$.

4. COEXISTENCIA DE DOS POZOS, DENTRO Y FUERA DEL ORIGEN, CON SIMETRÍA $SO(2)$

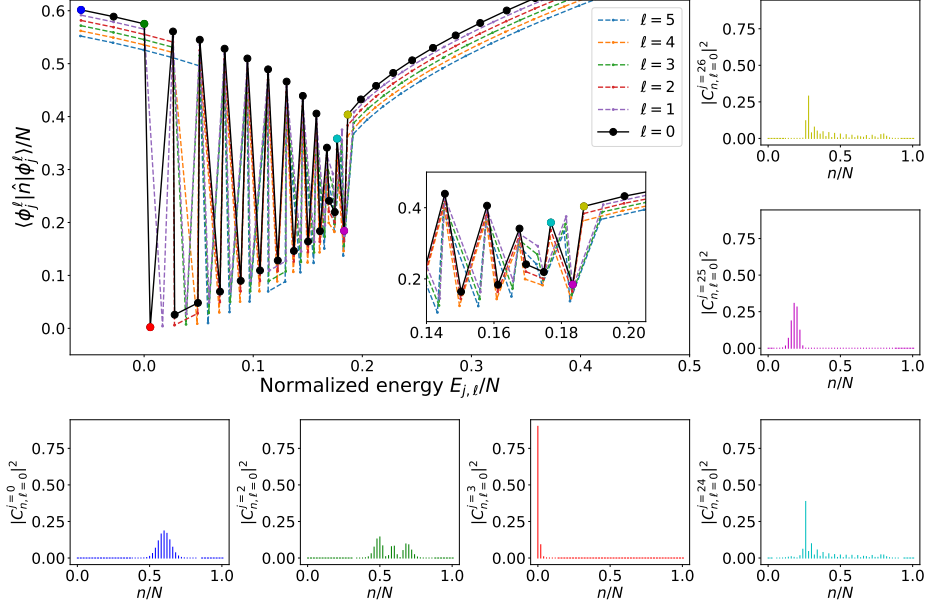


Figura 4.16: Valor esperado del operador \hat{n} para un sistema con $\eta = 0.4$, $N = 100$ y diferentes valores de ℓ . Se han destacado diferentes autovalores para los cuales se representan los coeficientes al cuadrado de su función de onda en la base de $U(2)$.

El siguiente paso será estudiar sistemas donde los dos pozos están aproximadamente a la misma altura (figura 4.15, $\eta = 0.375$) o que el pozo fuera del origen es más profundo que el central (figura 4.16, $\eta = 0.4$). La fenomenología observada es la misma que en el caso que ya se ha estudiado. Para $\eta = 0.375$ se destacan el estado fundamental estable y metaestable (colores azul y verde); y el siguiente estado ligado a cada pozo (colores rojo y celeste). Los estados correspondientes al pozo lineal destacados tienen un gran solapamiento con los estados $|0^0\rangle$ y $|2^0\rangle$ (respectivamente) de la base de $U(2)$. Alrededor de la transición se destacan dos estados con colores morado y pistacho. Respecto al estado destacado en morado (véase el zoom en el panel interno), observando la tendencia de $\langle \hat{n} \rangle / N$, se puede afirmar que está ligado al pozo central, y el que le sigue, al desplazado. Tras estos dos estados, el valor esperado de \hat{n} crece uniformemente pasando a una fase simétrica.

Algo parecido se observa para $\eta = 0.4$ (figura 4.16), solo que hay unos cuantos estados ligados al pozo desplazado antes de la coexistencia de ambos. A nivel global, se puede afirmar que el valor esperado $\langle \hat{n} \rangle / N$ decrece para los estados pertenecientes al pozo fuera del origen y aumenta para los lineales. Una vez cruzada la transición, en la

zona simétrica, el valor esperado crece de forma uniforme en los 4 ejemplos estudiados.

Dinámica en el 2DVM: funciones de correlación desordenadas temporalmente

En este capítulo se introduce la dependencia temporal en el estudio del 2DVM. En concreto, se estudiará la dinámica de las funciones de correlación desordenadas temporalmente (*out-of-time-ordered correlators*, OTOCs) [94–96] por su reciente auge en diferentes campos de la física [97–107] y por ser accesibles experimentalmente [108].

La estructura del capítulo será como sigue. En primer lugar se definirá el OTOC y, tras esta definición, se planteará su cálculo en el 2DVM, escogiendo dos operadores que hagan posible la comparación de los resultados con los obtenidos para la ESQPT del modelo de LMG [98]. Se estudiarán tanto el OTOC a tiempos largos como su crecimiento en un intervalo de tiempo corto, relativo al tiempo de Ehrenfest [99, 103]. Todo el estudio se centrará en el Hamiltoniano modelo (1.15) y en la ESQPT presente en este.

5.1. Definición de las funciones de correlación desordenadas temporalmente

Para dos operadores cualesquiera, \hat{V} y \hat{W} , y un sistema descrito por el Hamiltoniano \hat{H} , se define el OTOC de cuatro puntos como sigue [96]. Se parte de un estado inicial $|\psi\rangle$ sobre el que se hace actuar el operador \hat{V} . El estado resultante se deja evolucionar en el tiempo y se aplica el operador \hat{W} . Por último, se hace que involucone temporalmente, quedando como estado final $|\psi_2\rangle = e^{i\hat{H}t}\hat{W}e^{-i\hat{H}t}\hat{V}|\psi\rangle$. En la parte izquierda de la figura 5.1 se esquematiza el proceso. Ahora se invierte el sentido de las flechas y se vuelven a aplicar los pasos al estado $|\psi\rangle$: primero se le permite evolucionar en el tiempo, se aplica el operador \hat{W} , se hace una involución temporal y se aplica \hat{V} , dando lugar al estado $|\psi_1\rangle = \hat{V}e^{i\hat{H}t}\hat{W}e^{-i\hat{H}t}|\psi\rangle$ (proceso esquematizado en la parte derecha de la figura 5.1). Del solapamiento de los estados $|\psi_1\rangle$ y $|\psi_2\rangle$ se sigue la definición del OTOC de cuatro

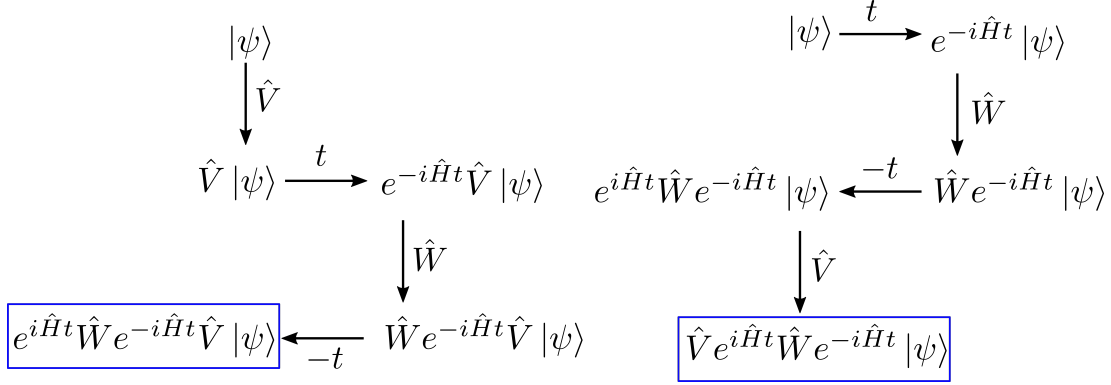


Figura 5.1: Esquema del OTOC de cuatro puntos para dos operadores \hat{V} y \hat{W} .

puntos [96],

$$\begin{aligned}
 F_{\hat{V}, \hat{W}}^{\psi}(t) &= \langle \psi_1 | \psi_2 \rangle = \langle \psi | e^{i\hat{H}t} \hat{W}^{\dagger} e^{-i\hat{H}t} \hat{V}^{\dagger} e^{i\hat{H}t} \hat{W} e^{-i\hat{H}t} \hat{V} | \psi \rangle \\
 &= \langle \psi | \hat{W}^{\dagger}(t) \hat{V}^{\dagger} \hat{W}(t) \hat{V} | \psi \rangle ,
 \end{aligned} \tag{5.1}$$

donde se usa por conveniencia la imagen de Heisenberg, con $\hat{O}(t) = e^{i\hat{H}t} \hat{O} e^{-i\hat{H}t}$.

Un caso particular del OTOC de cuatro puntos sería considerar dos operadores \hat{V} y \hat{W} unitarios, de forma que sus respectivas inversas coinciden con las traspuestas, $\hat{V}^{-1} = \hat{V}^{\dagger}$ y $\hat{W}^{-1} = \hat{W}^{\dagger}$. De esta manera, el OTOC de cuatro puntos describiría el solapamiento entre el estado inicial $|\psi\rangle$ consigo mismo después de haber aplicado dos cambios \hat{V} y $\hat{W}(t)$ que más tarde se han revertido. Esta forma de proceder es análoga al eco de Loschmidt [109, 110], donde se estudia el solapamiento de un estado inicial con el resultante de haber hecho una inversión temporal con \hat{H}_2 a un sistema que inicialmente se ha dejado evolucionar con \hat{H}_1 .

Otra posible elección de interés sería tomar dos operadores hermíticos, ya que, de acuerdo a los postulados de la mecánica cuántica, todo observable puede ser descrito por este tipo de operadores. Esta elección facilitaría una posible medición experimental.

Una forma de calcular el OTOC es a través del conmutador de $\hat{W}(t)$ con \hat{V} [95, 96],

$$C_{\hat{V}, \hat{W}}^{\psi}(t) = \langle \psi | [\hat{W}(t), \hat{V}]^{\dagger} [\hat{W}(t), \hat{V}] | \psi \rangle , \tag{5.2}$$

definición de la que se puede extraer la expresión (5.1) desarrollando los conmutadores:

$$\begin{aligned}
C_{\hat{V},\hat{W}}^\psi(t) &= \langle \psi | \left(\hat{W}(t)\hat{V} - \hat{V}\hat{W}(t) \right)^\dagger \left(\hat{W}(t)\hat{V} - \hat{V}\hat{W}(t) \right) | \psi \rangle \\
&= \langle \psi | \left(\hat{V}^\dagger \hat{W}^\dagger(t) \hat{W}(t) \hat{V} + \hat{W}^\dagger(t) \hat{V}^\dagger \hat{V} \hat{W}(t) \right. \\
&\quad \left. - \hat{V}^\dagger \hat{W}^\dagger(t) \hat{V} \hat{W}(t) - \hat{W}^\dagger(t) \hat{V}^\dagger \hat{W}(t) \hat{V} \right) | \psi \rangle \\
&= \langle \psi | \left| \hat{W}(t) \hat{V} \right|^2 | \psi \rangle + \langle \psi | \left| \hat{V} \hat{W}(t) \right|^2 | \psi \rangle - F_{\hat{V},\hat{W}}^*(t) - F_{\hat{V},\hat{W}}(t) \\
&= A_{\hat{V},\hat{W}}^\psi - 2 \operatorname{Re} \left[F_{\hat{V},\hat{W}}^\psi(t) \right].
\end{aligned} \tag{5.3}$$

5.2. Funciones de correlación desordenadas temporalmente en el límite bidimensional del modelo de vibrones

Como se ha mencionado, hay diferentes criterios de elección para los operadores \hat{V} y \hat{W} . Si se trabaja en el espacio de configuración, una posible opción sería tomar $\hat{V} = \hat{q}_i$ y $\hat{W} = \hat{p}_i$, de forma que se podría analizar cómo afecta la evolución temporal del operador \hat{p}_i a la relación de conmutación $[\hat{p}_i(t), \hat{x}_i]$. Si, por el contrario, se desea utilizar dos operadores unitarios, una alternativa podría ser considerar dos rotaciones alrededor de dos ejes distintos. Otro posible marco de estudio, más cercano al que posteriormente se expondrá en esta tesis, sería considerar la polarización del sistema en dos ejes diferentes.

Por analogía a lo que se ha realizado en el modelo de LMG [98], modelo unidimensional cuya realización bosónica es comparable con el 2DVM, en adelante se tomará $\hat{V} = \hat{D}_-$ y $\hat{W} = \hat{D}_+$, cumpliéndose la relación de conmutación $[\hat{D}_+, \hat{D}_-] = 2\ell$. Si se parte de un sistema \hat{H} con autovalores $\{E_{j,\pm\ell}\}$ y autoestados $\left\{ \left| \phi_j^{\pm\ell} \right\rangle \right\}$, se puede expresar $F_{\hat{D}_-\hat{D}_+}^{j,\ell}(t)$ como

$$\begin{aligned}
F_{\hat{D}_-\hat{D}_+}^{j,\ell}(t) &= \sum_{\substack{j_1, j_2, j_3 \\ \ell_1, \ell_2, \ell_3}} e^{i(E_{j,\ell} - E_{j_1,\ell_1} + E_{j_2,\ell_2} - E_{j_3,\ell_3})t} \\
&\quad \underbrace{\langle \phi_j^\ell | \hat{D}_- | \phi_{j_1}^{\ell_1} \rangle}_{\delta_{\ell,\ell_1-1}} \underbrace{\langle \phi_{j_1}^{\ell_1} | \hat{D}_+ | \phi_{j_2}^{\ell_2} \rangle}_{\delta_{\ell_1,\ell_2+1}} \underbrace{\langle \phi_{j_2}^{\ell_2} | \hat{D}_+ | \phi_{j_3}^{\ell_3} \rangle}_{\delta_{\ell_2,\ell_3+1}} \underbrace{\langle \phi_{j_3}^{\ell_3} | \hat{D}_- | \phi_j^\ell \rangle}_{\delta_{\ell_3,\ell-1}} \\
&= \sum_{j_1, j_2, j_3} e^{i\omega_{j_1, j_2, j_3} t} \\
&\quad \langle \phi_j^\ell | \hat{D}_- | \phi_{j_1}^{\ell+1} \rangle \langle \phi_{j_1}^{\ell+1} | \hat{D}_+ | \phi_{j_2}^\ell \rangle \langle \phi_{j_2}^\ell | \hat{D}_+ | \phi_{j_3}^{\ell-1} \rangle \langle \phi_{j_3}^{\ell-1} | \hat{D}_- | \phi_j^\ell \rangle,
\end{aligned} \tag{5.4}$$

siendo $\delta_{i,j}$ la delta de Kronecker y $\omega_{j_1, j_2, j_3} = E_{j,\ell} - E_{j_1,\ell+1} + E_{j_2,\ell} - E_{j_3,\ell-1}$. Se puede

hacer lo mismo con $A_{\hat{D}_-\hat{D}_+}^{j,\ell}(t)$,

$$\begin{aligned}
A_{\hat{D}_-\hat{D}_+}^{j,\ell}(t) &= \sum_{\substack{j_1, j_2 \\ \ell_1, \ell_2}} e^{i(E_{j_1, \ell_1} - E_{j_2, \ell_2})t} \underbrace{\langle \phi_j^\ell | \hat{D}_+ | \phi_{j_1}^{\ell_1} \rangle}_{\delta_{\ell, \ell_1+1}} \underbrace{\langle \phi_{j_1}^{\ell_1} | \hat{D}_- \hat{D}_+ | \phi_{j_2}^{\ell_2} \rangle}_{\delta_{\ell_1, \ell_2}} \underbrace{\langle \phi_{j_2}^{\ell_2} | \hat{D}_- | \phi_j^\ell \rangle}_{\delta_{\ell_2, \ell-1}} \\
&+ \sum_{\substack{j_1, j_2 \\ \ell_1, \ell_2}} e^{-i(E_{j_1, \ell_1} - E_{j_2, \ell_2})t} \underbrace{\langle \phi_j^\ell | \hat{D}_- | \phi_{j_1}^{\ell_1} \rangle}_{\delta_{\ell, \ell_1-1}} \underbrace{\langle \phi_{j_1}^{\ell_1} | \hat{D}_+ \hat{D}_- | \phi_{j_2}^{\ell_2} \rangle}_{\delta_{\ell_1, \ell_2}} \underbrace{\langle \phi_{j_2}^{\ell_2} | \hat{D}_+ | \phi_j^\ell \rangle}_{\delta_{\ell_2, \ell+1}} \\
&= \sum_{j_1, j_2} e^{i\omega_{j_1, j_2}^- t} \langle \phi_j^\ell | \hat{D}_+ | \phi_{j_1}^{\ell-1} \rangle \langle \phi_{j_1}^{\ell-1} | \hat{D}_- \hat{D}_+ | \phi_{j_2}^{\ell-1} \rangle \langle \phi_{j_2}^{\ell-1} | \hat{D}_- | \phi_j^\ell \rangle \quad (5.5) \\
&+ \sum_{j_1, j_2} e^{-i\omega_{j_1, j_2}^+ t} \langle \phi_j^\ell | \hat{D}_- | \phi_{j_1}^{\ell+1} \rangle \langle \phi_{j_1}^{\ell+1} | \hat{D}_+ \hat{D}_- | \phi_{j_2}^{\ell+1} \rangle \langle \phi_{j_2}^{\ell+1} | \hat{D}_+ | \phi_j^\ell \rangle,
\end{aligned}$$

con $\omega_{j_1, j_2}^\mp = E_{j_1, \ell \mp 1} - E_{j_2, \ell \mp 1}$.

5.3. Funciones de correlación desordenadas temporalmente en el Hamiltoniano modelo

Tras las definiciones y fórmulas del OTOC, se presentan los resultados numéricos obtenidos para el Hamiltoniano modelo del límite bidimensional del modelo de vibrones, ec. (1.15). Se estudia el OTOC para un sistema con $\xi = 0.6$, es decir, en la fase no simétrica, para determinar qué ocurre en la transición a la linealidad. Para hacer posible la comparación de sistemas con distintos números de bosones, se han normalizado las funciones $A_{\hat{D}_-\hat{D}_+}(t)$, $F_{\hat{D}_-\hat{D}_+}(t)$ y $C_{\hat{D}_-\hat{D}_+}(t)$ ($A(t)$, $F(t)$ y $C(t)$ en adelante) por N^4 , debido a que los operadores \hat{D}_+ y \hat{D}_- son interacciones de un cuerpo y escalan con N . Además, como las frecuencias que caracterizan la evolución temporal del OTOC son combinaciones de energías, se ha normalizado el tiempo con N . Estas medidas han hecho posible el estudio simultáneo de sistemas con $N = 300$ y 600 .

5.3.1. Dependencia temporal

Como se comentó en la sección 5.2, el conmutador $[\hat{D}_+, \hat{D}_-] = 2\hat{\ell}$. De ahí se puede deducir que el valor inicial del OTOC es cero en $t = 0$ cuando se calcula el valor esperado con una función de onda con momento angular ℓ bien definido e igual a cero. En esta sección se pretende analizar la evolución temporal de dicho conmutador en las distintas fases y puntos de interés del sistema. Para ello, se han considerado dos sistemas distintos, ambos con $\xi = 0.6$ y $\ell = 0$, uno de ellos con un tamaño $N = 300$ y otro 600 . En ambos sistemas se han seleccionado cinco autoestados para su estudio. La elección de estos estados no ha sido arbitraria, pues se pretende comparar los resultados independientemente del valor de N . Tres de los cinco estados que se han seleccionado

han sido el estado fundamental (correspondiente al índice $j = 0$ para cualquier N) y los dos estados más cercanos a la transición, seleccionados a través del estudio de los precursores de la ESQPT. Estos estados se corresponden con $j = 74$ y 75 para el sistema con $N = 300$; y $j = 148$ y 149 para el de $N = 600$. Los otros dos autoestados han sido escogidos cada uno en una fase de estados excitados distinta. Se ha buscado el autoestado con energía de excitación normalizada más cercana a $0.2 < \varepsilon_{\text{crit}}$ para la fase no lineal y $0.6 > \varepsilon_{\text{crit}}$ para la fase simétrica, de esta forma es posible comparar la fenomenología de sistemas con N distinto. Siguiendo este criterio, se han escogido los estados $j = 28$ y 115 para el sistema con $N = 300$; y los estados $j = 56$ y 231 para el de $N = 600$.

En la figura 5.2 se presentan los resultados para $A(t)/N^4$ (primera columna), $\text{Re}[F(t)]/N^4$ (segunda columna) y $C(t)/N^4$ (tercera columna), se ha utilizado color azul para $N = 300$ y rojo para $N = 600$. La primera fila se corresponde con el estado fundamental, la segunda con aquel estado de energía de excitación normalizada más cercana a 0.2 , las siguientes dos filas con los dos estados más cercanos a la transición y en la última se encuentra el cálculo para los estados con energía normalizada en torno a 0.6 .

La primera diferencia encontrada entre $A(t)$ y $F(t)$ radica en las frecuencias de oscilación. En ambas magnitudes aparecen distintas frecuencias características, siendo las de $A(t)$ más grandes que las de $F(t)$. La segunda gran diferencia es el valor promedio en torno al cual oscilan ambas magnitudes, siendo cero en el caso de $F(t)$ y disminuyendo progresivamente conforme el estado se acerca al punto crítico en el caso de $A(t)$. Cuando se trasladan estos dos fenómenos a $C(t)$, se aprecia que las frecuencias características que dominan la evolución temporal son similares a las de $F(t)$ y, por el contrario, el valor promedio lo hereda de $A(t)$. En la siguiente subsección se ampliará el estudio del valor estacionario.

Una vez comentados los resultados obtenidos a grandes rasgos, se procederá al estudio de $A(t)$ y $F(t)$ por separado. Se aprecia cierta uniformidad en $A(t)$ en el estado fundamental ($j = 0$) que se mantiene para los estados excitados de la fase no lineal ($j = 28$ para $N = 300$ y $j = 56$ para $N = 600$). Para los estados de la fase simétrica ($j = 115$ para $N = 300$ y $j = 231$ para $N = 600$), se obtiene un resultado similar, con la diferencia que el valor promedio en torno al que oscila $A(t)$ es menor. Sin embargo, alrededor del punto crítico ($j = 74$ y 75 para $N = 300$, y $j = 148$ y 149 para $N = 600$), se observa cierta aleatoriedad.

Para $F(t)$ se observa una única frecuencia dominante para el estado fundamental ($j = 0$). Esta fenomenología es similar para el resto de autoestados previos a la transición. Este hecho se debe, como se ha mencionado previamente, a la degeneración del estado con momento angular $\ell = 0$ con los de $\ell = \pm 1$. Esta degeneración se rompe en la fase simétrica (véase el panel central de la última fila de la figura 5.2), donde se observan varias frecuencias dominantes en distintos intervalos de tiempo para los estado $j = 115$ para el sistema con $N = 300$ y $j = 231$ para el de $N = 600$. Para los autoestados más cercanos a la transición ($j = 74$ y 75 para $N = 300$, y $j = 148$ y 149 para $N = 600$) se observa una gran aleatoriedad, al igual que ocurre con $A(t)$ en menor medida.

5. DINÁMICA EN EL 2DVM: FUNCIONES DE CORRELACIÓN DESORDENADAS TEMPORALMENTE

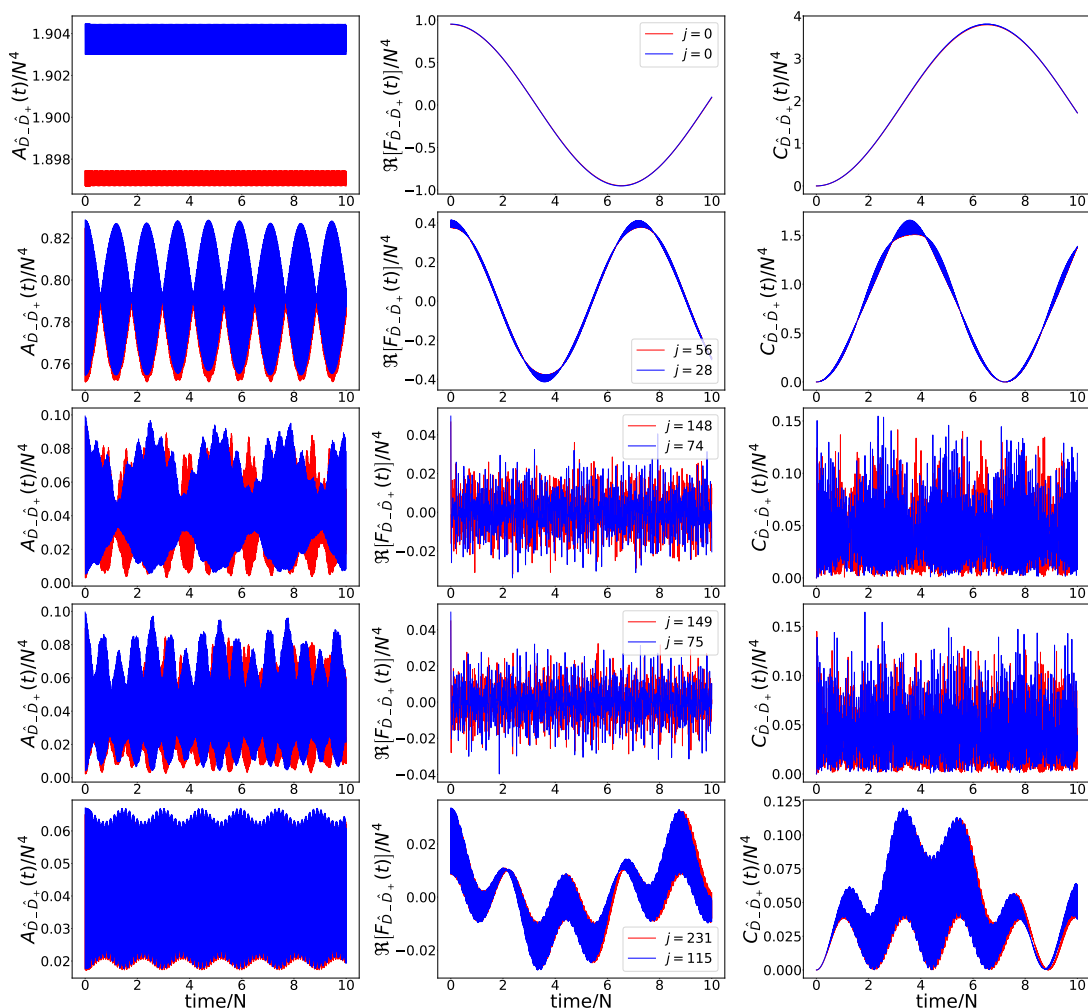


Figura 5.2: De izquierda a derecha se representan $A_{\hat{D}_-\hat{D}_+}(t)$, $\Re [F_{\hat{D}_-\hat{D}_+}(t)]$ y $C_{\hat{D}_-\hat{D}_+}(t)$ para diferentes autoestados de $\xi = 0.6$ y dos tamaños del sistema distintos $N = 300$ (azul) y 600 (rojo). La primera fila se corresponde con el estado fundamental; la segunda con el estado con energía de excitación normalizada cercana a 0.2 ; las siguientes dos columnas se corresponden con los estados más cercanos a la energía crítica; y, por último, el estado con energía más cercana a 0.6 .

5.3.2. Valor estacionario

En la sección anterior, se ha hecho notar que tanto antes como después de la ESQPT, $F(t)$ oscila en torno al valor cero. Por tanto, el valor estacionario de $C(t)$, que se denotará como \bar{C} , vendrá dado únicamente por $A(t)$. En esta sección se analizará el comporta-

miento de $F(t)$, $A(t)$ y $C(t)$ a tiempos largos o, dicho de otra forma, se estudiará el límite estacionario de estas magnitudes. Para ello, se promediará en el tiempo de la siguiente manera:

$$\bar{f} = \lim_{T \rightarrow \infty} \int_0^T f(t) dt, \quad (5.6)$$

donde $f(t)$ será $\text{Re} [F^{j,\ell}(t)]$ y $A^{j,\ell}(t)$.

De esta forma, por cada sumando de $\text{Re} [F^{j,\ell}(t)]$, aparecerá una integral del tipo

$$\begin{aligned} & \lim_{T \rightarrow \infty} \int \text{Re} \left[e^{i(E_{j,\ell} - E_{j_1,\ell+1} + E_{j_2,\ell} - E_{j_3,\ell-1})t} \right] dt = \\ & = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{\sin [(E_{j,\ell} - E_{j_1,\ell+1} + E_{j_2,\ell} - E_{j_3,\ell-1}) t]}{E_{j,\ell} - E_{j_1,\ell+1} + E_{j_2,\ell} - E_{j_3,\ell-1}} \\ & = \begin{cases} 0 & \text{si } E_{j,\ell} - E_{j_1,\ell+1} + E_{j_2,\ell} - E_{j_3,\ell-1} \neq 0 \\ 1 & \text{si } E_{j,\ell} - E_{j_1,\ell+1} + E_{j_2,\ell} - E_{j_3,\ell-1} = 0 \end{cases}, \end{aligned} \quad (5.7)$$

y siguiendo el mismo camino para $A^{j,\ell}(t)$ se obtiene

$$\begin{aligned} & \lim_{T \rightarrow \infty} \int \cos [(E_{j_1,\ell\mp 1} - E_{j_2,\ell\mp 1}) t] dt = \\ & = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{\sin [(E_{j_1,\ell\mp 1} - E_{j_2,\ell\mp 1}) t]}{E_{j_1,\ell\mp 1} - E_{j_2,\ell\mp 1}} \\ & = \begin{cases} 0 & \text{si } E_{j_1,\ell\mp 1} - E_{j_2,\ell\mp 1} \neq 0 \\ 1 & \text{si } E_{j_1,\ell\mp 1} - E_{j_2,\ell\mp 1} = 0 \end{cases}. \end{aligned} \quad (5.8)$$

Para que \bar{F} tenga una contribución no nula, se tiene que cumplir la condición $E_{j,\ell} - E_{j_1,\ell+1} + E_{j_2,\ell} - E_{j_3,\ell-1} = 0$. A priori, en la fase no lineal los autovalores de la banda $\ell = 0$ se degeneran con los de $\ell = \pm 1$, por lo que aparecerán casos en los que $E_{j,\ell} - E_{j,\ell\pm 1} \approx \Delta_{\text{deg}}$ y $E_{j_2,\ell} - E_{j_2,\ell-1} \approx \Delta_{\text{deg}}$. Hay una tendencia a pensar que $\Delta_{\text{deg}} = 0$, pero según se ha visto en el capítulo 2, los autovalores del Hamiltoniano modelo no se degeneran completamente hasta que se llega a la simetría dinámica, $\xi = 1$ (ver el panel derecho de la fig. 2.2). Por tanto, \bar{F} es cero de acuerdo a la ec. (5.7).

El fenómeno estudiado para el 2DVM, es muy distinto al observado en el Hamiltoniano modelo del modelo de LMG [98]. En este caso, el operador análogo a $\hat{V} = \hat{D}_-$ y $\hat{W} = \hat{D}_+$ sería $\hat{V} = \hat{W} = \hat{J}_z$, que mezclaría estados con diferente paridad. En la presente tesis se ha considerado que el generador de $SO(2)$ es \hat{J}_z , de acuerdo con el criterio de Alejandro Frank y Pieter Van Isacker en [15], el cual es equivalente a \hat{S}_x en la referencia [98]. Mientras que el generador de $U(1)$, atendiendo a dicho criterio, sería $\hat{n}_t \sim \hat{J}_x$, que se correspondería con \hat{S}_z de la referencia [98]. En el caso del modelo de LMG, $F_{\hat{J}_z \hat{J}_z}(t)$ mezcla estados con diferente paridad y, al calcular el valor estacionario, existe una contribución no nula para los autoestados degenerados en paridad (véase el panel derecho de la figura 2.3). Por tanto, $\bar{F}_{\hat{J}_z \hat{J}_z}$ es cero en la fase simétrica y distinto de cero en la fase no simétrica, siendo un buen parámetro de orden no solo en la transición de fase cuántica de estado fundamental, sino también para la transición de estados excitados.

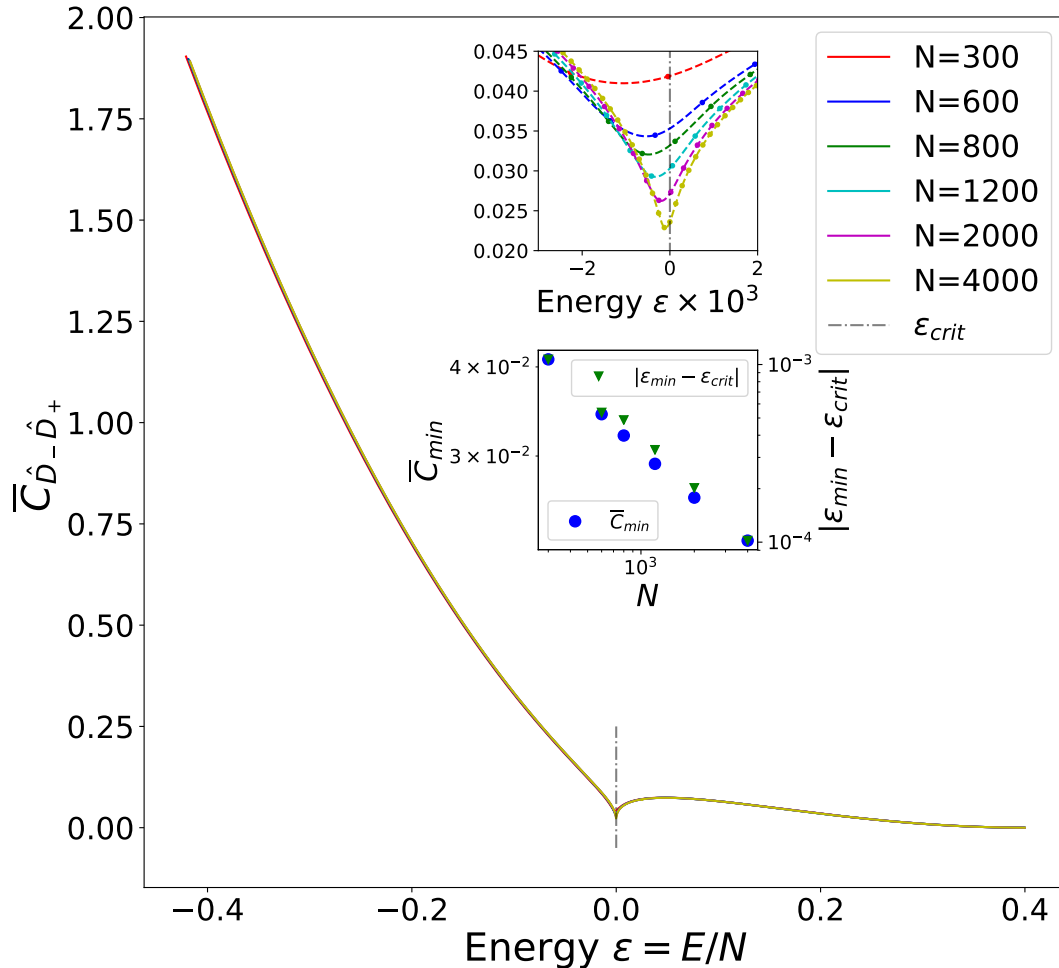


Figura 5.3: Valor estacionario de $C_{\hat{D}_- \hat{D}_+}(t)$ frente a la energía normalizada para un sistema con $\xi = 0.6$ y distintos valores de N . La línea gris discontinua señala el valor de la energía crítica en el límite termodinámico. En el interior se observan dos paneles. En el superior se hace un zoom al OTOC en un entorno cercano a la energía crítica, en donde se ha añadido una interpolación con esplines para cada valor de N . En el otro panel se ha representado con círculos azules el valor mínimo del OTOC calculado con ayuda de la interpolación (usando la escala izquierda) y la distancia de la energía de ese punto mínimo a la energía crítica calculada en campo medio con triángulos verdes (usando la escala derecha).

Como consecuencia, el comportamiento de \bar{C} es equivalente al de \bar{A} . En la figura 5.3 se representa \bar{C} frente a la energía normalizada. En este caso, no se ha utilizado la

energía de excitación para que el valor de la energía crítica calculada en campo medio estuviese en cero (se ha señalado este valor con una línea discontinua gris). En el interior hay dos paneles. En el superior se hace una ampliación de \overline{C} en un entorno cercano a la transición. También se ha añadido una interpolación con esplines (líneas discontinuas) que ha servido para estimar el valor mínimo \overline{C}_{\min} y la energía ε_{\min} asociada a dicho valor. En el panel inferior se representa \overline{C}_{\min} (escala de la izquierda y puntos azules) frente al tamaño del sistema usando escala logarítmica. El valor estacionario mínimo del OTOC tiende a cero conforme a una ley potencial con el tamaño del sistema, $\overline{C}_{\min} \propto N^{e_C}$, siendo $e_C = -0.230(6)$. Los triángulos verdes y la escala de la derecha representan la distancia de la energía ε_{\min} a la que tiene lugar el mínimo \overline{C}_{\min} con respecto al valor crítico calculado bajo la aproximación de campo medio, $\varepsilon_{\text{crit}}$, frente al tamaño del sistema. Esta distancia tiende también a cero conforme una ley potencial $|\varepsilon_{\min} - \varepsilon_{\text{crit}}| \propto N^{e_\varepsilon}$, con $e_\varepsilon = -0.87(4)$.

5.3.3. Comportamiento a tiempos cortos

El OTOC nos da una idea de cómo se separan las trayectorias de dos sistemas con condiciones iniciales similares. Si estas trayectorias se separan de forma exponencial, estaremos frente a un sistema caótico. En un sistema cuántico se ha observado que en aquellos sistemas cuyo límite clásico presenta caos, existe un intervalo corto de tiempo en el que el OTOC crece exponencialmente [97, 102–105]. Sin embargo, este comportamiento no es exclusivo de sistemas caóticos, en sistemas integrables con un punto de equilibrio inestable, también es posible observar un crecimiento exponencial a tiempos cortos para el OTOC de aquel estado más cercado a dicho punto [99, 101, 111, 112], como es el caso de la transición a la linealidad del Hamiltoniano modelo cuando $\xi > \xi_c$.

El intervalo de tiempo en el que un sistema cuántico es comparable con su análogo clásico viene dado por el tiempo de Ehrenfest [99, 103], $1 \leq t \leq \ln(\frac{1}{\hbar})$. En este caso, se puede definir una coordenada y su momento asociado de modo que $\tau_q = \sqrt{\frac{N}{2}}(\hat{q} + i\hat{p}_q)$ para $q = x$ e y . Calculando las relaciones de conmutación entre las coordenadas y sus momentos, se obtiene que

$$[\tau_r, \tau_s^\dagger] = -iN [\hat{r}, \hat{p}_s] = \delta_{r,s} \text{ con } r, s = x, y, \quad (5.9)$$

o lo que es lo mismo

$$[\hat{q}, \hat{p}_q] = \frac{i}{N} = i\hbar_{\text{eff}}, \quad (5.10)$$

donde se ha definido una constante de Planck efectiva $\hbar_{\text{eff}} = 1/N$. Esta relación entre el modelo algebraico y el espacio de fases es útil para no tener que truncar $C(t)$ en un tiempo arbitrario a la hora de estudiar su crecimiento exponencial, por el contrario se estudiará en el tiempo de Ehrenfest, dado por el intervalo $1 \leq t \leq \ln(N)$ [104, 105]. Este resultado está en concordancia con la forma de tomar el límite clásico con el estado coherente, $N \rightarrow \infty$.

5. DINÁMICA EN EL 2DVM: FUNCIONES DE CORRELACIÓN DESORDENADAS TEMPORALMENTE

Una vez conocido el intervalo en el que se prevé que el estado más cercano a la ESQPT presente un crecimiento exponencial $C(t) \sim e^{\lambda t}$, se procede a realizar el ajuste para aquellos estados que se encuentren en un entorno cercano de la energía crítica. En los paneles a la izquierda de la fig. 5.4 se representan los exponentes λ con sus barras de error frente al índice j del autoestado para dos sistemas distintos: $N=300$ (panel superior) y $N = 600$ (panel inferior), para $\ell = 0$. La cruz verde marca el autoestado más cercano al punto crítico, caracterizado por un valor mayor del exponente λ . Dicho estado corresponde con $j = 74$ para el sistema con $N = 300$ y $j = 149$ para el de $N = 600$. En los paneles centrales se ha representado el coeficiente de determinación del ajuste lineal, R^2 , frente al índice j ,

$$R^2 = \frac{\left[\left(\log(C) - \overline{\log(C)} \right) (t - \bar{t}) \right]^2}{\left(\log(C) - \overline{\log(C)} \right)^2 (t - \bar{t})^2}, \quad (5.11)$$

donde R es el coeficiente de correlación de Paerson. En ambos paneles se han vuelto a destacar los estados críticos con cruces verdes para cada sistema. En los dos casos coincide el valor de R^2 más cercano a la unidad con el estado crítico que presenta un exponente mayor. Por último, en la columna de paneles a la derecha, se representa $C(t)$ en escala logarítmica (línea verde), el intervalo de tiempo donde se ha realizado el ajuste (líneas negras discontinuas) y el resultado del ajuste (línea morada discontinua). El exponente calculado para el estado $[[300]j = 74, \ell = 0\rangle$ es $\lambda = 1.601(14)$; y para $[[600]j = 149, \ell = 0\rangle$, $\lambda = 1.624(17)$.

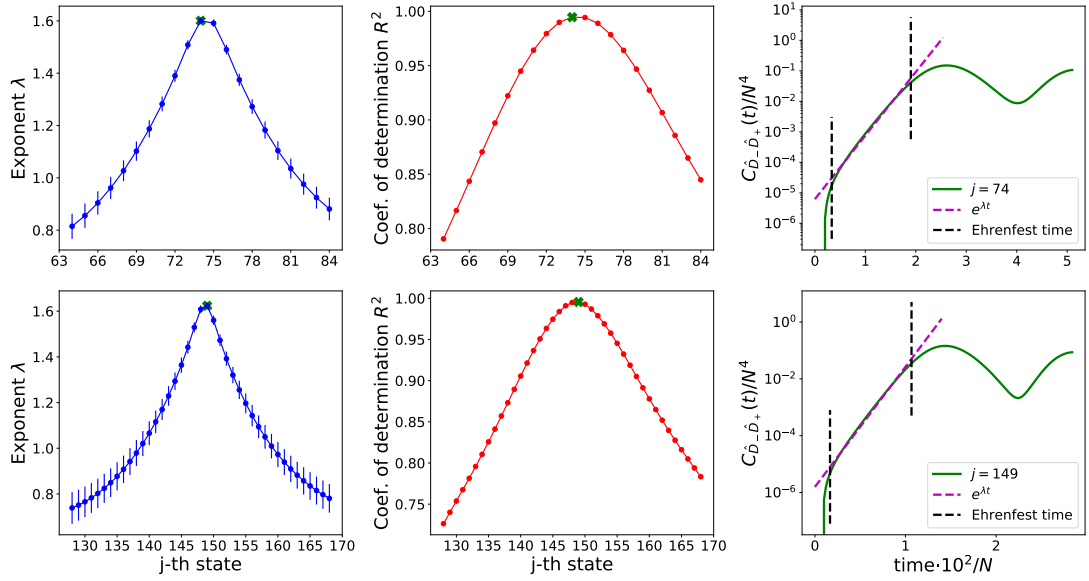


Figura 5.4: El sistema estudiado tiene $\xi = 0.6$ y un tamaño $N = 300$ (primera fila) y 600 (segunda fila). En la primera columna se representa el exponente λ del ajuste frente al índice j del estado. Las barras verticales se corresponden con la incertidumbre y la cruz verde marca el estado crítico. En la segunda columna se representa en coeficiente de determinación R^2 de cada ajuste frente al autoestado. Aquí se ha vuelto a señalar el punto crítico con una cruz verde. Por último se representa el OTOC en escala logarítmica (línea verde continua), el intervalo de tiempo donde presenta crecimiento exponencial $t \in [1, \ln(N)]$ (líneas negras discontinuas) y el ajuste realizado (línea púrpura discontinua).

Summary and Conclusions

In the introductory chapter 1, definitions of QPTs [1–3] and ESPQTs [4, 5] were outlined, and the LMG [16–18] and 2D vibron models [19–22] were introduced including the relations between the bosonic and fermionic realizations of the LMG model [10, 15]. These were followed by the coherent state formalism [23] in the 2DVM and the description of two quantities, the participation ratio [25–27] and the quantum fidelity susceptibility [30, 31], used to characterize ground state and excited state quantum phase transitions. The usage of the last one has been extended for the first time beyond the ground state, to the excited states domain [32, 87].

In chapter 2, the bent-to-linear transition was studied with the help of a 2DVM Hamiltonian [32, 62]. The participation ratio was shown to be a good detector of this kind of transitions when eigenstates are expressed in the linear basis [32, 62]. The QFS was also shown to be a sensitive probe of ESQPTs [32]. Both quantities complement each other and are useful to determine the dynamical structure of excited states. Another novel result presented in this memory is the finite size scaling of the QFS in the model Hamiltonian, observing its divergence in the thermodynamic limit and probing the power dependence of the maximum value of this quantity and the decrease of the distance between this maximum and the mean-field critical point with the system size N .

Still in chapter 2, a more complex Hamiltonian was introduced taking into account all possible interactions up to four-body order [62]. In the absence of a single control parameter, a method to drive the system between the two dynamical symmetries was presented based on the introduction of a new control parameter λ [32]. This method consists in dividing the Hamiltonian in four parts: one diagonal in the $U(2)$ basis, a second diagonal in $SO(3)$ basis, another diagonal in both bases and, the last one, non-diagonal in either. Each term is weighted with the help of this new control parameter λ in such a way that for $\lambda = -1(+1)$ the resulting Hamiltonian is in the $U(2)$ ($SO(3)$) dynamical symmetry, while for $\lambda = 0$ the original Hamiltonian is recovered. The QFS can be calculated perturbing the four-body Hamiltonian in λ .

The work proceeds with the study of the vibrational bending degree of freedom classifying the molecular species into three groups: linear and quasi-linear, non-rigid, and bent molecules. To accomplish this task, the four-body Hamiltonian was optimized to describe experimental band origins in each case. Overall, the agreement with ex-

perimental data is notably improved in comparison with previous studies that use the 2DVM [36–38] and, in some cases, experimental precision is achieved [32, 62]. The linear and quasi-linear molecules studied were HCN, HNC, NCCNO and OCCCO. In all cases, a good agreement with experimental data was obtained and results obtained for the PR and QFS further support the linear character of these molecular species. Then author proceed in a more exigent task, the spectroscopy of non-rigid molecules. The four molecular species selected to perform this analysis are NCNCS, Si₂C, CH₃NCO and ClCNO. In this type of molecules there exist eigenstates with a bent and eigenstates with a linear character, and the PR and QFS were proved to be helpful in the characterization of all levels, specially when the associated energy was near to the critical energy. The last cases studied in the present thesis correspond to the bent molecules: H₂S, H₂Se, SiH₂ and O₃. At the beginning of that section, a selection criterion was suggested and a new Hamiltonian was defined adding to the above mentioned two- and four-body interactions two six-body resonances and three new terms used to describe the rotational contribution of the experimental energies. The extension of the $SO(3)$ Hamiltonian proved valid considering the low deviation between calculated and experimental energies.

In chapter 3, an anharmonic term that contains the second order Casimir of $U(2)$ was introduced in the model Hamiltonian. It was shown in ref. [39] that this term is responsible for a second ESQPT in the broken-symmetry phase. After a detailed mean-field analysis, it has been confirmed the presence of this ESQPT in the symmetric phase too [87]. This new transition was studied for $\alpha < 0$ and $\xi \in [0, 1]$ with an in depth analysis of the wave functions structure. The general conclusion is that states close to the critical energy (transition state) are well localized in both ESQPTs in the $U(2)$ basis, but in the transition to linearity the state has a maximal component in $n = 0$ state, meanwhile in the other transition the biggest weight is in $n = N$ state (or $N - 1$ if N is odd). Another difference between these two ESQPTs is that the effect of the barrier to linearity decreases for increasing angular momentum values, whereas the anharmonic transition remains unaffected apart from a staggering between even and odd angular momentum values.

The bulk of chapter 3 was the application of this novel ESQPT to characterize the transition state of the HCN-HNC isomerization [86]. The Hamiltonian (2.4) was optimized to describe spectroscopically assigned *ab initio* energies for each isomer [44, 45, 91]. Once the corresponding system Hamiltonian were optimized, the anharmonic ESQPT allows for the estimation of the transition state energy for isomerization reactions between these two molecular species using two methods: on the first hang using the coherent state formalism [23] and, on the second hand, using eq. (3.13) [89, 90]. In both cases, an excellent agreement with prior works was obtained [86].

Chapter 4 deals with a Hamiltonian that allows for the existence of a first order QPT in the 2DVM. Such a Hamiltonian requires operators beyond two-body. In particular, the three-body operator formed by the symmetric product of the Casimir operators of the two main chains provides the required features. A new rotation-invariant Hamiltonian that may have coexisting minima, one of them in the origin, was introduced. Under that theoretical framework, varying the control parameter, a configuration of coexisting

minima can be achieved and the system evinces a first order ground state QPT. The classical limit of this Hamiltonian was studied in the thermodynamic limit via the coherent state. The mean field analysis allows for the characterization of the ground state QPT, computing the ground state energy, its first derivative, the PR, the expected value of \hat{n} , and the QFS. All quantities were shown to be sensitive to the QPT in finite size systems, specially the expected value of \hat{n} , which is a good order parameter for the ground state QPT. Following the procedure presented in chapter 2, the finite size scaling for the maximum value of the QFS and the distance to the critical point to the mean-field calculation were studied. The QFS in the critical energy follows a power law with the system size N . Furthermore, the position of this maximum value tends to the critical point calculated with the coherent state following a power law too.

Once the ground state was characterized in terms of the control parameter, the whole spectrum was studied. The levels crossing hampers the ESQPTs study. To start with, quantum monodromy diagrams were plotted for different values of the control parameter. The obtained result implies that states in the well located in the origin have a $U(2)$ (linear) character, while states in the second minimum have $SO(3)$ (bent) character. States beyond the maximum between the two wells have a linear character too. The next step was the study of the wave functions via the PR. For values of the control parameter before the appearance of the second minimum, states are well localized in the $U(2)$ basis below the inflection point and an abrupt change was observed for states near to it. This behavior was also observed when the two wells coexist, but only for states bound to the well in the origin. On the other hand, states linked to the displaced well are more localized in the $SO(3)$ basis. When the energy is larger than the maximum of the energy functional, the PR smoothly increases in both bases, being larger in the $SO(3)$ base. The second quantity analyzed was the QFS. When the transition to linearity was examined, the QFS was bigger in the state whose energy was closer to the critical one. In this new system, states do not seem to have different behavior in the QFS before the maximum, but two tendencies can be distinguished for linear- and bent-like eigenstates using logarithmic scale. The maximum value of the QFS can be found near to the energy of the maximum of the functional. Finally, eigenstates were characterized using the expected value of the number operator. This quantity is useful to know to which well a state belongs. This information was verified studying the wave function components in the $U(2)$ basis.

In chapter 5, system dynamics were considered through the effects of the transition to linearity over out-of-time-ordered correlators [94–96]. The chapter begins with the definition of OTOCs, followed by an application to the 2DVM using symmetry considerations to chose the operators \hat{V} and \hat{W} used in the calculation. The main reasons are that the selected operators, \hat{D}_+ and \hat{D}_- , mix states with different angular momenta in such a way that the degeneracies for states belonging to different ℓ blocks are crucial in the calculation of the long time limit of the OTOC. These operators also allow for the comparison with previous results obtained for the ESQPT in the LMG model [98]. The first difference was that the characteristic frequencies of $A(t)$ are bigger than the ones of the four point OTOC $F(t)$, being the last ones predominant in the temporal

evolution of $C(t)$. However, both $A(t)$ and $F(t)$ exhibit a high dispersion in the state closer to the critical energy. For finite system sizes, the long time average value of $F(t)$ is zero because states with different angular momentum are not degenerated in the broken-symmetry phase. Beyond this issue, the long time average of $C(t)$ was proved to be a good marker of the ESQPT. Finally, the short-time dependence of $C(t)$ was analyzed. At short time OTOC has been proposed as quantum chaos probes, as its growth provides a quantum analogue to the classical Lyapunov exponent. However, it has been recently shown that this behavior can be also found in the vicinity of unstable equilibrium points of integrable systems. A relation between creation and annihilation bosonic operators with phase space coordinate and momentum was proposed in order to estimate the Ehrenfest time [99, 103]. To check the exponential increase of the OTOC with time, $\ln(C(t))$ was fitted to a linear regression using two different system sizes. The obtained results are in agreement with the theoretical prediction.

The present thesis has opened up new lines of research that will foster several forthcoming works:

- I To complete the study of the four-body Hamiltonian (eq. 2.4) using the coherent state formalism, to characterize possible transitions and phases, and to analyze new phenomenology.
- II To improve the description of HCN and HNC coupling bending and stretching degrees of freedom using an $U(2) \otimes U(3) \otimes U(2)$ algebraic structure for each molecule.
- III To study the [H,C,N] system under a unique model exploring the $U(3) \otimes U(3)$ algebraic structure [20].
- IV To explore the possibility of introducing methods used in other disciplines to study the isomerization process, like the configuration mixing, which is very successful in the modeling of shape phase transitions in atomic nuclei [113–119].
- V To find a physical system whose spectrum could be described with the double well studied in the 2DVM. For example, a molecular species with two different electronic configuration -bent and linear- coexisting in the same range of energy.
- VI To extend the analysis of OTOCs to the rest of ESQPTs studied in this thesis.

Elementos de matriz de las interacciones del Hamiltoniano de cuatro cuerpos

En este apéndice se recogerán los principales elementos de matriz de los operadores del 2DVM en las bases del oscilador cilíndrico y del oscilador desplazado. Todos los elementos de matriz han sido utilizados para los cálculos numéricos realizados con los lenguajes de programación *Fortran90* y *Python*. Sin embargo, en ciertas ocasiones solo se han tenido en cuenta los operadores \hat{n} , \hat{W}^2 y $\hat{\ell}^2$, a partir de los cuales pueden obtenerse los demás con la ayuda del producto de matrices, implementado en el módulo de *NumPy* [42] para programas en *Python* bajo el nombre de *matmul*.

A.1. Cadena I: base del oscilador cilíndrico

A.1.1. Operadores diagonales

- $\langle [N]; n^\ell | \hat{n}^p | [N]; n^\ell \rangle = n^p$ con $p = 1, 2, 3, 4$.
- $\langle [N]; n^\ell | \hat{\ell}^{2q} | [N]; n^\ell \rangle = \ell^{2q}$ con $q = 1, 2$.
- $\langle [N]; n^\ell | \hat{n}^p \hat{\ell}^{2q} | [N]; n^\ell \rangle = n^p \ell^{2q}$ con $p = 1, 2$ y $q = 1$.

A.1.2. Operadores no diagonales

$$\begin{aligned} \langle [N]; n_2^\ell | \hat{W}^2 | [N]; n_1^\ell \rangle &= [(N - n_1)(n_1 + 2) + (N - n_1 + 1)n_1 + \ell^2] \delta_{n_2, n_1} \\ &\quad - \sqrt{(N - n_1 + 2)(N - n_1 + 1)(n_1 + \ell)(n_1 - \ell)} \delta_{n_2, n_1 - 2} \\ &\quad - \sqrt{(N - n_1)(N - n_1 - 1)(n_1 + \ell + 2)(n_1 - \ell + 2)} \delta_{n_2, n_1 + 2} . \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle [N]; n_2^\ell | \left(\hat{n} \hat{W}^2 + \hat{W}^2 \hat{n} \right) | [N]; n_1^\ell \rangle &= 2n_1 [(N - n_1)(n_1 + 2) + (N - n_1 + 1)n_1 + \ell^2] \delta_{n_2, n_1} \\ &\quad - (2n_1 - 2) \sqrt{(N - n_1 + 2)(N - n_1 + 1)(n_1 + \ell)(n_1 - \ell)} \delta_{n_2, n_1 - 2} \\ &\quad - (2n_1 + 2) \sqrt{(N - n_1)(N - n_1 - 1)(n_1 + \ell + 2)(n_1 - \ell + 2)} \delta_{n_2, n_1 + 2} \quad . \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle [N]; n_2^\ell | \left(\hat{n}^2 \hat{W}^2 + \hat{W}^2 \hat{n}^2 \right) | [N]; n_1^\ell \rangle &= 2n_1^2 [(N - n_1)(n_1 + 2) + (N - n_1 + 1)n_1 + \ell^2] \delta_{n_2, n_1} \\ &\quad - [n_1^2 + (n_1 - 2)^2] \sqrt{(N - n_1 + 2)(N - n_1 + 1)(n_1 + \ell)(n_1 - \ell)} \delta_{n_2, n_1 - 2} \\ &\quad - [n_1^2 + (n_1 + 2)^2] \sqrt{(N - n_1)(N - n_1 - 1)(n_1 + \ell + 2)(n_1 - \ell + 2)} \delta_{n_2, n_1 + 2} \quad . \end{aligned}$$

El operador $\hat{\ell}^2 \hat{W}^2$ se calcula multiplicando la matriz de \hat{W}^2 por $\hat{\ell}^2$. Para \hat{W}^4 , se multiplica la matriz de \hat{W}^2 consigo misma. Por último, para el operador $\hat{W}^2 \hat{\bar{W}}^2 + \hat{\bar{W}}^2 \hat{W}^2$, solo hay que tener en cuenta que la única diferencia entre las matrices de \hat{W}^2 y de $\hat{\bar{W}}^2$ en la base de $U(2)$ es el signo de los elementos no diagonales. Una vez obtenida la matriz de $\hat{\bar{W}}^2$, se calcula $\hat{W}^2 \hat{\bar{W}}^2 + \hat{\bar{W}}^2 \hat{W}^2$ con el producto simetrizado de ambas matrices.

A.2. Cadena II: base del oscilador desplazado

A.2.1. Operadores diagonales

- $\langle [N]; \omega \ell | \hat{W}^{2p} | [N]; \omega \ell \rangle = (\omega(\omega + 1))^p \quad \text{con } p = 1, 2 \quad .$
- $\langle [N]; \omega \ell | \hat{\ell}^{2q} | [N]; \omega \ell \rangle = \ell^{2q} \quad \text{con } q = 1, 2 \quad .$
- $\langle [N]; \omega \ell | \hat{\ell}^{2p} \hat{W}^{2q} | [N]; \omega \ell \rangle = \ell^{2p} \omega^q (\omega + 1)^q \quad \text{con } p, q = 1, 2 \quad .$

A.2.2. Operadores no diagonales

$$\begin{aligned} \langle [N]; \omega_2^\ell | \hat{n} | [N]; \omega_1^\ell \rangle &= \left\{ \frac{(N - \omega_1) [(\omega_1 - \ell + 2)(\omega_1 - \ell + 1) + (\omega_1 + \ell + 2)(\omega_1 + \ell + 1)]}{2(2\omega_1 + 1)(2\omega_1 + 3)} \right. \\ &\quad \left. + \frac{(N + \omega_1 + 1) [(\omega_1 + \ell)(\omega_1 + \ell - 1) + (\omega_1 - \ell)(\omega_1 - \ell - 1)]}{2(2\omega_1 + 1)(2\omega_1 - 1)} \right\} \delta_{\omega_2, \omega_1} \\ &\quad + \sqrt{\frac{(N - \omega_1)(N + \omega_1 + 3)(\omega_1 - \ell + 2)(\omega_1 - \ell + 1)(\omega_1 + \ell + 2)(\omega_1 + \ell + 1)}{(2\omega_1 + 1)(2\omega_1 + 3)^2(2\omega_1 + 5)}} \delta_{\omega_2, \omega_1 + 2} \\ &\quad + \sqrt{\frac{(N - \omega_1 + 2)(N + \omega_1 + 1)(\omega_1 - \ell)(\omega_1 - \ell - 1)(\omega_1 + \ell)(\omega_1 + \ell - 1)}{(2\omega_1 - 3)(2\omega_1 - 1)^2(2\omega_1 + 1)}} \delta_{\omega_2, \omega_1 - 2} \quad . \end{aligned}$$

Una vez calculada la matriz de \hat{n} en la base de $SO(3)$, se utiliza el producto matricial para calcular las potencias de dicho operador. El producto del momento angular $\hat{\ell}^{2q}$ con los operadores \hat{n}^p se realiza multiplicando los elementos de matriz de \hat{n}^p por el número cuántico ℓ^{2q} .

$$\begin{aligned}
& \langle [N]; \omega_2 \ell | \left(\hat{n} \hat{W}^2 + \hat{W}^2 \hat{n} \right) | [N]; \omega_1 \ell \rangle = 2\omega_1(\omega_1 + 1) \\
& \times \left\{ \frac{(N - \omega_1) [(\omega_1 - \ell + 2)(\omega_1 - \ell + 1) + (\omega_1 + \ell + 2)(\omega_1 + \ell + 1)]}{2(2\omega_1 + 1)(2\omega_1 + 3)} \right. \\
& + \left. \frac{(N + \omega_1 + 1) [(\omega_1 + \ell)(\omega_1 + \ell - 1) + (\omega_1 - \ell)(\omega_1 - \ell - 1)]}{2(2\omega_1 + 1)(2\omega_1 - 1)} \right\} \delta_{\omega_2, \omega_1} \\
& + [\omega_1(\omega_1 + 1) + (\omega_1 + 2)(\omega_1 + 3)] \\
& \times \sqrt{\frac{(N - \omega_1)(N + \omega_1 + 3)(\omega_1 - \ell + 2)(\omega_1 - \ell + 1)(\omega_1 + \ell + 2)(\omega_1 + \ell + 1)}{(2\omega_1 + 1)(2\omega_1 + 3)^2(2\omega_1 + 5)}} \delta_{\omega_2, \omega_1 + 2} \\
& + [(\omega_1 - 2)(\omega_1 - 1) + \omega_1(\omega_1 + 1)] \\
& \times \sqrt{\frac{(N - \omega_1 + 2)(N + \omega_1 + 1)(\omega_1 - \ell)(\omega_1 - \ell - 1)(\omega_1 + \ell)(\omega_1 + \ell - 1)}{(2\omega_1 - 3)(2\omega_1 - 1)^2(2\omega_1 + 1)}} \delta_{\omega_2, \omega_1 - 2} .
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle [N]; \omega_2 \ell | \left(\hat{n}^2 \hat{W}^2 + \hat{W}^2 \hat{n}^2 \right) | [N]; \omega_1 \ell \rangle &= 2\omega_1(\omega_1 + 1) [\hat{n}^2]_{\omega_1, \omega_1} \delta_{\omega_2, \omega_1} \\
& + [\omega_1(\omega_1 + 1) + (\omega_1 + 2)(\omega_1 + 3)] [\hat{n}^2]_{\omega_1, \omega_1 + 2} \delta_{\omega_2, \omega_1 + 2} \\
& + [(\omega_1 - 2)(\omega_1 - 1) + \omega_1(\omega_1 + 1)] [\hat{n}^2]_{\omega_1, \omega_1 - 2} \delta_{\omega_2, \omega_1 - 2} \\
& + [\omega_1(\omega_1 + 1) + (\omega_1 + 4)(\omega_1 + 5)] [\hat{n}^2]_{\omega_1, \omega_1 + 4} \delta_{\omega_2, \omega_1 + 4} \\
& + [(\omega_1 - 4)(\omega_1 - 3) + \omega_1(\omega_1 + 1)] [\hat{n}^2]_{\omega_1, \omega_1 - 4} \delta_{\omega_2, \omega_1 - 4} ,
\end{aligned}$$

donde $[\hat{n}^2]_{\omega_i, \omega_j}$ es el elemento de matriz de \hat{n}^2 .

Para el operador $\hat{W}^2 \hat{W}^2 + \hat{W}^2 \hat{W}^2$, primero hay que calcular \hat{W}^2 y ello implica conocer \hat{R}_- y $\hat{R}_+ = \hat{R}_-^\dagger$:

$$\begin{aligned}
\langle [N]; \omega_2 \ell_2 | \hat{R}_- | [N]; \omega_1 \ell_1 \rangle &= \\
& A_{\omega_1, \ell_1} \delta_{\omega_2, \omega_1} \delta_{\ell_2, \ell_1 - 1} + B_{\omega_1, \ell_1} \delta_{\omega_2, \omega_1 - 2} \delta_{\ell_2, \ell_1 - 1} + C_{\omega_1, \ell_1} \delta_{\omega_2, \omega_1 + 2} \delta_{\ell_2, \ell_1 - 1} ,
\end{aligned}$$

donde

$$\begin{aligned}
A_{\omega, \ell} &= \frac{(2N + 3)(2\ell + 1)}{(2\omega - 1)(2\omega + 3)} \sqrt{(\omega + \ell)(\omega - \ell + 1)/2} \\
B_{\omega, \ell} &= - \sqrt{\frac{2(N + \omega + 1)(N - \omega + 2)(\omega + \ell)(\omega - \ell)(\omega + \ell - 1)(\omega + \ell - 2)}{(2\omega + 1)(2\omega - 1)^2(2\omega - 3)}} \\
C_{\omega, \ell} &= \sqrt{\frac{2(N + \omega + 3)(N - \omega)(\omega + \ell + 1)(\omega - \ell + 1)(\omega - \ell + 2)(\omega - \ell + 3)}{(2\omega + 1)(2\omega + 3)^2(2\omega + 5)}} .
\end{aligned}$$

A. ELEMENTOS DE MATRIZ DE LAS INTERACCIONES DEL HAMILTONIANO DE CUATRO CUERPOS

La diagonal superior de la matriz del operador $\widehat{W}^2 = \widehat{R}_+ \widehat{R}_- + \widehat{\ell}^2$ quedaría como

$$\begin{aligned} \langle [N]; \omega_2 \ell | \widehat{W}^2 | [N]; \omega_1 \ell \rangle &= (A_{\omega_1, \ell_1}^2 + B_{\omega_1, \ell_1}^2 + C_{\omega_1, \ell_1}^2) \delta_{\omega_2, \omega_1} \\ &+ (A_{\omega_1, \ell} B_{\omega_1+2, \ell} + C_{\omega_1, \ell} A_{\omega_1+2, \ell}) \delta_{\omega_2, \omega_1+2} \\ &+ C_{\omega_1, \ell} B_{\omega_1+4, \ell} \delta_{\omega_2, \omega_1+4} , \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle [N]; \omega_2 \ell | \left(\widehat{W}^2 \widehat{W}^2 + \widehat{W}^2 \widehat{W}^2 \right) | [N]; \omega_1 \ell \rangle &= 2\omega_1(\omega_1 + 1) [\widehat{W}^2]_{\omega_1, \omega_1} \delta_{\omega_2, \omega_1} \\ &+ [\omega_1(\omega_1 + 1) + (\omega_1 + 2)(\omega_1 + 3)] [\widehat{W}^2]_{\omega_1, \omega_1+2} \delta_{\omega_2, \omega_1+2} \\ &+ [(\omega_1 - 2)(\omega_1 - 1) + \omega_1(\omega_1 + 1)] [\widehat{W}^2]_{\omega_1, \omega_1-2} \delta_{\omega_2, \omega_1-2} \\ &+ [\omega_1(\omega_1 + 1) + (\omega_1 + 4)(\omega_1 + 5)] [\widehat{W}^2]_{\omega_1, \omega_1+4} \delta_{\omega_2, \omega_1+4} \\ &+ [(\omega_1 - 4)(\omega_1 - 3) + \omega_1(\omega_1 + 1)] [\widehat{W}^2]_{\omega_1, \omega_1-4} \delta_{\omega_2, \omega_1-4} , \end{aligned}$$

donde $[\widehat{W}^2]_{\omega_i, \omega_j}$ son los elementos de matriz del operador \widehat{W}^2 .

Elementos de matriz de las interacciones del Hamiltoniano de cuatro cuerpos con el estado coherente

Se denotará como $\langle \hat{O} \rangle_{c.s.}$ al valor esperado del operador \hat{O} con el estado coherente, $\langle [N]; \mathbf{r} | \hat{O} | [N]; \mathbf{r} \rangle$.

▪ **Operador de un cuerpo:**

$$\circ \langle \hat{n} \rangle_{c.s.} = N \frac{r^2}{1+r^2}$$

▪ **Operadores de dos cuerpos:**

$$\circ \langle \hat{n}^2 \rangle_{c.s.} = N \frac{r^2}{1+r^2} + N(N-1) \frac{r^4}{(1+r^2)^2}$$

$$\circ \langle \hat{\ell}^2 \rangle_{c.s.} = \langle \hat{n} \rangle_{c.s.}$$

$$\circ \langle \hat{W}^2 \rangle_{c.s.} = 2N + N(N-1) \frac{4r^2}{(1+r^2)^2}$$

▪ **Operadores de tres cuerpos:**

$$\circ \langle \hat{n}^3 \rangle_{c.s.} = N \frac{r^2}{1+r^2} + 3N(N-1) \frac{r^4}{(1+r^2)^2} + N(N-1)(N-2) \frac{r^6}{(1+r^2)^3}$$

$$\circ \langle \hat{n} \hat{\ell}^2 \rangle_{c.s.} = \langle \hat{n}^2 \rangle_{c.s.}$$

$$\circ \langle \hat{n} \hat{W}^2 + \hat{W}^2 \hat{n} \rangle_{c.s.} = 4N \frac{r^2}{1+r^2} + 4N(N-1) \frac{r^4}{(1+r^2)^2} + 12N(N-1) \frac{r^2}{(1+r^2)^2} + 8N(N-1)(N-2) \frac{r^4}{(1+r^2)^3}$$

▪ **Operadores de cuatro cuerpos:**

B. ELEMENTOS DE MATRIZ DE LAS INTERACCIONES DEL HAMILTONIANO DE CUATRO CUERPOS CON EL ESTADO COHERENTE

$$\begin{aligned}
\circ \quad \langle \hat{n}^4 \rangle_{c.s.} &= N \frac{r^2}{1+r^2} + 7N(N-1) \frac{r^4}{(1+r^2)^2} + 6N(N-1)(N-2) \frac{r^6}{(1+r^2)^3} \\
&\quad + N(N-1)(N-2)(N-3) \frac{r^8}{(1+r^2)^4} \\
\circ \quad \langle \hat{n}^2 \hat{\ell}^2 \rangle_{c.s.} &= \langle \hat{n}^3 \rangle_{c.s.} \\
\circ \quad \langle \hat{\ell}^4 \rangle_{c.s.} &= N \frac{r^2}{1+r^2} + 3N(N-1) \frac{r^4}{(1+r^2)^2} \\
\circ \quad \langle \hat{\ell}^2 \hat{W}^2 \rangle_{c.s.} &= 2N \frac{r^2}{1+r^2} + 4N(N-1) \frac{r^4+r^2}{(1+r^2)^2} + 4N(N-1)(N-2) \frac{r^4}{(1+r^2)^3} \\
\circ \quad \langle \hat{n}^2 \hat{W}^2 + \hat{W}^2 \hat{n}^2 \rangle_{c.s.} &= 4N \frac{r^2}{1+r^2} + N(N-1) \frac{12r^4+16r^2}{(1+r^2)^2} \\
&\quad + N(N-1)(N-2) \frac{4r^6+28r^4}{(1+r^2)^3} + N(N-1)(N-2)(N-3) \frac{8r^6}{(1+r^2)^4} \\
\circ \quad \langle \hat{W}^4 \rangle_{c.s.} &= 4N(2N-1) + 24N(N-1) \frac{r^2}{(1+r^2)^2} + 32N(N-1)(N-2) \frac{r^4+r^2}{(1+r^2)^3} \\
&\quad + 16N(N-1)(N-2)(N-3) \frac{r^4}{(1+r^2)^4} \\
\circ \quad \frac{1}{2} \langle \hat{W}^2 \hat{W}^2 + \hat{W}^2 \hat{W}^2 \rangle_{c.s.} &= 4N + N(N-1) \frac{4r^4+28r^2}{(1+r^2)^2} \\
&\quad + 8N(N-1)(N-2) \frac{r^4+r^2}{(1+r^2)^3}
\end{aligned}$$

Desarrollo perturbativo de la susceptibilidad de la fidelidad cuántica

Para calcular la susceptibilidad de la fidelidad cuántica se parte de un sistema Hamiltoniano dependiente de un parámetro de control $\hat{H}(\lambda)$. Resolviendo la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, $\hat{H}(\lambda)|\psi\rangle = E|\psi\rangle$, se obtiene un conjunto de energías y estados propios $\{E_n(\lambda), |\psi_n(\lambda)\rangle\}$, donde n es el conjunto de números cuánticos de un estado. Conocido este sistema, es posible estudiar el sistema perturbado $\hat{H}(\lambda + \delta)$ con un desarrollo en δ :

$$\hat{H}(\lambda + \delta)|\psi_n(\lambda + \delta)\rangle \approx \left[\hat{H}(\lambda) + \delta \hat{H}^I(\lambda) \right] |\psi_n(\lambda + \delta)\rangle = E_n(\lambda + \delta) |\psi_n(\lambda + \delta)\rangle \quad , \quad (\text{C.1})$$

donde $\hat{H}^I(\lambda)$ corresponde al primer término del desarrollo en serie de $\hat{H}(\lambda + \delta)$. Utilizando el desarrollo de primer orden en teoría de perturbaciones [120], se puede expresar el autoestado perturbado como

$$|\psi_n(\lambda + \delta)\rangle \propto |\psi_n(\lambda)\rangle + \delta \sum_{m \neq n} \frac{\langle \psi_m(\lambda) | \hat{H}^I(\lambda) | \psi_n(\lambda) \rangle}{E_m(\lambda) - E_n(\lambda)} |\psi_m(\lambda)\rangle \quad . \quad (\text{C.2})$$

El siguiente paso es normalizar el estado (C.2), para ello se calcula su módulo

$$\langle \psi_n(\lambda + \delta) | \psi_n(\lambda + \delta) \rangle = 1 + \delta^2 \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \psi_m(\lambda) | \hat{H}^I(\lambda) | \psi_n(\lambda) \rangle|^2}{|E_m(\lambda) - E_n(\lambda)|^2} = \mathcal{N}_n \quad , \quad (\text{C.3})$$

por lo que el estado (C.2) ya normalizado queda como

$$|\psi_n(\lambda + \delta)\rangle \approx \frac{1}{\sqrt{\mathcal{N}_n}} \left[|\psi_n(\lambda)\rangle + \delta \sum_{m \neq n} \frac{\langle \psi_m(\lambda) | \hat{H}^I(\lambda) | \psi_n(\lambda) \rangle}{E_m(\lambda) - E_n(\lambda)} |\psi_m(\lambda)\rangle \right] \quad . \quad (\text{C.4})$$

C. DESARROLLO PERTURBATIVO DE LA SUSCEPTIBILIDAD DE LA FIDELIDAD CUÁNTICA

La fidelidad cuántica se define como el módulo del solapamiento entre dos estados que, en este caso, corresponden con los autoestados con y sin perturbación, ec. (1.21),

$$F_n(\lambda, \delta) = |\langle \psi_n(\lambda) | \psi_n(\lambda + \delta) \rangle|$$

$$= \frac{1}{\sqrt{\mathcal{N}_n}} \quad (C.5)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{1 + \delta^2 \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \psi_m(\lambda) | \hat{H}^I(\lambda) | \psi_n(\lambda) \rangle|^2}{|E_m(\lambda) - E_n(\lambda)|^2}}} . \quad (C.6)$$

Suponiendo la perturbación $\delta \ll 1$ y desarrollando (C.5) en torno a δ^2 ($f(x) = \frac{1}{\sqrt{1+ax}} \approx 1 - \frac{ax}{2}$ con $x = \delta^2$), la expresión (C.5) se reduce a

$$F_n(\lambda, \delta) \approx 1 - \frac{\delta^2}{2} \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \psi_m(\lambda) | \hat{H}^I(\lambda) | \psi_n(\lambda) \rangle|^2}{|E_m(\lambda) - E_n(\lambda)|^2} . \quad (C.7)$$

De acuerdo a la definición de QFS en la ec. (1.22), derivando dos veces la ec. (C.7) e invirtiendo el signo, se obtiene la fórmula (1.23) [28].

Bibliografía

- [1] Subir Sachdev. *Quantum Phase Transitions*. Cambridge University Press, 2 edition, 2011. 1, 127
- [2] Matthias Vojta. Quantum phase transitions. *Reports on Progress in Physics*, 66(12):2069–2110, 2003.
- [3] Lincoln Carr. *Understanding Quantum Phase Transitions*. Taylor and Francis, 1 edition, 2010. 1, 127
- [4] Pavel Cejnar, Michal Macek, Stefan Heinze, Jan Jolie, and Jan Dobeš. Monodromy and excited-state quantum phase transitions in integrable systems: collective vibrations of nuclei. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, 39(31):L515–L521, 2006. 1, 127
- [5] Pavel Cejnar, Stefan Heinze, and Michal Macek. Coulomb analogy for non-hermitian degeneracies near quantum phase transitions. *Physical Review Letter*, 99:100601, 2007. 1, 127
- [6] Pavel Cejnar, Pavel Stránský, Michal Macek, and Michal Kloc. Excited-state quantum phase transitions. *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical*, 54(13):133001, 2021. 2
- [7] F. Iachello. *Lie Algebras and Applications (Lecture Notes in Physics)*, volume 708. Springer, 2006. 3
- [8] F. Iachello. *Lie Algebras, Cohomologies and New Applications of Quantum Mechanics*, volume 160. American Mathematical Society, 1994. 4
- [9] F. Iachello. Dynamic symmetries and supersymmetries in nuclear physics. *Reviews of Modern Physics*, 65:569–576, 1993.
- [10] Pavel Cejnar and Francesco Iachello. Phase structure of interacting boson models in arbitrary dimension. *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical*, 40(4):581–595, 2007. 4, 5, 127

- [11] F. Iachello and R. D. Levine. Algebraic approach to molecular rotation-vibration spectra. I. Diatomic molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 77(6):3046–3055, 1982. 4, 11
- [12] O. S. van Roosmalen, F. Iachello, R. D. Levine, and A. E. L. Dieperink. Algebraic approach to molecular rotation-vibration spectra. II. Triatomic molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 79(6):2515–2536, 1983. 11
- [13] F. Iachello, A. Leviatan, and A. Mengoni. Algebraic approach to molecular rotation–vibration spectra. III. Infrared intensities. *The Journal of Chemical Physics*, 95(3):1449–1455, 1991. 11
- [14] F. Iachello and R.D. Levine. *Algebraic Theory of Molecules*. Oxford University Press, Oxford, 1995. 11
- [15] A. Frank and P. Van Isacker. *Symmetry methods in molecules and nuclei*. S y G editors, 2005. 4, 5, 121, 127
- [16] H.J. Lipkin, N. Meshkov, and A.J. Glick. Validity of many-body approximation methods for a solvable model. *Nuclear Physics*, 62(2):188 – 198, 1965. 4, 127
- [17] N. Meshkov, A.J. Glick, and H.J. Lipkin. Validity of many-body approximation methods for a solvable model: (ii). linearization procedures. *Nuclear Physics*, 62(2):199 – 210, 1965.
- [18] A.J. Glick, H.J. Lipkin, and N. Meshkov. Validity of many-body approximation methods for a solvable model: (iii). diagram summations. *Nuclear Physics*, 62(2):211 – 224, 1965. 4, 127
- [19] F. Iachello. Algebraic methods for molecular rotation-vibration spectra. *Chemical Physics Letter*, 78(3):581–585, 1981. 5, 127
- [20] F. Iachello and S. Oss. Algebraic Approach to Molecular Spectra: Two Dimensional Problems. *The Journal of Chemical Physics*, 104(18):6956–6963, 1996. 12, 130
- [21] F. Pérez-Bernal and F. Iachello. Algebraic approach to two-dimensional systems: Shape phase transitions, monodromy, and thermodynamic quantities. *Physical Review A*, 77:032115, 2008. 6, 8, 12, 14, 72
- [22] F. Pérez-Bernal, L.F. Santos, P.H. Vaccaro, and F. Iachello. Spectroscopic signatures of nonrigidity: Algebraic analyses of infrared and raman transitions in nonrigid species. *Chemical Physics Letter*, 414(4):398 – 404, 2005. 5, 127
- [23] R. Gilmore. The classical limit of quantum nonspin systems. *Journal in Mathematical Physics*, 20(5):891–893, 1979. 8, 127, 128
- [24] R. Gilmore and D.H. Feng. Phase transitions in nuclear matter described by pseudospin hamiltonians. *Nuclear Physics A*, 301(2):189–204, 1978. 8

-
- [25] F. Evers and A.D. Mirlin. Anderson transitions. *Reviews of Modern Physics*, 80:1355–1417, 2008. 8, 127
- [26] F.M. Izrailev. Simple models of quantum chaos: Spectrum and eigenfunctions. *Physics Reports*, 196(5):299 – 392, 1990. 8
- [27] V. Zelevinsky, B.A. Brown, N. Frazier, and M. Horoi. The Nuclear Shell Model as a Testing Ground for Many-Body Quantum Chaos. *Physics Reports*, 276(2):85 – 176, 1996. 8, 127
- [28] Paolo Zanardi and Nikola Paunković. Ground state overlap and quantum phase transitions. *Physical Review E*, 74:031123, 2006. 9, 10, 138
- [29] E. Romera, M. Calixto, and O. Casta nos. Phase space analysis of first-, second- and third-order quantum phase transitions in the Lipkin–Meshkov–Glick model. *Physica Scripta*, 89(9):095103, 2014. 9
- [30] Shi-Jian Gu. Fidelity approach to quantum phase transitions. *International Journal of Modern Physics B*, 24(23):4371–4458, 2010. 9, 127
- [31] Wen-Long You, Ying-Wai Li, and Shi-Jian Gu. Fidelity, dynamic structure factor, and susceptibility in critical phenomena. *Phys. Rev. E*, 76:022101, 2007. 9, 127
- [32] Jamil Khalouf-Rivera, Miguel Carvajal, and Francisco Pérez-Bernal. Quantum fidelity susceptibility in excited state quantum phase transitions: application to the bending spectra of nonrigid molecules. *SciPost Physics*, 12:2, 2022. 10, 66, 127, 128
- [33] J. L. Dunham. The energy levels of a rotating vibrator. *Physical Review*, 41:721–731, 1932. 11
- [34] M. Carvajal and R. Lemus. Toward a Global Analysis Method Based on Anharmonic Ladder Operators: Application to Hydrogen Sulfide (H_2^3S). *The Journal of Physical Chemistry A*, 119:12823–12838, 2015. 11, 51
- [35] B. Gruber and T. Otsuka. *Symmetries in Science VII. Spectrum-Generating Algebras and Dynamic Symmetries in Physics*. Springer, 1993. 12
- [36] F. Iachello, F. Pérez-Bernal, and P.H. Vaccaro. A Novel Algebraic Scheme for Describing Nonrigid Molecules. *Chemical Physics Letter*, 375:309 – 320, 2003. 12, 18, 128
- [37] D. Laresé and F. Iachello. A Study of Quantum Phase Transitions and Quantum Monodromy in the Bending Motion of Non-Rigid Molecules. *Journal of Molecular Structure*, 1006:611 – 628, 2011. 22, 26, 32, 33, 35, 39, 40, 72, 87, 108

- [38] D. Larese, F. Pérez-Bernal, and F. Iachello. Signatures of Quantum Phase Transitions and Excited State Quantum Phase Transitions in the Vibrational Bending Dynamics of Triatomic Molecules. *Journal of Molecular Structure*, 1051:310–327, 2013. 12, 18, 22, 23, 24, 47, 48, 51, 72, 87, 108, 128
- [39] F. Pérez-Bernal and O. Álvarez-Bajo. Anharmonicity Effects in the Bosonic U(2)-SO(3) Excited-State Quantum Phase Transition. *Physical Review A*, 81:050–101, 2010. 12, 57, 58, 60, 63, 87, 92, 128
- [40] V. A. Barker, L. S. Blackford, J. Dongarray, J. Du Croz, S. Hammarling, M. Marinova, J. Waundefinedniewski, and P. Yalamov. *LAPACK95 Users' Guide*. Society for Industrial and Applied Mathematics, USA, 2001. 21
- [41] F James and M Roos. MINUIT - system for function minimization and analysis of parameter errors and correlations. *Computer Physics Communications*, 10(6):343–367, 1975. 21
- [42] Charles R. Harris, K. Jarrod Millman, Stéfan J. van der Walt, Ralf Gommers, Pauli Virtanen, David Cournapeau, Eric Wieser, Julian Taylor, Sebastian Berg, Nathaniel J. Smith, Robert Kern, Matti Picus, Stephan Hoyer, Marten H. van Kerkwijk, Matthew Brett, Allan Haldane, Jaime Fernández del Río, Mark Wiebe, Pearu Peterson, Pierre Gérard-Marchant, Kevin Sheppard, Tyler Reddy, Warren Weckesser, Hameer Abbasi, Christoph Gohlke, and Travis E. Oliphant. Array programming with NumPy. *Nature*, 585(7825):357–362, 2020. 21, 131
- [43] Matthew Newville, Till Stensitzki, Daniel B. Allen, and Antonino Ingargiola. LM-FIT: Non-Linear Least-Square Minimization and Curve-Fitting for Python, 2014. 21
- [44] G. Ch. Mellau. Complete experimental rovibrational eigenenergies of HCN up to 6880 cm⁻¹ above the ground state. *The Journal of Chemical Physics*, 134:234303, 2011. 22, 23, 24, 75, 76, 77, 79, 82, 83, 84, 85, 128
- [45] G. J. Harris, J. Tennyson, B. M. Kaminsky, Ya. V. Pavlenko, and H. R. A. Jones. Improved HCN/HNC linelist, model atmospheres and synthetic spectra for WZ Cas. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 367(1):400–406, 2006. 23, 24, 75, 76, 77, 79, 80, 82, 83, 84, 85, 128
- [46] G. Ch. Mellau. Complete experimental rovibrational eigenenergies of HNC up to 3743cm-1 above the ground state. *The Journal of Chemical Physics*, 133(16):164303, 2010. 23, 24, 25, 75, 76, 80, 82, 83, 84, 85
- [47] H. Lichau, S.C. Ross, M. Lock, S. Albert, B.P. Winnewisser, M. Winnewisser, and F.C. De Lucia. On the low-lying CCN bending mode of the nearly linear molecule NCCNO. *Journal of Physical Chemistry A*, 105(44):10080–10088, 2001. 26, 27
- [48] Foil A. Miller and W.G. Fateley. The infrared spectrum of carbon suboxide. *Spectrochimica Acta*, 20(3):253–266, 1964. 28

-
- [49] Jens-Erik Lolck and Svend Brodersen. The ν_2 , $\nu_2 + 2\nu_7^0$, and $2\nu_7^0$ Raman band-accumulations of C₃O₂. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 72(3):445–462, 1978.
- [50] Per Jensen and J.W.C. Johns. The infrared spectrum of carbon suboxide in the ν_6 fundamental region: Experimental observation and semirigid bender analysis. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 118(1):248–266, 1986.
- [51] J. Vander Auwera, J.W.C. Johns, and O. Polyansky. The far infrared-spectrum of C₃O₂. *The Journal of Chemical Physics*, 95(4):2299–2316, 1991. 28, 29
- [52] H. Lichau, C.W. Gillies, J.Z. Gillies, S.C. Ross, B.P. Winnewisser, and M. Winnewisser. On the anharmonic XCN bending modes of the quasilinear molecules BrCNO and ClCNO. *The Journal of Physical Chemistry A*, 105(44):10065–10079, 2001. 32, 40, 42
- [53] B.P. Winnewisser, M. Winnewisser, I.R. Medvedev, F.C. De Lucia, S.C. Ross, and J. Koput. Analysis of the FASSST Rotational Spectrum of NCNCS in View of Quantum Monodromy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12:8158–8189, 2010. 32, 35
- [54] B.P. Winnewisser, M. Winnewisser, I.R. Medvedev, F.C. De Lucia, S.C. Ross, and J. Koput. Analysis of the FASSST Rotational Spectrum of NCNCS in View of Quantum Monodromy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12:8158–8189, 2010. 35, 36, 38
- [55] R.N. Dixon. Higher Vibrational Levels of a Bent Triatomic Molecule. *Transactions of the Faraday Society*, 60:1363–1368, 1964. 35
- [56] N.J. Reilly, P.B. Changala, J.H. Baraban, D.L. Kokkin, J.F. Stanton, and M.C. McCarthy. Communication: The Ground Electronic State of Si₂C: Rovibrational Level Structure, Quantum Monodromy, and Astrophysical Implications. *The Journal of Chemical Physics*, 142(23):231101, 2015. 36
- [57] N.J. Reilly, P.B. Changala, J.H. Baraban, D.L. Kokkin, J.F. Stanton, and M.C. McCarthy. Communication: The Ground Electronic State of Si₂C: Rovibrational Level Structure, Quantum Monodromy, and Astrophysical Implications. *The Journal of Chemical Physics*, 142(23):231101, 2015. 37
- [58] Manfred Winnewisser, Brenda P. Winnewisser, Ivan R. Medvedev, Frank C. De Lucia, Stephen C. Ross, and Larry M. Bates. The hidden kernel of molecular quasi-linearity: Quantum monodromy. *Journal of Molecular Structure*, 798(1):1–26, 2006. 38
- [59] Manfred Winnewisser, Brenda P. Winnewisser, Frank C. De Lucia, Dennis W. Tokaryk, Stephen C. Ross, and Brant E. Billingham. Pursuit of quantum monodromy in the far-infrared and mid-infrared spectra of ncncs using synchrotron radiation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16:17373–17407, 2014. 38
-

- [60] J. Koput. The microwave-spectrum of methyl isocyanate. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 115(1):131–146, 1986. 39, 40
- [61] E. B. Wilson, J. C. Decius, and P. C. Cross. *Molecular Vibrations: The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*. Mc Graw-Hill Book Company, INC., 1955. 45
- [62] Jamil Khalouf-Rivera, Francisco Pérez-Bernal, and Miguel Carvajal. Excited state quantum phase transitions in the bending spectra of molecules. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 261:107436, 2021. 48, 72, 87, 108, 127, 128
- [63] L. Lechuga-Fossat, J.M. Flaud, C. Camy-Peyret, and J.W.C. Johns. The spectrum of natural hydrogen sulfide between 2150 and 2950 cm^{-1} . *Canadian Journal of Physics*, 62(12):1889–1923, 1984. 50
- [64] O.N. Ulenikov, A.B. Malikova, M. Koivusaari, S. Alanko, and R. Anttila. High Resolution Vibrational-Rotational Spectrum of H_2S in the Region of the ν_2 Fundamental Band. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 176(2):229 – 235, 1996.
- [65] L.R. Brown, J.A. Crisp, D. Crisp, O.V. Naumenko, M.A. Smirnov, L.N. Sinitisa, and A. Perrin. The Absorption Spectrum of H_2S Between 2150 and 4260 cm^{-1} : Analysis of the Positions and Intensities in the First ($2\nu_2$, ν_1 , and ν_3) and Second ($3\nu_2$, $\nu_1 + \nu_2$, and $\nu_2 + \nu_3$) Triad Regions. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 188(2):148 – 174, 1998.
- [66] O.N. Ulenikov, A.-W. Liu, E.S. Bekhtereva, O.V. Gromova, L.-Y. Hao, and S.-M. Hu. High-Resolution Fourier Transform Spectrum of H_2S in the Region of the Second Hexade. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 234(2):270 – 278, 2005.
- [67] A.A.A. Azzam, S.N. Yurchenko, J. Tennyson, M.A. Martin-Drumel, and O. Pirali. Terahertz Spectroscopy of Hydrogen Sulfide. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 130:341 – 351, 2013.
- [68] O.N. Ulenikov, E.S. Bekhtereva, O.V. Gromova, F. Zhang, N.I. Raspopova, C. Sydow, and S. Bauerecker. Ro-Vibrational Analysis of the First Hexad of Hydrogen Sulfide: Line Position and Strength Analysis of the $4\nu_2$ Band of H_2^{32}S and H_2^{34}S for HITRAN Applications. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 255:107–236, 2020. 50
- [69] E.D. Palik and Robert A. Oetjen. The pure rotational spectrum of H_2Se in the far infrared spectral region. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 1(1):223 – 238, 1957. 51, 52
- [70] E.D. Palik. Vibration-rotation bands of hydrogen and deuterium selenide. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 3:259 – 295, 1959.

-
- [71] J.R. Gillis and T.H. Edwards. Vibration-rotation bands of hydrogen and deuterium selenide. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 85:74 – 84, 1981.
- [72] P. Jensen and I.N. Kozin. The potential energy surface for the electronic ground state of H₂Se derived from experiment. *Journal of molecular spectroscopy*, 160(1):39–57, 1993.
- [73] J.M. Flaud, C. Camypeyret, H. Burger, and H. Willner. High-resolution analysis of the ν_2 , $2\nu_2$, ν_1 , and ν_3 bands of H₂Se. *Journal of molecular spectroscopy*, 161(1):157 – 169, 1993.
- [74] J.-M. Flaud, C. Camy-Peyret, P.H. Arcas, H. Bürger, and H. Willner. H₂Se: High resolution study of the $3\nu_2$, $\nu_1 + \nu_2$, and $\nu_2 + \nu_3$ bands and determination of equilibrium rotational constants and structure. *Journal of molecular spectroscopy*, 167(2):383–399, 1994. 51, 52
- [75] C. Yamada, H. Kanamori, E. Hirota, N. Nishiwaki, N. Itabashi, K. Kato, and T. Goto. Detection of the silylene ν_2 band by infrared diode laser kinetic spectroscopy. *Journal of Chemical Physics*, 91:4582–4586, 1989. 53, 54
- [76] H. Ishikawa and O. Kajimoto. Fermi resonance and vibrational analysis of SiH₂ (\tilde{X}^1A_1) based on the LIF excitation-spectra of the $\tilde{A}^1B_1(060) \leftarrow \tilde{X}^1A_1(0v^0)$ transitions. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 150:610–619, 1991. 53, 54
- [77] H. Ishikawa, Y. Muramoto, and N. Mikami. Stimulated emission pumping spectroscopy of SiH₂: First observation of the spin-orbit interaction between the \tilde{X}^1A_1 and the \tilde{a}^3B_1 states. *Journal of molecular spectroscopy*, 216:90–97, 2002. 53
- [78] V.H.J. Clark, A. Owens J. Tennyson, and S.N. Yurchenko. The high-temperature rotation-vibration spectrum and rotational clustering of silylene (SiH₂). *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 246:106929, 2020. 53
- [79] S. Mikhailenko, A. Barbe, V. Tyuterev, and A. Chichery. High-resolution IR spectra of the ozone molecule. *Atmospheric and Oceanic Optics*, 12:771–785, 1999. 53
- [80] H.M. Pickett, E.A. Cohen, L.R. Brown, C.P. Rinsland, M.A.H. Smith, V. Malathy-Devi, A. Goldman, A. Barbe, B. Carli, and M. Carlotti. The vibrational and rotational spectra of ozone for the (0, 1, 0) and (0, 2, 0) states. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 128:151–171, 1988. 53, 55
- [81] A. Barbe, S.N. Mikhailenko, and J.J. Plateaux. First Observation of the $\nu_2=3$ State of Ozone: the (131) State Through Analysis of Cold and Hot Bands. Study of ν_2 Behavior. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 184:448–453, 1997.
- [82] A. Barbe, A. Chichery, V.I.G. Tyuterev, S.A. Tashkun, and S.N. Mikhailenko. The $2\nu_2$ and $3\nu_2-\nu_2$ Bands of Ozone. *Spectrochimica Acta A*, 54:1935–1945, 1998.
-

- [83] S. Mikhailenko, A. Barbe, and V.I.G. Tyuterev. Extended analysis of line positions and intensities of ozone bands in the 2900-3400 cm^{-1} region. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 215:29–41, 2002.
- [84] J.-M. Colmont, B. Bakri, J. Demaison, H. Mader, F. Willaert, V.I.G. Tyuterev, and A. Barbe. Microwave fourier transform, millimeterwave, and submillimeterwave spectra of ozone in its vibrational ground state. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 233:293–296, 2005.
- [85] Y.L. Babikov, S.N. Mikhailenko, A. Barbe, and V.I.G. Tyuterev. S&mpo – an information system for ozone spectroscopy on the WEB. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 145:169–196, 2014. 53, 55
- [86] Jamil Khalouf-Rivera, Miguel Carvajal, Lea F. Santos, and Francisco Pérez-Bernal. Calculation of transition state energies in the HCN–HNC isomerization with an algebraic model. *The Journal of Physical Chemistry A*, 123(44):9544–9551, 2019. 57, 60, 75, 76, 87, 128
- [87] Jamil Khalouf-Rivera, Francisco Pérez-Bernal, and Miguel Carvajal. Anharmonicity-induced excited-state quantum phase transition in the symmetric phase of the two-dimensional limit of the vibron model. *Physical Review A*, 105:032215, 2022. 57, 60, 87, 92, 127, 128
- [88] D. J. Rowe. Quasidynamical symmetry in an interacting boson model phase transition. *Physical Review Letter*, 93:122502, 2004. 60
- [89] Joshua H. Baraban, P. Bryan Changala, Georg Ch. Mellau, John F. Stanton, Anthony J. Merer, and Robert W. Field. Spectroscopic characterization of isomerization transition states. *Science*, 350(6266):1338–1342, 2015. 61, 75, 76, 79, 80, 81, 82, 128
- [90] Georg Ch. Mellau, Alexandra A. Kyuberis, Oleg L. Polyansky, Nikolai Zobov, and Robert W. Field. Saddle point localization of molecular wavefunctions. *Scientific Reports*, 6(33068):33068, 2016. 61, 81, 128
- [91] Tanja van Mourik, Gregory J. Harris, Oleg L. Polyansky, Jonathan Tennyson, Attila G. Császár, and Peter J. Knowles. Ab initio global potential, dipole, adiabatic, and relativistic correction surfaces for the HCN–HNC system. *The Journal of Chemical Physics*, 115(8):3706–3718, 2001. 75, 77, 82, 83, 84, 85, 128
- [92] Vladimir Yu. Makhnev, Aleksandra A. Kyuberis, Nikolai F. Zobov, Lorenzo Lodi, Jonathan Tennyson, and Oleg L. Polyansky. High accuracy ab initio calculations of rotational–vibrational levels of the HCN/HNC system. *The Journal of Physical Chemistry A*, 122(5):1326–1343, 2018. 75, 82
- [93] Pavel Stránský, Martin Dvořák, and Pavel Cejnar. Exceptional points near first- and second-order quantum phase transitions. *Physical Review E*, 97:012112, 2018. 88

-
- [94] A. I. Larkin and Yu. N. Ovchinnikov. Quasiclassical Method in the Theory of Superconductivity. *Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 28:1200, 1969. 115, 129
- [95] Brian Swingle. Unscrambling the physics of out-of-time-order correlators. *Nature Physics*, 14(10):988–990, 2018. 116
- [96] Koji Hashimoto, Keiju Murata, and Ryosuke Yoshii. Out-of-time-order correlators in quantum mechanics. *Journal of High Energy Physics*, 2017(10):138, 2017. 115, 116, 129
- [97] Zheng-Hang Sun, Jia-Qi Cai, Qi-Cheng Tang, Yong Hu, and Heng Fan. Out-of-time-order correlators and quantum phase transitions in the rabi and dicke models. *Annalen der Physik*, 532(4):1900270, 2020. 115, 123
- [98] Qian Wang and Francisco Pérez-Bernal. Probing an excited-state quantum phase transition in a quantum many-body system via an out-of-time-order correlator. *Physical Review A*, 100:062113, 2019. 115, 117, 121, 129
- [99] Tianrui Xu, Thomas Scaffidi, and Xiangyu Cao. Does scrambling equal chaos? *Physical Review Letter*, 124:140602, 2020. 115, 123, 130
- [100] E. J. Torres-Herrera and Lea F. Santos. Dynamical manifestations of quantum chaos: correlation hole and bulge. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 375(2108):20160434, 2017.
- [101] Saúl Pilatowsky-Cameo, Jorge Chávez-Carlos, Miguel A. Bastarrachea-Magnani, Pavel Stránský, Sergio Lerma-Hernández, Lea F. Santos, and Jorge G. Hirsch. Positive quantum lyapunov exponents in experimental systems with a regular classical limit. *Physical Review E*, 101:010202, Jan 2020. 123
- [102] Jorge Chávez-Carlos, B. López-del Carpio, Miguel A. Bastarrachea-Magnani, Pavel Stránský, Sergio Lerma-Hernández, Lea F. Santos, and Jorge G. Hirsch. Quantum and classical lyapunov exponents in atom-field interaction systems. *Physical Review Letter*, 122:024101, 2019. 123
- [103] Tibra Ali, Arpan Bhattacharyya, S. Shajidul Haque, Eugene H. Kim, Nathan Moynihan, and Jeff Murugan. Chaos and complexity in quantum mechanics. *Physical Review D*, 101:026021, 2020. 115, 123, 130
- [104] Robert Lewis-Swan, Arghavan Safavi-Naini, John Bollinger, and Ana Maria Rey. Unifying scrambling, thermalization and entanglement through measurement of fidelity out-of-time-order correlators in the dicke model. *Nature Communications*, 10:1581, 2019. 123
- [105] Ignacio García-Mata, Marcos Saraceno, Rodolfo A. Jalabert, Augusto J. Roncaglia, and Diego A. Wisniacki. Chaos signatures in the short and long time behavior
-

- of the out-of-time ordered correlator. *Physical Review Letter*, 121:210601, 2018. 123
- [106] Emiliano M. Fortes, Ignacio García-Mata, Rodolfo A. Jalabert, and Diego A. Wisniacki. Gauging classical and quantum integrability through out-of-time-ordered correlators. *Physical Review E*, 100:042201, 2019.
- [107] Aram W. Harrow, Linghang Kong, Zi-Wen Liu, Saeed Mehraban, and Peter W. Shor. Separation of out-of-time-ordered correlation and entanglement. *PRX Quantum*, 2:020339, 2021. 115
- [108] Jun Li, Ruihua Fan, Hengyan Wang, Bingtian Ye, Bei Zeng, Hui Zhai, Xinhua Peng, and Jiangfeng Du. Measuring out-of-time-order correlators on a nuclear magnetic resonance quantum simulator. *Physical Review X*, 7:031011, 2017. 115
- [109] J Loschmidt. *Über den Zustand des Wärmegleichgewichtes eines Systems von Körpern mit Rücksicht auf die Schwerkraft: I [-IV]*. aus der KK Hof-und Staatsdruckerei, 1876. 116
- [110] Arseni Wisniacki. Loschmidt echo. *Scholarpedia*, 7(8):11687, 2012. 116
- [111] Koji Hashimoto, Kyoung-Bum Huh, Keun-Young Kim, and Ryota Watanabe. Exponential growth of out-of-time-order correlator without chaos: inverted harmonic oscillator. *Journal of High Energy Physics*, 2020(11), 2020. 123
- [112] W. Kirkby, D. H. J. O'Dell, and J. Mumford. False signals of chaos from quantum probes. *Physical Review A*, 104:043308, 2021. 123
- [113] A. Frank, P. Van Isacker, and F. Iachello. Phase transitions in configuration mixed models. *Physical Review C*, 73:061302, 2006. 130
- [114] Irving O. Morales, Alejandro Frank, Carlos E. Vargas, and P. Van Isacker. Shape coexistence and phase transitions in the platinum isotopes. *Physical Review C*, 78:024303, 2008.
- [115] K. Nomura, R. Rodríguez-Guzmán, L. M. Robledo, and N. Shimizu. Shape coexistence in lead isotopes in the interacting boson model with a Gogny energy density functional. *Physical Review C*, 86:034322, 2012.
- [116] J. E. García-Ramos and K. Heyde. Nuclear shape coexistence: A study of the even-even Hg isotopes using the interacting boson model with configuration mixing. *Physical Review C*, 89:014306, 2014.
- [117] J. E. García-Ramos, K. Heyde, L. M. Robledo, and R. Rodríguez-Guzmán. Shape evolution and shape coexistence in Pt isotopes: Comparing interacting boson model configuration mixing and gogny mean-field energy surfaces. *Physical Review C*, 89:034313, 2014.

- [118] A. Leviatan and D. Shapira. Algebraic benchmark for prolate-oblate coexistence in nuclei. *Physical Review C*, 93:051302, 2016.
- [119] Esperanza Maya-Barbecho and J. Enrique García-Ramos. Shape coexistence in Sr isotopes. *Physical Review C*, 105:034341, 2022. 130
- [120] Claude Cohen-Tannoudji, Bernard Diu, and Franck Laloë. *Quantum mechanics; 1st ed.* Wiley, New York, NY, 1977. Trans. of : Mécanique quantique. Paris : Hermann, 1973. 137