



# BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

INSTITUTO DE FÍSICA “LUIS RIVERA TERRAZAS”

“EFECTOS ROVIBRACIONALES EN LA  
DIFRACCIÓN DE HACES MOLECULARES  
DIATÓMICOS Y CARPETAS CUÁNTICAS”

**TESIS**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
**MAESTRÍA EN CIENCIAS  
(FÍSICA)**

PRESENTA:  
**LIC. DAVID CONDADO HERNÁNDEZ**

DIRECTOR DE TESIS:  
**DR. EMERSON SADURNÍ HERNÁNDEZ**

No. de CVU: 1008060

SEPTIEMBRE DE 2021

©2021 - Lic. David Condado Hernández

Derechos Reservados

# Agradecimientos

Agradezco a mi asesor, Dr. Emerson Sadurní Hernández por proporcionarme un tema original para desarrollar en este trabajo, por su constante guía, asesoramiento y retroalimentación.

Asimismo, también agradezco al Instituto de Física “Ing. Luis Rivera Terrazas” por recibirme en su programa de maestría en física, a mis profesores, condiscípulos y personal administrativo por su amena convivencia y su amistad.

Finalmente agradezco a mi familia por todo su apoyo incondicional.



*Dedicado a todos los que se esfuerzan  
por que la educación sea gratuita*



# Efectos rovibracionales en la difracción de haces moleculares diatómicos y carpetas cuánticas

## Resumen

En este trabajo, se define y resuelve el problema de difracción molecular de dos átomos interactuantes. Después, usando nuestros resultados, presentamos patrones de difracción correspondientes a distintos tamaños moleculares usando el oscilador armónico con una separación distinta de cero como modelo de interacción entre los átomos. Por último, analizamos las correcciones producidas por la estructura interna de la molécula en aplicaciones que incluyen enfocamiento de haces y carpetas de Talbot.

# Rovibrational effects on diatomic molecular wave beams and quantum carpets

## Abstract

In this work we propose and solve the problem of molecular diffraction consisting of two interacting atoms. Then, using our results, we present the diffraction patterns for various molecular sizes employing the harmonic oscillator with a non-zero equilibrium separation as the interaction model between atoms. Lastly, we analyze the corrections produced by the internal structure of the molecule in applications including beam focusing and Talbot carpets.

## Publicaciones

- D. Condado, J. A. Castro-Alatorre, E. Sadurní, “Diffraction of diatomic molecular beams: a model with applications to Talbot-Lau interferometry”, *Phys. Rev. A* (under review).

## Participación en eventos

- Rovibrational effects on diatomic molecular wave beams and quantum carpets, David Condado Hernández, Emerson Sadurní Hernández, Classical and Quantum Dynamics of Complex Systems and Applications, Centro Internacional de Ciencias A.C., México (2021).



# Contenido

<b>1</b>	<b>Introducción</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Definición del problema de difracción molecular y su solución</b>	<b>4</b>
2.1	Consideraciones generales . . . . .	4
2.2	Ecuación de Schrödinger para el problema de difracción molecular . . . . .	6
2.3	Solución general, propagadores explícitos y densidad de probabilidad marginal . . . . .	6
<b>3</b>	<b>Condición inicial en la pantalla obstructora</b>	<b>11</b>
<b>4</b>	<b>Solución en una expansión en serie para moléculas pequeñas</b>	<b>14</b>
<b>5</b>	<b>Transmisión</b>	<b>21</b>
5.1	Función de transmisión . . . . .	21
5.2	Formas asintóticas . . . . .	25
5.3	Derivadas . . . . .	27
<b>6</b>	<b>Implementación del modelo del oscilador armónico</b>	<b>28</b>
6.1	Oscilador armónico con una separación de equilibrio distinta de cero . . . . .	29
<b>7</b>	<b>Resultados</b>	<b>32</b>
7.1	Funciones de centro de masa . . . . .	32
7.2	Parámetros moleculares específicos . . . . .	33
7.3	Difracción por rendijas periódicas y carpetas de Talbot . . . . .	36
<b>8</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>42</b>
<b>A</b>	<b>Convergencia y truncabilidad de la serie</b>	<b>44</b>
<b>B</b>	<b>Elementos de matriz del radio molecular</b>	<b>47</b>
<b>C</b>	<b>Estados de un eje de cuantización arbitrario</b>	<b>49</b>
	<b>Bibliografía</b>	<b>51</b>

# Capítulo 1

## Introducción

Los efectos microscópicos de la mecánica cuántica han sido estudiados por más de un siglo por medio de distintos experimentos. Los efectos mesoscópicos por otro lado, son más raros y sus realizaciones más recientes [1], en parte porque las manifestaciones de la mecánica cuántica en objetos macroscópicos son difíciles de detectar debido a efectos de decoherencia [2]. En años recientes [3–9] se ha encontrado que ondas de materia hechas de moléculas orgánicas pueden ser sometidas a fenómenos de interferencia que se manifiestan a través de patrones de difracción. De esta manera, se pueden describir a través de tratamientos de tipo onda [10] de acuerdo a la ecuación de Schrödinger, y además pueden ser manipulados para experimentos de interferometría [11] que se relacionan, junto a otros temas, con la metrología [12].

En este trabajo, estamos interesados en los patrones de difracción producidos por haces moleculares que atraviesan una rendija o campos electromagnéticos periódicos. Este arreglo ha aportado evidencia clara del hecho de que cuerpos con una masa del orden de 2000 unidades moleculares pueden ser sometidos a fenómenos de interferencia [13]. A pesar del gran trabajo de investigación en esta área, dichos procesos aún no han sido propiamente descritos analíticamente. Por lo que seguimos sin contar con un tratamiento de la función de onda que incluya la propagación de todos los constituyentes de la molécula, junto con sus soluciones analíticas.

Intentos notables se han hecho en el análisis de la dispersión de objetos clásicos y cuánticos con una estructura interna o extensión finita [14], [15]. En dichos precedentes, simplificaciones importantes sobre los modelos de los objetos, como la restricción del movimiento del centro de masa a una línea y la limitación del movimiento interno molecular

a un rotor clásico, condujeron a resultados teóricos que señalan la existencia de resonancias en la rendija actuando como dispersor. Sin embargo, esto también conllevó a limitaciones importantes en las predicciones del modelo y a la necesidad de tratamientos más realistas. Aquí hacemos la observación de que los coeficientes de transmisión y reflexión están basados solamente en las propiedades de campo lejano, y no en el patrón de difracción completo. Más recientemente, un intento clásico de incluir más grados de libertad en el centro de masa [16] condujo a la conclusión de que señales de caos pueden ser encontradas en la dinámica. Con esto queda claro que cuando los objetos son de naturaleza extendida, es decir, poseen estructura interna, los modelos anteriores son demasiado simples para describir apropiadamente los campos dispersados en todas las regiones: cercana, intermedia y lejana al dispersor.

Aquí presentamos un enfoque original que utiliza la función de onda molecular para generar resultados explícitos de las densidades de probabilidad y patrones de difracción. Anteriormente en [17], la difracción de ondas de materia fue analizada para estudiar los efectos de la gravedad en partículas puntuales sometidas a caída libre. La contribución de este trabajo es la aportación de las correcciones cuando una molécula armónica es considerada.

La tesis está estructurada de la siguiente manera: en el capítulo 2 definimos el problema con valores de frontera, que surgen a partir de una pantalla absorbente y con los cuales se encuentra la solución general de la ecuación de Schrödinger. En el capítulo 3 se obtiene la condición inicial de la función de onda en la rendija a partir de nuestras consideraciones de la interacción de la molécula con la pantalla absorbente, asimismo se encuentra una importante simplificación que permite reducir un grado de libertad de centro de masa en la solución general. En el capítulo 4 presentamos un método de aproximación de la función de onda difractada para un radio molecular pequeño que nos permite evaluar numéricamente nuestras expresiones que en principio son complicadas, así como establecer una forma de comparación entre los patrones de difracción de una partícula puntual y una molécula con estructura. En el capítulo 5 definimos una cantidad que mide la onda transmitida con grados de libertad internos. En el capítulo 6 definimos el modelo de interacción armónico con una separación de equilibrio distinta de cero implementado en nuestras evaluaciones numéricas. En el capítulo 7 variamos el radio molecular y la longitud de onda de de Broglie para apreciar los efectos que producen en los patrones de difracción, haciendo siempre la comparación entre el caso puntual y el caso con estructura, también se presentan los patrones de difracción en toda la zona paraxial; asimismo se muestra la función de

transmisión, su comportamiento asintótico y el comportamiento de su segunda derivada; por último presentamos las carpetas cuánticas obtenidas a partir de un arreglo periódico de rendijas individuales. Finalmente en el capítulo 8 discutimos la importancia de nuestros resultados dentro de la teoría usual de la dispersión molecular.

## Capítulo 2

# Definición del problema de difracción molecular y su solución

### 2.1 Consideraciones generales

El sistema que queremos estudiar consiste de dos partículas cuánticas interactuantes unidas por un potencial central. Luego de que el sistema es propagado libremente en su centro de masa, los átomos entran en contacto con una pantalla absorbente y un patrón de difracción se forma en el lado opuesto. La existencia de dos partículas requiere seis grados de libertad, cuyas variables satisfacen las siguientes relaciones de conmutación:

$$[x_l^i, x_m^j] = 0, \quad [p_l^i, p_m^j] = 0, \quad [x_l^i, p_m^j] = i\hbar\delta_{ij}\delta_{lm}, \quad (2.1)$$

donde los subíndices sirven para identificar a cada partícula, mientras que los superíndices a sus componentes de tal manera que  $\vec{x}_2$  y  $\vec{x}_1$  son los vectores de posición de cada partícula. De este modo, se implementa el siguiente Hamiltoniano.

$$\hat{H} = \frac{\vec{p}_1^2}{2m_1} + \frac{\vec{p}_2^2}{2m_2} + V(|\vec{x}_2 - \vec{x}_1|) = -\frac{\hbar^2}{2m_1}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_2}\nabla_2^2 + V(|\vec{x}_2 - \vec{x}_1|), \quad (2.2)$$

donde  $m_1$  y  $m_2$  son las masas inerciales de las partículas. Como es costumbre, separamos el problema en coordenadas relativas y de centro de masa:

$$\begin{aligned} \vec{x} &= \vec{x}_2 - \vec{x}_1 \equiv x\hat{x} + y\hat{y} + z\hat{z} \\ \vec{X} &= \frac{m_1\vec{x}_1 + m_2\vec{x}_2}{M} \equiv X\hat{x} + Y\hat{y} + Z\hat{z}, \end{aligned} \quad (2.3)$$

donde  $M = m_1 + m_2$  es la masa total. Con este cambio, trabajamos ahora con el siguiente operador:

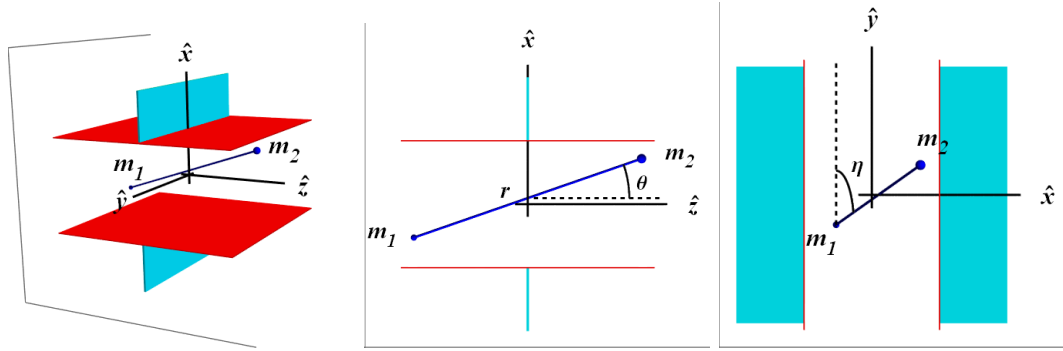
$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_X^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_x^2 + V(r), \quad (2.4)$$

en donde hemos definido las siguientes coordenadas esféricas:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}, \quad r = |\vec{x}_2 - \vec{x}_1|, \quad (2.5)$$

$$\eta = \arccos\left(\frac{y_2 - y_1}{|\vec{x}_2 - \vec{x}_1|}\right), \quad \theta = \arctan\left(\frac{x_2 - x_1}{z_2 - z_1}\right).$$

En la figura 2.1 se pueden apreciar distintas visualizaciones de este sistema coordenado: en a) se muestra cómo la molécula entra en la rendija de la pantalla (la cual es representada por las líneas azules) cuando la coordenada de centro de masa (definida en 2.3) toma el valor  $Z = 0$ . En b) se muestra una proyección en el plano  $ZX$  para poder apreciar mejor las coordenadas  $r$  y  $\theta$  definidas en (2.5); la coordenada  $\eta$  es mostrada en c) con una proyección en el plano  $XY$ , cabe destacar que este no es el mismo plano definido por las líneas que abarcan este ángulo. En todos los casos, la frontera roja señala los límites superior e inferior entre los cuales la molécula tiene permitido entrar.



(a) Vista general del sistema de coordenadas. (b) Proyección en el plano  $ZX$  del sistema. (c) Proyección en el plano  $XY$  del sistema.

Figura 2.1: Sistema de coordenadas esféricas visto desde distintas perspectivas.

Como es de esperarse, la ecuación de onda estacionaria asociada con (2.4) requiere una función de Green de varias variables, la cual debe ser obtenida ab initio, es decir, desde el planteamiento más básico. Asimismo, un patrón de difracción obtenido a una distancia  $Z$  de la pantalla debe representar la densidad de probabilidad de que el *centro de masa* de la molécula entre en contacto con la pantalla de detección.

## 2.2 Ecuación de Schrödinger para el problema de difracción molecular

Nuestra ecuación de Schrödinger estacionaria es:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\vec{X}}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\vec{x}}^2 + V(|\vec{x}_2 - \vec{x}_1|) \right\} \Psi = E\Psi, \quad (2.6)$$

al separarla e implementar (2.5) obtenemos

$$\begin{aligned} \Psi(\vec{X}, \vec{x}) &= \psi(\vec{X})\chi(\vec{x}) \\ -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\vec{X}}^2 \psi(\vec{X}) &= E_X \psi(\vec{X}) \\ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\vec{x}}^2 \chi(\vec{x}) + V(r)\chi(\vec{x}) &= E_x \chi(\vec{x}), \end{aligned} \quad (2.7)$$

donde las constantes  $E_X$  y  $E_x$  satisfacen

$$E_X + E_x = E. \quad (2.8)$$

A pesar de que (2.6) y (2.7) son soluciones separables, una energía fija  $E$  es compatible con distintos productos de ondas  $\psi(\vec{X})\chi(\vec{x})$  debido a la degeneración, de forma que una solución general de (2.6) debe plantearse como una superposición de dichos productos. La función de onda también debe cumplir con una condición inicial en la rendija, i.e. la condición en  $Z = 0$  si  $Z$  es tomado como un cuasi-tiempo. Cabe mencionar que las expresiones triviales dadas por soluciones factorizables en todo el espacio carecen de valor; de esta forma esperamos que la rendija sea la causa de un enredamiento entre grados de libertad y números cuánticos.

## 2.3 Solución general, propagadores explícitos y densidad de probabilidad marginal

Las soluciones explícitas en (2.7) son las usuales para partículas libres y confinadas:

$$\begin{aligned} \psi(\vec{X}) &= \frac{\mathcal{N}}{(2\pi)^{3/2}} e^{i\vec{K}\cdot\vec{X}} = \frac{\mathcal{N}}{(2\pi)^{3/2}} e^{i(K_X X + K_Y Y + K_Z Z)} \\ \chi(\vec{x}) &= \phi_{nlm}(\vec{x}) = \phi_{nlm}(r, \eta, \theta) = R_{nl}(r) Y_l^m(\eta, \theta), \end{aligned} \quad (2.9)$$

donde  $\mathcal{N}$  es una constante arbitraria (que será omitida en lo que sigue de la deducción de la densidad de probabilidad marginal por motivos de claridad) y  $Y_l^m(\eta, \theta)$  son los armónicos

esféricos. Nótese que hemos escogido al eje  $Y$  como el eje de cuantización para  $\phi_{nlm}(\vec{x})$  (ver apéndice C si una orientación cualquiera es requerida), estas funciones de onda deben satisfacer las siguientes relaciones de ortogonalidad:

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\infty r^2 \sin \eta dr d\eta d\theta \phi_{n'l'm'}^*(r, \eta, \theta) \phi_{nlm}(r, \eta, \theta) = \delta_{nn'} \delta_{ll'} \delta_{mm'}. \quad (2.10)$$

Los subíndices  $n, l, m$  se originan de la cuantización de la energía en tres dimensiones. Por ejemplo, en un potencial central de confinamiento,  $n, l, m$  representan el número radial, de momento angular y magnético respectivamente. La energía interna de la molécula está directamente relacionada con la constante de separación en (2.8):  $\epsilon_{nl} = E_x$ .

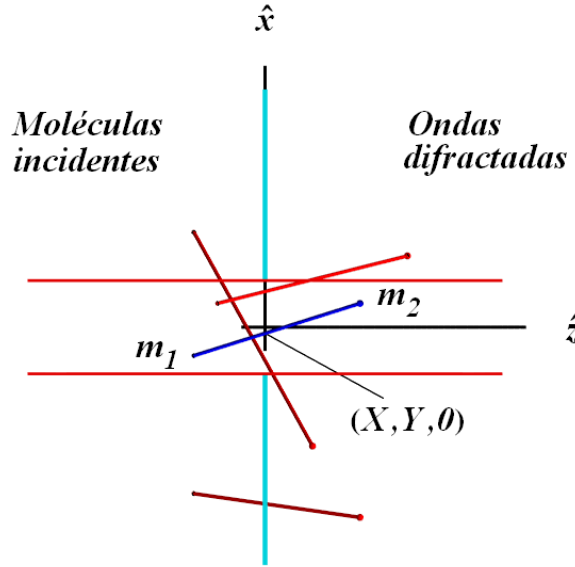


Figura 2.2: Configuraciones iniciales permitidas (azul) y no permitidas (rojo). Se contemplan como eventos de absorción tanto los casos cuando ambas partículas no se encuentran en la región permitida en  $Z = 0$  como los que sólo cuentan con un átomo en dicha región.

A partir de (2.9), podemos observar que la relación de dispersión introducida en (2.8) tiene la forma explícita:

$$\frac{\hbar^2}{2M} (K_X^2 + K_Y^2 + K_Z^2) + \epsilon_{nl} = E. \quad (2.11)$$

Como se aprecia en la figura 2.2, la variable  $X$  está alineada con el eje paralelo a la rendija mientras que la variable  $Z$  está alineada con el eje de propagación, de tal manera que en la región  $Z < 0$  el par de partículas ligadas se encuentran en un estado bien definido de

energía, mientras que el centro de masa libre está dado por una onda plana; asimismo, en la región  $Z > 0$  tenemos la solución difractada; finalmente en  $Z = 0$  se encuentra la pantalla absorbente modelada de la misma forma que una superficie opaca en la física óptica, aunque de ser necesario, las pantallas repelentes también pueden ser modeladas como dicta la teoría estándar de la difracción: ajustando la derivada normal de la función con condiciones en la pantalla, de manera similar a las condiciones de frontera metálicas para ondas de luz. Ahora sustituimos  $K_Z = \sqrt{\frac{2M}{\hbar^2}(E - \epsilon_{nl}) - K_X^2 - K_Y^2}$  en (2.9) donde la elección específica del signo positivo de la raíz cuadrada proviene de la propagación solamente hacia adelante (no se considera la existencia de ondas reflejadas) a lo largo del eje  $Z$  positivo. La solución general de (2.6) adquiere la forma:

$$\Psi(\vec{X}, \vec{x}) = \sum_{nlm} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dK_X dK_Y C_{nlm}(K_X, K_Y) e^{i(K_X X + K_Y Y + \sqrt{\frac{2M}{\hbar^2}(E - \epsilon_{nl}) - K_X^2 - K_Y^2} Z)} \phi_{nlm}(\vec{x}). \quad (2.12)$$

Para poder hallar los coeficientes de expansión  $C_{nlm}(K_X, K_Y)$ , incorporamos la condición inicial de la onda entrando a la rendija imponiendo una función truncada  $\Psi_0(X, Y, \vec{x})$  de manera que  $\Psi_0(X, Y, \vec{x}) = \Psi(X, Y, Z = 0, \vec{x})$ . Luego de evaluar (2.12), usar una inversión de Fourier en  $X$  y  $Y$  y las relaciones de ortogonalidad (2.10); obtenemos una expresión explícita para  $C_{nlm}(K_X, K_Y)$ :

$$C_{nlm}(K_X, K_Y) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int dX' dY' d\vec{x}' e^{-iK_X X' - iK_Y Y'} \phi_{nlm}^*(\vec{x}') \Psi_0(X', Y', \vec{x}'). \quad (2.13)$$

Tras sustituir (2.13) en (2.12), la solución general adopta la forma:

$$\begin{aligned} \Psi(\vec{X}, \vec{x}) &= \frac{1}{(2\pi)^2} \sum_{nlm} \int dK_X dK_Y dX' dY' d\vec{x}' \phi_{nlm}^*(\vec{x}') \phi_{nlm}(\vec{x}) \times \\ &\times e^{iK_X(X - X') + iK_Y(Y - Y')} e^{i\sqrt{-K_X^2 - K_Y^2 + \frac{2M}{\hbar^2}(E - \epsilon_{nl})} Z} \Psi_0(X', Y', \vec{x}'). \end{aligned} \quad (2.14)$$

Una vez más, el lector puede comparar nuestro tratamiento con la teoría tradicional de Kirchhoff de ondas escalares, que se explica por ejemplo en [18]. Como podemos ver, no hay necesidad de especificar la derivada normal de la función en la pantalla. Si una condición evanescente para las derivadas normales es impuesta, las ondas salientes  $K_Z > 0$  y entrantes  $K_Z < 0$  en la región de difracción serán necesarias. En lugar de recurrir a la función de Green del problema bidimensional que se encuentra en tablas, hemos hecho desarrollos inevitables que condujeron a (3.7). Veremos que estos llevan a una nueva función de Green

que propaga a lo largo de la coordenada  $Z$ .

A partir de (2.11) y del hecho de que  $n_0$  y  $l_0$  son los números cuánticos entrantes del lado izquierdo de la pantalla, sabemos que  $E - \epsilon_{n_0 l_0}$  es la energía cinética de la molécula en  $Z < 0$ , la cual se puede expresar como:

$$E - \epsilon_{n_0 l_0} = \frac{\hbar^2}{2M} \left( \frac{2\pi}{\lambda} \right)^2, \quad (2.15)$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda de de Broglie. Al analizar (2.14), observamos que nuestro tratamiento general del problema de difracción nos permite definir un propagador para todos los grados de libertad, excepto para  $Z$ , que actúa como parámetro. Hasta donde sabemos, esta es la primera vez que este objeto se escribe para el caso una molécula [19]:

$$K(X - X', Y - Y', Z; E - \epsilon_{nl}) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dK_X dK_Y e^{iK_X(X-X') + iK_Y(Y-Y')} e^{i\sqrt{-K_X^2 - K_Y^2 + \frac{2M}{\hbar^2}(E - \epsilon_{nl})}Z}. \quad (2.16)$$

Ya que la detección de la molécula está relacionada con el paso del centro de masa por las inmediaciones de un detector, es útil poner nuestra atención en la densidad de probabilidad marginal (esto no es una aproximación). Tal densidad  $\rho(\vec{X})$  se obtiene al integrar las coordenadas relativas en  $|\Psi(\vec{X}, \vec{x})|^2$ , ya que es una forma de promediar los grados de libertad internos:

$$\rho(\vec{X}; E - \epsilon_{n_0 l_0}) = \int d\vec{x} |\Psi(\vec{X}, \vec{x})|^2 = \int d\vec{x} \sum_{nlm} \left[ \int d\vec{x}' dX' dY' \phi_{nlm}^*(\vec{x}') \phi_{nlm}(\vec{x}) K(X - X', Y - Y', Z; E - \epsilon_{nl}) \Psi_0(X', Y', \vec{x}') \right] \times \text{c.c.} \quad (2.17)$$

donde c.c. representa el complejo conjugado. También resulta útil identificar un *gran propagador* para todas las variables involucradas:

$$G(X - X', Y - Y', Z | \vec{x}; \vec{x}') = \frac{1}{(2\pi)^2} \sum_{nlm} \int dK_X dK_Y \phi_{nlm}^*(\vec{x}') \phi_{nlm}(\vec{x}) e^{iK_X(X-X') + iK_Y(Y-Y') + i\sqrt{-K_X^2 - K_Y^2 + \frac{2M}{\hbar^2}(E - \epsilon_{nl})}Z} = \sum_{nlm} \phi_{nlm}^*(\vec{x}') \phi_{nlm}(\vec{x}) K(X - X', Y - Y', Z; E - \epsilon_{nl}), \quad (2.18)$$

de esta forma, la solución general se puede obtener a partir de la condición inicial luego de realizar las integrales de las variables primadas

$$\Psi(\vec{X}, \vec{x}) = \int dX' dY' d\vec{x}' G(X - X', Y - Y', Z | \vec{x}; \vec{x}') \Psi_0(X', Y', \vec{x}'). \quad (2.19)$$

El gran propagador  $G$  es una superposición de propagadores libres de centro de masa y todos los proyectores de estado interno.

## Capítulo 3

# Condición inicial en la pantalla obstructora

A partir de (2.18) y (2.19) resulta evidente que los grados de libertad intramoleculares están entrelazados con el momento de centro de masa  $\vec{P} = \hbar\vec{K}$  apareciendo como variables de integración; esta es una propiedad fundamental a considerar cuando busquemos cambios significativos en los patrones de difracción no correspondientes a estructuras puntuales. Por ejemplo, si en (2.14) se tuviera

$$\Psi_0(X', Y'; r', \eta', \theta') = \frac{\mathcal{N}}{(2\pi)^{3/2}} e^{i\vec{K}_0 \cdot (X'\hat{x} + Y'\hat{y})} \phi_{n_0 l_0 m_0}(r', \eta', \theta') \quad (3.1)$$

con  $|\vec{K}_0|^2 = \frac{2M}{\hbar^2}(E - \epsilon_{n_0 l_0})$ , y  $\mathcal{N}$  siendo una constante arbitraria; entonces la solución sería separable en coordenadas relativas y de centro de masa en todas las regiones del espacio, lo cual conduciría a un desacoplamiento de las funciones de onda y a una expresión trivial (la función de onda conservaría su forma, es decir, no habría difracción) para la densidad de probabilidad marginal (2.17), tal como se había anticipado en 2.2. En general, una pantalla opaca produce superposiciones no triviales y por lo tanto una dinámica que enreda todos los grados de libertad.

Aunque en (3.1) se propuso una onda plana arbitraria para la propagación del centro de masa del haz entrante, en su lugar consideraremos una propagación exclusivamente en el eje  $Z$ , la cual corresponde a incidencia normal a la rendija:

$$\Psi(X, Y, Z < 0; \vec{x}) = \frac{\mathcal{N}}{(2\pi)^{3/2}} e^{i\sqrt{\frac{2M}{\hbar^2}(E - \epsilon_{n_0 l_0})}Z} \phi_{n_0 l_0 m_0}(\vec{x}) \quad (3.2)$$

donde  $\mathcal{N}$  es nuevamente una constante arbitraria ya que la onda plana no es normalizable; por motivos de nitidez en las expresiones, esta constante será omitida en el desarrollo de la densidad de probabilidad marginal. Ahora imponemos el requerimiento de que las partículas sólo puedan ocupar la región sin obstrucción de la rendija cuando  $Z = 0$ , i.e. entre los límites definidos por los bordes de la pantalla, los cuales se ilustran de color rojo en la figura 2.2. Cualquier otro caso será considerado como un evento de absorción, y por lo tanto no será tomado en cuenta en la solución del otro lado de la pantalla difractiva.

Para que la función de onda cumpla con estos requerimientos (ilustrados también en la figura 2.2) y que al mismo tiempo represente un estado molecular bien definido, se considerará el siguiente producto:

$$\Psi_0(X', Y'; r', \eta', \theta') = \Theta\left(\frac{L}{2} - |x'_1|\right) \Theta\left(\frac{L}{2} - |x'_2|\right) \phi_{n_0 l_0 m_0}(r', \eta', \theta'). \quad (3.3)$$

Las funciones Heaviside  $\Theta$  truncan la onda entrante, la ausencia de otras aportaciones del tipo onda plana dan cuenta de que la incidencia del haz es normal a la pantalla difractiva;  $L$  denota el ancho de la rendija. Desde un punto de vista físico, la molécula puede ser introducida en un sólo estado desde una fuente en la izquierda, como lo han indicado investigaciones recientes [20] en la preparación y manipulación coherente de iones moleculares. De acuerdo al cambio de variables en (2.3) y (2.5), la función (3.3) adopta la forma

$$\begin{aligned} \Psi_0(X', r', \eta', \theta') &= \Theta\left(\frac{L}{2} - \left|X' - \frac{m_2}{M}x'\right|\right) \Theta\left(\frac{L}{2} - \left|X' + \frac{m_1}{M}x'\right|\right) \phi_{n_0 l_0 m_0}(r', \eta', \theta') \\ &= \Theta\left(\frac{L}{2} - \left|X' - \frac{m_2}{M}r' \sin \eta' \sin \theta'\right|\right) \Theta\left(\frac{L}{2} - \left|X' + \frac{m_1}{M}r' \sin \eta' \sin \theta'\right|\right) \phi_{n_0 l_0 m_0}(r', \eta', \theta'). \end{aligned} \quad (3.4)$$

Como esperábamos, no es separable en un producto de funciones de coordenada relativa y de centro de masa. Podemos observar que debido a la simetría espacial en la forma de la rendija, las funciones Heaviside no tienen dependencia en  $Y'$  y gracias a la incidencia normal del haz entrante en (3.2) entonces, (3.4) tampoco depende de  $Y'$ . Por lo tanto, al emplear (2.18) podemos evaluar la integración de esta variable cambiando el orden de las integrales (si primero se integra  $Y'$ , se obtiene una delta de Dirac en  $K_Y$ , la cual nos conduce a la simplificación de la expresión):

$$\begin{aligned} \int dY' G(X - X', Y - Y', Z | \vec{x}; \vec{x}') &= \\ \frac{1}{2\pi} \sum_{nlm} \int dK_X \phi_{nlm}^*(\vec{x}') \phi_{nlm}(\vec{x}) e^{iK_X(X-X') + i\sqrt{-K_X^2 + \frac{2M}{\hbar^2}(E - \epsilon_{nl})}Z}, \end{aligned} \quad (3.5)$$

esto nos lleva a la siguiente simplificación en la función de onda difractada (2.14):

$$\begin{aligned} \Psi(X, Z, \vec{x}) = & \frac{1}{2\pi} \sum_{nlm} \int dK_X dX' d\vec{x}' \phi_{nlm}^*(\vec{x}') \phi_{nlm}(\vec{x}) \times \\ & \times e^{iK_X(X-X')} e^{i\sqrt{-K_X^2 + \frac{2M}{\hbar^2}(E-\epsilon_{nl})}Z} \Psi_0(X', \vec{x}'), \end{aligned} \quad (3.6)$$

de la cual podemos identificar un propagador más simple (el cual es el mismo que se habría obtenido de haber trabajado en dos dimensiones):

$$K(X - X', Z; E - \epsilon_{nl}) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dK_X e^{iK_X(X-X')} e^{i\sqrt{-K_X^2 + \frac{2M}{\hbar^2}(E-\epsilon_{nl})}Z}. \quad (3.7)$$

Un cálculo explícito de esta integral se puede encontrar en [21]; el resultado es:

$$K(X - X', Z; E - \epsilon_{nl}) = \frac{-iZ\sqrt{\frac{2M}{\hbar^2}(E - \epsilon_{nl})}}{2\sqrt{(X - X')^2 + Z^2}} H_1^{(1)} \left( \sqrt{\frac{2M}{\hbar^2}(E - \epsilon_{nl})} \sqrt{(X - X')^2 + Z^2} \right), \quad (3.8)$$

donde  $H_1^{(1)}(x)$  es la función de Hankel del primer tipo. También podemos considerar una aproximación comúnmente usada para longitud de onda corta  $\lambda$ , donde  $\lambda$  se entiende como (2.15):

$$\sqrt{(X - X')^2 + Z^2} \gg \frac{1}{\sqrt{\frac{2M}{\hbar^2}(E - \epsilon_{nl})}}, \quad (3.9)$$

junto con paraxialidad

$$\frac{(X - X')^2}{Z^2} \ll 1, \quad (3.10)$$

de tal forma que (3.8) se convierte en el conocido propagador Gaussiano

$$K(X - X', Z; E - \epsilon_{nl}) \approx \sqrt{\frac{\sqrt{\frac{2M}{\hbar^2}(E - \epsilon_{nl})}}{2\pi i Z}} e^{i\sqrt{\frac{2M}{\hbar^2}(E - \epsilon_{nl})}[Z + (X - X')^2/2Z]}. \quad (3.11)$$

Si la forma de la rendija no fuera homogénea en el eje  $Y$  (por ejemplo, un círculo) o si el haz incidente no estuviera dado por un frente de onda paralelo a la pantalla, estas simplificaciones no habrían sido posibles.

## Capítulo 4

# Solución en una expansión en serie para moléculas pequeñas

Para facilitar la exposición de los próximos desarrollos, introducimos algunas definiciones relacionadas con las funciones de Moshinsky [22–24], las cuales se originan al truncar la integración de los propagadores Gaussianos en el problema de difracción por un borde. Comenzamos con

$$M(X, Z; r', \eta', \theta'; E - \epsilon_{nl}) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} dX' K(X - X', Z; E - \epsilon_{nl}) \Psi_0(X', r', \eta', \theta'). \quad (4.1)$$

De acuerdo con (3.6) y (3.7), al sustituir esta expresión en la función de onda, se obtiene

$$\Psi(X, Z; r, \eta, \theta) = \sum_{nlm} \int r'^2 \sin \eta' dr' d\eta' d\theta' \phi_{nlm}^*(r', \eta', \theta') \phi_{nlm}(r, \eta, \theta) M(X, Z; r', \eta', \theta'; E - \epsilon_{nl}). \quad (4.2)$$

Al tomar en cuenta la condición inicial en la pantalla (3.4), surgen los siguientes límites de integración para la variable  $X'$

$$\begin{aligned} -\frac{L}{2} + \frac{m'_2}{M} r' \sin \eta' \sin \theta' < X' < -\frac{m_1}{M} r' \sin \eta' \sin \theta' + \frac{L}{2} \\ -\frac{L}{2} - \frac{m_1}{M} r' \sin \eta' \sin \theta' < X' < \frac{m'_2}{M} r' \sin \eta' \sin \theta' + \frac{L}{2}, \end{aligned}$$

y al emplear las abreviaciones

$$\begin{aligned}
 S_-(\eta', \theta'; m_1, m_2) &\equiv \sin \eta' \max \left( \frac{m_2}{M} \sin \theta', -\frac{m_1}{M} \sin \theta' \right), \\
 S_+(\eta', \theta'; m_1, m_2) &\equiv \sin \eta' \min \left( \frac{m_2}{M} \sin \theta', -\frac{m_1}{M} \sin \theta' \right), \\
 X_{\pm}(r', \eta', \theta'; m_1, m_2) &\equiv r' S_{\pm}(\eta', \theta'; m_1, m_2) \pm \frac{L}{2}
 \end{aligned} \tag{4.3}$$

la expresión (4.1) puede reescribirse de la forma

$$M(X, Z; r', \eta', \theta'; E - \epsilon_{nl}) = \Psi_0(0, r', \eta', \theta') \int_{X_-(r', \eta', \theta'; m_1, m_2)}^{X_+(r', \eta', \theta'; m_1, m_2)} dX' K(X - X', Z; E - \epsilon_{nl}). \tag{4.4}$$

Cabe destacar que luego de integrar en la variable  $X'$ , podemos recuperar el resto de truncamientos en los límites de integración si evaluamos  $X' = 0$  en (3.4). Para distinguir las regiones cercanas a las orillas, resulta conveniente definir el siguiente par de funciones

$$M_{\pm}(X, Z; r', \eta', \theta'; E - \epsilon_{nl}) \equiv \int_{X_{\pm}(r', \eta', \theta'; m_1, m_2)}^{\infty} dX' K(X - X', Z; E - \epsilon_{nl}), \tag{4.5}$$

con esto, (4.4) adquiere la forma:

$$\begin{aligned}
 M(X, Z; r', \eta', \theta'; E - \epsilon_{nl}) &= \Psi_0(0, r', \eta', \theta') \times \\
 &\times [M_-(X, Z; r', \eta', \theta'; E - \epsilon_{nl}) - M_+(X, Z; r', \eta', \theta'; E - \epsilon_{nl})].
 \end{aligned} \tag{4.6}$$

A continuación evaluamos (4.5). Esta integral puede ser realizada alrededor de valores pequeños de  $r'$  de forma tal que los límites de integración se expresan con un valor fijo más una pequeña corrección que depende de la variable de integración. Todos los términos deben poder evaluarse de forma explícita. Como paso preliminar, necesitamos desplazar  $X$  en (4.5) para luego hacer el cambio de variables  $X' \mapsto X' \mp L/2$  dentro de la integral.

$$M_{\pm}(X \pm L/2, Z; r', \eta', \theta'; E - \epsilon_{nl}) = \int_{r' S_{\pm}(\eta', \theta'; m_1, m_2)}^{\infty} dX' K(X - X', Z; E - \epsilon_{nl}). \tag{4.7}$$

Es evidente ahora que la serie de Taylor de esta expresión se puede realizar en torno al

límite inferior de la integral:

$$\begin{aligned}
M_{\pm}(X \pm L/2, Z; r', \eta', \theta'; E - \epsilon_{nl}) &= \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(r')^k}{k!} \left[ \left( \frac{\partial}{\partial r''} \right)^{(k)} M_{\pm}(X \pm L/2, Z; r'', \eta', \theta'; E - \epsilon_{nl}) \right]_{r''=0} \\
&= \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(r')^k}{k!} [S_{\pm}(\eta', \theta'; m_1, m_2)]^k \left( \frac{\partial}{\partial X} \right)^{(k)} M_{\pm}(X \pm L/2, Z, 0, \eta', \theta'; E - \epsilon_{nl}).
\end{aligned} \tag{4.8}$$

Cabe destacar que el primer término de esta suma corresponde con la función de Moshinsky de una partícula sin estructura, el segundo contiene su derivada, que resulta en el propagador libre y los términos sucesivos corresponden a derivadas de orden creciente del mismo; todas son funciones conocidas. Aunque todos los términos de la serie pueden evaluarse, sólo contemplaremos la corrección a primer orden en  $r'$ . En este punto cabe cuestionarse la validez de esta expansión, ya que en la solución general (2.14) la función de Moshinsky se integra en la variable sobre la cual se realizó la expansión desde cero hasta infinito. En el apéndice A se presenta un argumento en este respecto.

Con estas consideraciones, (4.8) toma la forma

$$\begin{aligned}
M_{\pm}(X \pm L/2, Z; r', \eta', \theta'; E - \epsilon_{nl}) &= \int_0^{\infty} dX' K(X - X', Z; E - \epsilon_{nl}) \\
&+ r' K(X, Z; E - \epsilon_{nl}) S_{\pm}(\eta', \theta'; m_1, m_2) + \mathcal{O}^2 \left( \frac{a}{L}, \frac{\lambda}{Z} \right)
\end{aligned} \tag{4.9}$$

y de (4.3) y (4.5) tenemos

$$\begin{aligned}
M_{\pm}(X \pm L/2, Z; r', \eta', \theta'; E - \epsilon_{nl}) &= \\
M_0(X, Z; E - \epsilon_{nl}) - r' S_{\pm}(\eta', \theta'; m_1, m_2) K(X, Z; E - \epsilon_{nl}),
\end{aligned} \tag{4.10}$$

donde se implementó la siguiente definición

$$M_0(X, Z; E - \epsilon_{nl}) = \int_0^{\infty} dX' K(X - X', Z; E - \epsilon_{nl}), \tag{4.11}$$

que es la función de Moshinsky usual con una orilla ubicada en el origen. A continuación, deshacemos el desplazamiento hecho en (4.7) para recuperar la dependencia en  $X$  por sí sola:

$$\begin{aligned}
M_{\pm}(X, Z; r', \eta', \theta'; E - \epsilon_{nl}) &= \\
M_0(X \mp L/2, Z; E - \epsilon_{nl}) - r' S_{\pm}(\eta', \theta'; m_1, m_2) K(X \mp L/2, Z; E - \epsilon_{nl}).
\end{aligned} \tag{4.12}$$

Por último, definimos una combinación de funciones para cada borde en  $X = \pm L/2$ :

$$M_L(X, Z; E - \epsilon_{nl}) \equiv M_0(X + L/2, Z; E - \epsilon_{nl}) - M_0(X - L/2, Z; E - \epsilon_{nl}), \quad (4.13)$$

y debido a (4.6), nuestra función de Moshinsky con grados de libertad moleculares (4.1) adquiere la forma

$$\begin{aligned} M(X, Z; r', \eta', \theta'; E - \epsilon_{nl}) = \\ M_L(X, Z; E - \epsilon_{nl}) \phi_{n_0 l_0 m_0}(r', \eta', \theta') - [r' S_-(\eta', \theta'; m_1, m_2) K(X + L/2, Z; E - \epsilon_{nl}) \\ - r' S_+(\eta', \theta'; m_1, m_2) K(X - L/2, Z; E - \epsilon_{nl})] \phi_{n_0 l_0 m_0}(r', \eta', \theta'). \end{aligned} \quad (4.14)$$

En esta expresión, ya no tomamos en cuenta el truncamiento de la condición inicial sobre las variables angulares vista por última vez en (4.6), ya que consideramos que para valores pequeños del radio molecular, todas las orientaciones son permitidas como estados iniciales (en el capítulo 5 se discute la obtención de una expresión en donde sí se consideran estos truncamientos en los límites de integración, los cuales se ilustran en la figura 5.1). Con esto, y la forma explícita de las funciones de onda moleculares (2.9), ya podemos calcular la función de onda a orden uno en el radio (4.2):

$$\begin{aligned} \Psi(X, Z; r, \eta, \theta) = \phi_{n_0 l_0 m_0}(r, \eta, \theta) M_L(X, Z; E - \epsilon_{n_0 l_0}) \\ - \sum_{nlm} \phi_{nlm}(r, \eta, \theta) [ \langle nl || r' || | n_0 l_0 \rangle f_{l_0 m m_0} K(X + L/2, Z; E - \epsilon_{nl}) \\ - \langle nl || r' || | n_0 l_0 \rangle g_{l_0 m m_0} K(X - L/2, Z; E - \epsilon_{nl}) ]. \end{aligned} \quad (4.15)$$

En esta expresión, vemos que los coeficientes de expansión contienen integrales que incluyen los elementos reducidos de matriz  $\langle || r' || \rangle$  del radio molecular:

$$\langle nl || r' || | n_0 l_0 \rangle = \int_0^\infty r'^3 dr' R_{nl}^*(r') R_{n_0 l_0}(r') \quad (4.16)$$

$$f_{l_0 m m_0} = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \sin \eta' d\eta' d\theta' S_-(\eta', \theta'; m_1, m_2) [Y_l^m(\eta', \theta')]^* Y_{l_0}^{m_0}(\eta, \theta) \quad (4.17)$$

$$g_{l_0 m m_0} = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \sin \eta' d\eta' d\theta' S_+(\eta', \theta'; m_1, m_2) [Y_l^m(\eta', \theta')]^* Y_{l_0}^{m_0}(\eta, \theta). \quad (4.18)$$

El cálculo de (4.17) y (4.18) (que puede ser consultado en el apéndice B) conduce a:

$$f_{l_0 m m_0} = A_{l_0 m m_0} \nu_{l_0 m m_0} \zeta_{m m_0}, \quad (4.19)$$

en donde los primeros dos factores son:

$$A_{l_0 m m_0} = \sqrt{\frac{(2l+1)(2l_0+1)(l-m)!(l_0-m_0)!}{4\pi \cdot 4\pi \cdot (l+m)!(l_0+m_0)!}} \quad (4.20)$$

$$\nu_{l_0 m m_0} = \int_{-1}^1 dx P_l^m(x) P_{l_0}^{m_0}(x) \sqrt{1-x^2} \quad (4.21)$$

mientras que el último adquiere expresiones distintas dependiendo de los valores que se le asignen a  $m$  con respecto a  $m_0$ .

Para  $m \neq m_0 \pm 1$ , tenemos:

$$\zeta_{m m_0} = \begin{cases} \frac{2}{1-(m_0-m)^2} & |m_0 - m| \text{ even} \\ 0 & |m_0 - m| \text{ odd} \end{cases} \quad (4.22)$$

$$g_{l_0 m m_0} = -f_{l_0 m m_0} \quad (4.23)$$

mientras que para  $m = m_0 \pm 1$ :

$$\zeta_{m_0 \pm 1, m_0} = \mp \frac{i\pi}{2} \left( \frac{m_2 - m_1}{M} \right) \quad (4.24)$$

$$g_{l_0 m m_0} = f_{l_0 m m_0}, \quad (4.25)$$

de esta manera se tienen términos que dependen de la relación que existe entre las masas de las partículas; de ser idénticas, esta contribución se anula. La relevancia de cada término se puede estimar meramente por medios numéricos, es sencillo ver que sólo los términos más cercanos a los números iniciales  $n_0$  y  $l_0$  tendrán una contribución relevante, siendo aquellos que los contienen las correcciones más significativas.

Para concluir con nuestras consideraciones matemáticas, mostramos una forma explícita para calcular la densidad de probabilidad marginal. Usando la abreviación

$$K_L(X, Z; E - \epsilon_{nl}; m) \equiv K(X + L/2, Z; E - \epsilon_{nl}) + \xi(m)K(X - L/2, Z; E - \epsilon_{nl})$$

$$\xi(m) \equiv \begin{cases} 1 & \text{if } m \neq m_0 \pm 1 \\ -1 & \text{if } m = m_0 \pm 1 \end{cases} \quad (4.26)$$

obtenemos lo siguiente para la función de onda difractada:

$$\Psi(X, Z; r, \eta, \theta) = \phi_{n_0 l_0 m_0}(r, \eta, \theta) M_L(X, Z; E - \epsilon_{n_0 l_0}) - \sum_{nlm} \phi_{nlm}(r, \eta, \theta) \langle nl || r' || n_0 l_0 \rangle f_{l_0 m m_0} K_L(X, Z; E - \epsilon_{nl}; m). \quad (4.27)$$

y así, podemos expresar la densidad de probabilidad marginal (2.17) de una forma compacta:

$$\begin{aligned} \rho(X, Z; E - \epsilon_{n_0 l_0}) &= |M_L(X, Z; E - \epsilon_{n_0 l_0})|^2 \\ &- 2\text{Re}[\langle n_0 l_0 | \left\| r' \right\| | n_0 l_0 \rangle f_{l_0 l_0 m_0 m_0} K_L(X, Z; E - \epsilon_{n_0 l_0}; m_0) M_L^*(X, Z; E - \epsilon_{n_0 l_0})] \\ &+ \sum_{nlm} |\langle nl | \left\| r' \right\| | n_0 l_0 \rangle|^2 |f_{l_0 m m_0}|^2 |K_L(X, Z; E - \epsilon_{nl}; m)|^2. \end{aligned} \quad (4.28)$$

Nuevamente, encontramos un término dominante que corresponde a una partícula sin estructura, a lo cual se le suman correcciones que contienen varios elementos de matriz del radio molecular. Esto nos permite hacer una comparación entre cada una de las contribuciones.

La ecuación (4.28) nos indica que la función de onda difractada permite transiciones a estados de energía internos correspondientes a los distintos modos rovibracionales de la molécula, en la figura 4.1 se muestra una visualización de este fenómeno para una onda S.

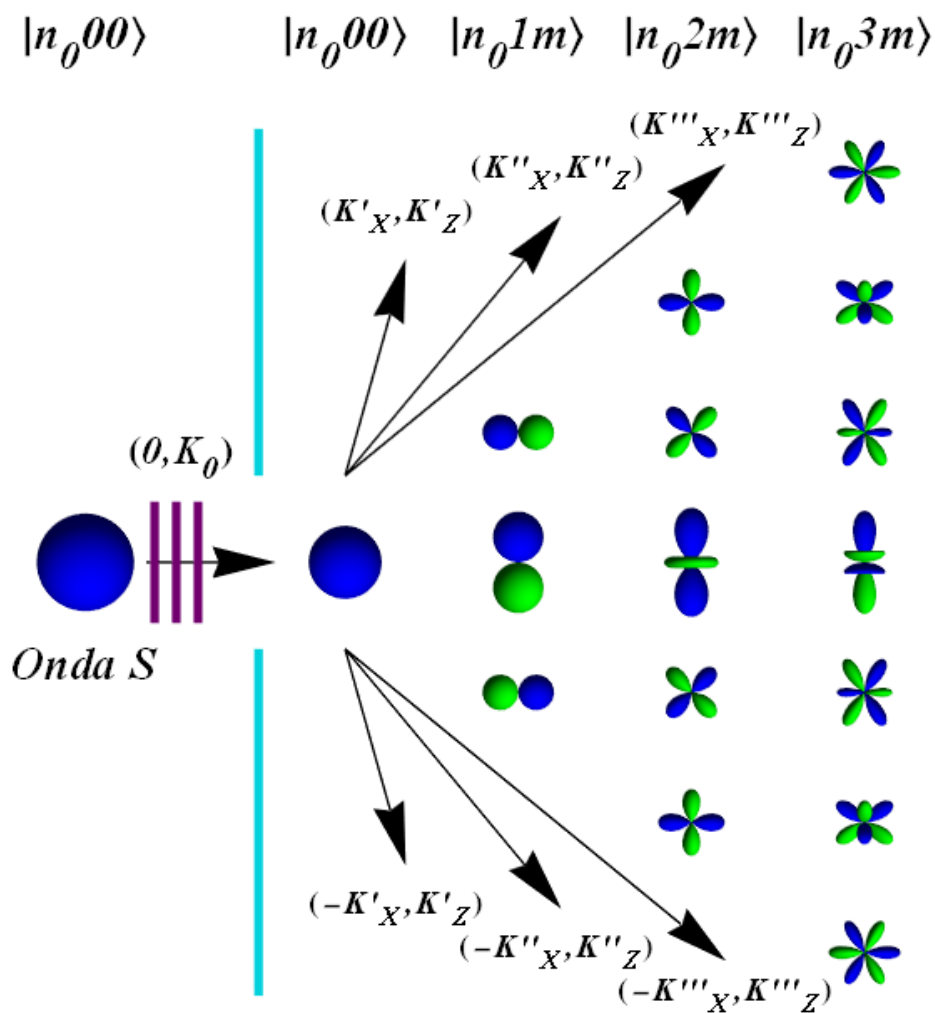


Figura 4.1: En la función de onda difractada por la pantalla azul, se admiten transiciones a distintos estados de energía interna, en este ejemplo se presenta una onda S que experimenta transiciones a los distintos estados de momento angular, el número radial  $n_0$  se dejó fijo, pero sabemos que realmente también pueden haber transiciones a los distintos modos de vibración de la molécula. Los diferentes modos rotacionales se indican en la parte superior de cada columna.

## Capítulo 5

# Transmisión

La presencia de una pantalla absorbente implica que se restringe la cantidad de onda que pasa por la rendija, nuestro tratamiento permite definir una función que pueda cuantificar dicha cantidad en términos de los parámetros de la molécula.

### 5.1 Función de transmisión

Podemos replantear (3.2) como la solución del lado izquierdo de la pantalla (es decir, en la zona  $Z < 0$ ):

$$\Psi_L(\vec{X}, \vec{x}) = \frac{\mathcal{N}}{(2\pi)^{3/2}} e^{i\sqrt{\frac{2M}{\hbar^2}(E-\epsilon_{n_0l_0})}Z} \phi_{n_0l_0m_0}(\vec{x}), \quad (5.1)$$

el hecho de que no se incluyó una superposición de funciones de onda reflejadas indica nuestra elección de una pantalla absorbente, si se requiere una descripción completa que incluya las ondas reflejadas, necesitamos reescribir (5.1) de la forma:

$$\begin{aligned} \Psi_L(\vec{X}, \vec{x}) &= \frac{\mathcal{N}}{(2\pi)^{3/2}} e^{i\sqrt{\frac{2M}{\hbar^2}(E-\epsilon_{n_0l_0})}Z} \phi_{n_0l_0m_0}(\vec{x}) \\ &+ \sum_{nlm} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dK_X dK_Y D_{nlm}(K_X, K_Y, E) e^{i(K_X X + K_Y Y - \sqrt{\frac{2M}{\hbar^2}(E-\epsilon_{nl}) - K_X^2 - K_Y^2} Z)} \phi_{nlm}(\vec{x}) \\ &\equiv \frac{\mathcal{N}}{(2\pi)^{3/2}} e^{i\sqrt{\frac{2M}{\hbar^2}(E-\epsilon_{n_0l_0})}Z} \phi_{n_0l_0m_0}(\vec{x}) + \Psi_L^r(\vec{X}, \vec{x}) \\ \Psi_R(\vec{X}, \vec{x}) &= \sum_{nlm} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dK_X dK_Y C_{nlm}(K_X, K_Y, E) e^{i(K_X X + K_Y Y + \sqrt{\frac{2M}{\hbar^2}(E-\epsilon_{nl}) - K_X^2 - K_Y^2} Z)} \phi_{nlm}(\vec{x}) \end{aligned} \quad (5.2)$$

donde  $\Psi_L^r(\vec{X}, \vec{x})$  denota la parte de la onda entrante que fue reflejada. La condición inicial en este caso estará dada por:

$$\Psi_L^r(\vec{X}', \vec{x}')|_{Z'=0} + \Psi_R(\vec{X}', \vec{x}')|_{Z'=0} = \Psi_0(X', Y'; \vec{x}') \quad (5.3)$$

luego de emplear los mismos pasos usados en la deducción de (2.13), obtenemos:

$$D_{nlm}(K_X, K_Y, E) + C_{nlm}(K_X, K_Y, E) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int dX' dY' d\vec{x}' e^{-iK_X X' - iK_Y Y'} \phi_{nlm}^*(\vec{x}') \Psi_0(X', Y'; \vec{x}'). \quad (5.4)$$

de esta manera, es razonable suponer que los coeficientes de expansión  $C_{nlm}$  y  $D_{nlm}$  están dados por:

$$D_{nlm}(K_X, K_Y, E) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int dX' dY' d\vec{x}' e^{-iK_X X' - iK_Y Y'} \phi_{nlm}^*(\vec{x}') D(E) \Psi_0(X', Y'; \vec{x}').$$

$$C_{nlm}(K_X, K_Y, E) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int dX' dY' d\vec{x}' e^{-iK_X X' - iK_Y Y'} \phi_{nlm}^*(\vec{x}') C(E) \Psi_0(X', Y'; \vec{x}'). \quad (5.5)$$

las cantidades  $C(E)$  y  $D(E)$  son en general, arbitrarias y dependen del modelo de interacción con la pantalla. Por ejemplo, un estudio de la interacción entre una rendija con una mancuerna rígida fue llevado a cabo en [14]. Luego de sustituir (5.5) en (5.4), encontramos que:

$$C(E) + D(E) = 1 \quad (5.6)$$

estos son los coeficientes de transmisión ( $C$ ) y reflexión ( $D$ ). Ya que estamos trabajando con una pantalla absorbente, deben estar dados por

$$C(E) = 1, \quad D(E) = 0, \quad (5.7)$$

esto significa que toda la onda que entra a la rendija es transmitida. Debido a que ya estamos considerando un modelo específico de interacción con la rendija, nuestros resultados no nos conducirán a la existencia de algún espectro de resonancia; no obstante, esto no nos impide definir una función de transmisión en términos de la probabilidad remanente al traspasar la rendija.

Como la solución de centro de masa en el lado izquierdo de la pantalla es una onda plana, tenemos una cantidad infinita de probabilidad entrante, esto sólo significa que la rendija es

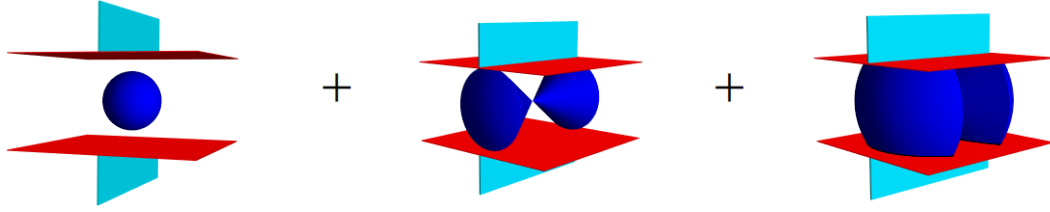


Figura 5.1: Regiones de integración necesarias para la derivación de la función de transmisión (5.11) y la forma exacta de la función de onda difractada (4.2). Los límites en rojo comprenden la región permitida.

muy pequeña comparada con el haz de materia; por lo tanto, limitamos nuestro tratamiento de la función de transmisión a las dimensiones de la rendija.

$$\begin{aligned} X &\in [-L/2, L/2] \\ Y &\in [-h/2, h/2] \end{aligned} \quad (5.8)$$

en donde  $h$  es la longitud de la pantalla a lo largo del eje  $Y$ . Sin embargo, no todas las configuraciones moleculares cuyo centro de masa se encuentra en este dominio están permitidas, ya que la condición inicial prohíbe aquellas en donde una de las partículas se encuentre fuera de la rendija (ver figura 2.2), debemos entonces definir la función de transmisión como la porción de configuraciones que cumplen tanto (5.8) como (3.4), siendo la transmisión total la que sólo satisface (5.8). El “conteo” de dichas configuraciones se lleva a cabo a través de la probabilidad dada por la función de onda (también podría decirse que estamos midiendo la probabilidad transmitida):

$$T = \frac{1}{Lh} \int_{-L/2}^{L/2} dX \int_{-h/2}^{h/2} dY \int d\vec{x} |\Psi_0(X, \vec{x})|^2, \quad (5.9)$$

donde, para poder normalizar la función de transmisión con la sección clásica (el área de la rendija), la constante de normalización  $\mathcal{N}$  introducida en (3.3) se toma como 1. Este resultado también se puede obtener al evaluar

$$T = \frac{1}{L} \int_{-\infty}^{\infty} dX \int_{\mathbb{R}} d\vec{x} |\Psi(X, Z; \vec{x})|^2 = \frac{1}{L} \int_{-\infty}^{\infty} dX \int_{\mathbb{R}} d\vec{x} |\Psi_0(X; \vec{x})|^2, \quad (5.10)$$

lo cual resulta bastante sencillo si se parte directamente de (3.6). Esta expresión nos dice que la función de onda se vuelve normalizable en el eje  $X$  debido a la rendija, y gracias

a la propagación unitaria en el eje  $Z$ , la integral es igual para toda  $Z \geq 0$ , escogemos el valor  $Z = 0$  simplemente porque la función de onda de coordenada relativa está dada en ese punto por un solo estado (es decir, es más fácil determinar la función de transmisión en el campo cercano sin necesidad de aproximaciones).

Para un resultado explícito, necesitaríamos ajustar los límites de integración de la misma forma que se hizo para la función de Moshinsky (4.2), en este caso, la integración es más sencilla ya que no involucra un enredamiento de las variables internas y de centro de masa. Esto nos permite obtener una fórmula explícita sin tener que recurrir a aproximaciones, para ello recordamos que la condición inicial (3.4) establece las configuraciones entrantes permitidas. Al utilizar las coordenadas esféricas (2.5) podemos notar que para  $r < L$  todas las configuraciones angulares están permitidas, mientras que para  $r > L$ , tenemos que prohibir aquéllas que no se encuentren dentro de la región permitida (la zona entre los límites rojos en la figura 5.1). Si se quiere integrar sobre todas estas configuraciones, tenemos que dividir el integrando en tres límites de integración:

- 1) si  $r \in (0, L)$ , entonces  $\eta \in (0, \pi)$  y  $\theta \in (0, 2\pi)$ .
- 2) si  $r \in (L, \infty)$  y  $\eta \in (0, \arcsin(L/r)) \cup (\pi, \pi - \arcsin(L/r))$  entonces  $\theta \in (0, 2\pi)$ .
- 3) si  $r \in (L, \infty)$  y  $\eta \in (\arcsin(L/r), \pi - \arcsin(L/r))$  entonces  $\theta \in (-\arcsin(L/r \sin \eta), \arcsin(L/r \sin \eta)) \cup (\pi - \arcsin(L/r \sin \eta), \pi + \arcsin(L/r \sin \eta))$ .

En la figura (5.1) se ilustran estas regiones. Luego de estas consideraciones, se obtiene lo siguiente para la función de transmisión:

$$\begin{aligned}
T(L) &= \int_0^L r^2 dr R_{n_0 l_0}^2(r) - \frac{1}{L} \int_0^L r^3 dr R_{n_0 l_0}^2(r) dr \\
&+ (2l_0 + 1) \frac{(l_0 - m_0)!}{(l_0 + m_0)!} \int_L^\infty r^2 dr R_{n_0 l_0}^2(r) \int_{\sqrt{1-\frac{L^2}{r^2}}}^1 dx [P_{l_0}^{m_0}(x)]^2 \\
&- 2 \frac{2l_0 + 1}{\pi L} \frac{(l_0 - m_0)!}{(l_0 + m_0)!} \int_L^\infty r^3 dr R_{n_0 l_0}^2(r) \int_{\sqrt{1-\frac{L^2}{r^2}}}^1 dx \sqrt{1-x^2} [P_{l_0}^{m_0}(x)]^2 \\
&+ 2 \frac{2l_0 + 1}{\pi} \frac{(l_0 - m_0)!}{(l_0 + m_0)!} \int_L^\infty r^2 dr R_{n_0 l_0}^2(r) \int_0^{\sqrt{1-\frac{L^2}{r^2}}} dx \arcsin\left(\frac{L}{r\sqrt{1-x^2}}\right) [P_{l_0}^{m_0}(x)]^2 \\
&- 2 \frac{2l_0 + 1}{\pi L} \frac{(l_0 - m_0)!}{(l_0 + m_0)!} \int_L^\infty r^3 dr R_{n_0 l_0}^2(r) \int_0^{\sqrt{1-\frac{L^2}{r^2}}} dx \left[1 - \sqrt{1 - \frac{L^2}{r^2(1-x^2)}}\right] \sqrt{1-x^2} [P_{l_0}^{m_0}(x)]^2,
\end{aligned} \tag{5.11}$$

donde las funciones  $R_{nl}(r)$  son las soluciones radiales de la ecuación de Schrödinger de coordenadas relativas (2.9) y  $P_l^m(x)$  son los polinomios asociados de Legendre. Podemos

ver cómo la función de transmisión no depende de la coordenada  $Y$  debido a que la condición inicial no la involucra en el truncamiento de los límites de integración. Se puede demostrar que esta expresión cumple con los límites:

$$\lim_{L \rightarrow \infty} T(L) = 1, \quad \lim_{L \rightarrow 0} T(L) = 0 \quad (5.12)$$

## 5.2 Formas asintóticas

Podemos tener una mejor comprensión de los valores límite de la función de transmisión más allá de (5.12). Comenzamos por observar que la función de onda radial introducida en (2.9), siempre se puede reescribir en una forma adimensional:

$$R_{nl}(r) \rightarrow \frac{1}{a^{3/2}} R\left(\frac{u}{a}\right), \quad (5.13)$$

donde  $a$  es la constante característica del potencial de interacción (por poner un ejemplo, para un oscilador armónico tenemos que  $a = \sqrt{\hbar/m\omega}$ ), con esto en mente y después de un cambio de variable en las integrales, resulta trivial demostrar que podemos reescribir (5.11) de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} T(a_L) = & \int_0^{1/a_L} u^2 du R_{n_0 l_0}^2(u) - 2 \frac{2l_0 + 1}{\pi} \frac{(l_0 - m_0)!}{(l_0 + m_0)!} a_L \int_0^{1/a_L} u^3 du R_{n_0 l_0}^2(u) \int_0^1 dx \sqrt{1 - x^2} [P_{l_0}^{m_0}(x)]^2 \\ & + (2l_0 + 1) \frac{(l_0 - m_0)!}{(l_0 + m_0)!} \int_{1/a_L}^{\infty} u^2 du R_{n_0 l_0}^2(u) \int_{\sqrt{1 - \frac{1}{a_L^2} u^2}}^1 dx [P_{l_0}^{m_0}(x)]^2 \\ & - 2 \frac{2l_0 + 1}{\pi} \frac{(l_0 - m_0)!}{(l_0 + m_0)!} a_L \int_{1/a_L}^{\infty} u^3 du R_{n_0 l_0}^2(u) \int_{\sqrt{1 - \frac{1}{a_L^2} u^2}}^1 dx \sqrt{1 - x^2} [P_{l_0}^{m_0}(x)]^2 \\ & + 2 \frac{2l_0 + 1}{\pi} \frac{(l_0 - m_0)!}{(l_0 + m_0)!} \int_{1/a_L}^{\infty} u^2 du R_{n_0 l_0}^2(u) \int_0^{\sqrt{1 - \frac{1}{a_L^2} u^2}} dx \arcsin\left(\frac{1}{a_L u \sqrt{1 - x^2}}\right) [P_{l_0}^{m_0}(x)]^2 \\ & - 2 \frac{2l_0 + 1}{\pi} \frac{(l_0 - m_0)!}{(l_0 + m_0)!} a_L \int_{1/a_L}^{\infty} u^3 du R_{n_0 l_0}^2(u) \int_0^{\sqrt{1 - \frac{1}{a_L^2} u^2}} dx \left[1 - \sqrt{1 - \frac{1}{a_L^2 u^2 (1 - x^2)}}\right] \sqrt{1 - x^2} [P_{l_0}^{m_0}(x)]^2 \end{aligned} \quad (5.14)$$

donde se implementó la definición

$$a_L = a/L, \quad (5.15)$$

ahora, por la misma lógica argumentada en el apéndice A, para valores pequeños de  $a_L$ , sólo los primeros dos términos en (5.14) son relevantes, de esta forma tenemos que:

$$T(a_L \ll 1) \approx 1 - c_1 a_L$$

$$c_1 = 2 \frac{2l_0 + 1}{\pi} \frac{(l_0 - m_0)!}{(l_0 + m_0)!} \int_0^\infty u^3 du R_{n_0 l_0}^2(u) \int_0^1 dx \sqrt{1 - x^2} [P_{l_0}^{m_0}(x)]^2. \quad (5.16)$$

Por otro lado, para valores grandes de  $a_L$  es fácil discernir que los primeros dos términos son despreciables, ahora discutimos por qué los siguientes dos términos también son despreciables en comparación con los últimos dos.

Es razonable suponer que  $[u^2 R_{nl}^2(u/a)]|_{u=0} = 0$ , ya que de otra forma, la función radial  $R$  sería singular en cero, lo cual está prohibido por la utilización de funciones legales de probabilidad. Ahora observamos de cerca el límite de integración  $\sqrt{1 - (a_L^2 u^2)^{-1}}$ ,  $u$  varía de  $(a_L)^{-1}$  a  $\infty$ , de modo que este límite es llevado de 0 a 1. A continuación escogemos  $M \gg 1$  de tal manera que  $v = M/a_L \ll 1$ , de esta forma se tiene que  $\sqrt{1 - (a_L^2 v^2)^{-1}} \approx 1$  y  $v^2 R_{nl}^2(v/a) \approx 0$ . Esto significa que para  $u \in ((a_L)^{-1}, v)$ , el valor de la integral es cercano a cero debido a la función radial, mientras que para  $u \in (v, \infty)$  tenemos que  $\sqrt{1 - (a_L^2 v^2)^{-1}} \approx 1$ ; es por esto que se justifica el sólo tomar los últimos dos términos en (5.14). Con un razonamiento análogo, podemos a su vez implementar las siguientes aproximaciones:

$$\arcsin\left(\frac{1}{a_L u \sqrt{1 - x^2}}\right) \approx \frac{1}{a_L u \sqrt{1 - x^2}}, \quad 1 - \sqrt{1 - \frac{1}{a_L^2 u^2 (1 - x^2)}} \approx \frac{1}{2a^2 u^2 (1 - x^2)}, \quad (5.17)$$

con estas consideraciones, podemos aproximar (5.11) de la forma:

$$T(a_L \gg 1) \approx c_2/a_L$$

$$c_2 = \frac{2l_0 + 1}{\pi} \frac{(l_0 - m_0)!}{(l_0 + m_0)!} \int_0^\infty u du R_{n_0 l_0}^2(u) \int_0^1 dx \frac{[P_{l_0}^{m_0}(x)]^2}{\sqrt{1 - x^2}}. \quad (5.18)$$

Graficaremos esta función más adelante.

### 5.3 Derivadas

Nos resultará útil calcular la primera y segunda derivada de la función de transmisión, para ello, reescribimos (5.14) en una forma simplificada:

$$\begin{aligned}
T(a_L) &= \int_0^{1/a_L} u^2 du R_{n_0 l_0}^2(u) - 2 \frac{2l_0 + 1}{\pi} \frac{(l_0 - m_0)!}{(l_0 + m_0)!} a_L \int_0^\infty u^3 du R_{n_0 l_0}^2(u) \int_0^1 dx \sqrt{1 - x^2} [P_{l_0}^{m_0}(x)]^2 \\
&+ (2l_0 + 1) \frac{(l_0 - m_0)!}{(l_0 + m_0)!} \int_\infty^{1/a_L} u^2 du R_{n_0 l_0}^2(u) \int_1^{\sqrt{1 - \frac{1}{a_L^2 u^2}}} dx [P_{l_0}^{m_0}(x)]^2 \\
&- 2 \frac{2l_0 + 1}{\pi} \frac{(l_0 - m_0)!}{(l_0 + m_0)!} \int_\infty^{1/a_L} u^2 du R_{n_0 l_0}^2(u) \int_0^{\sqrt{1 - \frac{1}{a_L^2 u^2}}} dx \arcsin \left( \frac{1}{a_L u \sqrt{1 - x^2}} \right) [P_{l_0}^{m_0}(x)]^2 \\
&- 2 \frac{2l_0 + 1}{\pi} \frac{(l_0 - m_0)!}{(l_0 + m_0)!} \int_\infty^{1/a_L} u^2 du R_{n_0 l_0}^2(u) \int_0^{\sqrt{1 - \frac{1}{a_L^2 u^2}}} dx \sqrt{a_L^2 u^2 (1 - x^2) - 1} [P_{l_0}^{m_0}(x)]^2,
\end{aligned} \tag{5.19}$$

y valiéndonos de las identidades

$$\begin{aligned}
F(b) &= \int_a^{\alpha(b)} f(u) du \int_c^{\beta(b,u)} g(u, b, x) dx \\
\frac{d}{db} F(b) &= \alpha'(b) f[\alpha(b)] \int_c^{\beta(b)} g(\alpha(b), b, x) dx \\
&+ \int_a^{\alpha(b)} f(u) \left[ \frac{\partial}{\partial b} \beta(b, u) \right] g(u, b, \beta(b, u)) + \int_a^{\alpha(b)} f(u) \int_c^{\beta(b,u)} \frac{\partial}{\partial b} g(u, b, x) dx
\end{aligned} \tag{5.20}$$

podemos evaluar la primera derivada de (5.19):

$$\begin{aligned}
\frac{dT}{da_L} &= -2 \frac{2l_0 + 1}{\pi} \frac{(l_0 - m_0)!}{(l_0 + m_0)!} \int_0^\infty u^3 du R_{n_0 l_0}^2(u) \int_0^1 dx \sqrt{1 - x^2} [P_{l_0}^{m_0}(x)]^2 \\
&+ 2 \frac{2l_0 + 1}{\pi a_L} \frac{(l_0 - m_0)!}{(l_0 + m_0)!} \int_{1/a_L}^\infty u^2 du R_{n_0 l_0}^2(u) \int_0^{\sqrt{1 - \frac{1}{a_L^2 u^2}}} dx [P_{l_0}^{m_0}(x)]^2 \sqrt{a_L^2 u^2 (1 - x^2) - 1},
\end{aligned} \tag{5.21}$$

con este resultado, podemos fácilmente calcular la segunda derivada:

$$\frac{d^2 T}{da_L^2} = 2 \frac{2l_0 + 1}{\pi a_L^2} \frac{(l_0 - m_0)!}{(l_0 + m_0)!} \int_{1/a_L}^\infty u^2 du R_{n_0 l_0}^2(u) \int_0^{\sqrt{1 - \frac{1}{a_L^2 u^2}}} dx \frac{[P_{l_0}^{m_0}(x)]^2}{\sqrt{a_L^2 u^2 (1 - x^2) - 1}} \tag{5.22}$$

y este resultado se empleará en las gráficas de la transmisión, con la idea de mirar la estructura de las curvas como función de la estructura interna de la molécula. Es de esperar que estas funciones de transmisión, así como sus derivadas, sean sensibles a la forma del objeto que entra por la rendija. La cual, a su vez, depende de la forma explícita de la densidad de probabilidad interna, es decir, de los números cuánticos radiales.

## Capítulo 6

# Implementación del modelo del oscilador armónico

La elección de un modelo de interacción entre las partículas es el último elemento faltante para la obtención de una fórmula explícita para la densidad de probabilidad marginal (4.28). Con el propósito de contar con un tratamiento sencillo, implementamos un oscilador armónico con una corrección a la barrera centrífuga (de forma que tengamos un punto de equilibrio distinto de cero), suponiendo la existencia de una longitud molecular característica dada en términos de la frecuencia de oscilación, la separación de equilibrio estará expresada en términos de dicha constante. Veremos cómo este sistema conduce a resurgimientos en los patrones de difracción, tal como se ha estudiado ampliamente para paquetes de onda, incluso para sistemas anarmónicos [25]. Por otro lado, modelos realistas de moléculas pueden poseer un espectro irregular o incluir una tendencia a la disociación de sus átomos, para lo cual se requeriría emplear un tratamiento de dispersión. Para modelos moleculares solubles de este tipo, se pueden consultar [26–29]. Sin embargo, como se señaló en el capítulo (4), dichos límites serán excluidos de este tratamiento.

## 6.1 Oscilador armónico con una separación de equilibrio distinta de cero

Comenzamos escribiendo explícitamente la ecuación de Schrödinger radial (2.7), con la notación de (2.9):

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \left[ \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d}{dr} R_{nl}(r) \right) - l(l+1)R_{nl}(r) \right] + V(r)R_{nl}(r) = \epsilon_{nl}R_{nl}(r). \quad (6.1)$$

Si sustituimos el potencial armónico usual:

$$V_0(r) = \frac{1}{2}\mu\omega^2 r^2, \quad (6.2)$$

entonces obtenemos las soluciones del oscilador armónico isotrópico en tres dimensiones [30].

$$R_{nl}(r) = \sqrt{\frac{2\Gamma(n+1)}{a^3\Gamma(n+l+\frac{3}{2})}} \left(\frac{r}{a}\right)^l \exp\left(\frac{-r^2}{2a^2}\right) L_n^{l+\frac{1}{2}}\left(\frac{r^2}{a^2}\right) \quad (6.3)$$

$$a = \sqrt{\frac{\hbar}{\mu\omega}}, \quad \epsilon_{nl} = \hbar\omega \left(2n + l + \frac{3}{2}\right)$$

en donde  $L_n^l(r)$  denota a los polinomios asociados de Laguerre, y  $a$  es la longitud típica del oscilador. La separación de equilibrio de este potencial es cero, podemos hacerla positiva y por ende un modelo de interacción molecular más realista si implementamos la siguiente modificación al potencial:

$$V(r) = V_0(r) + \frac{\hbar^2 D}{2\mu r^2}, \quad (6.4)$$

con esto, la separación de equilibrio  $a'$  adquiere el valor:

$$a' = (D)^{1/4}a, \quad (6.5)$$

y la ecuación de Schrödinger toma la forma:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \left[ \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d}{dr} R_{nl}(r) \right) - \Lambda(\Lambda+1)R_{nl}(r) \right] + V_0(r)R_{nl}(r) = \epsilon_{nl}R_{nl}(r), \quad (6.6)$$

donde:

$$\Lambda = -\frac{1}{2} + \sqrt{\left(l + \frac{1}{2}\right)^2 + D}. \quad (6.7)$$

Podemos notar que si hacemos  $D = 0$  recuperamos al oscilador armónico usual; sin embargo, la constante  $D$  no tiene por qué ser necesariamente pequeña, el potencial (6.4) no debe ser visto como una perturbación al oscilador armónico. Una característica conveniente de este

potencial es que mantiene la forma de (6.1), por lo que sólo necesitamos hacer el cambio  $l \rightarrow \Lambda$  sobre (6.3) para obtener la solución de (6.6):

$$R_{n\Lambda}(r) = \sqrt{\frac{2\Gamma(n+1)}{a^3\Gamma(n+\Lambda+\frac{3}{2})}} \left(\frac{r}{a}\right)^\Lambda \exp\left(\frac{-r^2}{2a^2}\right) L_n^{\Lambda+\frac{1}{2}}\left(\frac{r^2}{a^2}\right) \quad (6.8)$$

$$a = \sqrt{\frac{\hbar}{\mu\omega}}, \quad \epsilon_{n\Lambda} = \hbar\omega \left(2n + \Lambda + \frac{3}{2}\right).$$

Cabe destacar que debido a que los polinomios asociados de Laguerre pueden ser escritos en términos de funciones hipergeométricas, se mantienen exactas incluso si el índice  $l$  toma cualquier valor real (no se limita a los números enteros).

Con el propósito de evaluar (4.16), expresamos los polinomios asociados de Laguerre en su expansión explícita

$$L_n^{\Lambda+\frac{1}{2}}(u^2) = \sum_{k=0}^n c_k^{n\Lambda} u^{2k}, \quad (6.9)$$

los coeficientes  $c_k^{n\Lambda}$  pueden consultados en varias fuentes [30,31]. Ahora podemos expresar el producto de los polinomios asociados de Laguerre  $L_n^\Lambda(u^2)L_{n_0}^{\Lambda_0}(u^2)$  como una suma en potencias pares de  $u$ :

$$L_n^{\Lambda+\frac{1}{2}}(u^2)L_{n_0}^{\Lambda_0+\frac{1}{2}}(u^2) = \sum_{k=0}^{n+n_0} \left[ \sum_{s=0}^k c_{k-s}^{n_0\Lambda_0} c_s^{n\Lambda} \right] u^{2k}. \quad (6.10)$$

En esta expresión, podrían haber coeficientes  $c$  no presentes en (6.9), en cuyo caso se deben tomar como cero para eliminar los términos extra. Con un cambio de variables, los elementos de matriz reducida del radio molecular (4.16) pueden ser expresados de la forma:

$$\langle n l || r' || n_0 l_0 \rangle = a \sum_{k=0}^{n+n_0} B_k \Gamma\left(2 + k + \frac{1}{2}\Lambda + \frac{1}{2}\Lambda_0\right), \quad (6.11)$$

donde, los coeficientes  $B_k$  se conocen en términos de  $c$

$$B_k = \sqrt{\frac{\Gamma(n+1)\Gamma(n_0+1)}{\Gamma(n+\Lambda+\frac{3}{2})\Gamma(n_0+\Lambda_0+\frac{3}{2})}} \left[ \sum_{s=0}^k c_{k-s}^{n_0\Lambda_0} c_s^{n\Lambda} \right]. \quad (6.12)$$

En la figura 6.1 se muestra un ejemplo de cómo los elementos de matriz reducida (4.16) varían con  $n$  y  $n_0$  dejando  $l$  y  $l_0$  constantes; se puede notar claramente cómo la corrección más importante siempre recae en el término  $n = n_0$ , y mientras más  $n$  se aleja de  $n_0$ , menos relevantes se vuelven las correcciones correspondientes.

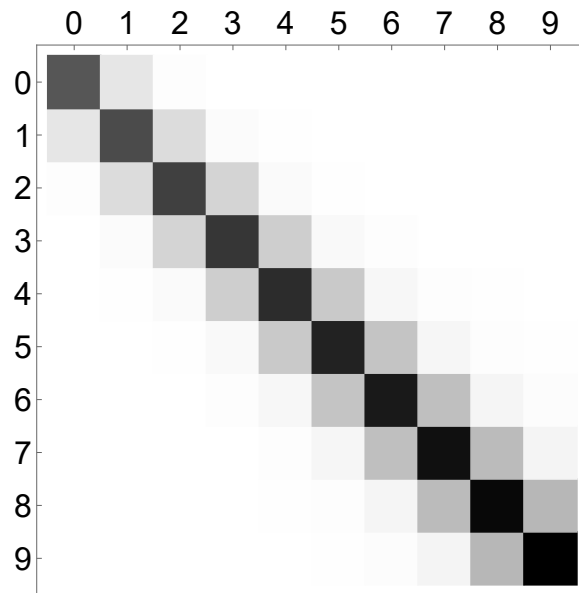


Figura 6.1: Representación visual de los elementos de matriz reducida (4.16) dejando invariantes los valores  $l = l_0 = 1$ . Las filas y columnas señalan los diferentes valores de  $n$  y  $n_0$  respectivamente.

# Capítulo 7

## Resultados

Ahora que hemos escogido un modelo de interacción entre las partículas a través de (6.8), contamos ya con todo lo que necesitamos para obtener los patrones de difracción descritos por (4.28), sólo queda evaluar (4.11) y escoger valores específicos de las dimensiones moleculares.

### 7.1 Funciones de centro de masa

Para realizar la integral en (4.11), se podría usar la expresión exacta del propagador (3.8), pero al considerar un radio molecular pequeño y la aproximación paraxial (3.11) en la propagación del centro de masa, se obtiene lo siguiente para la función de Moshinsky a orden cero (3.11):

$$M_0(X, Z, E - \epsilon_{n_0 l_0}) \approx \sqrt{\frac{-i}{2}} e^{i\sqrt{\frac{2M}{\hbar^2}(E - \epsilon_{n_0 l_0})}Z} \left[ \frac{1}{2} + \frac{i}{2} + C \left( \sqrt{\frac{\sqrt{\frac{2M}{\hbar^2}(E - \epsilon_{n_0 l_0})}}{Z\pi}} X \right) + iS \left( \sqrt{\frac{\sqrt{\frac{2M}{\hbar^2}(E - \epsilon_{n_0 l_0})}}{Z\pi}} X \right) \right] \quad (7.1)$$

donde  $C(x)$  y  $S(x)$  son las funciones de Fresnel.

En cuanto al propagador, empleemos su forma exacta dada por (3.8).

## 7.2 Parámetros moleculares específicos

Para poder describir una molécula diatómica, sólo necesitamos especificar los valores de los parámetros presentes en (6.8). Nos interesa obtener efectos visiblemente emergentes de ciertas características moleculares, tales como asimetría de masas, radio no despreciable y energía incidente. Valores particulares de moléculas existentes pueden ser encontrados en distintas fuentes, por ejemplo [32].

En este trabajo consideraremos un caso de ligera asimetría de masas, una separación de equilibrio comparable con la longitud típica del oscilador armónico y un estado excitado arbitrario de la molécula incidente:

$$\begin{aligned} m_2/m_1 &= 4/3 & D &= 100 \\ n_0 &= 2, & l_0 &= 1, & m_0 &= -1, \end{aligned} \tag{7.2}$$

la escala de las masas puede ser introducida implícitamente si trabajamos con la siguiente notación:

$$\begin{aligned} \sqrt{\frac{2M}{\hbar^2}(E - \epsilon_{nl})}Z &= \sqrt{\frac{1}{\lambda_L^2} - \frac{M}{a_L^2\mu}(2n + \Lambda - 2n_0 - \Lambda_0)}Z_L \\ \lambda_L &= \frac{\lambda}{2\pi L} & a_L &= \frac{a}{L} \\ Z_L &= Z/L & X_L &= X/L, \end{aligned} \tag{7.3}$$

aquí, recordamos que  $\lambda$  es la longitud de onda de de Broglie (2.15),  $a$  es la longitud típica del oscilador armónico (6.8) y  $L$  es el ancho de la rendija (3.3). Por lo que sólo tenemos que especificar los valores de  $\lambda_L$  y  $a_L$  para obtener un caso representativo correspondiente a todas las configuraciones moleculares que cumplan con dichas razones.

Se sabe que un punto notable de enfocamiento aparece en la region intermedia del patrón. Usando la forma aproximada (7.1), si nos fijamos únicamente en el eje de propagación ( $X = 0$ ), es posible evaluar el último punto de enfocamiento  $Z_f$  del patrón de difracción de una partícula puntual:

$$Z_f = \gamma/\lambda_L \tag{7.4}$$

donde  $\gamma$  es la última raíz de la ecuación trascendental:

$$\cos\left(\frac{1}{8x}\right) \int_0^{1/\sqrt{8x}} dt \cos t^2 + \sin\left(\frac{1}{8x}\right) \int_0^{1/\sqrt{8x}} dt \sin t^2 = 0, \tag{7.5}$$

este efecto de enfocamiento es discutido ampliamente en [10]. El punto de enfocamiento modificado  $Z_f^*$  producido por la estructura interna puede ser estimado con el uso de una expansión en serie de Taylor de la derivada  $\frac{\partial}{\partial Z}\rho(X, Z; E - \epsilon_{n_0 l_0})$  de la densidad de probabilidad marginal (4.28) alrededor de  $Z_f$ :

$$\begin{aligned} Z_f^* &= Z_f + \Delta Z_f \\ \Delta Z_f &= - \left. \frac{\frac{\partial}{\partial Z}\rho(X, Z; E - \epsilon_{n_0 l_0})}{\frac{\partial^2}{\partial Z^2}\rho(X, Z; E - \epsilon_{n_0 l_0})} \right|_{X=0, Z=Z_f} . \end{aligned} \quad (7.6)$$

A continuación se presentan los distintos patrones de difracción generados a partir de diversos parámetros  $a_L$  y  $\lambda_L$ .

### Variando la longitud de onda de de Broglie

En la figura 7.1 podemos ver cómo el patrón de difracción a lo largo del eje de propagación de la molécula es modificado cuando se varía la longitud de onda de de Broglie con un valor constante del radio molecular de  $a_L = 0.065$ , en cada caso cambia la escala del eje de propagación, sin embargo el equivalente puntual ( $a_L = 0$ ) mantiene su forma, lo que nos permite tomarlo como referencia para hacer la comparación; podemos apreciar una tendencia a que los patrones sean alterados por una envolvente que es comprimida al campo cercano cada vez que se reduce el valor de  $\lambda_L$ .

### Variando el radio molecular

En la figura 7.2 podemos ver cómo el patrón de difracción a lo largo del eje de propagación de la molécula se modifica a medida que incrementamos el radio molecular con un valor constante de la longitud de onda de de Broglie de  $\lambda_L = 0.035$ ; en particular, la envolvente se vuelve más apreciable para valores mayores de  $a_L$ .

### Correcciones al punto de enfocamiento

El caso de la longitud de onda más pequeña en la figura 7.1 es el mismo que el de mayor radio molecular en la figura 7.2; en estos patrones de difracción, las posiciones de los puntos de enfocamiento de una partícula puntual  $Z_f = 1.53L$  y una molécula con estructura  $Z_f^* = 1.74L$  fueron obtenidos con (7.4) y (7.6) respectivamente; podemos apreciar cómo un nuevo máximo global emerge en el campo cercano, esto no necesariamente significa

que ese punto representa otro punto de enfocamiento en el patrón, ya que la función tiene un comportamiento oscilatorio en esa región, mientras que en el último máximo local, la función es más estable y no varía mucho en los alrededores.

### Patrones de difracción completos

Finalmente, en la figura 7.3, usando los parámetros  $\lambda_L = 0.035$  y  $a_L = 0.065$ , se presentan los patrones de difracción en todo el corte transversal a la pantalla (en una región cercana al eje de propagación) de una partícula puntual (en el panel izquierdo), la corrección de la molécula diatómica por sí sola (en el panel del centro) y la adición de ambos, que resulta en el patrón de difracción de la molécula diatómica (panel derecho).

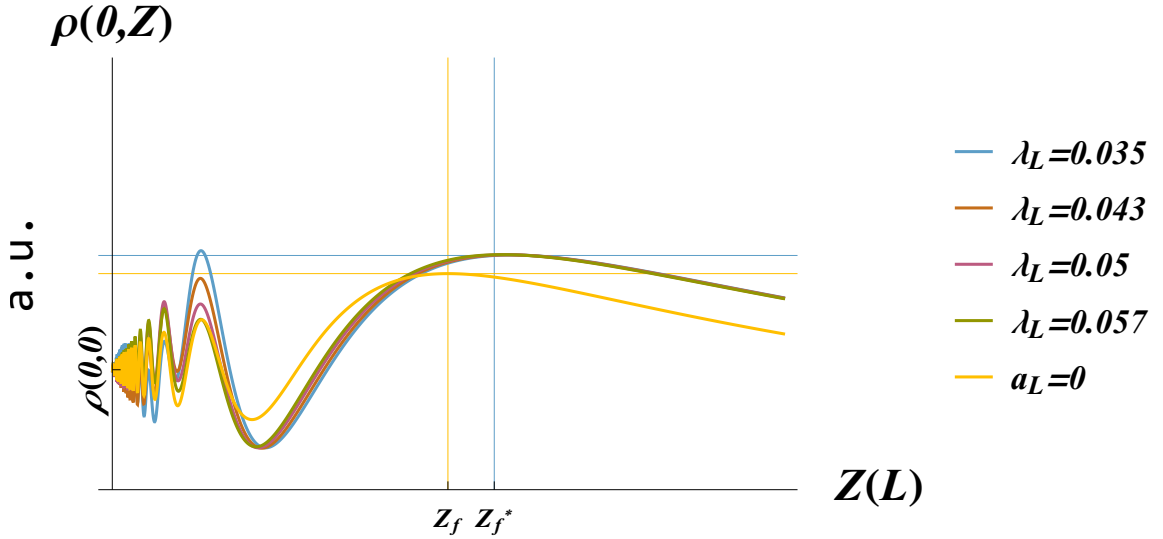


Figura 7.1: Patrones de difracción a lo largo del eje de propagación de una molécula modelada usando los parámetros (7.2) con un radio molecular de  $a_L = 0.065$ . El caso  $a_L = 0$  es el equivalente puntual para cada longitud de onda.

### Transmisión

A partir de (5.11) es posible estimar la forma asintótica para valores grandes de  $a/L$ :

$$T(a_L) \approx k/a_L, \quad k = \frac{2l_0 + 1}{\pi} \frac{(l_0 - m_0)}{(l_0 + m_0)} \int_0^\infty u du R_{n_0 l_0}^2(u) \int_0^1 \frac{[P_{l_0}^{m_0}(x)]^2}{\sqrt{1-x^2}} dx \quad (7.7)$$

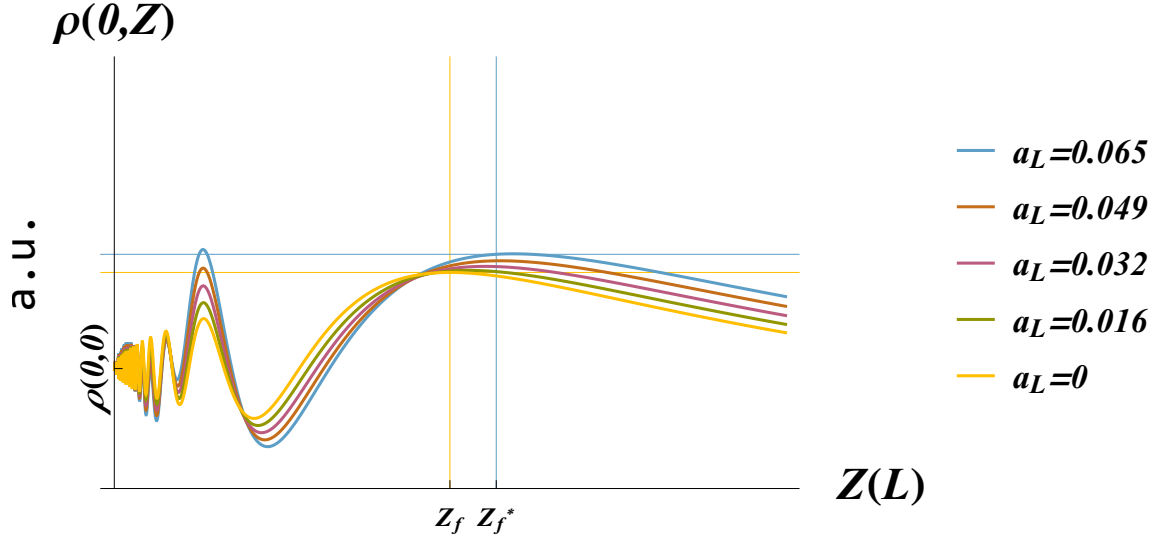


Figura 7.2: Patrones de difracción a lo largo del eje de propagación de una molécula modelada usando los parámetros (7.2) con una longitud de onda de de Broglie de  $\lambda_L = 0.035$ . El caso  $a_L = 0$  es el de una partícula puntual.

asimismo, podemos evaluar la segunda derivada de la función de transmisión:

$$T''(a_L) = 2 \frac{2l_0 + 1}{\pi a_L^2} \frac{(l_0 - m_0)!}{(l_0 + m_0)!} \int_{1/a_L}^{\infty} u^2 du R_{n_0 l_0}(u) \int_0^{\sqrt{1-(a_L u)^{-2}}} dx \frac{[P_{l_0}^{m_0}(x)]^2}{\sqrt{(a_L u)^2(1-x^2) - 1}} \quad (7.8)$$

En la figura 7.4, podemos observar que la función de transmisión tiene un fuerte decaimiento en la forma  $1/x$  que hace que la información de la función de onda radial sea indistinguible, es hasta la segunda derivada en donde podemos ver cómo el número de valles en la curva es igual a  $n_0$ .

### 7.3 Difracción por rendijas periódicas y carpetas de Talbot

Podemos expandir fácilmente nuestros resultados al caso de una rejilla difractiva periódica si consideramos la superposición de (3.4) un número finito  $N$  de veces. Para ello, introducimos un subíndice  $N$  en nuestra notación:

$$\Psi_0(X', r', \eta', \theta')_N = \sum_{k=-N}^N \Psi_0(X' + kd, r', \eta', \theta'). \quad (7.9)$$

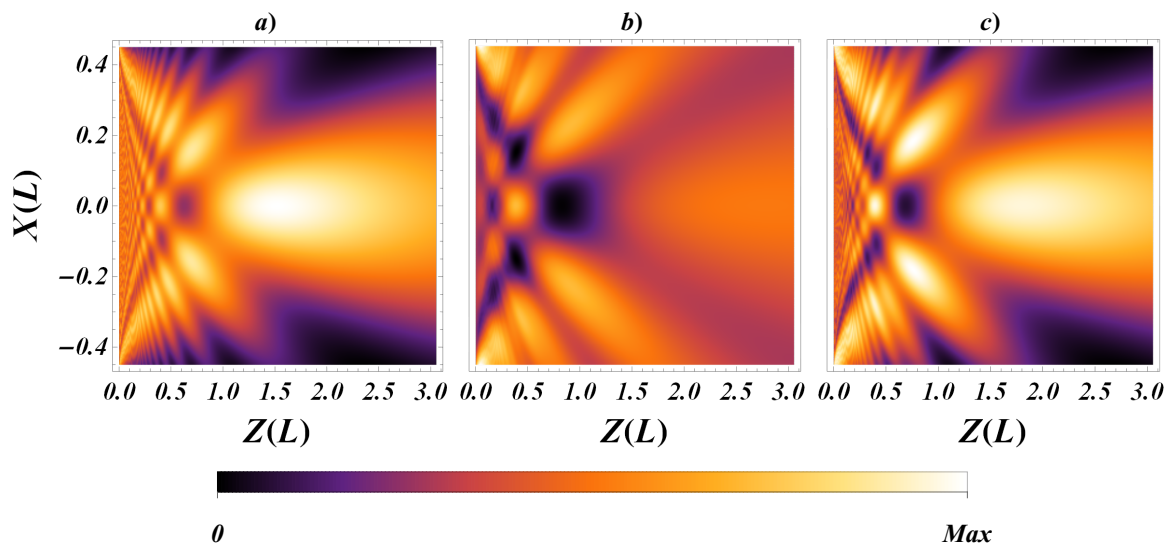


Figura 7.3: Empleando (4.28) y los parámetros (7.2) así como  $\lambda_L = 0.035$  y  $a_L = 0.065$ , se obtienen a) el patrón de difracción sin la corrección molecular, b) el segundo y tercer término de (4.28) a manera de ayuda para visualizar la influencia que la estructura molecular tiene, y c) la expresión completa de (4.28) donde los cambios son visibles mayormente en el campo cercano [10].

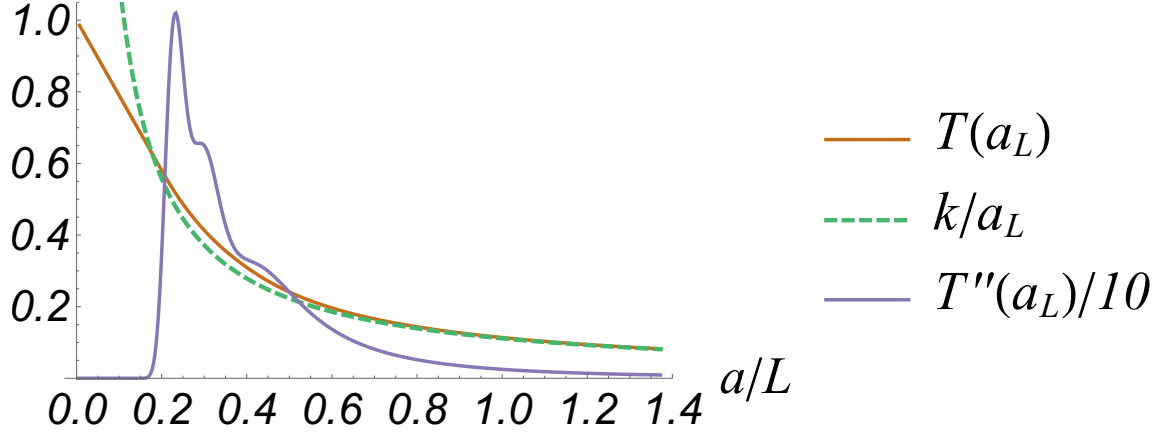


Figura 7.4: La función de transmisión (5.11), su forma asintótica (7.7) y su segunda derivada (7.8) dividida entre 10 para hacer la comparación más clara; todas las evaluaciones se realizaron con los parámetros (7.2).

Donde  $d$  es la separación entre cada rendija (el ancho para todas se mantiene como  $L$ ). Por consideraciones geométricas es evidente que se requiere que  $d > L$ . Esta condición inicial en  $Z = 0$  resultará en una superposición de funciones de onda del tipo (4.15):

$$\Psi(X, Z; r, \eta, \theta)_N = \sum_{k=-N}^N \Psi(X + kd, Z; r, \eta, \theta). \quad (7.10)$$

De esta función, podemos fácilmente evaluar la densidad de probabilidad marginal de una forma análoga a (4.28)

$$\begin{aligned} \rho(X, Z; E - \epsilon_{n_0 l_0})_N &= |M_L(X, Z; E - \epsilon_{n_0 l_0})_N|^2 \\ &- 2\text{Re}[\langle n_0 l_0 | \|r'\| | n_0 l_0 \rangle f_{l_0 l_0 m_0 m_0} K_L(X, Z; E - \epsilon_{n_0 l_0}; m_0)_N M_L^*(X, Z; E - \epsilon_{n_0 l_0})_N] \quad (7.11) \\ &+ \sum_{nlm} |\langle nl | \|r'\| | n_0 l_0 \rangle|^2 |f_{l_0 m m_0}|^2 |K_L(X, Z; E - \epsilon_{nl}; m)_N|^2, \end{aligned}$$

en donde se usaron (4.13) y (4.26) para definir:

$$M_L(X, Z; E - \epsilon_{n_0 l_0})_N = \sum_{k=-N}^N M_L(X + kd, Z; E - \epsilon_{n_0 l_0}) \quad (7.12)$$

$$K_L(X, Z; E - \epsilon_{nl}; m)_N = \sum_{k=-N}^N K_L(X + kd, Z; E - \epsilon_{nl}; m). \quad (7.13)$$

Al tomar el límite  $N \rightarrow \infty$ , obtenemos un arreglo periódico de rendijas, por lo que se espera que  $\rho_N$  represente lo que se conoce como una carpeta de Talbot [33]. A diferencia de las ondas lumínicas [34] o los haces atómicos, estas carpetas están hechas de haces moleculares.

$$\rho(X, Z; E - \epsilon_{n_0 l_0})_T = \lim_{N \rightarrow \infty} \rho(X, Z; E - \epsilon_{n_0 l_0})_N. \quad (7.14)$$

Una característica crucial de las carpetas de Talbot que logramos reproducir es la periodicidad de sus resurgimientos, lo cual se discute a continuación.

### Patrones de difracción en carpetas de Talbot moleculares

Para un número finito de rendijas equidistantes  $N$ , los patrones de difracción obtenidos serán más precisos en la región cercana a las rendijas centrales, de modo que consideramos valores del orden

$$\begin{aligned} X/d &\sim 1 \\ Z/L_T &\sim 1, \end{aligned} \quad (7.15)$$

donde  $L_T$  es la longitud de Talbot, distancia a la cual los resurgimientos primarios toman lugar, los secundarios ocurren en múltiplos impares de  $L_T/2$ . En nuestras evaluaciones numéricas encontramos que para una partícula puntual,  $L_T$  está dada por:

$$L_T = \frac{2d^2}{\lambda}. \quad (7.16)$$

Utilizamos (7.11) con  $N = 20$  para comparar los patrones de difracción de una partícula puntual y una molécula diatómica; la separación entre cada rendija se tomó como ocho veces el ancho de las mismas:

$$d = 8L. \quad (7.17)$$

En la figura 7.5 se muestra la comparación de una carpeta de Talbot de una partícula puntual y una molécula diatómica; los parámetros introducidos fueron (7.2). Pulsos cuadrados emergen de cada rendija (se puede hacer la comparación con condiciones periódicas implementadas en otras realizaciones [35]). En a) vemos una carpeta producida por una partícula puntual mostrada en una ventana que abarca desde el primer resurgimiento secundario hasta el segundo resurgimiento secundario. La longitud de onda de de Broglie dependiente de la

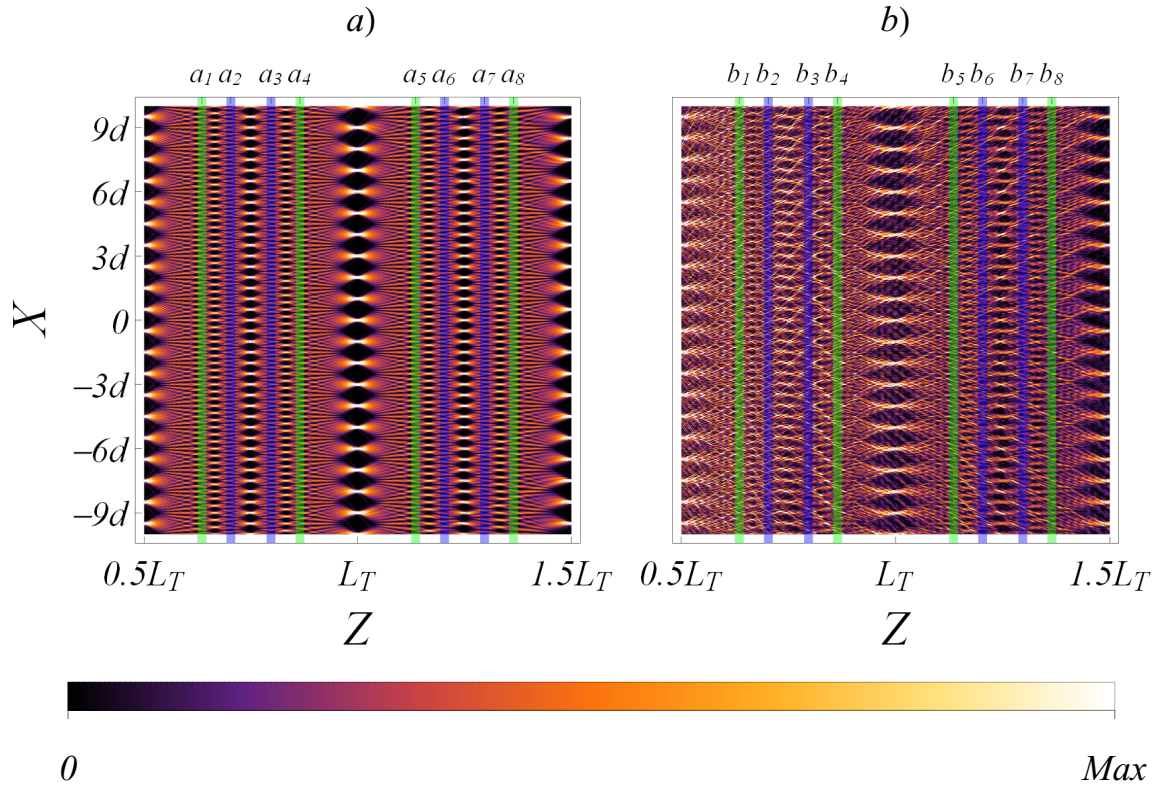


Figura 7.5: Patrones de difracción conocidos como carpetas cuánticas, producidas por la ecuación (7.11) para una rejilla difractiva. El periodo de la rejilla es  $8L$  siendo  $L$  el ancho de cada rendija.

energía fue introducida de la forma  $\lambda/L = 0.058$ . En b) se muestra la carpeta producida por una molécula diatómica en la misma ventana que en a) y también empleando  $\lambda_L = 0.057$ . El radio molecular en términos de los parámetros del oscilador  $\sqrt{\hbar/m\omega}$  fue escogido como  $a/L = 0.67$ . Se pueden apreciar diferencias importantes: un resurgimiento entre  $a_3$  y  $a_4$ , así como entre  $a_6$  y  $a_7$  ocurre también entre  $b_3$  y  $b_4$ , así como entre  $b_6$  y  $b_7$  pero de forma asimétrica.

En las figuras 7.6 y 7.7 se muestra otra densidad de probabilidad a lo largo del eje  $Z$ , en  $X = d/2$  y  $X = 0$  respectivamente.

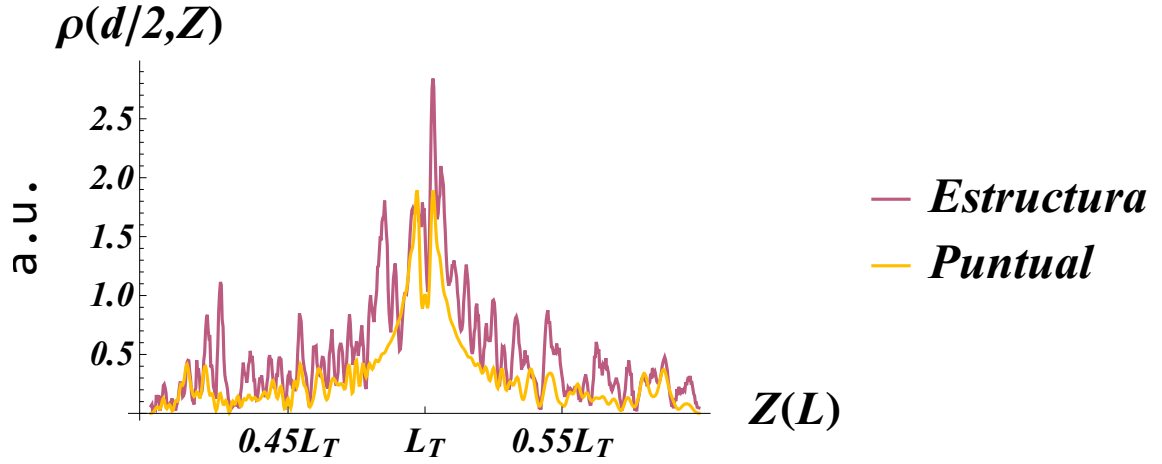


Figura 7.6: Patrones de difracción dados por una rejilla difractiva a lo largo del eje  $Z$  desplazado a  $X = d/2$ , partiendo de  $Z = 0.4L_T$  y hasta  $Z = 0.6L_T$ . La región alrededor del primer resurgimiento secundario es mostrado para los casos de una partícula puntual y una molécula diatómica, los parámetros usados son (7.2) así como  $\lambda_L = 0.035$  y  $a_L = 0.13$ .

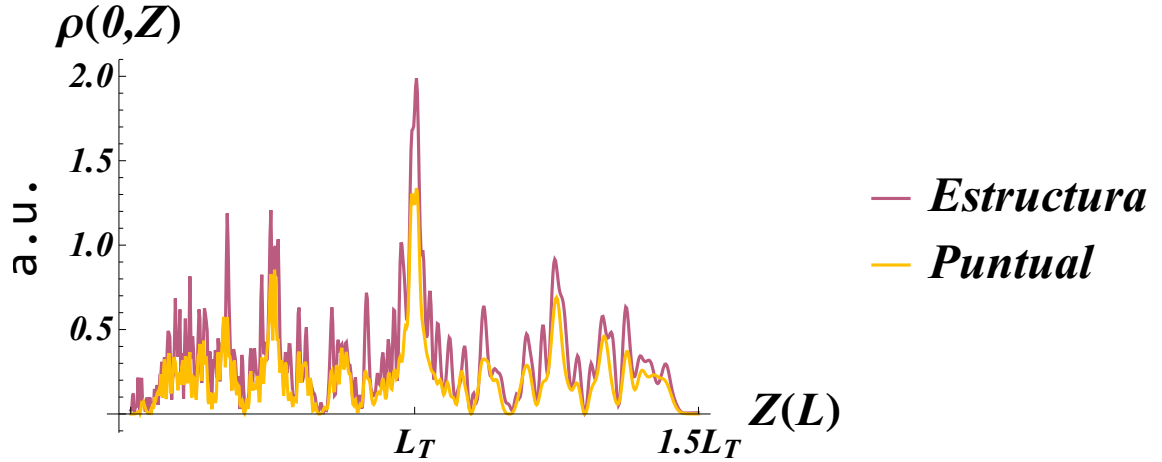


Figura 7.7: Patrones de difracción dados por una rejilla difractiva a lo largo del eje  $Z$  en  $X = 0$ , partiendo de  $Z = 0.5L_T$  y hasta  $Z = 1.5L_T$ . La región en el eje de propagación es mostrada para los casos de una partícula puntual y una molécula diatómica, los parámetros usados son (7.2) así como  $\lambda_L = 0.035$  y  $a_L = 0.13$ .

## Capítulo 8

# Conclusiones

Nuestra descripción teórica de la propagación de moléculas con estructura ha mostrado ser exitosa en la reproducción de las correcciones debidas a la estructura interna en todas las regiones del espacio (4.28). Este tratamiento no está limitado a los coeficientes de reflexión y transmisión –usuales en la teoría de dispersión– obtenidos con las integrales de las ondas en la región lejana. Y aunque se usaron aproximaciones a primer orden en el radio molecular  $a/L$  para facilitar las evaluaciones, nuestros resultados (4.9) y (4.8) contienen todos los términos en la expansión y se mostró cómo calcularlos evaluando las derivadas sucesivas con respecto a la coordenada transversal  $X$ . Para moléculas con radios grandes siempre podemos recurrir a (4.7) y proceder con evaluaciones numéricas. Para conservar unos resultados con forma sencilla, se introdujo una interacción armónica con una separación de equilibrio distinta de cero entre los átomos. Cabe destacar que la estructura interna aparece únicamente en las funciones de onda radiales, abriendo la posibilidad de estudiar sistemas más complejos simplemente modificando las funciones de onda; por ejemplo, sería posible introducir deformaciones, entendidas como una serie de ondas que contengan tanto un número limitado de estados ligados para los niveles internos de energía como un número infinito de estados de propagación que representen disociación en la coordenada radial.

En cuando a las diferencias en los patrones de difracción, en la figura 7.1 podemos apreciar cómo los efectos de la estructura interna agrega una envolvente a los patrones de difracción de una partícula puntual, la cual es comprimida al campo cercano cuando la longitud de onda de de Broglie es reducida; en la figura 7.2 vemos cómo esta envolvente se hace más relevante cuando el radio molecular es incrementado.

Algo que se puede observar de (4.28) es que la difracción unifica distintos estados de la molécula, y junto con la regla de selección en  $f_{l_0mm_o}$ , conduce al enredamiento de estados  $|nlm\rangle$ , tal como puede confirmarse con el análisis de la función de onda resultante (4.15). Cabe agregar que nuestros resultados analíticos también pueden emplearse en el estudio de enredamiento entre los grados de libertad internos y de centro de masa en varios puntos a lo largo del eje óptico. Aunque no se ha intentado definir la entropía de la función de onda difractada, podemos anticipar que la traza parcial de las coordenadas relativas y la evaluación de la entropía de von Neuman en varios cortes del eje  $Z$  apoyarán la idea de que los efectos de difracción pueden ser asociados con desorden.

## Apéndice A

# Convergencia y truncabilidad de la serie

No resulta muy audaz hacer una expansión en serie del radio molecular: como se puede inferir de las funciones cuadrado integrables (2.10), cuando  $r' \rightarrow \infty$ , entonces  $\phi(r', \eta', \theta') \rightarrow 0$  lo suficientemente rápido. Esto nos asegura un resultado finito (en la figura A.1 podemos ver cómo estas funciones cuadrado integrables no tienen divergencias en su dominio y decaen de forma pronunciada dentro de una envolvente Gaussiana. Asimismo, el radio promedio tiende a disminuir su magnitud, la cual es menor que el radio más probable, de esto se puede inferir que la integración de productos de estas funciones será más pequeña a medida que los números cuánticos  $n, l$  se alejan de  $n_0, l_0$ , tal como se había ejemplificado en la figura 6.1) para cada coeficiente y así la serie converge. También podemos argumentar a partir de (4.4) que la función molecular sólo “ve” la vecindad de la rendija. Este tratamiento puede ser usado para funciones internas de estados ligados, ya que las densidades de probabilidad tienen un número finito de puntos críticos y se anulan para separaciones grandes; sin embargo, si la función de onda sigue siendo apreciable aún cuando  $r' \rightarrow \infty$ , la aproximación se invalida, esto ocurre en un problema con disociación molecular. Sin embargo, este caso puede ser discutido de forma separada, porque en ese caso, la onda se convierte en dos partículas libres en el límite  $r' \rightarrow \infty$  y la integral (4.2) puede ser evaluada más fácilmente, por lo que el problema aún puede resolverse.

En este trabajo nos queremos concentrar en estados ligados: aprovechamos el hecho de que las funciones radiales  $R_{nl}(r)$  en (2.9) decaen rápidamente y expresamos sus

argumentos en cantidades adimensionales  $r/a$ .

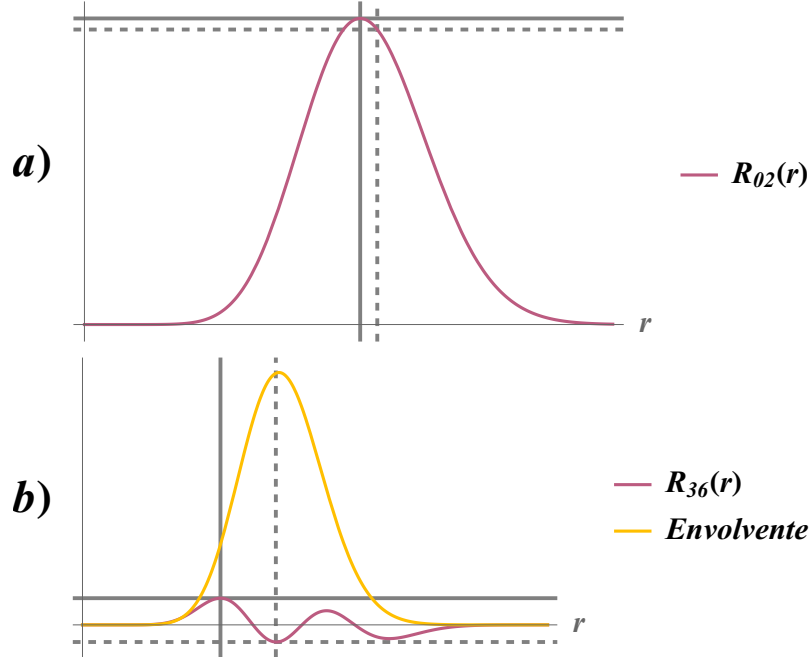


Figura A.1: Funciones  $R_{n\Lambda(l)}(r)$  de la forma (6.8) que son solución del oscilador armónico en tres dimensiones modificado, aplicando los parámetros  $D = 100$ ; para a), se tiene que  $n = 0$  y  $l = 2$ , mientras que para b) se tiene que  $n = 3$  y  $l = 6$ . Las líneas sólidas señalan el valor máximo, y las punteadas su promedio.

$$R_{nl}(r) = \frac{1}{a^{3/2}} R_{nl}\left(\frac{r}{a}\right), \quad (\text{A.1})$$

Se vio cómo al implementar el modelo del oscilador armónico en la molécula, el radio característico  $a$  quedó determinado por la frecuencia de oscilación. Con esto queda establecido que la función de onda molecular niega las contribución en  $r' \rightarrow \infty$  dentro de la función de onda global. La constante  $a$  también nos ayuda a distinguir los casos  $r' > a$ ,  $a > r'$ . A partir de los límites de integración variables en (4.4) y su definición (4.3), inferimos que una corrección pequeña  $r' > 0$  puede ser impuesta con la condición  $r' \lesssim L$ , lo que a su vez se satisface si  $a \lesssim L$ . De esta manera, nuestro truncamiento en la serie de (4.8) se justifica para un radio molecular pequeño. También se debe dar un criterio para los límites que la energía entrante puede tener en términos de la longitud de onda incidente. Para fenómenos

de difracción se tiene lo siguiente:

$$\frac{\lambda}{L} \lesssim 1. \quad (\text{A.2})$$

Al concentrarnos en el estado inicial de energía  $E$  y recordando (2.15), vemos que el propagador (3.7) contiene términos que pueden evaluarse en el límite de longitud de onda corta dentro de (4.8):

$$\frac{\lambda}{\sqrt{X^2 + Z^2}} \ll 1, \quad (\text{A.3})$$

de igual forma se suelen tratar con valores grandes de  $Z$  comparados con  $X$ :

$$\frac{X}{Z} \ll 1, \quad (\text{A.4})$$

pero podemos notar cómo estos límites son equivalentes a (3.9) y (3.10) respectivamente, de este modo se puede tomar la aproximación (3.11). Es posible determinar la escala de los términos sucesivos en la serie (4.8) si escribimos únicamente los elementos con dimensiones:

$$\frac{1}{\sqrt{\lambda Z}} (r')^k \left[ \left( \frac{\partial}{\partial X} \right)^{k-1} e^{i\pi X^2/\lambda Z} \right] \left( \frac{\partial X}{\partial r'} \right)^k.$$

Ahora reescalamos  $r'$  como  $r' = au$  (donde  $u$  es una variable adimensional), y definimos  $\zeta = X/\sqrt{\lambda Z}$  para finalmente obtener:

$$(u^k) \left[ \left( \frac{\partial}{\partial \zeta} \right)^{k-1} e^{i\pi \zeta^2} \right] \left( \frac{\partial \zeta}{\partial u} \right)^k,$$

lo que significa que la magnitud de la energía no afecta la validez de nuestra aproximación. Las condiciones (A.3) y (A.4) son ciertas incluso para valores pequeños de  $X$ , lo que nos permite definir una condición que cumpla con ambas:

$$\frac{\lambda}{Z} \ll 1. \quad (\text{A.5})$$

## Apéndice B

# Elementos de matriz del radio molecular

Para evaluar explícitamente (4.17) y (4.18). Primero se sustituyen los armónicos esféricos

$$Y_l^m(\eta, \theta) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^m(\cos \eta) e^{im\theta}, \quad (\text{B.1})$$

( $P_l^m(\cos \eta)$  son los polinomios asociados de Legendre) y cuando se factorizan todas las constantes, se obtiene (4.20); gracias al hecho de que no hay enredamiento entre las variables  $\eta'$  y  $\theta'$ , hacemos el cambio de variable usual  $x = \cos \eta'$  para obtener (4.21). Estos dos resultados son los mismos para (4.17) y (4.18). La integral sobre la variable  $\theta'$  requiere un tratamiento más cuidadoso. Comenzamos con el caso  $m \neq m_0 \pm 1$ , para ello definimos:

$$I_{mm_0} = a \int_0^\pi d\theta' \sin\theta' e^{-im\theta'} e^{im_0\theta'} + b \int_\pi^{2\pi} d\theta' \sin\theta' e^{-im\theta'} e^{im_0\theta'} \quad (\text{B.2})$$

si hacemos la sustitución  $a = m_2/M$  y  $b = -m_1/M$  obtenemos (4.17), y si en su lugar escogemos  $a = -m_1/M$  y  $b = m_2/M$  entonces obtenemos (4.18). Ahora usamos la siguiente identidad:

$$\int d\theta' \sin\theta' e^{-im\theta'} e^{im_0\theta'} = -\frac{e^{i\theta'(m_0-m+1)}}{2(m_0-m+1)} + \frac{e^{i\theta'(m_0-m-1)}}{2(m_0-m-1)} \quad (\text{B.3})$$

luego de evaluar los límites de integración, si  $|m_0 - m|$  es impar (excepto en los casos  $m = m_0 \pm 1$ ), obtenemos cero para (B.2); en cambio, si  $|m_0 - m|$  es par, entonces obtenemos:

$$I_{mm_0} = (a - b) \left( \frac{2}{1 - (m_0 - m)^2} \right), \quad (\text{B.4})$$

luego de sustituir los valores de  $a$  y  $b$  mencionados anteriormente, obtenemos (4.22) y (4.23). Ahora, para el caso donde  $m = m_0 \pm 1$  tenemos:

$$I_{mm_0} = a \int_0^\pi d\theta' \sin\theta' e^{\mp i\theta'} + b \int_\pi^{2\pi} d\theta' \sin\theta' e^{\mp i\theta'} \quad (\text{B.5})$$

y con la ayuda de la identidad:

$$\int d\theta' \sin\theta' e^{\mp i\theta'} = \mp \frac{i\theta'}{2} - \frac{1}{4} e^{\mp 2i\theta'} \quad (\text{B.6})$$

al evaluar los límites de integración se obtiene:

$$I_{mm_0} = \mp(a+b) \frac{i\pi}{2} \quad (\text{B.7})$$

y luego de sustituir los valores de  $a$  y  $b$  correspondientes, obtenemos (4.24) y (4.25).

## Apéndice C

# Estados de un eje de cuantización arbitrario

Todos los cálculos hasta ahora se han hecho considerando el sistema coordenado mostrado en la figura 2.1, más específicamente, el eje  $Y$  fue escogido como el eje de cuantización para las funciones de onda de coordenada relativa, esto por supuesto no significa que no podamos preparar un estado en una orientación distinta. En tal caso, es posible escribir la función de onda como una superposición de las eigenfunciones presentadas en (2.9).

La energía y magnitud del momento angular son invariantes bajo una rotación, por este motivo esta transformación se puede realizar con un operador unitario, más específicamente, uno que puede ser escrito en términos de los ángulos de Euler de la rotación. Con esto en mente, planteamos:

$$\begin{aligned} |nlm_R\rangle &= \mathcal{D}(\alpha, \beta, \gamma) |nlm\rangle \\ \mathcal{D}^\dagger \mathcal{D} &= 1, \end{aligned} \tag{C.1}$$

donde  $m_R$  es el número magnético en un eje arbitrario ( $n$  y  $l$  se conservan) y  $\alpha, \beta, \gamma$  son los ángulos de Euler que rotan los ejes  $Y, X, Y$  respectivamente. Con la ayuda de una identidad, podemos ver que:

$$|nlm_R\rangle = \sum_{m'} \langle nlm'| \mathcal{D}(\alpha, \beta, \gamma) |nlm\rangle |nlm'\rangle = \sum_{m'} e^{-i(m'\alpha+m\gamma)} d_{m'm}^{(l)}(\beta) |nlm'\rangle \tag{C.2}$$

y a su vez:

$$\phi_{nlm_R}(\vec{x}) = \sum_{m'} e^{-i(m'\alpha+m\gamma)} d_{m'm}^{(l)}(\beta) \phi_{nlm'}(\vec{x}) \tag{C.3}$$

donde  $d_{m'm}^{(l)}$  son los elementos de la matriz D de Wigner. Cabe observar que  $m_R = m$  pero una notación distinta es necesaria ya que los números corresponden a distintas orientaciones. Usando (C.3) ya somos capaces de considerar estados iniciales con cualquier orientaciones, la función de onda difractada toma la forma:

$$\begin{aligned} \Psi(\vec{X}, \vec{x}) = & \frac{1}{2\pi} \sum_{m'} \sum_{nlm} \int dK_X dX' r'^2 \sin \eta' dr' d\eta' d\theta' \phi_{nlm}^*(r', \eta', \theta') \phi_{nlm}(r, \eta, \theta) \times \\ & \times e^{iK_X(X-X')} e^{i\sqrt{-K_X^2 + \frac{2M}{\hbar^2}(E-\epsilon_{nl})}Z} c_{m'm_0} \Psi_{n_0l_0m'}(X', r', \eta', \theta'). \end{aligned} \quad (\text{C.4})$$

en donde se debe cumplir lo siguiente:

$$\sum_{m'} |c_{m'm_0}|^2 = 1 \quad (\text{C.5})$$

con esta modificación, la densidad de probabilidad marginal adopta la forma:

$$\begin{aligned} \rho(X, Z; E - \epsilon_{n_0l_0}) = & |M_L(X, Z; E - \epsilon_{n_0l_0})|^2 \\ & - 2\text{Re}[\langle n_0l_0 || r' || n_0l_0 \rangle K_L(X, Z; E - \epsilon_{n_0l_0}; m_0) M_L^*(X, Z; E - \epsilon_{n_0l_0}) \sum_{m'} \sum_{m''} c_{m'm_0} c_{m''m_0}^* f_{l_0l_0m''m'}] \\ & + \sum_{nlm} \langle nl || r' || n_0l_0 \rangle \langle nl || r' || n_0l_0 \rangle^* |K_L(X, Z; E - \epsilon_{nl}); m|^2 \sum_{m'} \sum_{m''} c_{m'm_0} c_{m''m_0}^* f_{l_0mm'} f_{l_0mm''}^* \end{aligned} \quad (\text{C.6})$$

# Bibliografía

- [1] I. Bloch, J. Dalibard, and W. Zwerger, Many-body physics with ultracold gases, *Rev. Mod. Phys.* **80**, 885 (2008).
- [2] W. Campbell, Atomic envoy enables molecular control, *Nature* **545**, 164 (2017).
- [3] B. Brezger, M. Arndt, and A. Zeilinger, Concepts for near-field interferometers with large molecules, *J. Opt. B: Quantum Semiclass. Opt.* **5**, S82 (2003).
- [4] S. Truppe, M. Hambach, S. M. Skoff, N. E. Bulleid, J. S. Bumby, R. J. Hendricks, E. A. Hinds, B. E. Sauer, and M. R. Tarbutt, A buffer gas beam source for short, intense and slow molecular pulses, *J. Mod. Opt.* **65**, 648 (2018).
- [5] N. Dörre, J. Rodewald, P. Geyer, B. von Issendorff, P. Haslinger, and M. Arndt, Photofragmentation beam splitters for matter-wave interferometry, *Phys. Rev. Lett.* **113**, 233001 (2014).
- [6] M. S. Chapman, C. R. Ekstrom, T. D. Hammond, R. A. Rubenstein, J. Schmiedmayer, S. Wehinger, and D. E. Pritchard, Optics and interferometry with  $\text{Na}_2$  molecules, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 4783 (1995).
- [7] B. Brezger, L. Hackermüller, S. Uttenthaler, J. Petschinka, M. Arndt, and A. Zeilinger, Matter-wave interferometer for large molecules, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 100404 (2002).
- [8] P. Haslinger, N. Dörre, P. Geyer, J. Rodewald, S. Nimmrichter, and M. Arndt, A universal matter-wave interferometer with optical ionization gratings in the time domain, *Nat. Phys.* **9**, 144 (2013).
- [9] K. Hornberger, S. Gerlich, P. Haslinger, S. Nimmrichter, and M. Arndt, Colloquium: Quantum interference of clusters and molecules, *Rev. Mod. Phys.* **84**, 157 (2012).

- 
- [10] W. B. Case, E. Sadurní, and W. P. Schleich, A diffractive mechanism of focusing, *Opt. Express* **20**, 27253 (2012).
- [11] S. Gerlich, L. Hackermüller, K. Hornberger, A. Stibor, H. Ulbricht, M. Gring, F. Goldfarb, T. Savas, M. Müri, M. Mayor, and M. Arndt, A kapitza–dirac–talbot–lau interferometer for highly polarizable molecules, *Nature Phys* **3**, 711 (2007).
- [12] W. Nawrocki, *Introduction to Quantum Metrology: The Revised SI System and Quantum Standards*, 2nd ed. (Springer International Publishing, Poznań, 2007) Chap. 9, p. 223.
- [13] G. Summy, Molecular interferometry makes a new break, *Physics* **7**, 122 (2014).
- [14] B. W. Shore, P. Dömötör, E. Sadurní, G. Süssmann, and W. P. Schleich, Scattering of a particle with internal structure from a single slit, *New J. Phys.* **17**, 013046 (2015).
- [15] P. Dömötör, P. Földi, M. G. Benedict, B. W. Shore, and W. P. Schleich, Scattering of a particle with internal structure from a single slit: exact numerical solutions, *New J. Phys.* **17**, 023044 (2015).
- [16] P. Dömötör and M. G. Benedict, Scattering of a classical rotating object by a screen with a slit, *Phys. Scr.* **94**, 024002 (2019).
- [17] D. Condado, J. L. Díaz-Cruz, A. Rosado, and E. Sadurní, Diffraction of particles in free fall, *Phys. Rev. A* **98**, 043618 (2018).
- [18] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, 3rd ed. (John Wiley & Sons, New York, 1999) Chap. 10, p. 478.
- [19] C. Grosche and F. Steiner, *Handbook of Feynman Path Integrals*, 1st ed. (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1998).
- [20] C.-w. Chou, C. Kurz, D. B. Hume, P. N. Plessow, D. R. Leibbrandt, and D. Leibfried, Preparation and coherent manipulation of pure quantum states of a single molecular ion, *Nature* **545**, 203 (2017).
- [21] E. Sadurní, Exact propagators on the lattice with applications to diffractive effects, *J. Phys. A Math. Theor.* **45**, 465302 (2012).

- 
- [22] M. Moshinsky, Diffraction in time, *Phys. Rev.* **88**, 625 (1952).
- [23] V. Faddeeva and N. Terent'ev, *Tables of Values of the Function*, Mathematical tables series (Pergamon Press, 1961).
- [24] S. Cordero and G. García-Calderón, Diffraction in time for tunneling invisibility in quantum systems, *Phys. Rev. A* **88**, 052118 (2013).
- [25] M. J. J. Vrakking, D. M. Villeneuve, and A. Stolow, Observation of fractional revivals of a molecular wave packet, *Phys. Rev. A* **54**, R37 (1996).
- [26] A. Lee, T. Kalotas, and N. Adams, Modified morse potential for diatomic molecules, *J. Mol. Spectrosc.* **191**, 137 (1998).
- [27] B. W. Shore, Comparison of matrix methods applied to the radial schrödinger eigenvalue equation: The morse potential, *J. Chem. Phys.* **59**, 6450 (1973).
- [28] M. Berrondo and A. Palma, The algebraic approach to the morse oscillator, *J. Phys. A Math. Theor.* **13**, 773 (1980).
- [29] L. Infeld and T. E. Hull, The factorization method, *Rev. Mod. Phys.* **23**, 21 (1951).
- [30] M. Moshinsky, *Contemporary Concepts in Physics*, Vol. 9 (Harwood Academic Publishers, Amsterdam, 1996) Chap. 1, p. 1.
- [31] M. Abramowitz and I. Stegun, *Handbook of Mathematical Functions: With Formulas, Graphs, and Mathematical Tables*, Applied mathematics series (Dover Publications, 1965).
- [32] K. P. Huber and G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Vol. 4 (Springer US, New York, 1979).
- [33] H. Talbot, Lxxvi. facts relating to optical science. no. iv, London, Edinburgh Dublin *Philos. Mag. J. Sci.* **9**, 401 (1836).
- [34] M. Berry, I. Marzoli, and W. Schleich, Quantum carpets, carpets of light, *Phys. World.* **14**, 39 (2001).
- [35] W. B. Case, M. Tomandl, S. Deachapunya, and M. Arndt, Realization of optical carpets in the talbot and talbot-lau configurations, *Opt. Express* **17**, 20966 (2009).