



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

UNIDAD IZTAPALAPA

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

POSGRADO EN CIENCIAS (FÍSICA)

“Estudio Variacional del Átomo de Hidrógeno Confinado en Fronteras Cerradas y Abiertas”

Tesis que presenta:

Fís. Armando Ayala Moreno

Matrícula: 2153805248

Correo: urmandoayalamoreno@gmail.com

Para obtener el grado de Maestro en Ciencias (Física)

Jurado:

Asesor: Dr. Salvador Antonio Cruz Jiménez

Presidente: Dr. Eugenio Ley - Koo

Vocal: Dr. Salvador Antonio Cruz Jiménez

Secretario: Dr. Jorge Garza Olguin

Iztapalapa, Ciudad de México a 20 de junio 2019

Índice general

Agradecimientos.....4

Introducción.....5

Capítulo 1. Átomo de hidrógeno dentro de una cavidad esférica

1.1 Motivación.....11

1.2 Breve descripción de la solución exacta de la ecuación de Schrödinger

1.2.1 Caso impenetrable.....15

1.2.2 Caso penetrable.....23

1.3 Aplicación del método variacional directo

1.3.1 Cavidad esférica impenetrable.....31

1.3.1.1 Resultados.....36

1.3.2 Cavidad esférica penetrable.....49

1.3.2.1 Resultados.....53

Capítulo 2. Átomo de hidrógeno dentro de una cavidad esferoidal prolata impenetrable

2.1 Motivación.....61

2.2 Breve descripción de la solución de la ecuación de Schrödinger para el átomo libre en coordenadas esferoidales prolatas.....62

2.3 Breve descripción de la solución exacta de la ecuación de Schrödinger para confinamiento esférico.....	73
2.4 Aplicación del método variacional directo.....	81
2.4.1 Resultados.....	83
<u>Capítulo 3. Átomo de hidrógeno limitado por fronteras planas impenetrables</u>	
3.1 Motivación.....	91
3.2 Átomo de hidrógeno frente a una frontera plana impenetrable. Breve descripción de la solución exacta de la ecuación de Schrödinger.....	92
3.3 Átomo de hidrógeno limitado por dos planos paralelos impenetrables. Aplicación del método variacional directo.....	101
3.3.1 Resultados.....	107
<u>Capítulo 4. Conclusiones generales y perspectivas</u>	
<u>Apéndices:</u>	
A1. Método Variacional Directo.....	114
A2. Coordenadas esféricas prolatas.....	116
<u>Referencias bibliográficas</u>	122

Agradecimientos

El presente trabajo de investigación fue realizado bajo las supervisiones del Dr. Salvador Antonio Cruz Jiménez, Dr. Eugenio Ley – Koo y Dr. Jorge Garza Olguín, a quienes me gustaría expresar mi más profundo agradecimiento, por hacer posible la realización de este estudio. Además, de agradecer su paciencia, tiempo y dedicación que tuvieron para que esto saliera de manera exitosa.

En especial quiero agradecer al Dr. Salvador Cruz por todos estos años en los que me ha brindado de su apoyo incondicional y las grandes enseñanzas que ha dejado en mi vida personal y profesional. Gracias por su apoyo, por ser parte de la columna vertebral de mi tesis.

Agradezco a mis padres, el Sr. Octavio Armando Ayala Montiel y la Sra. Marisela Moreno Gutiérrez, quienes desde niño siempre me alentaron, apoyaron y animaron a continuar con mis estudios, además de siempre contar con su apoyo en todos los aspectos de mi vida. Disciplina, valores y perseverancia, son solo algunas de las grandes cualidades que mis padres han inculcado en mi persona. Agradezco a mi hermana, por cuidar de mí y por siempre estarme apoyando en los momentos difíciles. Gracias a todos y cada uno de ustedes, siempre serán mi apoyo, mi sustento, mi ejemplo a seguir. Los amo y siempre los tendré presentes.

A mis amigos y seres queridos, por ser parte de mi vida, de mis momentos tristes y alegres, por apoyarme, por nunca dejarme caer, por estar siempre ahí.

A mis maestros, que compartieron conmigo sus conocimientos para convertirme en un profesionalista, por su tiempo, dedicación y por su pasión por la actividad docente.

Finalmente, quiero agradecer al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca que me otorgó durante la realización de esta tesis.

Introducción

La historia de la civilización moderna muestra que el ser humano desde tiempos muy antiguos ha realizado un gran esfuerzo en modificar su entorno natural para lograr que éste obre en su beneficio. Los rápidos avances en ciencia y tecnología en décadas recientes han permitido conocer con mayor detalle el comportamiento de la materia y aprovechar sus propiedades de manera novedosa y eficiente. Algunas de las grandes edificaciones que se han realizado a lo largo de la historia por diferentes civilizaciones, nos muestran la habilidad que ha alcanzado el ser humano para modificar la naturaleza a grandes escalas. Menos notorio, al menos a simple vista, pero igual de importante, ha sido el avance del hombre para comprender y aprovechar el comportamiento de la materia en el otro extremo de las escalas: las escalas del orden de los nanómetros.

En diciembre de 1959, durante una conferencia de la American Physical Society, Richard Feynman presentó una ponencia que resultaría ser muy profética: “There is plenty of room at the bottom”. Feynman señalaba que no existía nada en las leyes de la física que impidiera construir estructuras manipulando átomo por átomo en una forma específica. Feynman enfatizó que las estructuras pequeñas deben presentar propiedades y fenómenos muy diferentes a los cotidianos, porque no hay que olvidar que todo lo que sucede en el nano-mundo pertenece al reino de la mecánica cuántica. En ese mundo nuestra intuición y experiencia con el macromundo no funcionan. Comprender el comportamiento de los materiales a escala nanométrica es entonces fundamental para crear nuevas estructuras, con propiedades no convencionales. Las nanociencias y la nanotecnología nacen a partir de esta inquietud, confirmando la frase visionaria de Richard Feynman.

Los grandes avances científicos y tecnológicos logrados en las últimas tres décadas han permitido estudiar, diseñar y fabricar materiales nano-estructurados con propiedades novedosas, resultando sumamente relevantes para aplicaciones prácticas en beneficio del hombre. Esto ha ocasionado que un mayor número de industrias intenten mantenerse a la vanguardia, con mejores visperas para un futuro prometedor a muy corto plazo, logrando con ello mantener, perfeccionar e innovar múltiples herramientas y avances tecnológicos fuertemente respaldados por el ámbito científico.

Debido a la incorporación de elementos tan pequeños en la estructura de estos materiales, se han observado propiedades que se asocian a la baja dimensionalidad en la que están restringidos estos elementos. En esta situación, las propiedades del sistema se ven modificadas en comparación con las propiedades que se observan cuando no existen restricciones espaciales causadas por los agentes externos. El interés en el estudio de estos sistemas radica en las propiedades físicas y químicas que éstas presentan, las cuales pueden ser muy distintas a aquellas de sus contrapartes libres.

Gran parte de los estudios realizados hoy en día dentro del campo de los materiales nanoestructurados, están estrechamente relacionados con los sistemas cuánticos confinados. Esto es justamente lo que nos ocupa en el desarrollo de esta tesis, ya que, las propiedades electrónicas y estructurales sufren modificaciones cuando existe confinamiento. Ejemplos muy concretos los encontramos en el comportamiento de electrones y excitones en materiales de capas delgadas o dentro de pequeñas cristalitas [13-14], impurezas hidrogenoides en la superficie de semiconductores

[15-19], átomos y moléculas encerradas en nanocavidades [20-23], nanotubos de carbono [24-25], átomo de hidrógeno dentro del cuarzo - α [26], electrones atrapados en vacancias de cristales iónicos como centros de color [58-59], átomos artificiales, entre otros. Para el análisis del comportamiento de estos sistemas el uso de modelos de confinamiento cuántico es adecuado, ya que permiten representar razonablemente el efecto de las interacciones del sistema de interés con el medio circundante y así inferir sobre los consecuentes cambios en sus propiedades físicas. En general, los modelos de confinamiento cuántico consideran las interacciones con el medio a través de un potencial efectivo. Dicho potencial efectivo es debido al efecto promedio de las interacciones del sistema bajo estudio con respecto a sus demás vecinos. Esto puede ilustrarse a través de la Figura 1.

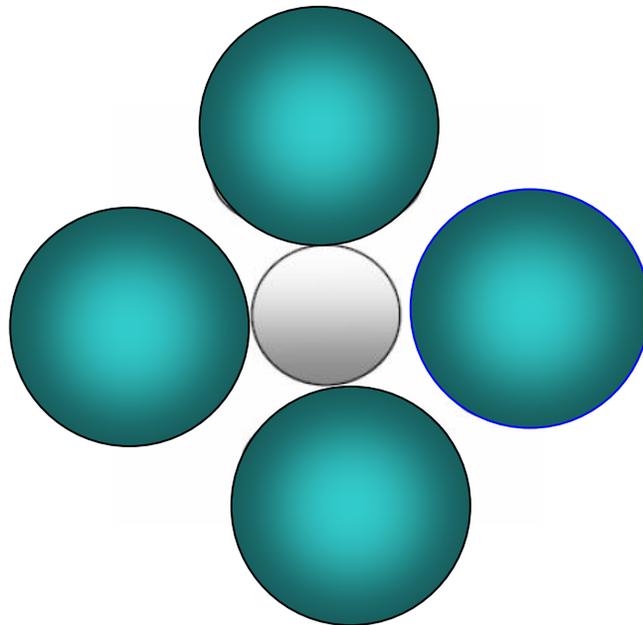


Figura 1. Se muestra un sistema atómico o molecular limitado por átomos vecinos. Los potenciales de repulsión que se generan por los vecinos confinan al sistema bajo estudio. Este confinamiento puede simularse a través de un potencial promedio con barreras de distintos grados de confinamiento dentro de cajas con diferentes simetrías.

En este caso, por ejemplo, como aproximación razonable podemos considerar al sistema limitado por una cavidad de simetría esférica de radio r_0 , en que el potencial de confinamiento es tal que:

$$V_c(r) = \begin{cases} 0 & , r < r_0 \\ V_0 & , r \geq r_0 \end{cases}$$

siendo r la coordenada radial medida desde el centro de la cavidad y V_0 la altura de la barrera de confinamiento, la cual representa el efecto promedio del medio circundante. Para un sistema confinado, el Hamiltoniano debe contener la información de la interacción interna del sistema, por lo que dentro de la cavidad ($r < r_0$) el potencial corresponde a las interacciones propias del sistema, de modo que el potencial total $V(r)$ queda representado en la Figura 2:

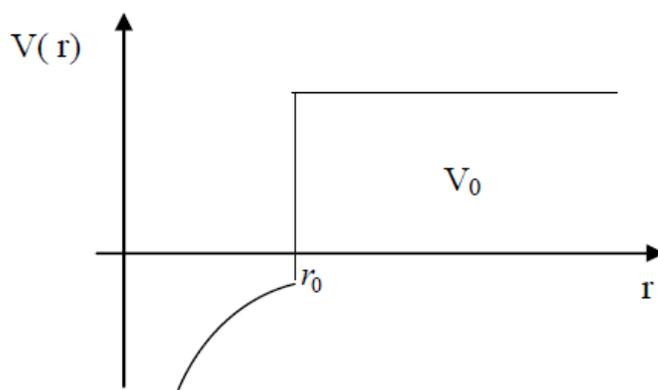


Figura 2. Representación gráfica de un modelo de potencial $V(r)$ asociado a un sistema atómico confinado por una cavidad esférica de radio r_0 y altura de barrera V_0 . En general, la cavidad puede tener distintas simetrías dependiendo del sistema físico del que se trate.

Mediante el desarrollo de este tipo de modelos es posible analizar situaciones particulares las cuales pueden servir como ejemplos de condiciones extremas, principalmente para el caso de sistemas confinados más complejos. Por ejemplo, un caso extremo es el de confinamiento impenetrable ($V_0 = \infty$). Esta situación no es realista debido a que mientras el volumen de confinamiento se reduce cada vez más, los electrones ganan suficiente energía cinética para poder desligarse del sistema sin poder escapar del mismo jamás. Para representar un potencial de confinamiento más realista, donde los electrones puedan escapar de la región de confinamiento, se debe considerar un potencial de paredes suaves (confinamiento penetrable), representado a través de una función escalón V_0 , la cual representa a la capacidad de confinamiento del medio.

Para el estudio de los sistemas cuánticos confinados se emplean diversas metodologías. En algunas de ellas es posible hacer un tratamiento completamente analítico. Sin embargo, en la mayoría de los casos esto no es posible, y se hace necesario el empleo de métodos aproximados, como por ejemplo, los métodos variacionales y de teoría de perturbaciones; así como enfoques completamente numéricos, tales como los métodos de diferencias y elementos finitos.

En este trabajo se revisa, de manera monográfica, la implementación del método variacional directo para el estudio de propiedades electrónicas de sistemas hidrogenoides sujetos a diferentes geometrías de confinamiento. Se muestra la utilidad de este tipo de análisis al definir funciones de onda prueba de expresión analítica, físicamente fundamentadas, para el estudio de propiedades electrónicas de sistemas hidrogenoides limitados por fronteras cerradas y abiertas, rígidas y permeables. Para este propósito, se presentan de manera resumida los tratamientos exactos correspondientes publicados en la literatura, como referencia fundamental para justificar las capacidades del método variacional para el estudio de sistemas cuánticos confinados.

La tesis consta de tres capítulos, cada uno dedicado a una geometría de confinamiento de un sistema hidrogenoide en específico. En el primer capítulo se estudia el caso de confinamiento por cavidades esféricas penetrables e impenetrables con el núcleo atómico ubicado en su centro. Se analiza la evolución de las energías en función del tamaño de la cavidad y altura de barrera de confinamiento, así como el comportamiento de las funciones de onda respectivas para estados con y sin nodos. Una contribución novedosa en este capítulo, no tratada en la literatura, es la evolución de posiciones nodales en función del grado de confinamiento para algunos estados excitados, lo cual se refleja en el correspondiente comportamiento de la función de onda para este tipo de estados.

En el segundo capítulo se discute el caso de confinamiento por cavidades esferoidales prolatas impenetrables para el sistema hidrogenoide con su núcleo anclado en uno de los focos de la cavidad. En este capítulo se revisa y reproduce el cálculo variacional reportado en la Ref. [42] para la evolución de las energías de los estados $1s\sigma$ y $2p\pi$ en función del tamaño de la cavidad. Como contribución adicional a este estudio, en este trabajo se incluye el comportamiento del estado $2s\sigma$, no considerado en la referencia citada.

Finalmente, en el tercer capítulo se estudian los efectos de confinamiento sobre un átomo hidrogenoide limitado por fronteras planas impenetrables. Se considera el caso general para el sistema limitado por dos planos paralelos impenetrables, discutido originalmente en la Ref. [32]. Se reproducen los resultados para el caso de efectos de confinamiento para posiciones nucleares entre planos separados por una distancia finita. Como casos particulares, se obtienen las energías en función de la distancia a un plano cuando el otro está posicionado a una distancia infinita del primero y cuando el núcleo se encuentra justo sobre el plano. Estos dos últimos casos se comparan con resultados exactos publicados en la literatura Refs. [43-44].

Capítulo 1. Átomo de hidrógeno dentro de una cavidad esférica

1.1 Motivación

El estudio de efectos de limitación espacial en el comportamiento electrónico de átomos y moléculas ha sido un tópico de creciente interés en años recientes [27]. En particular, el átomo de hidrógeno como el sistema atómico más simple sigue siendo un referente importante para comprender estos efectos.

En la literatura, existen tratamientos exactos y variacionales [28] para este problema. Sin embargo, dentro de la gama de estudios variacionales, el caso de estados excitados en los que la función de onda presenta nodos, no ha sido lo suficientemente explorado; algo de lo cual en este trabajo se expone de manera novedosa.

En este capítulo se estudia al sistema atómico más simple: el átomo de hidrógeno, el cual se encuentra sometido bajo efectos de confinamiento cuántico. Se propone el uso del método variacional directo a fin de analizar los efectos de confinamiento sobre la energía y en el comportamiento de la función de onda para estados con y sin nodos; y a fin de constatar la alta confiabilidad que ofrece el método variacional directo se comparan resultados con los

de las soluciones exactas reportados en la literatura. Se presentan resultados para el caso de confinamiento por cavidades esféricas penetrables e impenetrables. En todos los casos se presenta la variación de las energías como función del tamaño de la cavidad así como el comportamiento de las funciones de onda respectivas.

Consideremos un átomo hidrogenoide con carga nuclear Ze anclada en el centro de una cavidad esférica de radio r_0 , fuera de la cual el efecto del medio circundante sobre este sistema se representa mediante una barrera de potencial isotrópica de altura V_0 . Dentro de la cavidad, el electrón de masa m_e está sujeto exclusivamente al potencial coulombiano del núcleo, por lo que la representación del potencial de confinamiento para este sistema es:

$$V(r) = \begin{cases} -Ze^2/r & , r < r_0 \\ V_0 & , r \geq r_0 \end{cases} \quad (1)$$

El hamiltoniano \hat{H} asociado a este problema queda entonces expresado como:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V(r), \quad (2)$$

donde el primer término corresponde a la energía cinética del electrón y el segundo término está dado por la ec. (1).

Dada la simetría esférica del potencial de confinamiento, es conveniente representar al operador laplaciano en la ec. (2) en términos de coordenadas esféricas (r, θ, ϕ) como:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \operatorname{sen} \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\operatorname{sen} \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \operatorname{sen}^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}, \quad (3)$$

de manera que la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo asociada a este problema es:

$$\hat{H} \psi(r, \theta, \phi) = E \psi(r, \theta, \phi), \quad (4)$$

la cual resulta separable, de manera que la función de onda puede escribirse como el producto:

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r) Y_\ell^m(\theta, \phi), \quad (5)$$

donde $R(r)$ es la función radial y $Y_\ell^m(\theta, \phi)$ la función angular, que corresponde a los armónicos esféricos, los cuales satisfacen la ecuación de eigenvalores:

$$\hat{L}^2 Y_\ell^m(\theta, \phi) = \ell(\ell + 1) \hbar^2 Y_\ell^m(\theta, \phi), \quad (6)$$

donde el operador del cuadrado del momento angular corresponde a

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\operatorname{sen}^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right), \quad (7)$$

con ℓ como el número cuántico de un orbital atómico que determina su momento angular orbital y describe la forma del orbital, el cual adquiere valores 0, 1, 2, ..., n-1. El otro número cuántico que acompaña a la función angular $Y_\ell^m(\theta, \phi)$ corresponde a m, el cual denota la orientación de los orbitales, adquiriendo valores $-\ell, \dots, 0, \dots, +\ell$.

Por otra parte, la función radial $R(r)$ satisface la ecuación de eigenvalores:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left[\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right] R(r) + V(r) R(r) = E R(r). \quad (8)$$

Esta ecuación puede expresarse en unidades atómicas escalando las longitudes en términos del radio de Bohr (a_0) y las energías en términos de hartrees (E_h), definidos respectivamente como:

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e e^2} \quad (9)$$

$$E_h = 1 \text{ Hartree} = \frac{e^2}{a_0} \quad (10)$$

De esta manera es posible obtener una representación adimensional del hamiltoniano \hat{H} , equivalente a considerar $\hbar = e = m = 1$ en las ecs. (1), (2) y (8).

Antes de discutir la aplicación del método variacional para el tratamiento del problema, es pertinente revisar los trabajos pioneros relativos a la solución exacta de la ecuación de Schrödinger para los casos de confinamiento impenetrable $V_0 = \infty$ ($r < r_0$) y penetrable $V_0 = V_0$ ($r \geq r_0$), los cuales permiten apreciar las bondades del método variacional cuando se hace una selección juiciosa de la función de onda ansatz.

1.2 Breve descripción de la solución exacta de la ecuación de Schrödinger

1.2.1 Caso impenetrable

La solución exacta de la ecuación de Schrödinger para átomo de hidrógeno confinado por una cavidad esférica de pared impenetrable se conoce de tiempo muy atrás. Particularmente en el trabajo de Goldman y Joslin [29] este problema fue resuelto por vez primera a fin de poder predecir la influencia de la compresión isotrópica sobre las propiedades espectroscópicas para el átomo de hidrógeno confinado con su núcleo fijo en el centro de una cavidad esférica impenetrable.

De acuerdo con lo discutido en la sección anterior, si se definen los siguientes cambios de variable:

$$\rho = 2\sqrt{-2E} r, \quad \lambda = \frac{1}{\sqrt{-2E}}, \quad \alpha = -\lambda + \ell + 1, \quad \gamma = 2\ell + 2 \quad ; \quad (11)$$

La ecuación (8) resulta:

$$\frac{d^2 R}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{dR}{d\rho} - \left(\frac{1}{4} - \frac{\lambda}{\rho} + \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} \right) R = 0 \quad (12)$$

En el caso del átomo de hidrógeno libre, se sabe que la solución de esta ecuación la siguiente:

$$R(\rho) = e^{-\rho/2} \rho^\ell F(\alpha, \gamma, \rho), \quad (13)$$

en donde los dos primeros factores garantizan que la función de onda sea finita cuando $\rho \rightarrow 0$ y cuando $\rho \rightarrow \infty$. En esta expresión $F(\alpha, \gamma, \rho)$ corresponde a la función hipergeométrica confluyente, cuya representación en serie es:

$$F(\alpha, \gamma, \rho) = 1 + \frac{\alpha}{\gamma} \rho + \frac{\alpha(\alpha+1)}{\gamma(\gamma+1)} \frac{1}{2!} \rho^2 + \dots + \quad (14)$$

En este caso, para que la serie no diverja cuando $\rho \rightarrow \infty$, es necesario truncarla, lo cuál implica que λ sea un número entero mayor que ℓ . Identificando λ con el número cuántico principal n , la función $F(\alpha, \gamma, \rho)$ se convierte en un polinomio de grado $n - \ell - 1$, que corresponde a los polinomios asociados de Laguerre $L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}(\rho)$.

Para el átomo de hidrógeno confinado por una cavidad esférica infinitamente rígida, la misma solución dada por la ec. (13) puede utilizarse, excepto que ahora la condición a la frontera que debe satisfacer la función de onda radial es:

$$R(\rho = \rho_0) = 0 \quad (\text{condición de Dirichlet}) \quad (15)$$

En este caso, una vez más, en el origen $R(\rho)$ permanece finita. Sin embargo, para cuando nos situamos en una cavidad de paredes rígidas, no requerimos que la función de onda radial cumpla con la condición asintótica al tomar el límite de cuando $\rho \rightarrow \infty$ (caso del átomo libre), consecuentemente λ no tendrá que ser un número entero. En este caso, los valores de λ , o equivalentemente E , se obtienen numéricamente a partir de la ubicación de los ceros en $R(\rho)$ dado por las ecs. (13) y (15). De acuerdo a Goldman y Joslin, dado un valor del radio de confinamiento ρ_0 y la simetría del estado definida por el número cuántico ℓ , se deben encontrar los valores de la energía E_{nl} (incorporados en los parámetros λ y α definidos en las ecs. 11), tales que se cumpla la condición (15).

De acuerdo a estos autores, en la Figura 3 se muestra la evolución de la parte radial de la función de onda $R(\rho)$ vs E (en unidades atómicas) para una cavidad de radio $8 u.a.$ y de número cuántico de momento angular $\ell = 0$ (estados con simetría s). Analizando el comportamiento gráfico de la Figura 3, podemos encontrar los valores de las eigenenergías E_{ns} justo en las zonas en donde se presentan los ceros. Las intersecciones de la curva alrededor de la línea $R(\rho) = 0$ proporcionan las energías $E(1s), E(2s), E(3s), \dots$, respectivamente para este tamaño de cavidad.

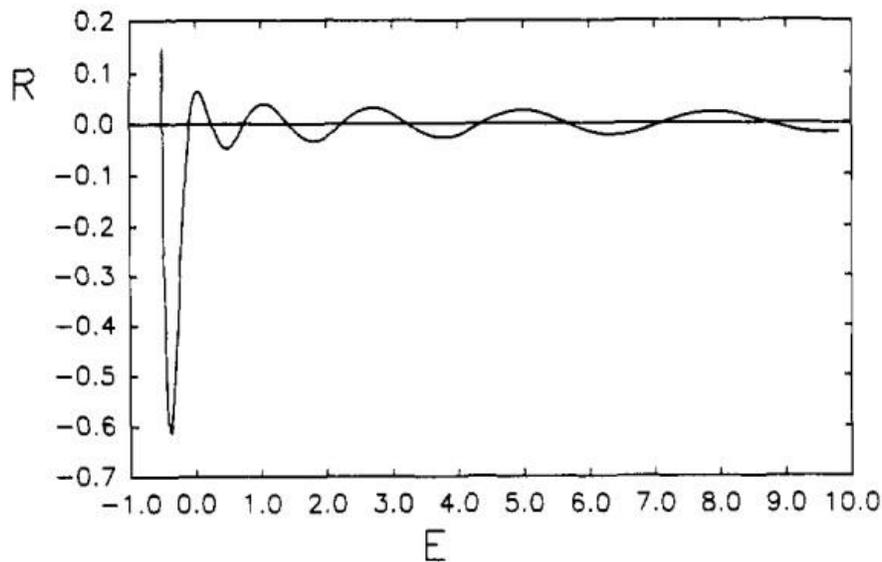


Figura 3. Se muestra la evolución de $R(\rho)$ vs E (en unidades atómicas) para una cavidad de radio $8 u.a.$ y de número cuántico de momento angular $\ell = 0$

Es importante notar que para evaluar la función de onda radial como función de la energía a partir de la ec. (13) y la ec. (15), Joslin y Goldman hacen la distinción entre energías positivas y negativas, las cuales llevan a valores del parámetro λ (ec. 11) imaginarios y reales, respectivamente, lo cual dificulta encontrar los ceros de la ec. (13) para energías positivas (λ imaginaria).

Sin embargo, estos autores proponen una representación alternativa de $R(\rho)$ para $E > 0$, haciendo uso de la llamada función de onda coulombiana [40], como:

$$R(\rho) = (2i)^\ell \sum_{k=\ell+1}^{\infty} A_k^\ell(\eta) \left[-\frac{\rho}{\eta} \right]^{k-1}, \quad (16)$$

con:

$$A_{\ell+1}^\ell(\eta) = 1 \quad A_{\ell+2}^\ell(\eta) = \frac{\eta}{\ell+1}, \quad , \quad A_k^\ell(\eta) = \frac{2\eta A_{k-1}^\ell - A_{k-2}^\ell}{(k+1)(k-(\ell+1))} \quad k > \ell+2$$

$$\eta = -\frac{1}{\sqrt{2E}}$$

De esta manera construyeron la curva representada en la Figura 3.

A continuación, como elemento novedoso en este trabajo, se expone un método alterno al que proponen Goldman y Joslin para encontrar las eigenenergías. Sabiendo que la amplitud de probabilidad $|R(\rho)|^2$ es real, es posible encontrar los ceros de esta función para cualquier valor de E . En la Figura 4 se muestra el comportamiento gráfico entre la amplitud de probabilidad $|R(\rho)|^2$ como función de E para el mismo tamaño de la cavidad $r_0 = 8 \text{ a.u.}$ y mismo número cuántico de momento angular $\ell = 0$. La Figura 4 muestra los valores de E_{ns} obtenidos con este procedimiento, equivalentes a los obtenidos en la Figura 3 por Goldman y Joslin.

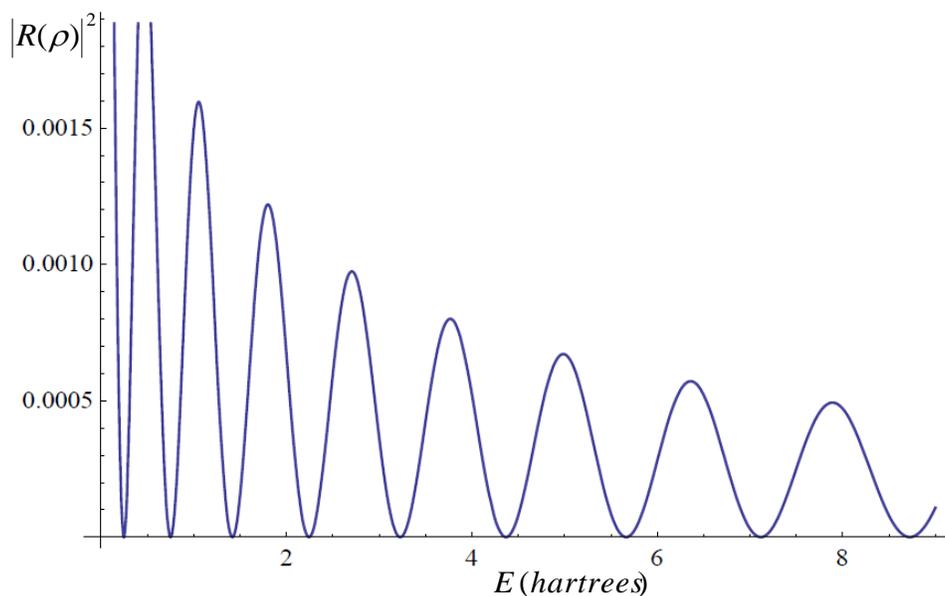


Figura 4. Se muestra la evolución de $|R(\rho)|^2$ vs E (en unidades atómicas) para el átomo de hidrógeno confinado por una cavidad impenetrable de radio 8 u.a. y con número cuántico de momento angular $\ell = 0$

A continuación en Tabla 1, se muestran algunos de los resultados y de mayor interés que dichos autores obtuvieron para diferentes estados.

Tabla 1. Energías exactas obtenidas por Goldman y Joslin [29] para diferentes estados del átomo de hidrógeno confinado por una cavidad esférica impenetrable para diferentes valores de su radio (ρ_0).

ρ_0 (u.a.)	Energía (Hartrees)					
	Orbital 1s	Orbital 2s	Orbital 2p	Orbital 3s	Orbital 3p	Orbital 3d
0.1000	468.9930	1942.7200	991.0076	4406.1220	2960.4620	1644.5300
0.5000	14.7479	72.6720	36.6588	170.5852	114.6436	63.1601
1.0000	2.3739	16.5702	8.2231	40.8631	27.4740	14.9674
2.0000	-0.1250	3.3275	1.5760	9.3141	6.2690	3.3275
4.0000	-0.4832	0.4202	0.1435	1.8727	1.2615	0.6213
6.0000	-0.4992	0.0127	-0.0555	0.6317	0.4215	0.1803
8.0000	-0.4999	-0.0847	-0.1044	0.2464	0.1573	0.0460
10.0000	-0.4999	-0.1128	-0.1188	0.0914	0.0491	-0.0070
25.0000	-0.5000	-0.1249	-0.1249	-0.0545	-0.0549	-0.0553
50.0000	-0.5000	-0.1250	-0.1250	-0.0555	-0.0555	-0.0555

De acuerdo con los resultados reportados en Tabla 1 por Joslin y Goldman, a continuación en la Figura 5 se exhibe de manera gráfica la evolución de las energías para diferentes estados en función del radio de la cavidad r_0 :

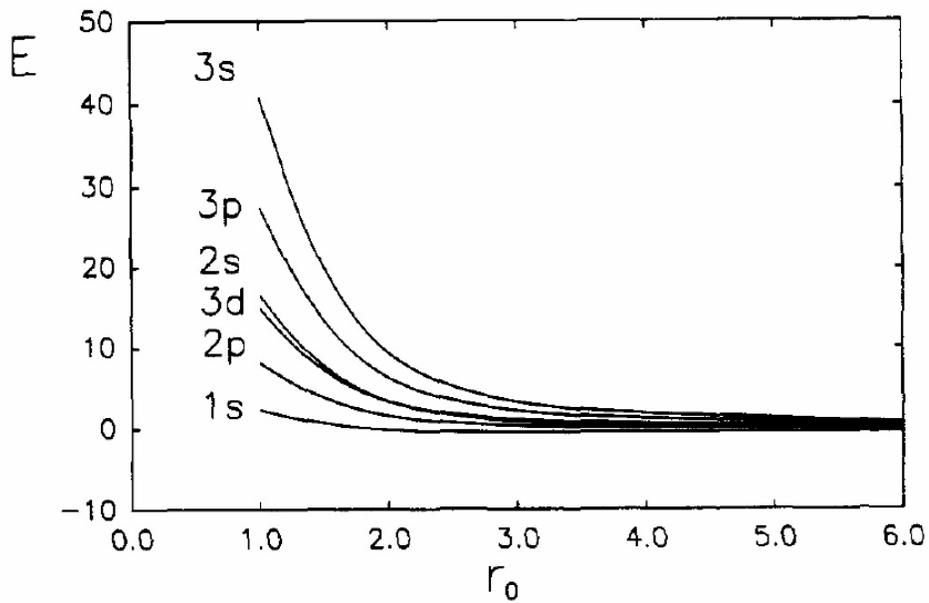


Figura 5. Muestra los efectos de la compresión isotrópica para los primeros tres niveles de energía del átomo de hidrógeno

Podemos observar de la Figura 5 un patrón bastante peculiar en cuanto al comportamiento de las eigenenergías para radios de confinamiento muy pequeños:

$$E(ns) > E(np) > E(nd)$$

Un resultado de suma relevancia por estos autores sugiere analizar los diversos valores para las eigenenergías cuyo número cuántico principal n es el mismo pero difieren en su simetría ℓ . A fin de poder ilustrar esto pasemos a analizar el caso de las eigenenergías para estados con mismo número cuántico principal $n=3$ pero con diferentes simetrías (E_{3s}, E_{3p}, E_{3d}) para radios de confinamiento muy pequeños $r_0 \leq 2.0 a.u.$. Podemos observar con base a lo reportado en la Tabla 1 y de la Figura 5 que el comportamiento para las eigenenergías es el siguiente $E(3s) > E(3p) > E(3d)$. Para ello es importante considerar el comportamiento de los valores esperados para las energías potenciales $\langle U \rangle$ y de las energías cinéticas $\langle K \rangle$ dentro de cada uno de los subniveles $\ell = 0, 1, 2$ trabajados:

$$\langle U(3\ell) \rangle = -\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle_{3\ell} = -\int R_{3\ell}^*(r) R_{3\ell}(r) r dr \quad \ell = 0, 1, 2$$

$$\langle K(3\ell) \rangle = E - \langle U(3\ell) \rangle$$

Con base a este último par de ecuaciones, Joslin y Goldman reportan los siguientes resultados para $\langle U \rangle$ y $\langle K \rangle$ para átomo de hidrógeno en el centro de una cavidad esférica de radio $8a_0$

Tabla 2. Valores esperados de la energía cinética y potencial para estados con $n = 3$ para el átomo de hidrógeno confinado en el centro de una cavidad esférica de radio $8a_0$

Nivel	$\langle U \rangle$	$\langle K \rangle$	E
3s	-0.4253168	0.6718088	0.2464920
3p	-0.3210030	0.4783712	0.1573682
3d	-0.2248490	0.2709072	0.0460583

A partir de los valores de expectación para las energías potenciales $\langle U \rangle$ reportados en la Tabla 2 podemos observar cómo es que se comportan los diferentes subniveles de las eigenenergías en cada caso:

$$\langle U(3s) \rangle < \langle U(3p) \rangle < \langle U(3d) \rangle$$

Notamos cómo el orden ascendente de $\langle U \rangle$ cambia en relación al comportamiento descendente de los valores esperados para las energías cinéticas $\langle K \rangle$:

$$\langle K(3s) \rangle > \langle K(3p) \rangle > \langle K(3d) \rangle$$

De esta manera, los valores de las energías totales se ordenan de la siguiente forma:

$$E(3s) > E(3p) > E(3d)$$

Podemos apreciar que el comportamiento de las eigenenergías es el mismo que se sigue para el valor esperado de la energía cinética. Esto debido principalmente a que la interacción coulombiana del núcleo con su único electrón es más débil en relación al comportamiento de la energía cinética del electrón confinado.

1.2.2 Caso penetrable

En este apartado se revisa el método de solución a la ecuación de Schrödinger propuesto por Ley-Koo y Rubinstein [30] para el átomo de hidrógeno confinado por una cavidad esférica penetrable. Esto, con el propósito de conocer la naturaleza de las soluciones exactas para este problema, mismas que sirven de referencia importante para el tratamiento variacional correspondiente.

El potencial asociado al Hamiltoniano [ec. (2)] está dado por la ec. (1) en donde V_0 se considera finito. Esto define dos regiones en las que se debe resolver la ecuación de Schrödinger: una región interior ($r < r_0$) que involucra solamente la interacción Coulombiana electrón-núcleo y una región exterior ($r \geq r_0$) en la que se considera un potencial de interacción promedio constante V_0 representando el efecto del medio circundante.

Nuevamente, considerando unidades atómicas, la ecuación de Schrödinger adimensional correspondiente a cada una de estas regiones resulta:

$$-\frac{1}{2}\nabla^2\Psi_{\text{int}} - \frac{1}{r}\Psi_{\text{int}} = E\Psi_{\text{int}} \quad , \quad (r < r_0) \quad (17\text{-a})$$

$$-\frac{1}{2}\nabla^2\Psi_{\text{ext}} + V_0\Psi_{\text{ext}} = E\Psi_{\text{ext}} \quad , \quad (r \geq r_0) \quad (17\text{-b})$$

En donde, $\Psi_{\text{int}}(r, \vartheta, \varphi)$ y $\Psi_{\text{ext}}(r, \vartheta, \varphi)$ corresponden a las soluciones a determinar para las regiones interior y exterior, respectivamente, tales que satisfagan la condición de continuidad en la frontera:

$$\hat{r} \cdot \left(\frac{\nabla \psi_i}{\psi_i} \right)_{r=r_0} = \hat{r} \cdot \left(\frac{\nabla \psi_e}{\psi_e} \right)_{r=r_0} \quad (18)$$

La simetría esférica del potencial así como de la cavidad de confinamiento, al igual que en el caso anterior para la cavidad impenetrable, permiten separar la dependencia radial de la angular de manera que la solución al problema de Schrödinger dependerá únicamente de la componente radial de la función de onda.

Empleando la representación en coordenadas esféricas del operador laplaciano en las ecs. (17-a) y (17-b) y tomando las siguientes definiciones:

$$x = \frac{r}{v} ; \quad v^2 = \pm \frac{1}{2E},$$

donde E corresponde a la energía total del sistema. Los signos positivos y negativos son usados para denotar tanto energías positivas como negativas, respectivamente, dado que v es real.

Para la región interior [ec. (17-a)] , la función de onda radial correspondiente, $R_i(x)$, satisface la ecuación diferencial siguiente:

$$\frac{d^2 R_i(x)}{dx^2} + \frac{2}{x} \frac{dR_i(x)}{dx} - \frac{\ell(\ell+1)}{x^2} R_i(x) + \frac{2v}{x} R_i(x) \pm R_i(x) = 0 \quad (19)$$

La solución exacta de esta ecuación diferencial se puede obtener por el método estándar [ver Ref. 31] removiendo la singularidad en el caso límite de $x \rightarrow 0$.

De esta manera, la solución de la ec. (19) queda entonces de la siguiente forma:

$$R_{v\ell}^i(x) = A_{v\ell} x^\ell \phi_{v\ell}(x), \quad (20)$$

donde, $\phi_{v\ell}(x)$ debe satisfacer la siguiente ecuación diferencial:

$$\frac{d^2 \phi_{v\ell}(x)}{dx^2} + \frac{2}{x}(\ell + 1) \frac{d\phi_{v\ell}(x)}{dx} + \frac{2v}{x} \phi_{v\ell}(x) \pm \phi_{v\ell}(x) = 0. \quad (21)$$

La solución de esta ecuación se obtiene expresando a $\phi_{v\ell}(x)$ en términos de una serie de potencias:

$$\phi_{v\ell}(x) = \sum_{s=0}^{\infty} C_s^{(\ell)} x^s \quad (22)$$

En donde los coeficientes $C_s^{(\ell)}$ deben satisfacer la relación de recurrencia:

$$C_{N+1}^{(\ell)} = -\frac{2vC_N^{(\ell)} \pm C_{N-1}^{(\ell)}}{(N+1)(N+2\ell+2)}, \quad C_1^{(\ell)} = -\frac{v}{\ell+1}, \quad (22- a)$$

tal que todos los coeficientes con un subíndice negativo deben ser cero y tomamos $C_0^{(\ell)} = 1$.

Para la región exterior [ec. (17-b)], después de hacer las definiciones:

$$y = kr \quad ; \quad k^2 = 2(V_0 - E),$$

la función de onda radial $R_e(y)$ satisface la ecuación diferencial siguiente:

$$\frac{d^2 R_e(y)}{dy^2} + \frac{2}{y} \frac{dR_e(y)}{dy} - \frac{\ell(\ell+1)}{y^2} R_e(y) - R_e(y) = 0 \quad (23)$$

Nuevamente siguiendo el método de solución propuesto en la Ref. [31] la solución de la ec. (23) se encuentra que:

$$R_{k\ell}^e(y) = B_{k\ell} y^{-\ell-1} e^{-y} f_\ell(y) = B_{k\ell} y^{-\ell-1} e^{-y} {}_1F_1(-\ell, -2\ell; 2y), \quad (24)$$

con $f_\ell(y)$ la función hipergeométrica confluyente $f_\ell(y) = {}_1F_1(-\ell; -2\ell; 2y)$, la cual satisface la siguiente ecuación diferencial:

$$2y \frac{d^2 f_\ell(y)}{d(2y)^2} + (-2\ell - 2y) \frac{df_\ell(y)}{d(2y)} - \ell f_\ell(y) = 0 \quad (25)$$

Ahora bien, una vez definida la altura de barrera V_0 , el estado ν^ℓ y el radio de la caja x_0 la energía queda definida después de imponer las condiciones de continuidad para las funciones interior y exterior y sus derivadas, así como la condición de normalización. Así, considerando la igualdad de las soluciones en las regiones interior (20) y exterior (24) y de sus derivadas en el radio de la caja, las siguientes relaciones se deben satisfacer:

$$\int_0^{r_0} R_{\nu^\ell}^2(x) r^2 dr + \int_{r_0}^{\infty} R_{k^\ell}^2(x) r^2 dr = 1 \quad (26-a)$$

$$\frac{R'_{\nu^\ell}(x_0)}{R_{\nu^\ell}(x_0)} = \frac{R'_{k^\ell}(x_0)}{R_{k^\ell}(x_0)} \quad (26-b)$$

$$R_{\nu^\ell}\left(x_0 = \frac{Z r_0}{a_0 \nu}\right) = R_{k^\ell}(y_0 = k r_0) \quad (27-a)$$

$$\left(\frac{Z}{a_0 \nu}\right) R'_{\nu^\ell}\left(x_0 = \frac{Z r_0}{a_0 \nu}\right) = k R'_{k^\ell}(y_0 = k r_0) \quad (27-b)$$

Como ejemplo, los autores de la Ref. [30] tratan el caso específico de estados con simetría s y p, como sigue:

$$\ell = 0$$

Orbitales s:

$$f_0(y_0) = 1 \quad , \quad f'_0(y_0) = 0$$

$$\ell = 1$$

Orbitales p:

$$f_1(y_0) = 1 + y_0 \quad , \quad f'_1(y_0) = 1$$

Si de la derivada logarítmica (26-b) definimos la función $G_\ell(x)$:

$$G_\ell(x) = \frac{Z}{a_0 \nu} \left(\frac{\ell}{x_0} + \frac{\phi'_{\nu\ell}(x_0)}{\phi_{\nu\ell}(x_0)} \right) - k \left(-\frac{\ell+1}{y_0} - 1 + \frac{f'_\ell(y_0)}{f_\ell(y_0)} \right) = 0,$$

y definiendo las siguientes cantidades físicas:

$$k' \equiv \frac{ka_0\nu}{Z}, \quad y \equiv k'x$$

Tomando $Z=1$, las soluciones para las eigenenergías equivalen a encontrar las raíces de las funciones $G_\ell(x)$:

$$\ell = 0$$

$$G_0(x) = \sum_{s=0}^{\infty} \left[C_s^{(0)}(s+1) + k' C_{s-1}^{(0)} \right] x^{(s)} = 0 \quad (28)$$

$$\ell = 1$$

$$G_1(x) = \sum_{s=0}^{\infty} \left[C_s^{(1)}(s+3) + k' C_{s-1}^{(1)}(s+2) + (k')^2 C_{s-2}^{(1)} \right] x^{(s)} = 0 \quad (29)$$

La solución finalmente consiste en encontrar las raíces de estas ecuaciones. Dado un valor de la barrera de potencial V_0 , se asigna un valor de energía y se generan los coeficientes a partir de las relaciones de recurrencia (22 a). Los ceros de estas funciones se determinan tomando un número finito de términos para la serie, dependiendo de la precisión deseada. Cada uno de estos ceros determina el valor para r_0 consistente con el valor de la energía seleccionada. De este modo, a partir de la evaluación numérica de las funciones (28-29), se obtiene que la energía E es función del radio de la caja r_0 y de la altura de la barrera de potencial V_0 .

En las Tablas 3 y 4, se muestran algunos de los valores proporcionados por estos autores [30] para la energía del estado base del átomo de hidrógeno en función del radio de confinamiento para una altura de barrera fija $V_0 = 0.0$ u.a. y $V_0 = 2.0$ u.a., respectivamente.

Tabla 3. Energías exactas obtenidas por Ley-Koo y Rubinstein [30] para estado base de átomo de hidrógeno confinado por una cavidad esférica de paredes penetrables para barrera de potencial $V_0 = 0$ a diferentes radios de confinamiento (r_0)

r_0 (a.u.)	Energía (Hartrees)
1.0000	-0.1250
1.2592	-0.2551
2.0492	-0.4367
3.1541	-0.4901
4.0889	-0.4980
5.7783	-0.4999

Tabla 4. Energías exactas obtenidas por Ley-Koo y Rubinstein [30] para estado base de átomo de hidrógeno confinado por una cavidad esférica de paredes penetrables para barrera de potencial $V_0 = 2$ a diferentes radios de confinamiento (r_0)

r_0 (a.u.)	Energía (Hartrees)
0.5917	1.7147
0.6826	1.3889
1.0079	0.5000
3.0029	-0.4623
4.9040	-0.4980
5.7566	-0.4995

Si comparamos los resultados de la Tabla 1 (caso impenetrable) con los de las Tablas 3 y 4, (caso penetrable) podemos distinguir en general grandes diferencias en los valores de las energías en función del radio de confinamiento, en especial para aquellos radios de confinamiento pequeños. Por ejemplo, en estado base para $r_0 = 1.00$ u.a. se alcanza una energía de $E = 2.3739$ Hartrees para el caso de confinamiento por cavidad impenetrable (ver Tabla 1), mientras que para el caso de confinamiento por cavidad penetrable y altura de barrera $V_0 = 0$ (ver Tabla 3) se alcanza una energía de $E = -0.1250$ Hartrees para el mismo tamaño de la cavidad. Esto es una muestra de la importancia que se tiene el asignar un valor más realista para la barrera de confinamiento.

Por completez, en la Figura 6 se reproducen las curvas reportadas por Ley-Koo y Rubinstein [30] para la evolución de las eigenenergías en función del tamaño de la cavidad para los estados 1s y 2s y diferentes alturas de barrera de potencial para el átomo de hidrógeno.

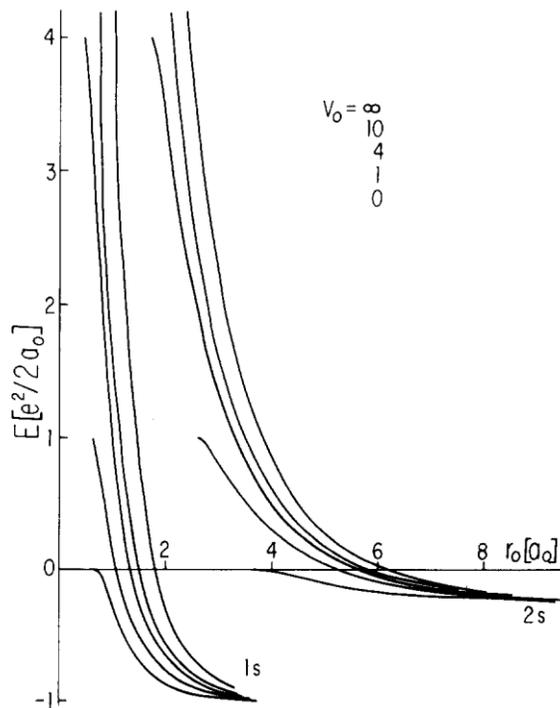


Figura 6. Evolución a los eigenvalores de la energía E para estados $1s$ y $2s$ como función del tamaño de la cavidad r_0 para el átomo de hidrógeno y diferentes alturas de barrera de potencial V_0 [30].

Podemos notar que para barreras de potencial de altura finita, la energía electrónica crece a medida que el radio de confinamiento disminuye, alcanzando un valor igual a la altura de la barrera para un radio crítico en el que el electrón escapa de la cavidad. Igualmente se observa una gran diferencia cualitativa y cuantitativa para la evolución de las energías para el caso penetrable e impenetrable.

Como se ve más adelante, los valores de energía mostrados en la Tablas 1, 3 y 4, así como la forma funcional de las soluciones a la ecuación de Schrödinger obtenidas para el caso penetrable nos sirven como referencia importante para la calibración del método variacional, propósito de este trabajo.

1.3 Aplicación del método variacional directo

Lo discutido anteriormente sobre soluciones exactas a la ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno confinado por una cavidad esférica es una muestra del tratamiento formal de este problema. Desde luego, en la literatura aparecen otras estrategias de solución exacta para este problema, principalmente para el caso impenetrable [34, 53, 54] y algunos trabajos reportados sobre soluciones numéricas precisas para el caso penetrable [55, 56]. Todos estos tratamientos requieren de un rigor matemático y numérico importante mientras la ecuación de Schrödinger sea separable, principalmente en el primer caso.

Resulta interesante explorar la capacidad del método variacional directo para analizar cualitativa y cuantitativamente este tipo de problemas y determinar su eficacia y confiabilidad para su aplicación a otro tipo de sistemas en condiciones de confinamiento diversas.

En esta Sección se aplica el método variacional al caso del átomo de hidrógeno confinado por una cavidad esférica impenetrable y penetrable, comparando los resultados para las energías electrónicas con los obtenidos a través de las soluciones exactas discutidas en secciones anteriores.

1.3.1 Cavidad esférica impenetrable.

Como sabemos, el problema de Schrödinger para el átomo de hidrógeno limitado espacialmente por una frontera esférica de radio r_0 de paredes impenetrables consiste en resolver:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V(r) \right] \psi(r, \theta, \phi) = E \psi(r, \theta, \phi) , \quad (30)$$

con:

$$V(r) = \begin{cases} -\frac{1}{r} , & r < r_0 \\ \infty , & r \geq r_0 \end{cases}$$

La implementación del método variacional directo requiere de la elección razonable de una función prueba tal y como se propone en la Ref. [32], la cual se define de la siguiente forma:

$$\psi(r; \alpha_{n\ell}) = N_{n\ell} R_{n\ell}(r; \alpha_{n\ell}) f(r, r_0) \quad (31)$$

Dicha función de onda variacional se compone de dos partes: la primera de ellas comprende la parte de la solución radial de la ecuación de Schrödinger para el átomo libre $R_{n\ell}(r, \alpha_{n\ell})$ dada por la ec. (13), en la cual se incorpora el parámetro variacional $\alpha_{n\ell}$, de tal manera que

$$R_{n\ell}(r; \alpha_{n\ell}) = r^\ell F(-n + \ell + 1, 2\ell + 2, \alpha_{n\ell} r) e^{-\alpha_{n\ell} r} \quad (32)$$

La otra parte que conforma a la función variacional prueba ec. (31) corresponde al factor de corte $f(r, r_0) = (r_0 - r)$, lo cual ha de garantizar que se satisfaga la condición de tipo Dirichlet:

$$\psi(r = r_0) = 0 \quad (33)$$

La expresión para la energía se obtiene de la siguiente forma:

$$E_{n\ell}(r_0, \alpha_{n\ell}) = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad ; \quad H = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V(r) \quad , \quad (34)$$

cuya optimización se lleva a cabo respecto al parámetro variacional:

$$\frac{\partial E_{n\ell}}{\partial \alpha_{n\ell}} = 0 \quad (35)$$

A continuación se aplica la metodología descrita para el cálculo de las energías del estado base y algunos de los primeros estados excitados del átomo de hidrógeno en función del radio de la cavidad.

De acuerdo con la ec. (32), las funciones ansatz para los estados a tratar son:

$$\psi_{1s} = N_{1s} e^{-\alpha_{1s} r} (r_0 - r) \quad (36-a)$$

$$\psi_{2s} = N_{2s} e^{-\alpha_{2s} r} (a_{2s} - r) (r_0 - r) \quad (36-b)$$

$$\psi_{2p} = N_{2p} r e^{-\alpha_{2p} r} (r_0 - r) \quad (36-c)$$

$$\psi_{3s} = N_{3s} e^{-\alpha_{3s} r} (r^2 + a_{3s} r + b_{3s}) (r_0 - r) \quad (36-d)$$

$$\psi_{3p} = N_{3p} e^{-\alpha_{3p} r} (a_{3p} - r) (r_0 - r) \quad (36-e)$$

$$\psi_{3d} = N_{3d} r^2 e^{-\alpha_{3d} r} (r_0 - r) \quad (36-f)$$

Primeramente observemos que el número de nodos en la función de onda está dado por $n - \ell - 1$. Para los estados cuya función de onda no presenta nodos, en este caso: ψ_{1s} , ψ_{2p} , ψ_{3d} , requerimos solamente de un parámetro variacional $\alpha_{n\ell}$; mientras que para los estados con un nodo radial: ψ_{2s} , ψ_{3p} y con dos nodos: ψ_{3s} requerimos de uno a_{2s} , a_{3p} y dos a_{3s} , b_{3s} parámetros variacionales más, respectivamente, para permitir flexibilidad al escalamiento de los nodos conforme el radio de confinamiento cambia.

En el caso de estados radiales sin nodos, la función variacional para la energía $E_{n\ell}(r_0, \alpha_{n\ell})$ dada por la ec. (24) puede calcularse directamente y optimizarse de acuerdo con la ec. (25). Sin embargo, en el caso de estados con nodos debemos reconocer la ortogonalidad entre estados radiales con la misma simetría:

$$\langle n+1, \ell | n, \ell \rangle = 0$$

$$\langle n+2, \ell | n+1, \ell \rangle = \langle n+2, \ell | n, \ell \rangle = 0$$

$$\langle n+3, \ell | n+2, \ell \rangle = \langle n+3, \ell | n+1, \ell \rangle = \langle n+3, \ell | n, \ell \rangle = 0$$

etc.

Esta condición proporciona el número de ecuaciones subsidiarias necesarias para relacionar a los parámetros asociados a las posiciones nodales con los ya determinados. Veamos esto explícitamente, para los estados considerados aquí.

Para el estado base, ψ_{1s} , la energía $E_{1s}(r_0)$ y el parámetro variacional α_{1s} se determinan directamente de las ecs. (22) y (23). El siguiente estado es el ψ_{2s} , el cuál tiene un nodo asociado al parámetro a_{2s} además del parámetro α_{2s} en el argumento exponencial. Denotemos por el momento la dependencia funcional de estos dos estados como: $\psi_{1s}(\alpha_{1s})$ y $\psi_{2s}(\alpha_{2s}, a_{2s})$. La condición de ortogonalidad entre estos estados lleva a la ecuación:

$$\langle \psi_{2s}(\alpha_{2s}, a_{2s}) | \psi_{1s}(\alpha_{1s}) \rangle = 0$$

De aquí es claro que el parámetro a_{2s} puede expresarse en términos de α_{2s} y α_{1s} , en donde este último ha sido ya determinado. Por tanto, la optimización de la energía en las ecs. (24) y (25) queda dependiente solamente del parámetro α_{2s} , habiendo introducido el valor del parámetro α_{1s} para las mismas condiciones de confinamiento. Finalmente, la posición variacional del nodo queda determinada para estas condiciones.

Un procedimiento similar se sigue con la posición nodal del orbital ψ_{3p} , en el que se debe cumplir que $\langle \psi_{3p} | \psi_{2p} \rangle = 0$.

Para el orbital ψ_{3s} existen dos posiciones nodales variacionales a_{3s} y b_{3s} . En este caso, las dos condiciones siguientes:

$$\langle \psi_{3s} | \psi_{2s} \rangle = \langle \psi_{3s} | \psi_{1s} \rangle = 0 ,$$

permiten definir la dependencia de a_{3s} y b_{3s} con α_{3s} y $(\alpha_{2s}, \alpha_{1s})$, estas últimas ya determinadas como se explicó, para las mismas condiciones.

Este procedimiento es general y puede seguirse para otros estados, aunque la dificultad algebraica crece notablemente para estados con más de dos nodos. De acuerdo con lo anterior, en este trabajo hemos realizado los cálculos para la construcción y optimización del funcional de energía empleando el software Mathematica Ver. 9.0 [52].

1.3.1.1 Resultados

A continuación en Tablas 5-7 se muestran algunos de los valores obtenidos para las energías de diferentes estados fijados a diferentes radios de confinamiento, siguiendo con la propuesta variacional implementada en este trabajo y se compara con sus correspondientes eigenenergías reportadas por los autores Goldman y Joslin [29].

Tabla 5. Energías exactas obtenidas por Goldman y Joslin [29] y variacionales, para estados cuyo número cuántico de momento angular $\ell = 0$ para átomo de hidrógeno confinado por una cavidad esférica de paredes impenetrables a diferentes radios de confinamiento (r_0).

r_0 (u.a.)	Energía (Hartrees)					
	Orbital 1s Ref. [29]	Orbital 1s Var.	Orbital 2s Ref. [29]	Orbital 2s Var.	Orbital 3s Ref. [29]	Orbital 3s Var. (*)
1.0000	2.3739	2.3905	16.5702	17.4669	27.4740	46.6031
2.0000	-0.1250	-0.1250	3.3275	3.4749	6.2690	9.6915
4.0000	-0.4832	-0.4810	0.4202	0.4307	1.2615	2.0609
6.0000	-0.4992	-0.4982	0.0127	0.0127	0.4215	0.6809
10.0000	-0.4999	-0.4999	-0.1128	-0.1123	0.0914	0.0955

(*) Valores preliminares sujetos a revisión de precisión en optimización numérica (ver texto).

Tabla 6. Energías exactas obtenidas por Goldman y Joslin [29] y variacionales, para estados cuyo número cuántico de momento angular $\ell = 1$ para átomo de hidrógeno confinado por una cavidad esférica de paredes impenetrables a diferentes radios de confinamiento (r_0).

r_0 (u.a.)	Energía (Hartrees)			
	Orbital 2p Ref. [29]	Orbital 2p Var.	Orbital 3p Ref. [29]	Orbital 3p Var.
1.0000	8.2231	8.3054	27.4740	28.7556
2.0000	1.5760	1.5895	6.2690	6.5451
4.0000	0.1435	0.1443	1.2615	1.3102
6.0000	-0.0555	-0.0555	0.4215	0.4354
10.0000	-0.1188	-0.1184	0.0491	0.0504

Tabla 7. Energías exactas obtenidas por Goldman y Joslin [29] y variacionales, para estados cuyo número cuántico de momento angular $\ell = 2$ para átomo de hidrógeno confinado por una cavidad esférica de paredes impenetrables a diferentes radios de confinamiento (r_0).

r_0 (u.a.)	Energía (Hartrees)	
	Orbital 3d Ref. [29]	Orbital 3d Var.
1.0000	14.9674	15.1170
2.0000	3.3275	3.3591
4.0000	0.6213	0.6266
6.0000	0.1803	0.1817
10.0000	-0.0070	-0.0070

De manera general, de las Tablas 5-7, podemos apreciar el buen acuerdo cuantitativo que tiene el tratamiento variacional respecto de los cálculos exactos para los diferentes estados y amplio rango de valores de radios de confinamiento. Notamos también que, en todos los casos, excepto para los orbitales 3s, se tienen diferencias máximas del 5% entre los valores de las energías exactas y las variacionales. Estas máximas desviaciones ocurren para radios de confinamiento pequeños ($r_0 \leq 1 \text{ u.a.}$). Para radios de confinamiento mayores, las diferencias son del orden del 1% y para radios de confinamiento más grandes ($r_0 = 10.0 \text{ a.u.}$) en donde los efectos de confinamiento se vuelven cada vez más despreciables los valores a las eigenenergías entre un método y otro tienen mayor proximidad entre sí, satisfaciéndose en cada caso de manera adecuada la propuesta variacional. Es importante notar que para el estado 3s y radios de confinamiento pequeños, los valores de las energías que se reportan empleando esta técnica variacional se sitúan, en general, muy por encima de los correspondientes a las soluciones exactas. La razón de estas

discrepancias, a diferencia de lo que ocurre con otros estados mostrados, es una falta de control numérico en la precisión con que se determina la energía óptima. En este caso se deben determinar las posiciones nodales de acuerdo con el criterio de ortogonalidad $\langle \varphi_{3s} | \varphi_{2s} \rangle = \langle \varphi_{3s} | \varphi_{1s} \rangle = 0$ lo cual lleva a expresiones intrincadas, que a su vez se incorporan en el funcional de la energía a ser minimizada. La complejidad numérica involucrada en el proceso de optimización para este caso no permitió garantizar el valor del mínimo absoluto de la superficie de energía. Este aspecto puramente numérico está siendo analizado, por lo que los valores de la energía para el estado 3s mostrados en la Tabla 5 deben considerarse como preliminares.

A continuación, en la Figura 7 se muestra el comportamiento de las energías variacionales para los estados 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d como función del tamaño de la cavidad. En la misma figura se incluyen los valores de las energías exactas correspondientes, obtenidas por Goldman y Joslin [29] y de Aquino et al. [34] (símbolos aislados) para algunos radios de confinamiento seleccionados. También, para propósitos de nuestro análisis, se han incorporado las curvas de energía asociadas a los respectivos estados de partícula confinada en una caja esférica [60] indicadas por las curvas punteadas y cruces.

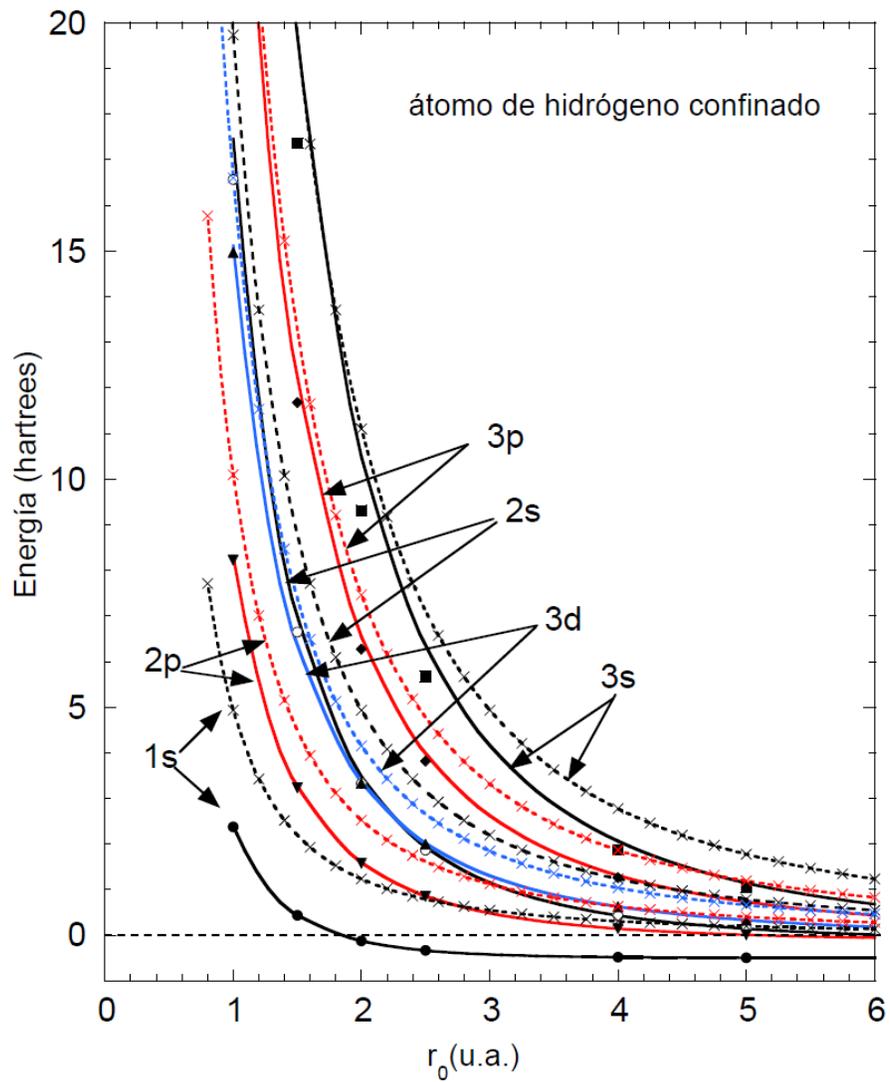


Figura 7. Evolución de la energía en función del radio de confinamiento para diferentes estados del átomo de hidrógeno (líneas continuas) y su comparación con la de correspondientes estados de partícula en una caja esférica impenetrable (líneas punteadas con cruces).

Símbolos: cálculos exactos para H confinado [29]

Como puede apreciarse de la Figura 7, conforme el radio de confinamiento se reduce la energía electrónica total para los estados atómicos aumenta monótonicamente, rompiéndose la degeneración para estados con número cuántico principal $n > 1$. Este incremento en la energía se debe al creciente efecto de la caja sobre la energía cinética del electrón, en competencia con el potencial Coulombiano electrón-núcleo, como puede observarse de las curvas correspondientes a la energía de partícula en la caja. De hecho, para radios de confinamiento pequeños la coalescencia entre los niveles energéticos atómicos y los de partícula en la caja es evidente, indicando el dominio de la pared de confinamiento sobre el potencial Coulombiano. Nótese que los orbitales atómicos más extendidos (en el orden 3s, 3p, 2s, 3d, 2p) son los más afectados por el efecto de la pared conforme se reduce el tamaño de la cavidad. Es también interesante observar que el rompimiento de la degeneración de los niveles atómicos se debe al efecto de la pared, tal que en el límite de tamaños pequeños de caja, estos deben converger a los estados de partícula en la caja. Así mismo, la inspección de las curvas para la evolución de energías de la partícula en la caja sugiere el orden en que aparecen los diferentes niveles atómicos en función del tamaño de la cavidad una vez que se ha roto la degeneración: 1s, 2p, 3d, 2s, 3p y 3s. Esto puede explicarse si consideramos el efecto de la barrera centrífuga, que en el caso de la partícula en la caja está incorporado en la ecuación radial de eigenvalores [60]:

$$-\left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2}\right) R_{n\ell}(r) = 2E_{n\ell} R_{n\ell}(r), \quad (37)$$

cuyas soluciones quedan determinadas en términos de las funciones de Bessel esféricas:

$$R_{n\ell}(r) = N_{n\ell} j_\ell(k_{n\ell} r), \quad \text{con } k_{n\ell} = \sqrt{2E_{n\ell}}, \quad (38)$$

y tales que la condición de Dirichlet en $r = r_0$ se satisfaga:

$$j_\ell(k_{n\ell} r_0) = 0 \quad (39)$$

De aquí, el orden de las curvas de energía para estados de partícula en la caja con diferentes valores del número cuántico de momento angular ℓ es el que aparece en la Figura 7. Si comparamos la ec. (37) con la del átomo de hidrógeno confinado [ec. (8)], vemos que el término centrífugo es el mismo, con la diferencia de que en este caso el potencial Coulombiano electrón-núcleo contribuye con una energía atractiva adicional que compite con el efecto de la pared. El efecto de esta interacción es el responsable del cruce de las curvas de energía entre los estados $2s$ y $3d$ para $r_0 = 2 u.a.$, debido a la cercanía entre las curvas de energía de partícula en la caja para estos dos estados en este punto, a partir del cuál el potencial Coulombiano domina la interacción para radios mayores, definiendo las energías de los estados atómicos ligados para $r_0 \rightarrow \infty$, mientras que la energía de partícula en la caja tiende monotónicamente a cero. A este tipo de degeneración se le ha denominado "incidental" [33], la cuál se observa en el caso de confinamiento del átomo de hidrógeno por cavidades esféricas impenetrables en ciertos tipos de estados.

En la Ref. [33] se plantea, analiza y discute sobre este tipo de degeneración incidental, quedando como punto de análisis y debate el seguir desarrollando mayores resultados relacionados con esta observación. A continuación en la Tabla 8 se reportan tres casos obtenidos empleando esta técnica variacional en donde se presentan entrecruzamientos similares sobre las energías para diferentes tipos de estados. Estos resultados se comparan con los obtenidos por Yun et al. [33], quienes emplearon un método variacional basado en B-splines:

Tabla 8. Degeneración de tipo incidental entre diversos tipos de niveles energéticos

$E_{n\ell}$ (hartrees)	$n\ell$	$n\ell$
$r_0 = 2.0 a.u.$		
3.3591 (3.3275) ^a	2s	3d
9.6915 (9.3142) ^a	3s	4d
$r_0 = 6.0 a.u.$		
0.4251 (0.4215) ^a	3p	4f

(a) Valores obtenidos por Yun et al. [33]

A continuación en la Figura 8 se esquematiza la evolución de las posiciones nodales para aquellos estados que presentan nodos: $2s$ (1 nodo), $3s$ (dos nodos) y $3p$ (1 nodo). En cada caso expuesto podemos apreciar claramente cómo es que el comportamiento nodal en todo momento es continuo.

En la Tabla 9 se muestra la evolución de las posiciones nodales para diferentes radios de confinamiento. Para sistemas libres, $r_0 = 50.0 \text{ a.u.}$ puede apreciarse cómo es que la posición del nodo que se alcanza sobre cada estado tiende a los valores del sistema libre reportados en los textos [35-36]. En el caso de los orbitales $3s$, aún cuando las posiciones nodales a_{3s} y b_{3s} alcanzan correctamente sus valores para $r_0 \rightarrow \infty$ (así como las energías), su comportamiento cuantitativo para valores de r_0 intermedios y pequeños debe considerarse como preliminar, hasta contar con la determinación numérica precisa de la energía, como se señaló anteriormente. Sin embargo, el comportamiento cualitativo mostrado para la evolución de estas posiciones nodales es consistente en general en comparación con el caso de los otros orbitales.

Tabla 9. Evolución de la posición nodal para aquellos estados tratados en este trabajo que presentan nodos a diferentes radios de confinamiento.

r_0 (a.u.)	a_{2s} (a.u.)	a_{3p} (a.u.)	a_{3s} (a.u.)	b_{3s} (a.u.)
1.0000	0.4741	0.5729	0.2989	0.6766
2.5000	1.0655	1.3966	0.6992	1.6410
5.0000	1.6521	2.6532	1.2073	3.1001
10.0000	1.9848	4.5549	1.6859	5.2914
15.0000	2.0147	5.5210	1.8523	6.4382
50.0000	2.0009	6.0078	1.9071	7.1020

Finalmente, siguiendo con los valores reportados en la Tabla 9, notamos cómo es que en la medida en que hacemos tender el radio de confinamiento del sistema libre a valores cada vez más pequeños, en los que el electrón siente cada vez más los efectos de confinamiento, la posición del nodo sobre cada estado sigue una tendencia descrita mediante una curva monótonica continua decreciente.

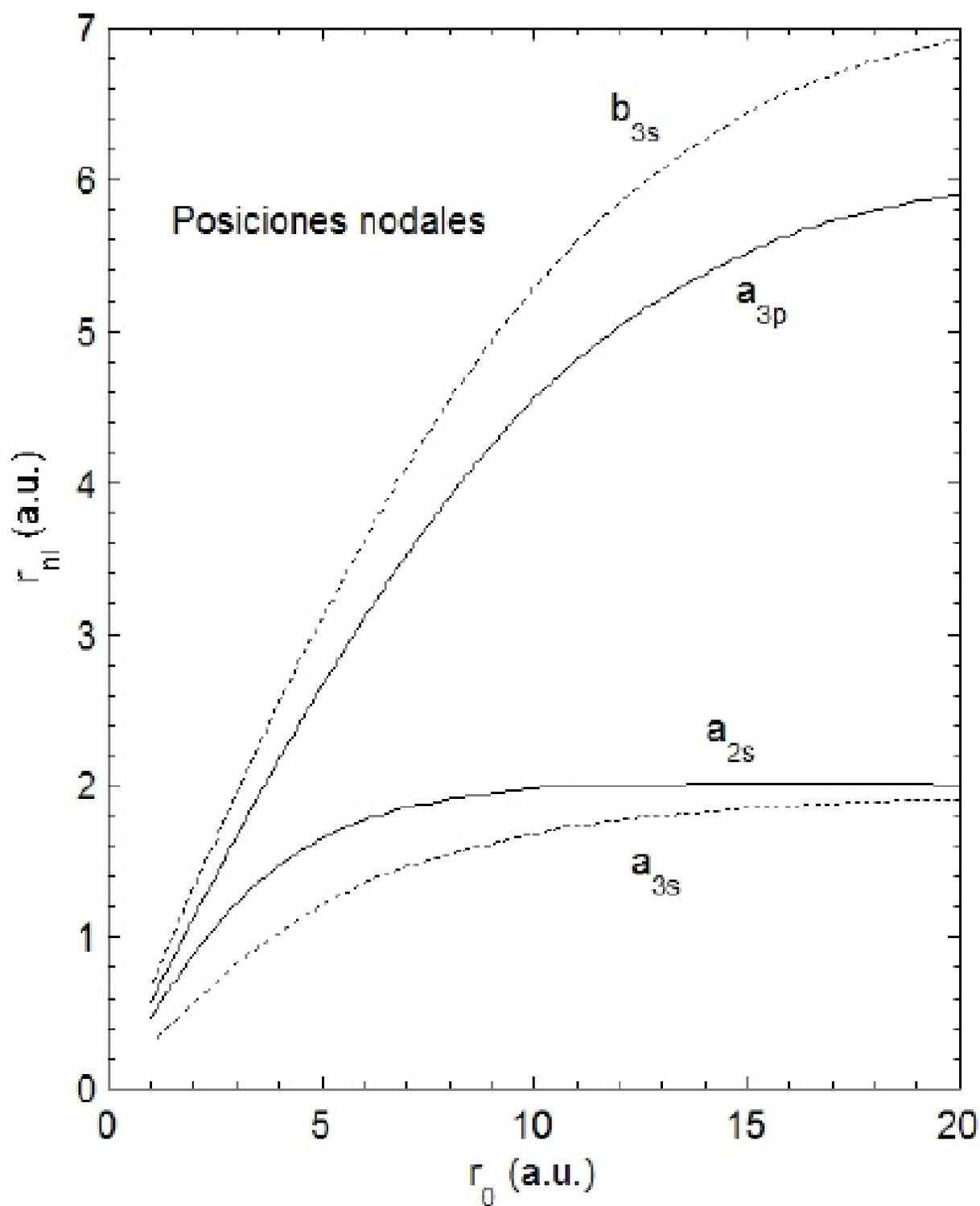


Figura 8. Comportamiento de las posiciones nodales de los estados 2s, 3s, 3p en función del radio de confinamiento

En la Figura 9 se muestra la evolución de los parámetros variacionales $\alpha_{n\ell}$ para diferentes estados en función del radio de confinamiento. El parámetro $\alpha_{n\ell}$ es el término que aparece en el argumento de la exponencial para la función de onda que se propone [ver ecs. (36-a)-(36-f)], de modo que la variación de estos parámetros conforme el radio de confinamiento se reduce, es indicativo del grado de localización de la distribución radial de carga impuesto por la cavidad. Notar que conforme el radio de confinamiento se reduce, para los estados con simetría "s" ($\ell=0$) los parámetros α_{1s} , α_{2s} y α_{3s} decrecen monotónicamente, mientras que para estados "p" ($\ell=1$) y "d" ($\ell=2$) α_{2p} , α_{3p} y α_{3d} crecen monotónicamente. La explicación de este comportamiento no es simple, pues debe considerarse conjuntamente la variación de las posiciones nodales, como se muestra en la Figura 8, conforme el radio de confinamiento se reduce. Podemos, sin embargo, dar algunos argumentos que expliquen este comportamiento partiendo de la expresión para la distancia promedio electrón-núcleo en el átomo de hidrogenoide libre para un estado dado [35]:

$$\langle r_{n\ell m} \rangle = \frac{n^2 a_0}{Z} \left[1 + \frac{1}{2} \left\{ 1 - \frac{\ell(\ell+1)}{n^2} \right\} \right] \quad (40)$$

De aquí observamos que el "tamaño" promedio de un orbital dado depende fundamentalmente del cuadrado del número cuántico principal n , con una diferencia marginal definida por el número cuántico ℓ . Para el sistema confinado, podemos considerar que los orbitales más extendidos (con $n > 1$) están sujetos a un mayor efecto de limitación espacial y por tanto quedar más localizados. En la ec. (40) se observa que para estados con $\ell=0$, $\langle r_{n\ell m} \rangle$ depende exclusivamente de n , independientemente del número de nodos que pueda tener el estado considerado. Cuando el sistema está confinado, la ec.(40) debe presentar una dependencia más compleja con las posiciones nodales y con ℓ , de modo que para los estados con $\ell=0$ y $n > 1$ la localización espacial queda determinada por las posiciones nodales, mientras que para estados con $\ell > 0$ el valor creciente del parámetro $\alpha_{n\ell}$ conforme el radio de confinamiento decrece, es necesario para garantizar una mayor localización de la función de onda dentro de la cavidad.

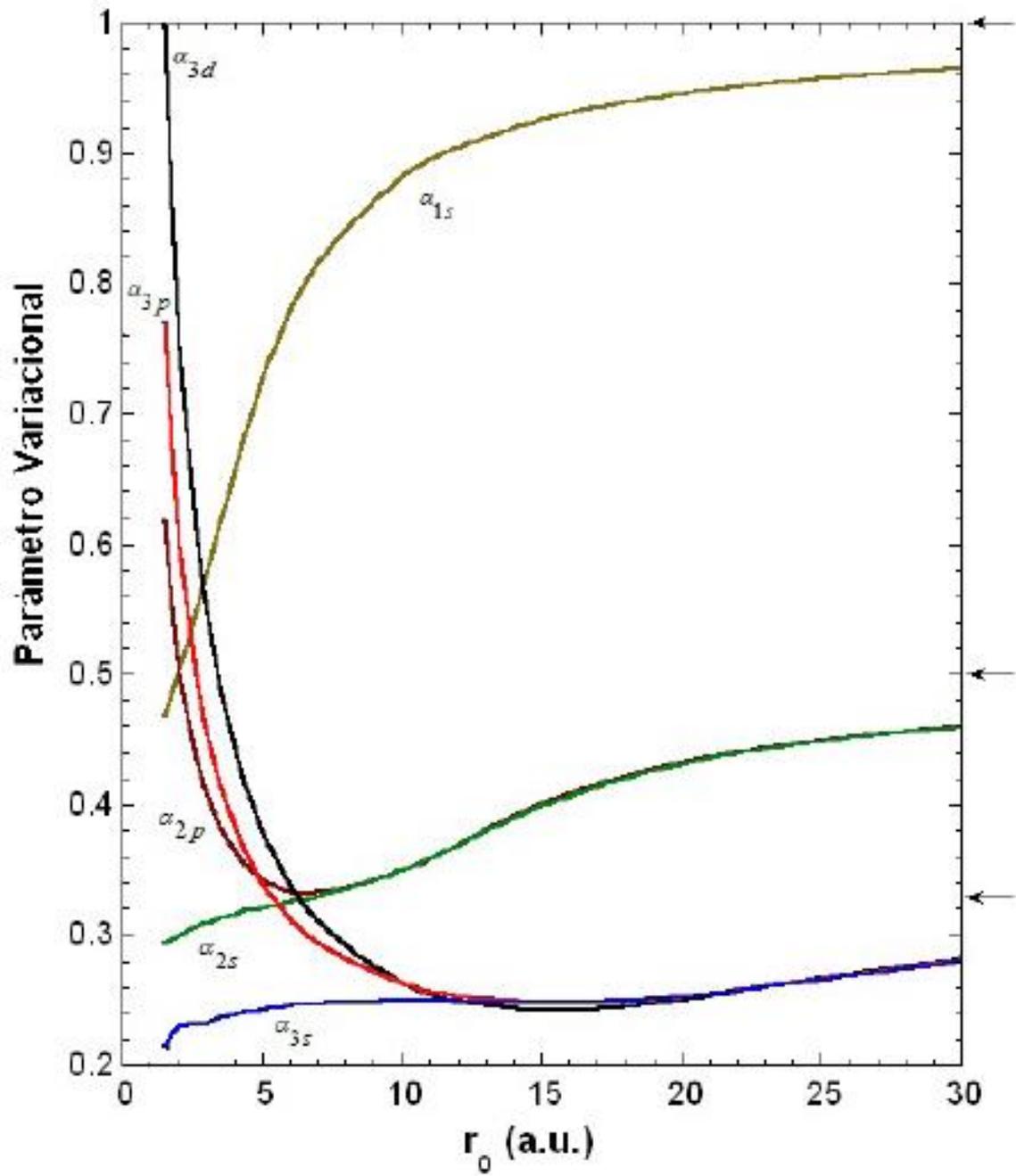


Figura 9. Evolución del parámetro variacional en función del radio de confinamiento para diferentes estados en cavidades impenetrables

Los efectos de confinamiento sobre la distribución radial de probabilidad para los estados considerados aquí, pueden apreciarse en las figuras (10a) a (10f). En estas figuras se muestra la evolución de esta distribución para diferentes radios de confinamiento indicados por flechas en la escala horizontal. Cada color de curva corresponde al comportamiento de la función de probabilidad radial para un determinado radio de confinamiento. El efecto de localización de la densidad de probabilidad conforme el radio de la cavidad se reduce es evidente. Nótese cómo las posiciones nodales para los estados 2s, 3s y 3p (Figuras 10c, 10d, 10e) se ajustan en función del radio de confinamiento, lo cuál es también evidencia de la mayor localización de estos orbitales.

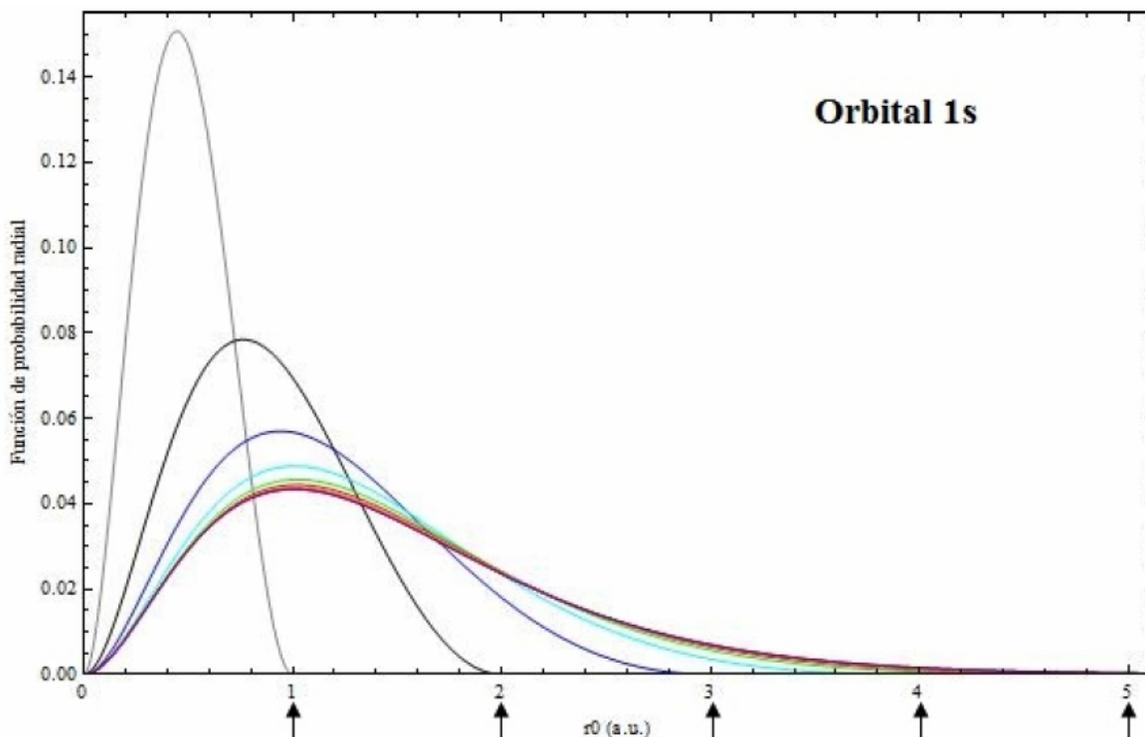


Figura 10a. Comportamiento de la función de probabilidad radial para el estado base, a diferentes radios de confinamiento fijos

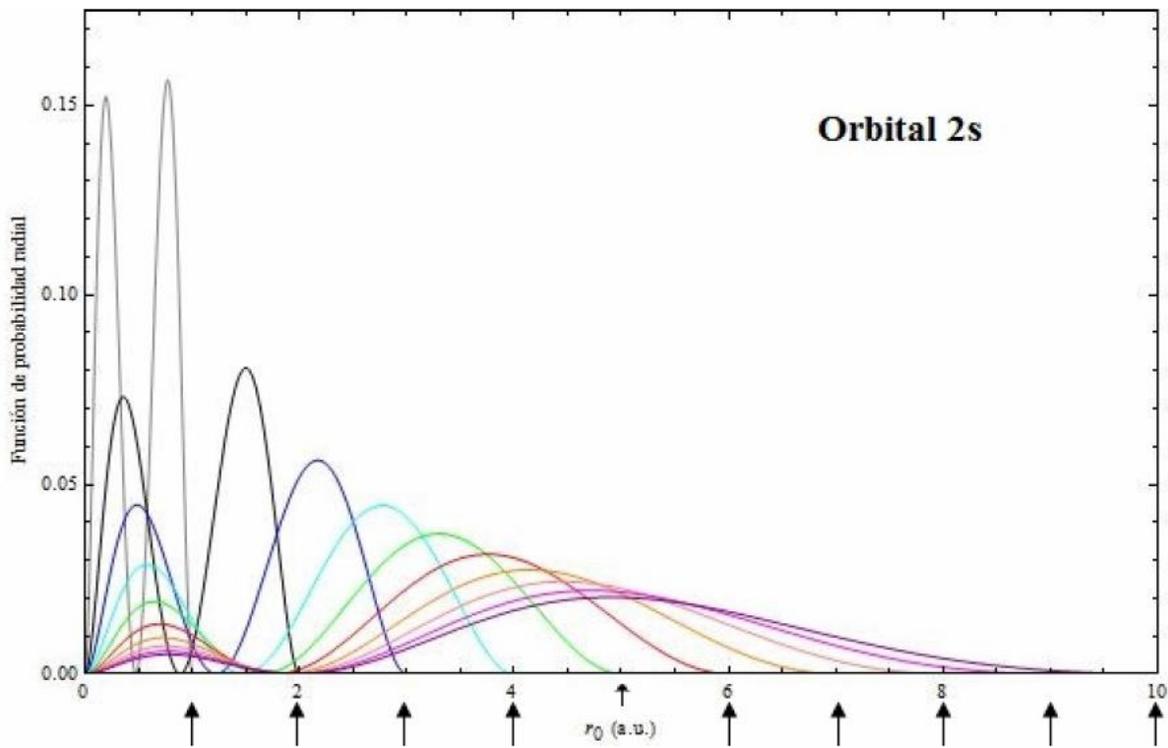


Figura 10b. Comportamiento de la función de probabilidad radial para el orbital 2s, a diferentes radios de confinamiento fijos

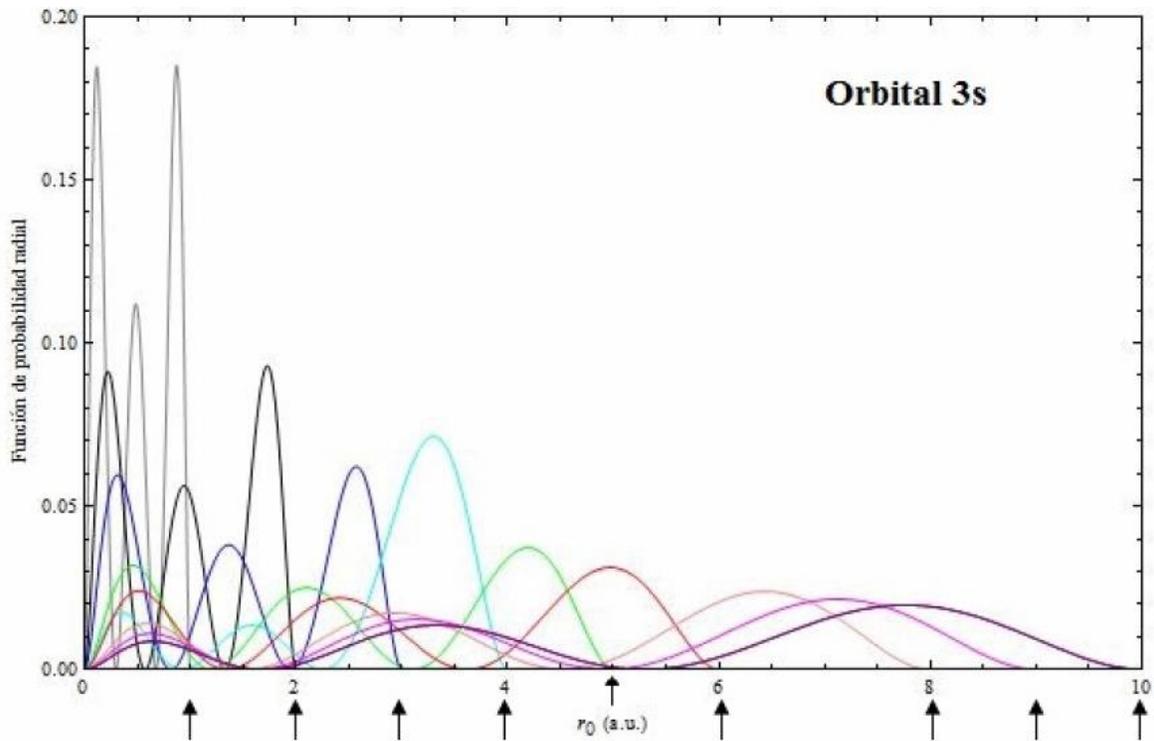


Figura 10c. Comportamiento de la función de probabilidad radial para el orbital 3s, a diferentes radios de confinamiento fijos

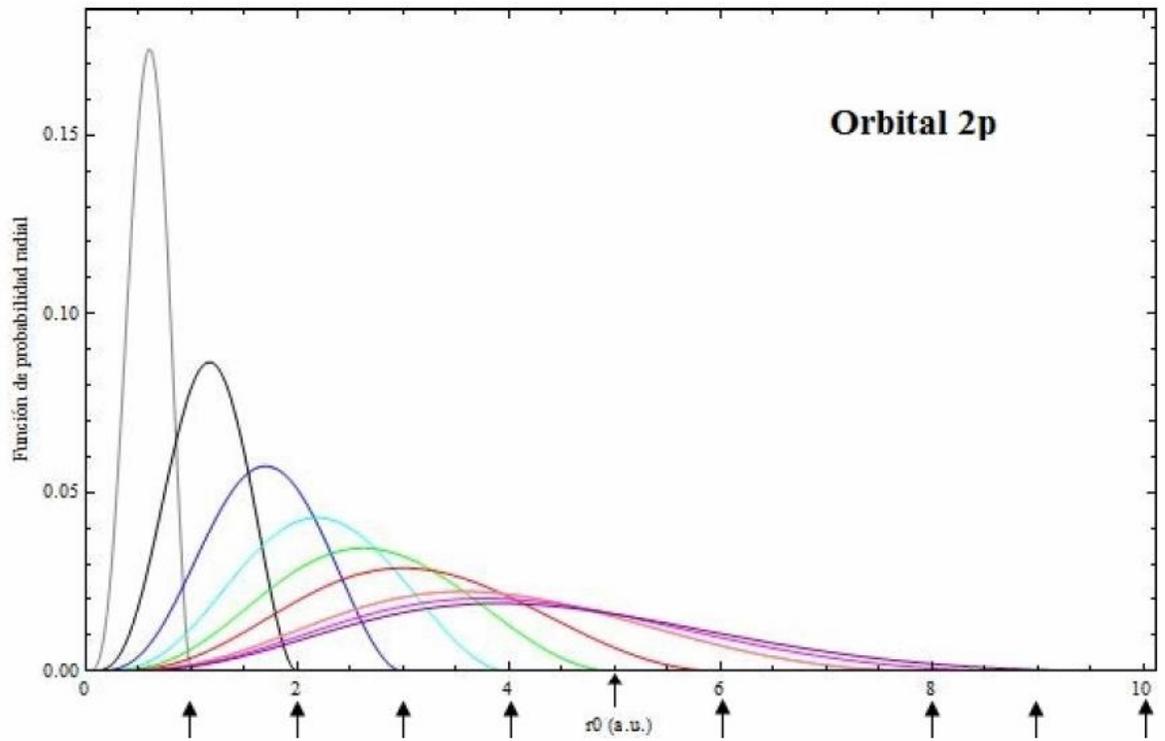


Figura 10d. Comportamiento de la función de probabilidad radial para el orbital 2p, a diferentes radios de confinamiento fijos

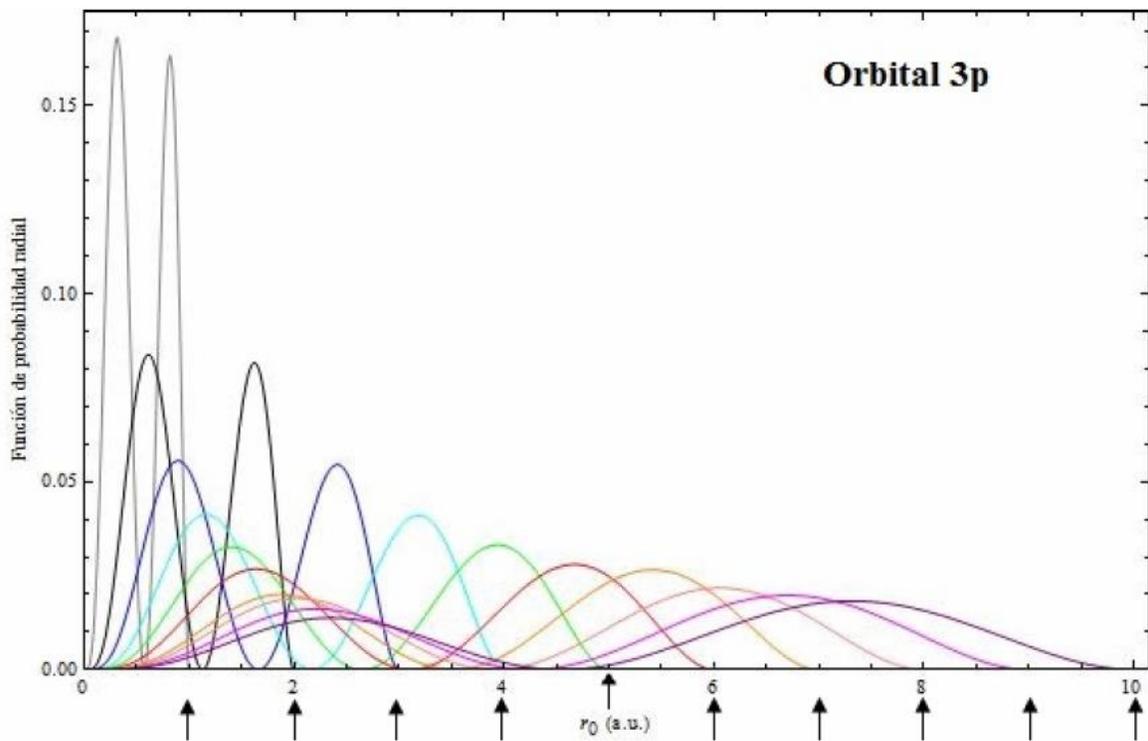


Figura 10e. Comportamiento de la función de probabilidad radial para el orbital 3p, a diferentes radios de confinamiento fijos

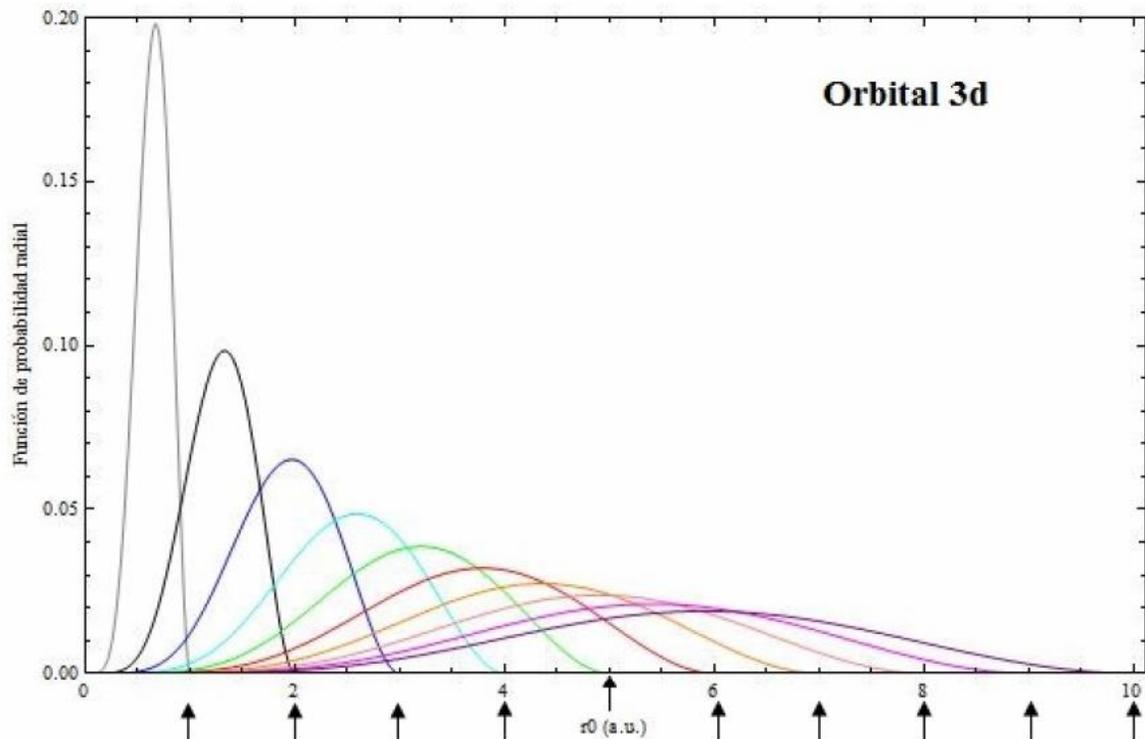


Figura 10f. Comportamiento de la función de probabilidad radial para el orbital 3d, a diferentes radios de confinamiento fijos

1.3.2 Cavidad esférica penetrable

En la sección anterior hemos visto la bondad del método variacional directo para la estimación de la energía del estado base y varios estados excitados para el átomo de hidrógeno confinado en una cavidad esférica impenetrable. El buen acuerdo cuantitativo general con los cálculos exactos se debe a la elección adecuada de la función de onda variacional, como se ha descrito.

En esta sección se aplica el mismo método para el estudio del caso penetrable, lo cuál exige definir sendas funciones ansatz variacionales para las regiones interior y exterior, respectivamente, las cuales deben satisfacer las condiciones de frontera adecuadas.

De acuerdo con las ecs. (17-a) y (17-b), el problema de Schrödinger correspondiente a este caso lo planteamos de la siguiente manera:

$$H_i \psi_i = E \psi_i \quad (r < r_0), \quad (41-a)$$

$$H_e \psi_e = E \psi_e \quad (r \geq r_0), \quad (41-b)$$

donde H_i y H_e corresponden al Hamiltoniano interior y exterior, respectivamente, dados en unidades atómicas por:

$$H_i = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z}{r}, \quad (42-a)$$

$$H_e = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_0, \quad (42-b)$$

donde V_0 corresponde a la altura de la barrera de potencial dada y con ψ_i y ψ_e las correspondientes funciones de onda ansatz interior y exterior, las cuales se eligen como se indica a continuación.

Dada la simetría esférica del problema proponemos la función de onda variacional para la región interior partiendo de las ecs. (31) y (32):

$$\psi(r, \alpha_{n\ell}) = R_{n\ell}(r, \alpha_{n\ell}) f(r, r_0, \gamma) \quad ; \quad R_{n\ell}(r; \alpha_{n\ell}) = r^\ell F(-n + \ell + 1, 2\ell + 2, \alpha_{n\ell} r) e^{-\alpha_{n\ell} r} ,$$

en donde ahora la función $f(r, r_0, \gamma)$ se denomina como función de acoplamiento [61], la cual depende de un nuevo parámetro variacional γ tal que:

$$f(r, r_0, \gamma) = (r_0 - \gamma r) \tag{43}$$

Dicha función de acoplamiento a través del parámetro γ consiste en dar la suficiente flexibilidad a la función de onda interior para acoplarse a la exterior en la frontera, dependiendo de la altura de la barrera de confinamiento. Así, el parámetro γ debe estar restringido al rango de valores $0 \leq \gamma \leq 1$, de manera que cuando $\gamma = 0$ se tiene la función para el caso libre y cuando $\gamma = 1$ la función corresponderá al caso de barrera impenetrable. Así pues, la función ansatz interior ψ_i queda definida por [61]:

$$\psi_i(r, \alpha_{n\ell}, \gamma) = R_{n\ell}^i(r, \alpha_{n\ell})(r_0 - \gamma r), \tag{44}$$

con $R_{n\ell}(r, \alpha_{n\ell})$ dada por la ec. (32).

Para la función de onda exterior ψ_e , partiendo de la dependencia funcional de la solución exacta para esta región, dada por la ec. (24) se propone:

$$\psi_e(r, \beta) = N_e r^{-\ell-1} e^{-\beta r} , \tag{45}$$

en donde se ha añadido un nuevo parámetro variacional β , el cual permite el acoplamiento adecuado en la frontera con la función interior.

Las funciones de onda interior y exterior deben satisfacer las condiciones de continuidad en la frontera:

$$\psi_i(r = r_0) = \psi_e(r = r_0) \quad (46-a)$$

$$\left. \frac{d\psi_i}{dr} \right|_{r=r_0} = \left. \frac{d\psi_e}{dr} \right|_{r=r_0} \quad (46-b)$$

A partir de dichas condiciones de frontera se puede obtener la condición de Robin, la cual relaciona los parámetros variacionales:

$$\left(\frac{1}{\psi_e} \frac{d\psi_e}{dr} \right)_{r=r_0} = \left(\frac{1}{\psi_i} \frac{d\psi_i}{dr} \right)_{r=r_0} \quad (47)$$

Así mismo, la siguiente condición de normalización debe satisfacerse:

$$\langle \psi_i | \psi_i \rangle_{r < r_0} + \langle \psi_e | \psi_e \rangle_{r \geq r_0} = 1 \quad (48)$$

A partir de la construcción del Hamiltoniano para cada región podemos determinar la expresión variacional para la energía. Para ello hacemos uso de la siguiente expresión:

$$E(r_0, \alpha_{nl}, \beta, \gamma, V_0) = \left. \frac{\langle \psi_i | H_i | \psi_i \rangle}{\langle \psi_i | \psi_i \rangle} \right|_{r < r_0} + \left. \frac{\langle \psi_e | H_e | \psi_e \rangle}{\langle \psi_e | \psi_e \rangle} \right|_{r \geq r_0} \quad (49)$$

La cual es optimizada con respecto de los parámetros variacionales $\alpha_{nl}, \beta, \gamma$ para valores dados de r_0 y V_0 .

1.3.2.1 Resultados

A continuación se muestran las funciones de onda ansatz que se trataron en este trabajo para ambas regiones:

Región interior:

$$\psi_{1s}^i = N_{1s}^i e^{-\alpha_{1s} r} (r_0 - \gamma_{1s} r)$$

$$\psi_{2s}^i = N_{2s}^i e^{-\alpha_{2s} r} (a_{2s} - r) (r_0 - \gamma_{2s} r)$$

$$\psi_{2p}^i = N_{2p}^i r e^{-\alpha_{2p} r} (r_0 - \gamma_{2p} r)$$

$$\psi_{3s}^i = N_{3s}^i e^{-\alpha_{3s} r} (r^2 + Ar + B) (r_0 - \gamma_{3s} r)$$

$$\psi_{3p}^i = N_{3p}^i e^{-\alpha_{3p} r} (a_{3p} - r) (r_0 - \gamma_{3p} r)$$

Región exterior:

$$\psi_{1s}^e(r, \beta_{1s}) = N_{1s}^e r^{-1} e^{-\beta_{1s} r}$$

$$\psi_{2p}^e(r, \beta_{2p}) = N_{2p}^e r^{-2} e^{-\beta_{2p} r}$$

$$\psi_{3d}^e(r, \beta_{3d}) = N_{3d}^e r^{-3} e^{-\beta_{3d} r}$$

$$\psi_{2s}^e(r, \beta_{2s}) = N_{2s}^e r^{-1} e^{-\beta_{2s} r}$$

$$\psi_{3p}^e(r, \beta_{3p}) = N_{3p}^e r^{-2} e^{-\beta_{3p} r}$$

Tal y como se discutió anteriormente en el caso de confinamiento por cavidad esférica impenetrable para estados excitados con la misma simetría debe considerarse el criterio de ortogonalidad para contar con las ecuaciones subsidiarias que permitan determinar las posiciones nodales, las cuales están definidas por los parámetros variacionales correspondientes.

Las Tablas 10 y 11 muestran los valores de la energía para el estado base del átomo de hidrógeno confinado en una cavidad esférica penetrable para barreras de potencial $V_0 = 0$ y 2 u.a. comparados con los cálculos exactos de Ley-Koo y Rubinstein [30] para valores específicos de radio de confinamiento.

Tabla 10. Energías exactas obtenidas por Ley-Koo y Rubinstein [30] y variacionales, para estado base de átomo de hidrógeno confinado por una cavidad esférica de paredes penetrables para barrera de potencial $V_0 = 0$ a diferentes radios de confinamiento (r_0).

r_0 (u.a.)	Energía (Hartrees)	
	Orbital 1s Ref. [30]	Orbital 1s Var.
1.0000	-0.1250	-0.1250
1.2592	-0.2551	-0.2551
2.0491	-0.4367	-0.4366
3.1541	-0.4901	-0.4899
4.0889	-0.4980	-0.4979
5.7782	-0.4999	-0.4999

Tabla 11. Energías exactas obtenidas por Ley-Koo y Rubinstein [30] y variacionales, para estado base de átomo de hidrógeno confinado por una cavidad esférica de paredes penetrables para barrera de potencial $V_0 = 2$ a diferentes radios de confinamiento (r_0).

r_0 (u.a.)	Energía (Hartrees)	
	Orbital 1s Ref. [30]	Orbital 1s Var.
1.0079	0.5000	0.5002
1.5470	-0.1250	-0.1250
2.4568	-0.4131	-0.4127
3.0029	-0.4623	-0.4614
4.0269	-0.4921	-0.4911
5.7566	-0.4995	-0.4991

A fin de analizar situaciones físicamente más realistas en donde el electrón pueda escapar de la región de confinamiento, a continuación en las Figuras 11-12 se muestra la evolución de las energías como función del tamaño de la cavidad para los diferentes estados tratados y alturas de barrera de potencial específicas. Puede apreciarse en ambos gráficos cómo es que para radios de confinamientos grandes, los valores de las energías para los estados tratados tienden respectivamente a los casos de átomo libre; en tanto que para radios de confinamiento cada vez más pequeños, el comportamiento de las curvas de energía para los diferentes estados tiende al valor de la altura de barrera de potencial. En estos casos se llega a un radio crítico, en el que el electrón comenzará a abandonar la región de confinamiento hasta escaparse de la caja.

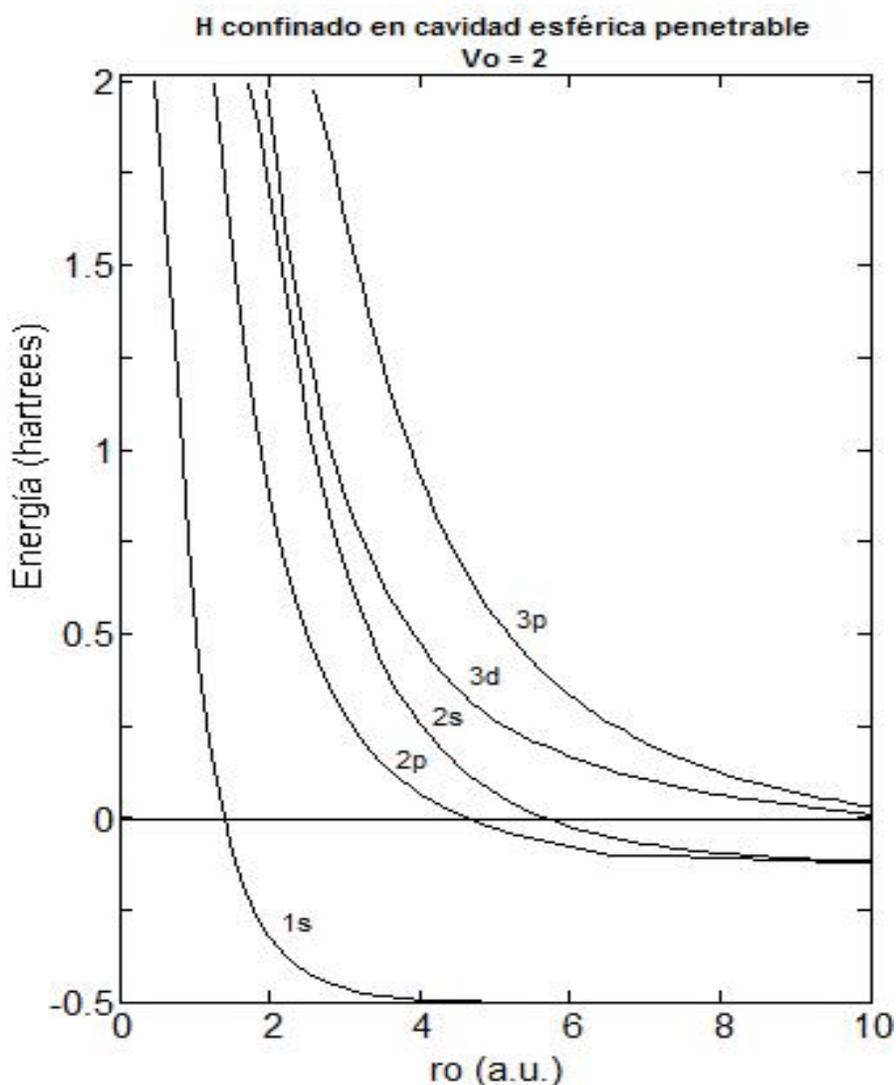


Figura 11. Evolución de las energías a una barrera de potencial fija $V_0 = 2$ para los diferentes estados tratados.

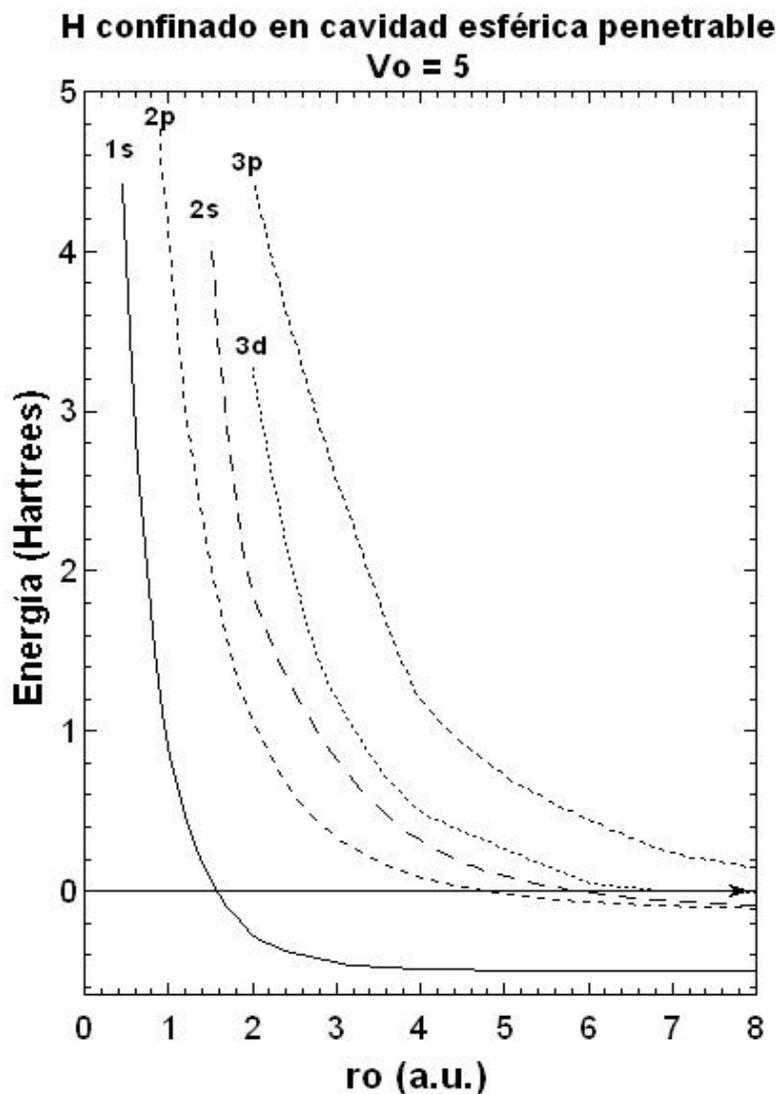


Figura 12. Evolución de las energías a una barrera de potencial fija $V_0 = 5$ para los diferentes estados tratados.

En las Figuras 13-14 se muestra el comportamiento de la energía del estado base, así como la del estado excitado $2s$ para diferentes alturas de barrera de potencial. En estas gráficas se puede ver cómo la energía electrónica se aproxima al valor de la altura de la barrera para valores críticos del radio de confinamiento. A diferencia con el caso de paredes impenetrables, en donde el electrón no puede dejar la región de confinamiento, en el caso penetrable se representa la situación físicamente más realista en la que el electrón puede escapar de la región de confinamiento, definida por V_0 , la cuál es indicativa de la capacidad de confinamiento del medio.

Es de destacarse de la alta exactitud y eficacia del tratamiento variacional. En la Figura 13 se presenta la evolución de la energía para el estado base en función del tamaño de la cavidad para diferentes alturas de barrera de potencial. Los cálculos variacionales corresponden a las curvas discontinuas, mientras que los símbolos corresponden a cálculos exactos reportados en la Ref. [30] (ver Tablas 10 y 11). El buen acuerdo observado con los cálculos exactos es indicativo del adecuado desempeño del método variacional, una vez que se ha elegido juiciosamente una función prueba apropiada para el problema.

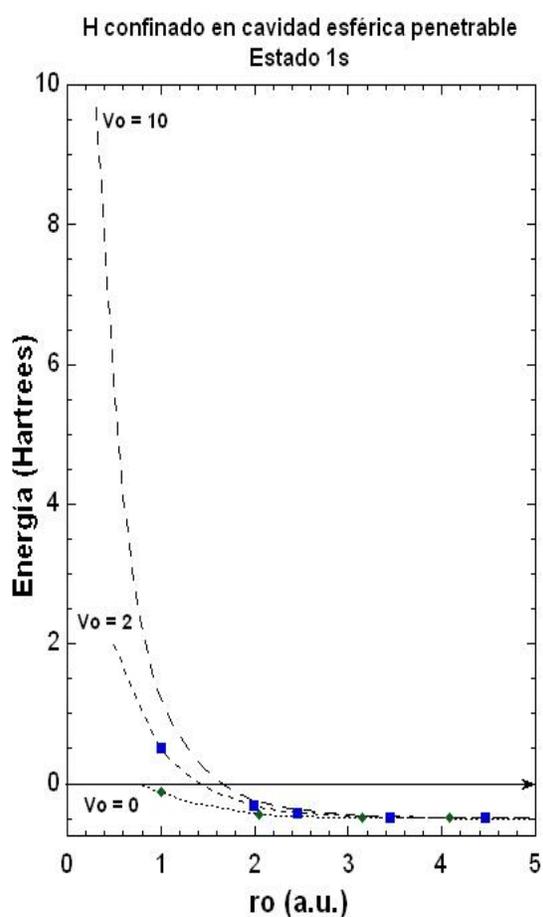


Figura 13. Evolución de la energía en diferentes barreras de potencial para el estado base

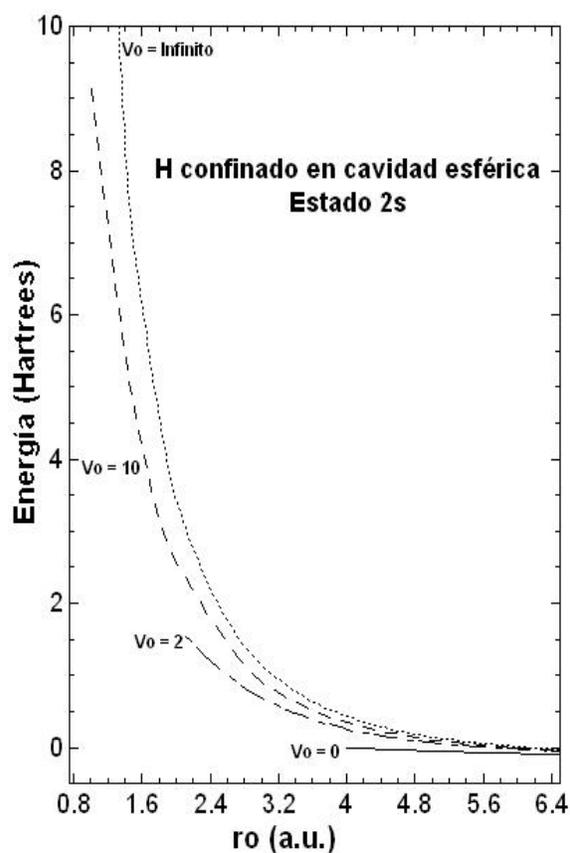


Figura 14. Evolución de la energía en diferentes barreras de potencial para el estado 2s

Las Figuras 15-16 muestran el comportamiento de las posiciones nodales correspondientes a los orbitales $2s$ y $3p$, respectivamente, como función del radio de confinamiento para diferentes alturas de barreras de potencial. De aquí notamos una vez más que para cada altura de barrera de potencial asignada las posiciones nodales varían monótonicamente hasta el punto en que la cavidad alcanza su radio crítico, como se observa de las Figuras 13 y 14. Por otro lado, en la medida en que hacemos crecer el radio de confinamiento de la caja, las posiciones nodales para todas las alturas de barrera de potencial tratadas convergen a un mismo punto: la posición del nodo que se adquiere para el sistema libre, como es de esperarse.

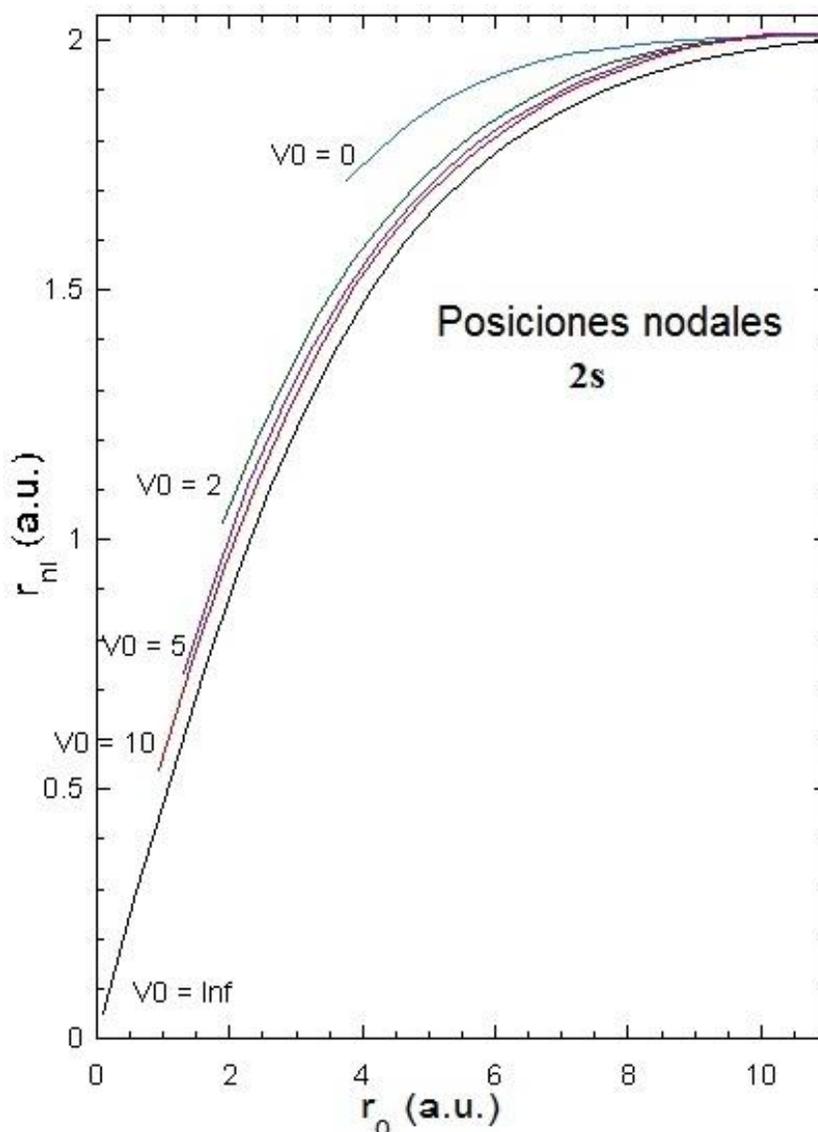


Figura 15. Comportamiento de la posición nodal para el orbital $2s$ en función de r_0 a diferentes alturas de barrera de potencial

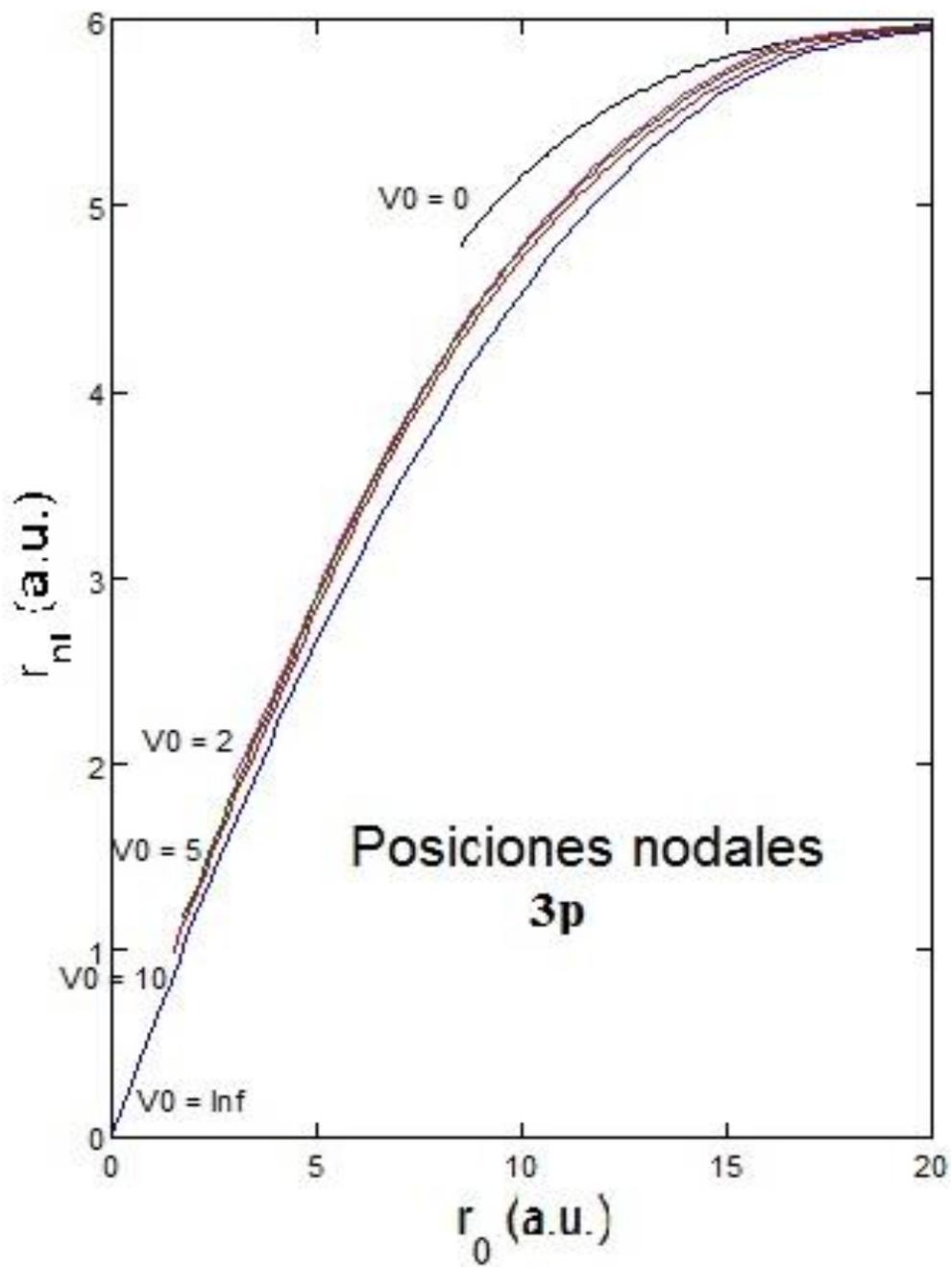


Figura 16. Comportamiento de la posición nodal para el orbital 3p en función de r_0 a diferentes alturas de barrera de potencial

Como ejemplo para observar el comportamiento de las funciones de onda dentro y fuera de la cavidad, tomemos los orbitales $2s$ y $3p$ para diferentes radios de confinamiento. En las Figuras 17-18 se muestran los efectos de confinamiento que se siguen para cada una de las funciones de onda tratadas. Las flechas en cada una de las curvas indican la frontera entre la función de onda en la región interior con la función de onda en la región exterior. De hecho, el que las funciones de onda para cada estado tratado sean continuas, es una muestra directa de la correcta propuesta que se siguió dentro del planteamiento de las funciones variacionales tipo prueba y su correcta aplicación del método variacional directo.

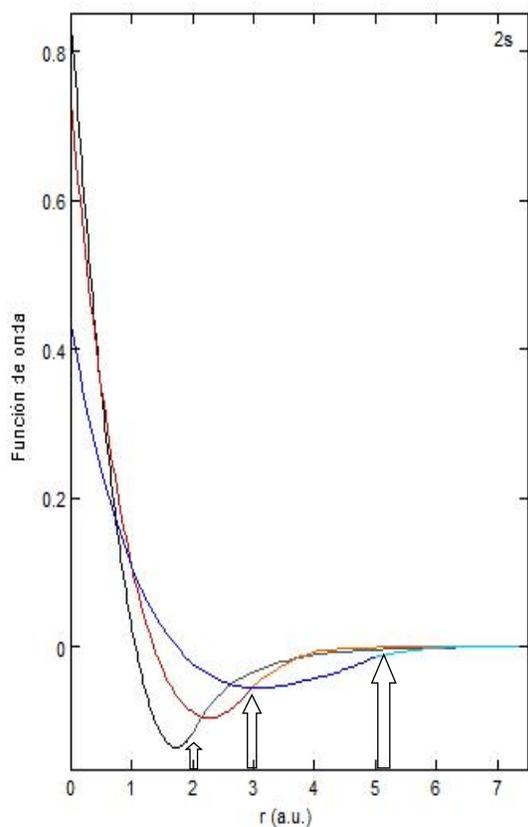


Figura 17. Comportamiento de la función de onda para el estado $2s$, para algunos valores de r indicados por las flechas

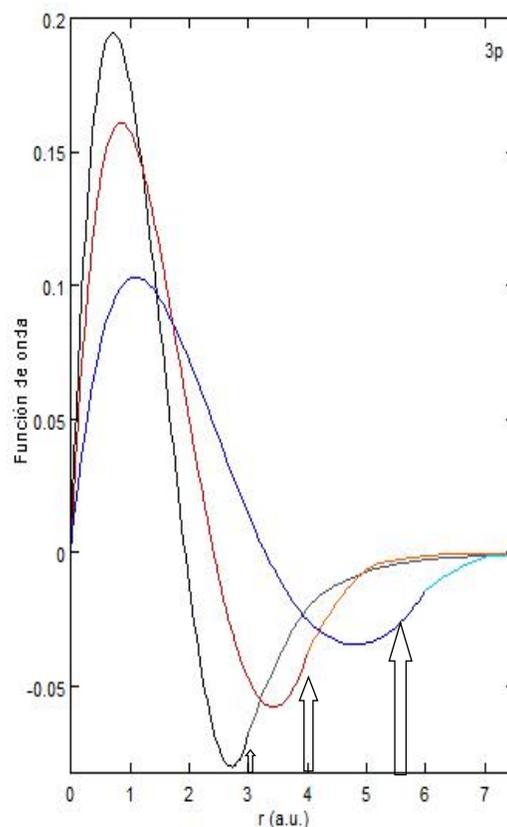


Figura 18. Comportamiento de la función de onda para los estado $3p$, para algunos valores de r indicados por las flechas

Capítulo 2. Átomo de hidrógeno dentro de una cavidad esferoideal prolata impenetrable

2.1 Motivación

En el capítulo anterior se ha mostrado la capacidad del método variacional directo para estudiar la evolución energética y comportamiento de la función de onda para el estado base y algunos estados excitados del átomo de hidrógeno confinado por una cavidad esférica impenetrable y penetrable. Resulta de interés, sin embargo, estudiar situaciones en las que la geometría de la cavidad de confinamiento no sea necesariamente esférica. Esto, debido a que pueden existir situaciones en las que las condiciones de confinamiento no son isotrópicas, como por ejemplo lo que sucede en el caso de impurezas hidrogenoides atrapadas en puntos cuánticos ovoidales [57].

Siguiendo una estrategia similar a la desarrollada en el capítulo anterior, en este capítulo estudiamos variacionalmente los efectos de confinamiento sobre el átomo de hidrógeno debido a cavidades esferoideales prolatas con paredes impenetrables. Así mismo, con el fin de confirmar la utilidad del método variacional directo, se comparan los resultados obtenidos mediante este método con cálculos exactos correspondientes reportados en la literatura.

Es importante mencionar que el tratamiento variacional que se presenta en este capítulo corresponde a una revisión detallada del trabajo originalmente publicado por Cruz et al. [42], con algunas adiciones aportadas aquí. Para dar un carácter autocontenido a este tratamiento, se considera pertinente presentar de manera resumida el trabajo pionero de Coulson y Robinson [37] sobre la solución exacta de la ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno libre en coordenadas esferoideales prolatas. Este es el punto de partida para establecer las funciones variacionales *ansatz* para el sistema confinado. Por otra parte, con el propósito de comparar los resultados variacionales con cálculos exactos, también se discute la solución de la ecuación de Schrödinger para el sistema de dos centros confinado por una cavidad esferoideal prolata desarrollado por Ley-Koo y Cruz [38].

2.2 Breve descripción de la solución de la ecuación de Schrödinger para el átomo libre en coordenadas esferoidales prolatas

El carácter central de la interacción coulombiana electrón-núcleo para el átomo de hidrógeno permite emplear a las coordenadas esféricas como el sistema natural de representación del hamiltoniano lo cual, como hemos visto en el capítulo anterior, conlleva a la solución exacta de la ecuación de Schrödinger expresada como el producto de una función radial $R(r)$ y la función angular $Y_\ell^m(\vartheta, \varphi)$. Hemos visto que esta característica se mantiene cuando el átomo se confina por una cavidad esférica con el núcleo anclado en su centro. Es decir, la geometría de la cavidad de confinamiento es compatible con el sistema de coordenadas empleado, permitiendo un tratamiento más simple para la solución del problema.

Siguiendo esta premisa, nos preguntamos sobre otro sistema de coordenadas ortogonales compatible con una cavidad de confinamiento de geometría esferoidal dentro de la cuál se ubique al átomo de hidrógeno y que a la vez permita estudiar al sistema libre en esa representación de coordenadas. En este caso, las coordenadas esferoidales prolatas resultan adecuadas, las cuales consisten en un conjunto infinito de esferoides e hiperboloides de revolución confocales y mutuamente ortogonales, como se detalla en el Apéndice A.2. Este tipo de coordenadas resulta adecuado para el estudio del problema de dos centros, ubicados en las posiciones focales $z = +D$ y $z = -D$, de manera que, si consideramos simetría azimutal alrededor del eje z , la posición de cualquier punto sobre un plano, definido por un ángulo azimutal φ , que contiene a los focos queda determinada por la distancia a cada foco y la distancia interfocal. De aquí que la definición de la coordenada esferoidal ξ e hiperboloidal η dadas en el Apéndice A.2 permite ubicar al mismo punto en la intersección de una elipse (coordenada ξ) y una hipérbola (coordenada η) confocales sobre el plano meridiano definido por la coordenada azimutal φ .

En esta Sección se revisa el trabajo de Coulson y Robinson [37] sobre el estudio del átomo de hidrógeno libre en coordenadas esferoidales prolatas, con el fin de poder introducirnos al estudio de este sistema confinado por cavidades esferoidales prolatas de paredes duras.

La primera consideración que se establece es situar al núcleo del átomo de hidrógeno en uno de los focos, ya que de esta manera la ecuación de Schrödinger resulta separable y por lo tanto el problema puede resolverse de manera exacta. De esta manera se pueden obtener expresiones para la función de onda para cualquier estado, lo cual es de utilidad para el tratamiento variacional de sistemas cuánticos confinados para este tipo de geometrías.

En el trabajo de Coulson y Robinson [37] la distancia interfocal se define como R , la cuál corresponde a $2D$ según lo presentado en el Apéndice A.2. Aquí seguiremos la notación de estos autores.

La ecuación de Schrödinger para un átomo de hidrógeno libre en coordenadas esferoidales prolatas es de la forma:

$$\hat{H}\psi(\xi, \eta, \phi) = E\psi(\xi, \eta, \phi) \quad (50)$$

La ecuación de Schrödinger asociada en términos de estas coordenadas resulta (en unidades atómicas):

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \xi} \left[(\xi^2 - 1) \frac{\partial \psi}{\partial \xi} \right] + \frac{\partial}{\partial \eta} \left[(1 - \eta^2) \frac{\partial \psi}{\partial \eta} \right] + \left[(\xi^2 - 1)^{-1} + (1 - \eta^2)^{-1} \right] \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} \\ + \left[\frac{1}{2} ER^2 (\xi^2 - \eta^2) + R(\xi - \eta) \right] \psi = 0 \end{aligned} \quad (51)$$

Lo siguiente será proponer un cambio de variable p :

$$p^2 = -\frac{1}{2}ER^2,$$

en cuyo caso al considerar un problema de estados ligados, E deberá ser una cantidad negativa. El problema de Schrödinger por tratarse de ser una solución separable es el siguiente:

$$\psi(\xi, \eta, \phi) = X(\xi) Y(\eta) \Phi(\phi) \quad (52)$$

De esta forma, el nuevo sistema de ecuaciones diferenciales por resolver es el siguiente:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d}{d\xi} \left[(\xi^2 - 1) \frac{dX}{d\xi} \right] + \left[A + R\xi - p^2 \xi^2 - m^2 (\xi^2 - 1)^{-1} \right] X = 0 \quad (53) \\ \frac{d}{d\eta} \left[(1 - \eta^2) \frac{dY}{d\eta} \right] - \left[A + R\eta - p^2 \eta^2 + m^2 (1 - \eta^2)^{-1} \right] Y = 0 \quad (54) \\ \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} + m^2 \Phi = 0 \quad (55) \end{array} \right.$$

La ec. (55) tiene como solución:

$$\Phi(\phi) = e^{\pm mi\phi}, \quad (56)$$

con $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$, lo cuál corresponde a los estados $\sigma, \pi, \delta \dots$ etc., respectivamente.

A continuación procedemos a resolver el sistema de ecuaciones diferenciales descrito mediante las expresiones (53)-(54).

Solución a la ec. (53)

La ecuación diferencial a resolver es la siguiente:

$$\frac{d}{d\xi} \left[(\xi^2 - 1) \frac{dX}{d\xi} \right] + \left[A + R\xi - p^2 \xi^2 - m^2 (\xi^2 - 1)^{-1} \right] X = 0 \quad , \quad \xi \in [1, \infty)$$

Cuya solución analítica toma la forma:

$$X(\xi) = e^{-p\xi} (\xi^2 - 1)^{m/2} f(\xi) \quad (57)$$

Dentro de la cual $f(\xi)$ satisface con la siguiente ecuación diferencial:

$$(\xi^2 - 1) \frac{d^2 f}{d\xi^2} + 2[(m+1)\xi - p(\xi^2 - 1)] \frac{df}{d\xi} + [2p\sigma\xi + A - p^2 + m(m+1)]f = 0 \quad , \quad (58)$$

donde σ denota a una variable física la cual toma la forma:

$$\sigma = \frac{R}{2p} - (m+1)$$

La ec. (57) presenta singularidades regulares en el punto $\xi = \pm 1$.

Proponiendo el siguiente cambio de variable:

$$t = \xi - 1, \quad \text{cuyo dominio es el siguiente:} \quad t \in (0, \infty),$$

la ec. (58) se reduce en resolver:

$$(t^2 + 2t) \frac{d^2 f}{dt^2} + 2[-pt^2 + (m+1-2p)t + (m+1)] \frac{df}{dt} + [2p\sigma t + B]f = 0 \quad (59)$$

donde:

$$B \equiv 2p\sigma + A - p^2 + m(m+1)$$

Una solución tipo prueba que satisfaga la ec. (59) es la siguiente:

$$f(t) = \sum_0^{\infty} a_s t^{c+s}, \quad (60)$$

que en cuyo caso arroja la siguiente ecuación indicial:

$$2c(c+m)a_0 = 0, \quad (a_0 \neq 0)$$

Ahora surgen dos casos, dependiendo de si m es nulo o bien un entero positivo. Primero supongamos que m es un entero positivo. De este modo $c = 0$ o $c = -m$, y las soluciones básicas son:

$$f_1(t) = 1 + a_1(c)t + a_2(c)t^2 + \dots \quad \text{para } c = 0$$

$$f_2(t) = t^{-m} + a_1'(c)t^{-m+1} + a_2'(c)t^{-m+2} + \dots \quad \text{para } c = -m$$

Hemos establecido a_0 y $a_0' = 1$ sin pérdida de la generalidad. La solución general es una combinación lineal de $C_1 f_1(t) + C_2 f_2(t)$, donde C_1 y C_2 son constantes arbitrarias. De esta forma la solución sobre $f(\xi)$ es el siguiente:

$$f(\xi) = C_1 f_1(\xi - 1) + C_2 f_2(\xi - 1) \quad (61)$$

Por consiguiente:

$$X(\xi) = C_1 e^{-p\xi} (\xi^2 - 1)^{m/2} f_1(\xi - 1) + C_2 e^{-p\xi} (\xi^2 - 1)^{-m/2} f_2(\xi - 1) \quad (62)$$

En $\xi = 1$ el segundo término es del orden $(\xi - 1)^{-m/2}$. Por consiguiente, escogemos $C_2 = 0$ para que $X(\xi)$ sea una solución físicamente aceptable.

Sin embargo, si m es cero, la ecuación índica que tiene dos raíces iguales $c = 0$ y por consiguiente las soluciones básicas forman una serie del tipo $f_1(t) = 1 + a_1(c)t + a_2(c)t^2 + \dots$, como antes y $f_3(t) = f_1(t) \ln(t) + (\partial/\partial t) f_1(t)$ con $c = 0$. De este modo, la solución general es de la forma $C_3 f_1(t) + C_4 f_3(t)$, y:

$$X(\xi) = C_3 e^{-p\xi} f_1(\xi - 1) + C_4 e^{-p\xi} f_3(\xi - 1)$$

El término en C_4 presenta una singularidad logarítmica en $\xi = 1$ de manera que resulta conveniente elegir $C_4 = 0$ a fin de que $X(\xi)$ sea una solución físicamente aceptable.

De esta forma, podemos ver que para cualesquiera que sea el valor de m , la solución sobre la ecuación de ξ es la siguiente:

$$X(\xi) = K_1 e^{-p\xi} (\xi^2 - 1)^{m/2} f_1(\xi - 1), \quad (63)$$

con K_1 como cualquier constante.

Solución a la ec. (54)

La ecuación diferencial a resolver es la siguiente:

$$\frac{d}{d\eta} \left[(1 - \eta^2) \frac{dY}{d\eta} \right] - \left[A + R\eta - p^2 \eta^2 + m^2 (1 - \eta^2)^{-1} \right] Y = 0, \quad \eta \in [-1, 1]$$

Su solución analítica toma la forma:

$$Y(\eta) = e^{-p\eta} (1 - \eta^2)^{m/2} g(\eta), \quad (64)$$

que cómo podemos apreciar la solución (64) toma una representatividad muy similar con respecto a la expresión (57).

Proponiendo el siguiente cambio de variable:

$$u = \eta - 1, \quad \text{cuyo dominio es el siguiente:} \quad u \in (-2, 0),$$

obtenemos:

$$g(u) = C_5 f_1(u) + C_6 f_2(u)$$

La cual debe satisfacer la siguiente ecuación diferencial:

$$\left(u^2 + 2u\right) \frac{d^2 g}{du^2} + 2 \left[-pu^2 + (m+1-2p)u + (m+1) \right] \frac{dg}{du} + [2p\sigma u + B]g = 0 \quad (65)$$

Al igual que antes, $C_6 = 0$ al considerar el comportamiento sobre $\eta = 1$ para $m = 0$ y $m \neq 0$.

De este modo, la solución a la ec. (54) es la siguiente:

$$Y(\eta) = K_2 e^{-p\eta} (1-\eta^2)^{m/2} f_1(\eta-1), \quad (66)$$

con K_2 como una constante cualquiera.

Una inspección rápida sobre las soluciones (63) y (66) sugiere un paralelismo entre las variables ξ y η , sin embargo pese a la similitud entre ambas soluciones, se debe tomar en cuenta que el rango de definición de las variables ξ y η es diferente.

De acuerdo con los resultados obtenidos para las funciones $X(\xi)$, $Y(\eta)$ y $\Phi(\phi)$ dadas por las ecuaciones (56), (63) y (66), la función de onda total para el átomo de hidrógeno libre en coordenadas esferoidales prolatas resulta:

$$\Psi_{n,m,k} = e^{-\frac{R}{2n}(\xi+\eta)} \left\{ (\xi^2 - 1) (1 - \eta^2) \right\}^{m/2} f_k(\xi) f_k(\eta) e^{\pm mi\phi}, \quad (67)$$

donde;

$$f_k(t) = 1 + a_1 t + a_2 t^2 + \dots + a_\sigma t^\sigma, \quad (68)$$

corresponde a un polinomio cuyos coeficientes implican el valor propio sobre A_k con $k = 1, 2, \dots, n - m$.

El análisis de Coulson y Robinson para obtener los coeficientes en la ec. (68) es bastante complejo para ser incorporado en este trabajo. El lector interesado puede consultar la Ref. [37] para los detalles.

Del trabajo de estos autores, se presentan algunas de las soluciones más simples para la función de onda, de manera que en los casos en que n corresponde a los valores 1, 2 y 3 se tienen las siguientes funciones de onda para los estados que se indican.

Aquí $A' = A - (R^2 / 4n^2)$ donde A es la constante de separación para las ecs. (53) y (54).

Estado $1\ell\sigma$

$$n = 1, m = 0:$$

$$\Psi_{n=1, m=0} = e^{-\frac{R}{2}(\xi+\eta)} \quad (69)$$

$$A' = 0$$

Estado $2\ell\sigma$

$$n = 2, m = 0:$$

$$\Psi_{n=2,m=0} = e^{-\frac{R}{4}(\xi+\eta)} \left(\xi - \frac{R}{2}A' \right) \left(\eta - \frac{R}{2}A' \right) \quad (70)$$

$$A' (A' + 2) = \frac{R^2}{4}$$

Estado $2\ell\pi$

$$n = 2, m = 1:$$

$$\Psi_{n=2,m=1} = e^{-\frac{R}{4}(\xi+\eta)} \left\{ (\xi^2 - 1) (1 - \eta^2) \right\}^{1/2} e^{\pm i\phi} \quad (71)$$

$$A' + 2 = 0$$

Estado $3\ell\sigma$

$$n = 3, m = 0:$$

$$\Psi_{n=3,m=0} = e^{-\frac{R}{6}(\xi+\eta)} \left(\xi^2 - 3(A' + 6) \frac{\xi}{R} + \left(1 + \frac{8}{A'} \right) \right) \left(\eta^2 - 3(A' + 6) \frac{\eta}{R} + \left(1 + \frac{8}{A'} \right) \right) \quad (72)$$

$$A' (A' + 2) (A' + 6) = (A' + 4) \frac{4R^2}{9}$$

Estado $3\ell\pi$

$n = 3, m = 1 :$

$$\Psi_{n=3,m=1} = e^{-\frac{R}{6}(\xi+\eta)} (\xi^2 - 1)^{m/2} (1 - \eta^2)^{m/2} \left(\xi - \frac{R}{3}(A' + 2) \right) \left(\eta - \frac{R}{3}(A' + 2) \right) e^{\pm i\phi} \quad (73)$$

$$(A' + 2)(A' + 6) = \frac{R^2}{9}$$

Estado $3\ell\delta$

$n = 3, m = 2 :$

$$\Psi_{n=3,m=2} = e^{-\frac{R}{6}(\xi+\eta)} (\xi^2 - 1)(1 - \eta^2) e^{\pm 2i\phi} \quad (74)$$

$$A' + 6 = 0$$

Estas expresiones analíticas son de utilidad en el estudio variacional del átomo de hidrógeno, como veremos posteriormente.

2.3 Breve descripción de la solución exacta de la ecuación de Schrödinger para confinamiento esferoidal

En la Ref. [38] Ley-Koo y Cruz formulan la solución exacta a la ecuación de Schrödinger para sistemas monoeléctricos con uno o dos núcleos fijos situados en los focos dentro de cajas esferoidales prolatas. Obtienen resultados numéricos para las eigenenergías y las funciones de onda propias para diferentes estados para el átomo de hidrógeno y los iones moleculares H_2^+ y HeH^{++} para cajas de diferentes tamaños y excentricidades.

Como se discutió en la sección anterior, la coordenada esferoidal ξ_0 corresponde a un esferoide con excentricidad $1/\xi_0$, lo cual puede representar a una cavidad de confinamiento con la misma geometría. En el caso del átomo de hidrógeno con su núcleo anclado en uno de los focos de la cavidad, la ecuación de Schrödinger resulta separable en coordenadas esferoidales prolatas, de manera que en la frontera esferoidal definida por ξ_0 la función de onda para el electrón satisface la siguiente condición, en el caso impenetrable:

$$\psi(\xi = \xi_0, \eta, \phi) = 0 \tag{75}$$

Por analogía con el caso de confinamiento esférico, aquí vemos que la compatibilidad de las coordenadas esferoidales prolatas con una geometría de confinamiento dada por un esferoide permite tratar la solución del problema de manera exacta. A continuación se describe la solución propuesta por Ley-Koo y Cruz [38] para el átomo de hidrógeno.

La ecuación de Schrödinger en coordenadas esferoidales prolatas para el átomo de hidrógeno con su núcleo anclado en uno de los focos es, en unidades atómicas:

$$\left\{ -\frac{2}{R^2(\xi^2 - \eta^2)} \left[\frac{\partial}{\partial \xi} (\xi^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \xi} + \frac{\partial}{\partial \eta} (1 - \eta^2) \frac{\partial}{\partial \eta} + \frac{\xi^2 - \eta^2}{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] - \frac{1}{R(\xi + \eta)} \right\} \psi(\xi, \eta, \phi) = E \psi(\xi, \eta, \phi) , \quad (76)$$

donde R es la distancia interfocal ($R = 2D$) de acuerdo con lo definido en el Apéndice A.2 y E es la energía electrónica.

Proponiendo la función de onda total como:

$$\psi(\xi, \eta, \phi) = C \Xi(\xi) H(\eta) \Phi(\phi) \quad (77)$$

Después de llevar a cabo la separación de variables, el nuevo sistema de ecuaciones diferenciales por resolver es el siguiente:

$$\left\{ \begin{array}{l} \left[-\frac{d}{d\xi}(\xi^2 - 1)\frac{d}{d\xi} + \frac{m^2}{\xi^2 - 1} - R\xi - \frac{E}{2}(R\xi)^2 \right] \Xi = K\Xi \quad (78) \\ \left[-\frac{d}{d\eta}(1 - \eta^2)\frac{d}{d\eta} + \frac{m^2}{1 - \eta^2} + R\eta + \frac{E}{2}(R\eta)^2 \right] H = -KH \quad (79) \\ \frac{d^2\Phi}{d\phi^2} + m^2\Phi = 0 \quad (80) \end{array} \right.$$

Desde luego, este sistema de ecuaciones corresponde a las encontradas por Coulson y Robinson [37] [ecs. (53)-(55)] para el átomo libre. A partir de este momento, el tratamiento de Ley-Koo y Cruz para el sistema confinado es el siguiente.

Primero, reconocemos que la solución de la ecuación (80) para la dependencia azimutal está dada por la relación (56), la cual indica que los mismos elementos de simetría azimutal se mantienen en este caso, tanto para el átomo libre como para el confinado.

Por otra parte, las soluciones de las ecuaciones (78) y (79) deben satisfacer la condición de frontera $\psi(\xi = \xi_0, \eta, \phi) = 0$, lo cual equivale a pedir que

$$\Xi(\xi = \xi_0) = 0. \quad (81)$$

Para una determinada caja esferoidal prolata definida por la coordenada $\xi = \xi_0$ y con distancia interfocal R , tales soluciones existen únicamente para ciertos valores discretos de la energía electrónica E y de la constante de separación K . De aquí que la estrategia propuesta para resolver el sistema de ecuaciones diferenciales acopladas descrito por las expresiones (78) y (79) consiste primeramente en fijar los valores de R y E , para así poder trabajar sobre el problema de valores propios de la ec. (79), obteniendo así sus correspondientes eigenvalores $-K$. De aquí procedemos a sustituir estas cantidades R , E y K en la ec. (78), obteniendo así su correspondiente solución sujeta a la condición de frontera definida en la ec. (81). Esto proporciona consistentemente el valor de ξ_0 para el cuál corresponde la energía E asignada inicialmente. A continuación describimos el método de solución planteado.

La solución de la ecuación diferencial (79) se puede formular una vez que hayamos reconocido que los dos primeros términos corresponden al operador que se puede interpretar como el cuadrado de un operador de momento angular orbital, \hat{l}^2 , cuyos eigenvalores corresponden a los polinomios asociados de Legendre:

$$\left[-\frac{d}{d\eta} (1-\eta^2) \frac{d}{d\eta} + \frac{m^2}{1-\eta^2} \right] P_\ell^m(\eta) = \ell(\ell+1) P_\ell^m(\eta) \quad (82)$$

De este modo podemos usar una base ortonormal completa:

$$|\ell m\rangle = \sqrt{\frac{(2\ell+1)(\ell-m)!}{2(\ell+m)!}} P_\ell^m(\eta), \quad (83)$$

para construir una expansión de la solución deseada como se muestra a continuación:

$$H(\eta) = \sum_{\ell=0}^{\infty} c_\ell |\ell m\rangle \quad (84)$$

Este resultado implica construir y diagonalizar la matriz asociada al operador del lado izquierdo de la expresión (79). De aquí se generan los eigenvalores $-K$ y los coeficientes de expansión c_ℓ . Nótese que en la expansión de ec. (84) la serie contiene un número infinito de términos, sin embargo de acuerdo con los autores, en términos prácticos basta con trabajar con un número finito de ellos y probar numéricamente la convergencia de las soluciones. Para ello es conveniente proponer el siguiente cambio de variable a fin de poder trabajar más cómodamente sobre el miembro izquierdo de la ec. (79):

$$\lambda = -\frac{E}{2}R^2 \quad (85)$$

De este modo la matriz a diagonalizar es la siguiente:

$$\begin{aligned} \langle \ell m | [\hat{\lambda}^2 + \rho\eta - \lambda\eta^2] | \ell' m' \rangle = \\ \ell(\ell+1)\delta_{\ell,\ell'} + \frac{R}{\sqrt{(2\ell+1)(2\ell+3)}} \left\{ \sqrt{(\ell+1+m)(\ell+1-m)} \delta_{\ell+1,\ell'} + \sqrt{(\ell+m)(\ell-m)} \delta_{\ell-1,\ell'} \right\} \\ - \lambda \left\{ \frac{1}{2\ell+3} \left(\frac{(\ell+1+m)(\ell+2+m)(\ell+1-m)(\ell+2-m)}{(2\ell+1)(2\ell+5)} \right)^{1/2} \delta_{\ell+2,\ell'} \right. \\ \left. \frac{(2\ell-1)(\ell+1+m)(\ell+1-m) + (2\ell+3)(\ell+m)(\ell-m)}{(2\ell-1)(2\ell+1)(2\ell+3)} \delta_{\ell,\ell'} \right. \\ \left. + \frac{1}{2\ell-1} \sqrt{\frac{(\ell+m)(\ell-m)(\ell-1+m)(\ell-1-m)}{(2\ell-3)(2\ell+1)}} \delta_{\ell-2,\ell'} \right\} \end{aligned}$$

Los elementos de matriz de los términos lineales y cuadráticos en η se obtienen inmediatamente de la relación de recurrencia que satisfacen los polinomios asociados de Legendre [40]. Podemos observar también que, para el átomo de hidrógeno, la matriz a diagonalizar es pentadiagonal.

Una vez resuelta la ec. (79) se procede a obtener la solución a la ec. (78) sustituyendo las cantidades físicas anteriormente descritas R , λ y $K(\rho, \lambda)$. De esta forma lo que procede a continuación es remover la singularidad en el punto $\xi_0 = 1$; razón por la que se incorpora la siguiente expresión:

$$\Xi(\xi) = (\xi^2 - 1)^{|m|/2} f(\xi), \quad (86)$$

de manera que $f(\xi)$ debe satisfacer la siguiente ecuación diferencial:

$$\left\{ (\xi^2 - 1) \frac{d^2}{d\xi^2} + 2(|m| + 1)\xi \frac{d}{d\xi} + [|m| + m^2 + K + R\xi - \lambda\xi^2] \right\} f(\xi) = 0 \quad (87)$$

Dentro de la literatura existe una gran gama de soluciones para resolver la ecuación diferencial de (87), sin embargo, dentro de las más aceptadas se encuentra la solución que plantea Jaffé [41], la cual es válida únicamente para energías negativas, y por consiguiente, para valores positivos de λ , tal y como se sigue de ec. (85). Este comportamiento asintótico se encuentra dominado por un factor exponencialmente decreciente como lo muestra su forma explícita:

$$f(\xi) = e^{-p\xi} (\xi + 1)^\sigma h(\xi), \quad (88)$$

donde se ha definido el factor p en la exponencial como:

$$p^2 = \lambda > 0,$$

y el exponente σ como:

$$\sigma = \frac{R}{2p} - (|m| + 1)$$

El último factor que aparece en la expresión (88) es una función con argumento:

$$\zeta = \frac{\xi - 1}{\xi + 1}, \quad (89)$$

la cual a su vez debe satisfacer la siguiente ecuación diferencial:

$$\left\{ \zeta(1 - \zeta^2) \frac{d^2}{d\zeta^2} + \left[(-2\sigma - 1 + |m|)\zeta^2 + (2\sigma - 4p - 2)\zeta + (|m| + 1) \right] \frac{d}{d\zeta} \right. \\ \left. + \left[\sigma(\sigma + |m|)\zeta + \sigma(1 + 2p) + |m|(|m| + \sigma + 1) + K - p^2 \right] \right\} h(\zeta) = 0 \quad (90)$$

La solución de esta ecuación se propone como una serie de potencias:

$$h(\zeta) = \sum_{s=0}^{\infty} b_s \zeta^s, \quad (91)$$

la cual se puede construir explícitamente a través de una relación de recurrencia de tres términos entre sus coeficientes.

La condición de tipo Dirichlet dada por la ec. (81) resulta entonces:

$$h(\zeta_0) = 0, \quad (92)$$

lo cual implica encontrar los ceros de la ec. (91).

A continuación en la Tabla 12 se reportan para ciertos valores exactos de la energía electrónica E , los valores que se obtienen para ξ_0 en diferentes eigenestados:

Tabla 12. Valores exactos para la energía electrónica E del átomo de hidrógeno confinado por una cavidad esferoidal prolata con distancia interfocal $R = 2u.a.$ (columna 1) y los correspondientes valores de ξ_0 para diferentes eigenestados. Valores reportados en Ref. [38].

$E[\text{hartrees}]$	$\xi_0(1s_\sigma)$	$\xi_0(2s_\sigma)$	$\xi_0(2p_\pi)$
0.6250	1.8501	3.9286	2.9972
0.5000	1.9050	4.1589	3.1867
0.3750	1.9690	4.4521	3.4321
0.2750	2.0288	4.7540	3.6922
0.1250	2.1381	5.4239	4.2857
0.0750	2.1816	5.7555	4.5877
0.0250	2.2298	6.1944	4.9944
0.0000	2.2560	6.4785	5.2613
-0.0250	2.2837	6.8317	5.5967
-0.0750	2.3446	7.9595	6.6867

En Figura 19 se muestra la evolución de la energía electrónica expresada en Rydbergs ($W=E/2$) (figura tomada del artículo original) como función del tamaño de la cavidad para diferentes estados del átomo de hidrógeno con distancia interfocal $R=2u.a.$

Nótese del lado derecho de la Figura 19 –estados de simetría π – un cruzamiento de los niveles de energía de los estados $3p$ y $4f$.

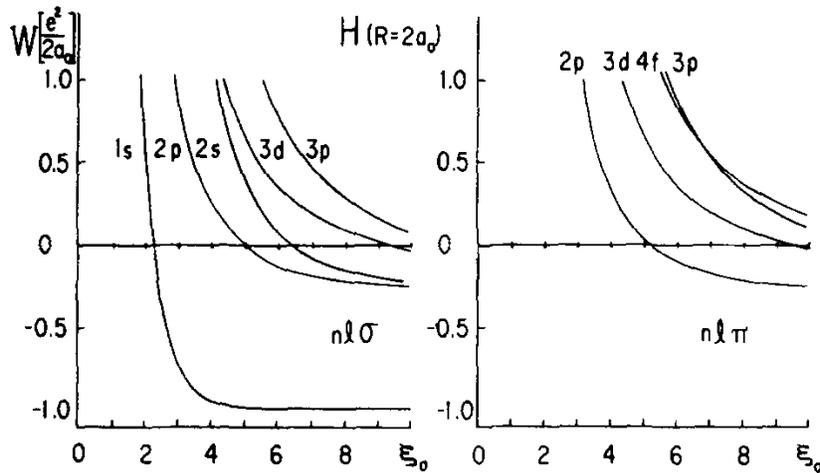


Figura 19. Comportamiento de la energía electrónica del átomo de hidrógeno confinado por una cavidad esferoidal prolata con distancia interfocal $R = 2u.a.$, en función de ξ_0 para diferentes estados con simetrías σ y π . Tomada de la Ref. [38]. Energías dadas en Rydbergs

2.4 Aplicación del método variacional directo

En este apartado tomamos como referencia el artículo de Cruz, Ley-Koo, Marín y Taylor [42] con el fin de entender las bases y metodologías necesarias para el estudio variacional del átomo de hidrógeno confinado por cavidades esferoidales prolatas de paredes duras. El primer propósito es reproducir las eigenenergías para diversos estados bajo esta técnica variacional como se propone en [42]. Posteriormente, se complementa esta revisión bibliográfica incorporando el comportamiento energético de otro estado no estudiado en la referencia citada.

En las Secciones anteriores de este capítulo se ha planteado la solución de la ecuación de Schrödinger en coordenadas esferoidales prolatas, tanto para el átomo de hidrógeno libre como para el caso en que éste se encuentre confinado por una cavidad esferoidal prolata. En el primer caso, Coulson y Robinson [37] proponen expresiones analíticas para algunos de los estados más bajos de energía, dependientes de la distancia interfocal característica de este sistema excéntrico en el que el núcleo atómico está situado en uno de los focos. En el segundo caso, Ley-Koo y Cruz [38] reconocen que la coordenada esferoidal $\xi = \xi_0$ define naturalmente a un esferoide con excentricidad $1/\xi_0$ y distancia interfocal R , el cual puede identificarse como una cavidad de confinamiento impenetrable con el núcleo anclado en uno de los focos y resuelven exactamente la ecuación de Schrödinger sujeta a esta constricción, lo cual requiere de una representación de la función de onda en términos de series de potencias. Claramente, el sistema confinado no permite obtener expresiones analíticas simples para la solución exacta, como ocurre en el caso del sistema libre. Sin embargo, las soluciones analíticas para el sistema libre pueden servir como guía para generar representaciones variacionales de la función de onda para el caso confinado, como se propone en la Ref. [42], de la cual se hace una revisión a continuación.

A partir de las soluciones exactas de la ecuación de Schrödinger dadas por las ecs. (67) y (69) - (74) para el sistema libre, en el caso confinado los autores en la Ref. [42] proponen las siguientes funciones prueba variacionales para los estados $\psi_{nlm}(\xi, \eta, \phi)$ que se muestran:

Estado 1s σ

$$\psi_{100}(\xi, \eta, \phi) = \frac{N}{\sqrt{2\pi}} e^{-\alpha_{100} \frac{R}{2}(\xi+\eta)} (\xi_0 - \xi)(\xi_0 - \eta) \quad (93)$$

Estado 2p π

$$\psi_{111}(\xi, \eta, \phi) = \frac{N}{\sqrt{2\pi}} (\xi^2 - 1)^{1/2} (1 - \eta^2)^{1/2} (\xi_0 - \xi)(\xi_0 - \eta) e^{-\alpha_{111} \frac{R}{2}(\xi+\eta) \pm i\phi} \quad (94)$$

En este trabajo, como complemento al estudio reportado en la Ref. [42], se propone la función variacional para el estado 2s σ confinado como:

$$\psi_{2s\sigma}(\xi_0; \alpha) = N e^{-\frac{1}{4}\alpha R(\xi+\eta)} (b - \xi)(b - \eta)(\xi_0 - \xi)(\xi_0 - \eta), \quad (95)$$

donde el parámetro b , corresponde a la posición nodal del estado 2s σ .

En todas estas expresiones el factor $(\xi_0 - \xi)$ garantiza el cumplimiento de la condición de tipo Dirichlet:

$$\psi(\xi = \xi_0, \eta, \phi) = 0 \quad (96)$$

De acuerdo con el principio variacional, la energía óptima se obtiene al minimizar la expresión de la energía E respecto al parámetro variacional α_{nlm} :

$$\frac{\partial E}{\partial \alpha_{nlm}} = 0, \quad (97)$$

donde:

$$E = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (98)$$

2.4.1 Resultados

Las Tablas 13-15 muestran los valores de la energía en función de ξ_0 para el estado base $1s\sigma$ y los estados excitados $2s\sigma$ y $2p\pi$, obtenidos en este trabajo. Es importante mencionar que en este cálculo consideramos una distancia interfocal de $R = 2.0 \text{ u.a.}$, de modo que el tamaño de la cavidad queda determinado por el producto $\xi_0 R$. Notar que en las siguientes tablas se incluyen las soluciones exactas reportadas en la Ref. [38].

Tabla 13. Energías variacionales obtenidas en este trabajo para estado $1s\sigma$ de átomo de hidrógeno confinado por una cavidad esferoidal prolata de paredes impenetrables a diferentes tamaños de cavidad ξ_0

ξ_0	Energía (hartrees)	
	Cálculos Variacionales	Sol. Exactas Ref. [38]
1.8501	0.6504	0.6250
1.9978	0.3343	0.3250
2.1381	0.1278	0.1250
2.2298	0.0261	0.0250
2.3446	-0.0749	-0.0750
2.4142	-0.1249	-0.1250
2.5918	-0.2245	-0.2250
2.8618	-0.3233	-0.3250
3.0697	-0.3724	-0.3750
3.3931	-0.4214	-0.4250
4.1048	-0.4709	-0.4750
5.1423	-0.4920	-0.4950
6.5677	-0.4981	-0.4995
7.9309	-0.4994	-0.4999

Tabla 14. Energías variacionales obtenidas en este trabajo para estado $2p\pi$ de átomo de hidrógeno confinado por una cavidad esferoidal prolata de paredes impenetrables a diferentes tamaños de cavidad ξ_0

ξ_0	Energía (hartrees)	
	Cálculos Variacionales	Sol. Exactas Ref. [38]
2.9972	0.6293	0.6250
3.1867	0.5030	0.5000
3.4321	0.3771	0.3750
3.6922	0.2767	0.2750
4.0484	0.1764	0.1750
4.5877	0.0763	0.0750
4.9944	0.0263	0.0250
5.2613	0.0012	0.0000
5.5967	-0.0238	-0.0250
6.0413	-0.0489	-0.0500
6.6867	-0.0738	-0.0750
7.8222	-0.0989	-0.1000
8.6690	-0.1089	-0.1100
10.4711	-0.1190	-0.1200

Tabla 15. Energías variacionales obtenidas en este trabajo para estado $2s\sigma$ de átomo de hidrógeno confinado por una cavidad esferoidal prolata de paredes impenetrables a diferentes tamaños de cavidad ξ_0

ξ_0	Energía (hartrees)	
	Cálculos Variacionales	Sol. Exactas Ref. [42]
3.9286	0.6289	0.6250
4.1589	0.5008	0.5000
4.4521	0.3779	0.3750
4.5928	0.3269	0.3250
4.7540	0.2773	0.2750
4.9401	0.2266	0.2250
5.1591	0.1760	0.1750
5.4239	0.1258	0.1250
6.1944	0.0289	0.0250
6.8317	-0.0241	-0.0250
7.9595	-0.0743	-0.0750
9.1141	-0.0981	-0.1000
9.9686	-0.1023	-0.1100
11.7782	-0.1189	-0.1200

En la Figura 20 se muestra gráficamente la evolución de estas energías en función del tamaño de la cavidad. Se observa la tendencia que siguen las energías para cada uno de los estados tratados, cuyos símbolos denotados de color rojo corresponden a los valores exactos reportados en las Tablas 13-15. De aquí podemos observar como nuevamente se cumple de manera satisfactoria con el método variacional directo bajo la función de onda propuesta de acuerdo con las ecs. (93-94). Podemos notar cómo para ξ_0 muy grandes los valores de la energía tienden al caso libre debido a que para tamaños de cavidad cada vez más grandes los efectos de confinamiento comienzan cada vez más a desprejarse.

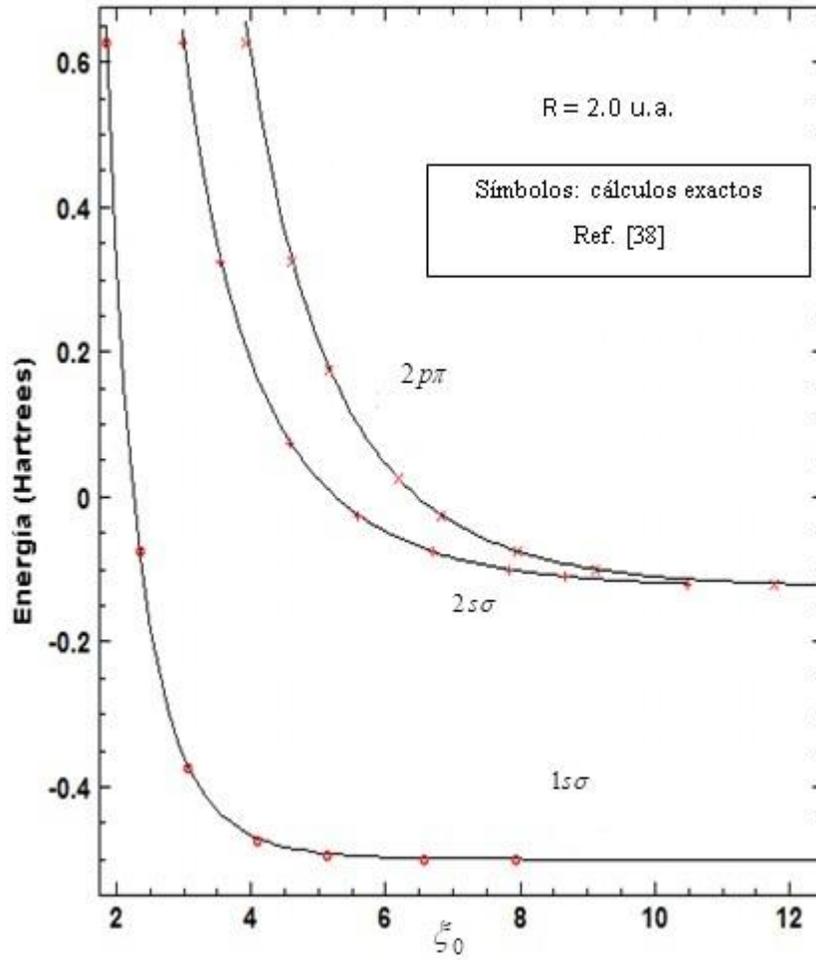


Figura 20. Evolución de la energía respecto al tamaño de la cavidad para estados $1s\sigma$, $2s\sigma$ y $2p\pi$.

Un resultado que generó mucha controversia en este trabajo tiene que ver con una propuesta que se hizo sobre las funciones de onda tipo prueba. En primera instancia se propusieron:

$$\psi_{1s\sigma}(\xi_0; \alpha) = N e^{-\frac{1}{2}\alpha R(\xi+\eta)} (\xi_0 - \xi) \quad (99-a)$$

$$\psi_{2p\pi}(\xi_0; \alpha) = N e^{-\frac{1}{2}\alpha R(\xi+\eta)} e^{i\phi} \sqrt{1-\eta^2} \sqrt{\xi^2 - 1} (\xi_0 - \xi) \quad (99-b)$$

Los resultados que se obtuvieron a partir de estas propuestas alternativas sobre las funciones de onda son las siguientes:

Tabla 16. Energías variacionales obtenidas empleando (99-a) para estado $1s\sigma$ de átomo de hidrógeno confinado por una cavidad esferoidal prolata de paredes impenetrables a diferentes tamaños de cavidad ξ_0

ξ_0	Energía (hartrees)
1.8501	0.6411
1.9978	0.3381
2.1381	0.1397
2.2298	0.0414
2.3446	-0.0566
2.4142	-0.1055
2.5918	-0.2033
2.8618	-0.3020
3.0697	-0.3520
3.3931	-0.4032
4.1048	-0.4576
5.1423	-0.4838
6.5677	-0.4937
7.9309	-0.4966

Tabla 17. Energías variacionales obtenidas empleando (99-b) para estado $2p\pi$ de átomo de hidrógeno confinado por una cavidad esferoidal prolata de paredes impenetrables a diferentes tamaños de cavidad ξ_0

ξ_0	Energía (hartrees)
2.9972	0.6293
3.1867	0.5030
3.4321	0.3771
3.6922	0.2767
4.0484	0.1764
4.5877	0.0763
4.9944	0.0263
5.2613	0.0012
5.5967	-0.0238
6.1623	-0.0544
6.6867	-0.0738
7.8222	-0.0989
8.6690	-0.1089
10.4711	-0.1190

De estas últimas tablas notamos ahora que las funciones variacionales tipo prueba omiten el factor constante que incorpora la dependencia en η que se había utilizado para darle mayor flexibilidad a la función de onda. Bajo este supuesto, las soluciones reportadas para estas funciones ansatz se aproximan a las soluciones exactas, sin embargo, el margen de error es más amplio que cuando no se considera la dependencia sobre ese factor constante que incorpora la dependencia en η , caso contrario al planteamiento variacional discutido anteriormente en ecs. (93-95), y cuyos resultados pueden observarse a partir de las Tablas 13-15. Nótese el buen acuerdo en los resultados variacionales a los que se llegaron en las Tablas 13-15 en comparación con lo reportado en las Tablas 16-17. Claramente, las funciones prueba (99-a) y (99-b) para los estados $1s\sigma$ y $2p\pi$, respectivamente, proporcionan valores de la energía sensiblemente arriba de las obtenidas mediante las ecs (93) y (94) en las que se incorpora un factor $(\xi_0 - \eta)$ el cual aparentemente da mayor flexibilidad a la función de onda.

La función variacional dada por la ec. (95) para el estado $2s\sigma$ proporciona valores de la energía en buen acuerdo con los cálculos exactos, como puede apreciarse de la Tabla 15. Por completez, en la Tabla 18 se presentan los valores de la posición nodal b conforme variamos ξ_0 para este estado.

Tabla 18. Evolución de la posición nodal b para estado $2s\sigma$ para $R=2.0$ u.a. en función de ξ_0

ξ_0	b
1.85010	1.26607
1.99780	1.31379
2.13810	1.35642
2.22980	1.38412
2.34460	1.41855
2.41420	1.43926
2.59180	1.49140
2.86180	1.56829
3.06970	1.62515
3.39310	1.70890
4.10480	1.87073
5.14230	2.05104
6.56770	2.21341
7.93090	2.30793
9.11410	2.35904
11.7782	2.41172
50.0000	2.41469

La Figura 21 ilustra la evolución de la posición nodal para estado $2s\sigma$ como función de ξ_0 . Podemos constatar en base a ec. (70) tratada en la Ref. [38] que para el caso de átomo libre, la posición del nodo debe tender aproximadamente a: $b = 2.4142$

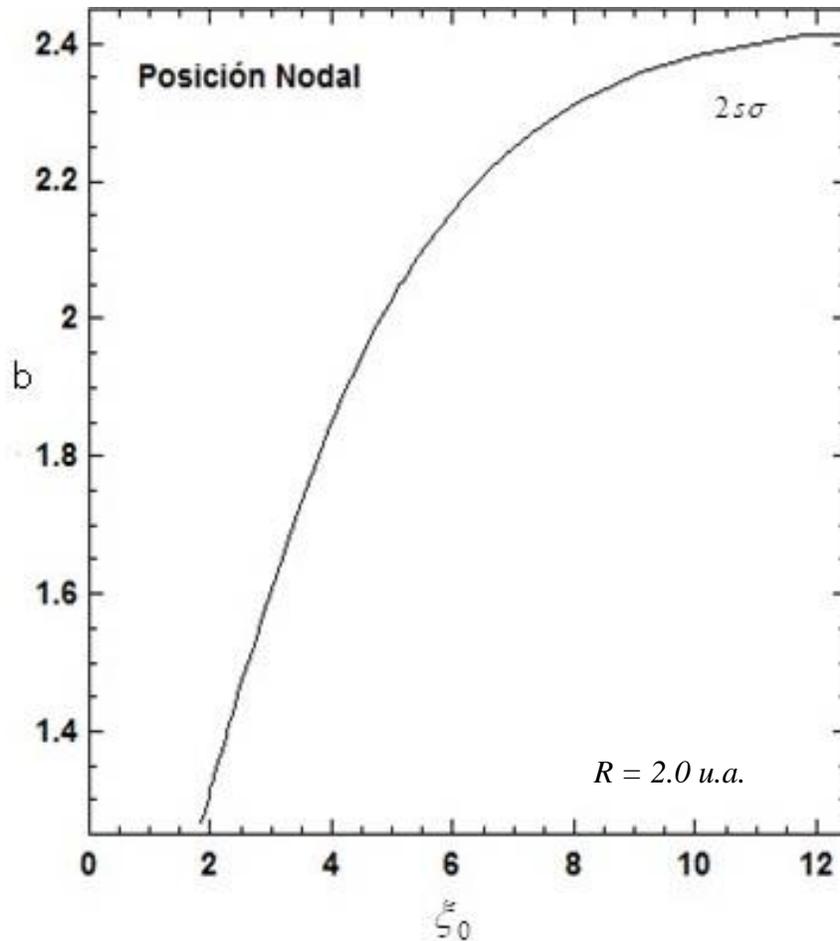


Figura 21. Evolución de la posición nodal b para el estado $2s\sigma$

Hasta ahora hemos analizado los casos en que el átomo de hidrógeno se encuentra confinado por fronteras cerradas, ya sea con geometría esférica o esferoidal. En ambos casos, hemos podido confirmar la utilidad del método variacional para describir el comportamiento del estado base y algunos estados excitados del átomo de hidrógeno sujeto a geometrías de confinamiento diferentes, con buen acuerdo respecto a cálculos exactos.

En la siguiente Sección, nos enfocamos al caso de fronteras abiertas, como lo es el del átomo de hidrógeno limitado por dos planos paralelos impenetrables y el de un átomo cercano a una superficie plana.

Capítulo 3. Átomo de hidrógeno limitado por fronteras planas impenetrables

3.1 Motivación

En este capítulo se estudia al átomo de hidrógeno confinado entre dos planos impenetrables, siendo este problema uno de los mayores retos a considerar a continuación. El problema tiene relevancia en relación con el comportamiento de impurezas hidrogenoides ubicadas entre nanocapas de materiales semiconductores, en donde las fronteras definidas por materiales de diferente composición determina una barrera de potencial que actúa sobre los estados electrónicos de la impureza dependiendo de su posición respecto de dichas fronteras. De esta manera, resulta importante modelar el comportamiento de los niveles electrónicos de un sistema hidrogenoide limitado por fronteras planas paralelas. De la misma manera, cuando la distancia entre planos tiende a infinito, el problema se reduce al caso de una impureza hidrogenoide cercana a la superficie. Como veremos más adelante en la siguiente Sección, podremos constatar que este último problema planteado fue introducido por vez primera en los trabajos de Levine [43] y Satpathy [44], en cuyos casos ambos autores describen la solución exacta a la ecuación de Schrödinger debido a una frontera plana impenetrable.

A continuación se describen las soluciones exactas para el problema de una impureza hidrogenoide ubicada sobre una superficie, vista como un plano impenetrable [43] y el tratamiento general cuando la impureza se encuentra a una distancia finita de la superficie [44]. Posteriormente se analiza el caso en que la impureza se encuentre entre dos planos, para lo cual recurrimos al método variacional, dado que la ecuación de Schrödinger para este caso no admite soluciones exactas [32].

3.2 Átomo de hidrógeno frente a una frontera plana impenetrable. Breve descripción de la solución exacta de la ecuación de Schrödinger

En esta Sección discutimos los efectos de confinamiento para el estudio del átomo de hidrógeno limitado por una sola pared plana impenetrable. Particularmente, el caso de una impureza hidrogenoide localizada sobre la superficie de un semiconductor ha sido modelado exitosamente por Levine [43], quien considera a la superficie como un plano infinito impenetrable que contiene al núcleo fijo del sistema hidrogenoide, quedando restringido el espacio para el cuál existen soluciones permitidas de la ecuación de Schrödinger correspondiente.

En esta teoría, se elige un potencial $V(r, \theta, \phi)$ infinito justo en la zona en la que el átomo donador se encuentra fuera del medio dieléctrico. Dentro del medio, la interacción coulombiana electrón-núcleo queda escalada por la constante dieléctrica del medio. De esta manera, la función potencial $V(r, \theta, \phi)$ que representa esta situación se elige de la siguiente forma:

$$V(r, \theta, \phi) = \begin{cases} +\infty & , \quad \text{fuera del dieléctrico} \\ -\frac{e^2}{\kappa r} & , \quad \text{dentro del dieléctrico} \end{cases}, \quad (100)$$

con e como la unidad de carga eléctrica y κ la constante dieléctrica del medio.

De hecho, el potencial elegido, resulta ser una excelente aproximación a la de un donante de superficie real, como se ilustra en la Figura 22. Cualitativamente hablando, el electrón de valencia es energéticamente más estable dentro del semiespacio dieléctrico debido a la alta afinidad electrónica que se tiene en esa zona.

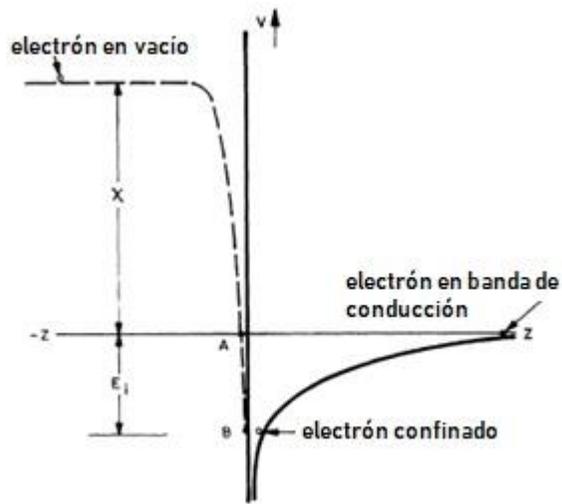


Figura 22. Se esquetiza el potencial de un electrón como función de su posición

De la Figura 22, colocando el núcleo en el origen, se eligen coordenadas esféricas para el tratamiento del problema. De esta manera, el semiespacio dieléctrico queda representado por las zonas $z \geq 0$ y $0 \leq \theta \leq \pi/2$, en tanto que el vacío representado a través de la otra mitad del espacio queda representado por las zonas $z < 0$ o $\pi/2 < \theta < \pi$.

Siguiendo la notación de Levine, la ecuación de Schrödinger asociada es la siguiente:

$$\frac{h^2}{8\pi^2 \mu^*} \nabla^2 \psi(r, \theta, \phi) + [E - V(r, \theta, \phi)] \psi(r, \theta, \phi) = 0, \quad (101)$$

en donde h es la constante de Planck, μ^* la masa efectiva del electrón y E la energía electrónica.

De acuerdo con la ec. (100), la función de onda $\psi(r, \theta, \phi)$ debe satisfacer las condiciones siguientes:

$$\psi(r, \theta, \phi) = 0 \quad (\text{fuera del dieléctrico}) \quad (102)$$

$$\psi_{n\ell m}(r, \theta, \phi) = R_{n\ell}(r) \Theta_{\ell m}(\theta) \Phi_m(\phi) \quad (\text{dentro del dieléctrico}) \quad (103)$$

Considerando expresión (103) la solución de ecuación de Schrödinger (101) es la correspondiente al átomo libre:

$$R_{n\ell}(r) = \left\{ \left(\frac{2}{\kappa n a_0^*} \right)^3 \frac{(n-\ell-1)!}{2n[(n+\ell)!]^3} \right\}^{1/2} e^{-\rho/2} \rho^\ell L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}(\rho) \quad (104)$$

$$\Theta_{\ell m}(\theta) = \sqrt{2} \left[\frac{(2\ell+1)(\ell-|m|)!}{2(\ell+|m|)!} \right]^{1/2} P_\ell^{|m|}(\cos\theta) \quad (105)$$

$$\Phi_m(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi}, \quad (106)$$

y la energía electrónica dada por:

$$E_n = -\frac{e^2}{2\kappa^2 n^2 a_0^*}, \quad (107)$$

donde ρ y a_0^* se han definido del siguiente modo:

$$\rho = \frac{2r}{\kappa n a_0^*} \quad , \quad a_0^* = \frac{h^2}{4\pi^2 \mu^* e^2} \quad ,$$

y las funciones $L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}(\rho)$ y $P_\ell^{|m|}(\cos\theta)$ corresponden a los polinomios asociados de Laguerre y los polinomios asociados de Legendre, respectivamente.

La condición de frontera sobre el plano dada por la ec. (102) requiere que $\psi(r, \theta = \pi/2, \varphi) = 0$. Esto implica que

$$P_\ell^{|m|}(\cos\theta)|_{\theta=\pi/2} = 0,$$

lo cual equivale exactamente al cumplimiento de la "regla de selección de superficie":

$$\ell + m = \textit{impar} \quad (108)$$

La implicación de esta regla de selección sobre los estados superficiales permitidos es muy importante. Indica, por ejemplo, que el estado base del átomo hidrogenoide ya no puede ser el estado 1s (simetría esférica), sino el estado $2p_z$ ($\ell = 1, m = 0$), con una energía igual a 1/4 de la energía dentro del dieléctrico. La implicación de esta regla de selección sobre la existencia de otros estados excitados tiene importantes consecuencias sobre las propiedades ópticas y electrónicas de una impureza hidrogenoide superficial, lo cual establece una diferencia fundamental entre los estados de superficie y de volumen en un semiconductor, derivada exclusivamente de los efectos de confinamiento espacial.

Sobre esta misma línea de investigación, posterior al trabajo desarrollado por Levine [47], Harper y Hilder [46] haciendo uso del método variacional y del teorema de Green, analizaron los efectos de confinamiento sobre excitones inmersos en cristales delgados, obteniendo resultados satisfactorios para los casos en los que la impureza se encontraba levemente alejada sobre la zona cercana a la superficie del material. Más adelante, empleando el teorema de Green, Gallardo y Mattis [47] lograron reproducir los niveles de energía correctos en la superficie y recuperar los resultados pioneros de Harper y Hilder [46] para distancias más grandes. Sin embargo, aun a pesar de haber logrado mejoras sobre los planteamientos hechos por Harper y Hilder [46], se presentaron un par de inconvenientes sobre algunos de los resultados reportados, ya que al momento de estudiar la evolución que seguían las curvas de energía en relación a la distancia de la impureza inmersa en la superficie, se mostraba una discontinuidad sobre la pendiente. En ese sentido, Liu y Lin [48] lograron reformular el trabajo expuesto por Gallardo y Mattis [47], aplicando un enfoque variacional dependiente sobre un parámetro ajustable determinado al requerir que el cambio de la energía sobre los niveles de energía fueran mínimos sobre cada una de las posiciones de la impureza con respecto a la superficie.

Finalmente años más tarde, Satpathy [44] obtuvo la solución exacta al problema bajo estudio de manera más general, considerando la posición de la impureza hidrogenoide a una distancia finita respecto de la superficie. En su trabajo propone una función potencial como se plantea a continuación:

$$V(\xi, \eta, \phi) = \begin{cases} +\infty & , \quad \text{fuera del semiconductor} \\ -\frac{1}{\varepsilon |r_e - r_h|} & , \quad \text{dentro del semiconductor} \end{cases} \quad (109)$$

con ε , la constante dieléctrica del medio, \bar{r}_e y \bar{r}_h , corresponden a las posiciones del electrón y del agujero, respectivamente. La Figura 23 esquematiza la situación descrita.

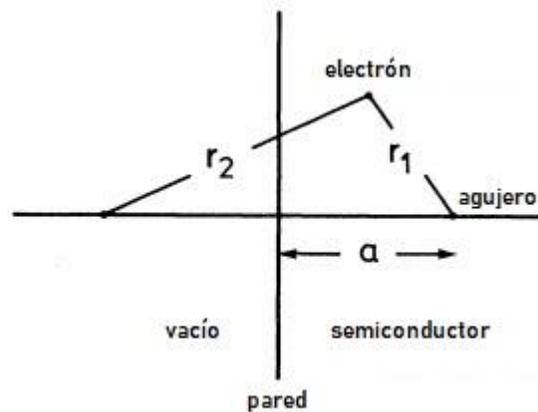


Figura 23. Se esquematiza la interacción electrón-hueco sobre un cristal semi-infinito

La geometría del problema sugiere emplear las coordenadas esféricas prolatas, en donde el plano bisector queda definido por la coordenada hiperboloidal $\eta = 0$ (ver Apéndice A.2).

Fijando la posición del hueco (núcleo) en uno de los focos, como se muestra en la Figura 23, la ecuación de Schrödinger en coordenadas esféricas prolatas asociada a este problema resulta:

$$-\frac{1}{\xi^2 - \eta^2} \left[\frac{\partial}{\partial \xi} (\xi^2 - 1) \frac{\partial \psi}{\partial \xi} + \frac{\partial}{\partial \eta} (1 - \eta^2) \frac{\partial \psi}{\partial \eta} + \frac{\xi^2 - \eta^2}{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} \right] - \frac{2a\psi}{\xi - \eta} = Ea^2 \psi, \quad (110)$$

en donde la energía está dada en Rydbergs divididos por ε^2 y las distancias dadas en términos del radio de Bohr multiplicado por ε .

Nuevamente, el sistema de ecuaciones diferenciales por resolver son los siguientes:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d}{d\xi} (\xi^2 - 1) \frac{dX}{d\xi} - \left[\frac{m^2}{\xi^2 - 1} - 2a\xi + k^2 \xi^2 + A \right] X = 0 \end{array} \right. \quad (111)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d}{d\eta} (\eta^2 - 1) \frac{dY}{d\eta} - \left[\frac{m^2}{\eta^2 - 1} + 2a\eta + k^2 \eta^2 + A \right] Y = 0 \end{array} \right. \quad (112)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} + m^2 \Phi = 0 \end{array} \right. \quad (113)$$

Donde; $k^2 = -4a^2 E$

Y dado que únicamente trataremos con excitones para estados ligados $E < 0$, de manera que $k > 0$. La condición a la frontera sobre la superficie es tal que:

$$Y(\eta = 0) = 0 \quad (114)$$

Las soluciones del sistema de ecuaciones diferenciales (108) - (110) siguen el mismo procedimiento discutido por Coulson y Robinson en el capítulo anterior (56), (63) y (66). De acuerdo a Satpathy, la condición a la frontera (114) permite determinar los valores de las eigenenergías.

A continuación, en las Tablas 19 y 20 se reportan algunos de los resultados trabajados por Satpathy [44]:

Tabla 19. Energías obtenidas por Satpathy [44] para estado $1s, (m = 0)$ del átomo de hidrógeno para diferentes posiciones nucleares relativas a la pared (a)

$a(a.u.)$	$E(Rydbergs)$
0.00	-0.2500
0.50	-0.3609
1.00	-0.6173
1.50	-0.8222
2.00	-0.9217
2.50	-0.9659
3.00	-0.9853
3.50	-0.9937
4.00	-0.9973
4.50	-0.9989
5.00	-0.9995

Tabla 20. Energías obtenidas por Satpathy [44] para estado $2p, (m = 1)$ del átomo de hidrógeno a diferentes posiciones nucleares relativas a la pared (a)

$a(a.u.)$	$E(Rydbergs)$
0.00	-0.1111
0.50	-0.1215
1.00	-0.1347
1.50	-0.1510
2.00	-0.1692
2.50	-0.1871
3.00	-0.2026
3.50	-0.2152
4.00	-0.2248
4.50	-0.2319
5.00	-0.2371

A continuación en la siguiente figura se muestran las evoluciones que se siguen para las energías $E(Rydbergs)$ de los estados $1s, 2s$ y $2p$ como funciones de la distancia $a(a.u.)$ medidas desde el hueco hacia la pared.

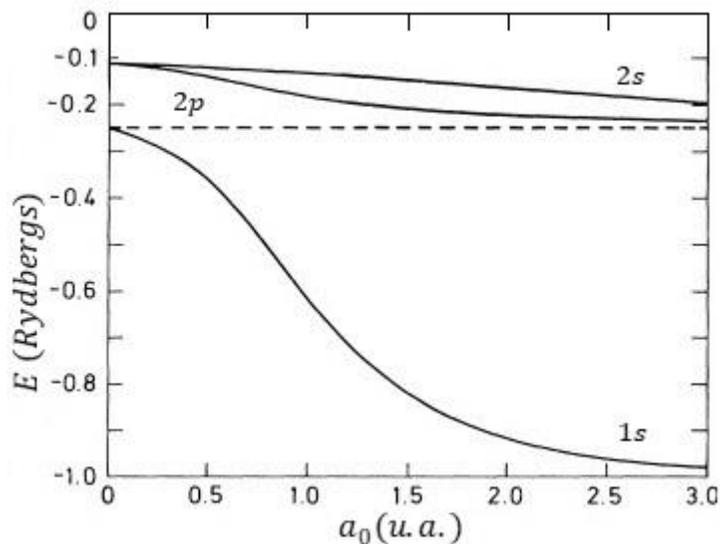


Figura 24. Se muestran las evoluciones que siguen sobre las eigenenergías como funciones de a . Energías dadas en Rydbergs.

Vemos de la Figura 24 dos tipos de comportamientos sobre cada uno de los estados tratados: 1) cuando el excitón se encuentra lejos de la superficie y 2) cuando el hueco se encuentra ubicado sobre la superficie [43]. El primer caso corresponde a la masa de un excitón, en donde, el estado base es un estado 1s hidrogenoide con energía $E = -1.00 \text{ Rydbergs}$, en tanto que para el otro caso, la solución exacta se trabaja tal y como lo mostró Levine [43]. En ambos casos límite, observamos cómo las curvas de las eigenenergías disminuyen monótonamente en la medida en que el hueco se aleja de la pared.

3.3 Átomo de hidrógeno limitado por dos planos paralelos impenetrables. Aplicación del método variacional directo

En las dos secciones anteriores hemos revisado el formalismo requerido para resolver de manera exacta la ecuación de Schrödinger para el átomo hidrogenoide ubicado cerca o sobre un plano infinito e impenetrable. Esto ha sido posible debido a que el Hamiltoniano asociado resulta separable, ya sea en coordenadas esféricas, en el primer caso, o en coordenadas esferoidales prolatas en el segundo caso. Hemos visto que las condiciones a la frontera impuestas sobre las eigenfunciones correspondientes determinan los estados permitidos y sus energías.

En esta sección abordamos un problema más general que los dos anteriores, en el que el sistema hidrogenoide se encuentra limitado por dos planos infinitos paralelos separados por una distancia L . En este caso, la ecuación de Schrödinger no admite soluciones exactas y por tanto recurrimos al método variacional, siguiendo el trabajo reportado originalmente por Marín y Cruz [32].

Consideremos un átomo hidrogenoide de carga nuclear Z entre dos planos impenetrables paralelos y localizados a una distancia a de uno de ellos, como se muestra en la Figura 25.

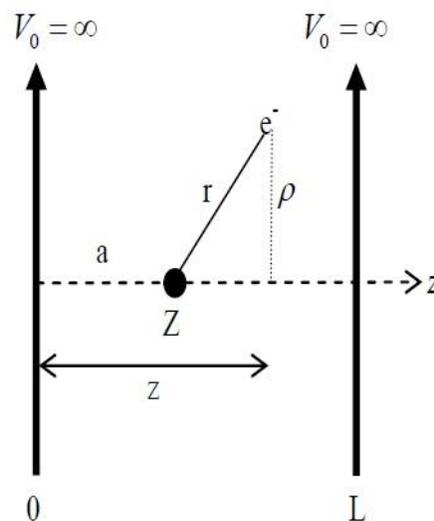


Figura 25. Átomo de hidrógeno confinado entre dos fronteras planas paralelas impenetrables.

En este caso, la presencia del segundo plano no permite el uso eficiente de las coordenadas esferoidales prolatas. Sin embargo, la simetría cilíndrica del problema permite escribir la ecuación de Schrödinger en términos de las coordenadas cilíndricas (ρ, φ, z) como (en unidades atómicas):

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V(\rho, z) \right] \psi(\rho, \varphi, z) = E\psi(\rho, \varphi, z), \quad (115)$$

en donde el potencial está definido por:

$$V(\rho, z) = \begin{cases} -\frac{Z}{\sqrt{\rho^2 + (z-a)^2}} & , \quad (0 \leq \rho < \infty ; 0 < z < L) \\ \infty & , \quad (z \leq 0 ; z \geq L) \end{cases}, \quad (116)$$

y el operador Laplaciano:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

La simetría azimutal del problema permite separar la ecuación de Schrödinger para la variable φ , de modo que la función de onda total queda expresada como:

$$\psi(\rho, \varphi, z) = f(\rho, z) e^{\pm im\varphi}, \quad (117)$$

donde el último factor corresponde a las eigenfunciones del operador azimutal

$$\frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} = -m^2 \Phi, \quad (118)$$

con eigenvalores $m = \pm 1, \pm 2, \dots$, los cuales corresponden a las simetrías $\sigma, \pi, \delta, \dots$

Las funciones $f(\rho, z)$ satisfacen entonces la ecuación (117) donde ahora el operador Laplaciano queda escrito como:

$$\nabla_{\rho, z}^2 = \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} - \frac{m^2}{\rho^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (119)$$

Dada la estructura del potencial indicado por la ec. (116), la ecuación diferencial para $f(\rho, z)$ no es separable y las siguientes condiciones de frontera deben satisfacerse:

$$f(\rho, z = 0) = f(\rho, z = L) = 0. \quad (120)$$

En la Ref. [32] los autores proponen una función de onda variacional para los estados sin nodos: $1s (m=0)$ y $2p (|m|=1)$, como primer intento para explorar las bondades del método variacional en el tratamiento de este problema. Para este fin, parten de la expresión exacta de los orbitales $1s$ y $2p$ arriba indicados para el átomo libre:

$$R_{1s}(r) = e^{-\alpha_{1s}r}, \quad (121)$$

$$R_{2p}(r) = r e^{-\alpha_{2p}r}, \quad (122)$$

en donde, de acuerdo con la Figura (25) r es la distancia electrón-núcleo, la cual se relaciona con las coordenadas cilíndricas como:

$$r = \sqrt{\rho^2 + (z - a)^2} \quad (123)$$

Empleando esta relación, las ecuaciones (121) y (122) quedan expresadas en coordenadas cilíndricas como:

$$R_{1s}(\rho, z) = e^{-\alpha_{1s}\sqrt{\rho^2+(z-a)^2}}, \quad (124)$$

$$R_{2p}(\rho, z) = \sqrt{\rho^2+(z-a)^2} e^{-\alpha_{2p}\sqrt{\rho^2+(z-a)^2}}, \quad (125)$$

las cuales sirven como auxiliares para construir la función variacional asociada a $f(\rho, z)$ en la ec. (117) y tal que se cumpla la condición a la frontera (120) para cada estado, como sigue.

De acuerdo con las ecs. (117) y (120) y con la ayuda de las ecs. (124) y (125), se proponen las funciones de onda variacionales:

$$\psi_{1s}(\rho, \varphi, z; a, \alpha_{1s}) = N_{1s} e^{-\alpha_{1s}\sqrt{\rho^2+(z-a)^2}} \sin\left(\frac{\pi z}{L}\right), \quad (126)$$

$$\psi_{2p, |m|=1}(\rho, \varphi, z; a, \alpha_{2p}) = N_{2p} \rho e^{-\alpha_{2p}\sqrt{\rho^2+(z-a)^2}} \sin\left(\frac{\pi z}{L}\right) e^{i\varphi}, \quad (127)$$

con α_{1s} y α_{2p} parámetros variacionales y N_{1s} , N_{2p} constantes de normalización y donde por simplicidad se ha tomado la representación $\rho \rightarrow \sqrt{\rho^2+(z-a)^2}$ en el primer término de la ec. (127), dado el carácter variacional de dicha función.

Nótese que el factor $\sin(\pi z/L)$ es fundamental para garantizar el cumplimiento de la condición a la frontera (120), lo cual corresponde a la función de corte requerida en los otros tratamientos revisados aquí, exactos y variacionales, con condiciones de Dirichlet.

En este momento es conveniente tomar la siguiente definición para lo que sigue de la discusión:

$$\psi_{n\ell m}(\rho, \varphi, z) = N_{n\ell} f_{n\ell}(\rho, z) \sin\left(\frac{\pi z}{L}\right) e^{im\varphi} \quad , \quad (128)$$

donde, en el caso particular de los estados $1s$ ($m = 0$) y $2p$ ($|m| = 1$) dados por las ecs. (126) y (127) se pueden hacer las identificaciones correspondientes para los términos indicados en (128).

La constante de normalización $N_{n\ell}$ se obtiene de la condición usual:

$$\langle \psi_{n\ell m} | \psi_{n\ell m} \rangle = N_{n\ell}^2 \int_0^\infty \int_0^L \int_0^{2\pi} [f_{n\ell}(\rho, z)]^2 \rho \, d\rho \, \sin^2\left(\frac{\pi z}{L}\right) \, dz \, d\varphi = 1 \quad (129)$$

Obviando la integración sobre φ , el cambio de variable:

$$u = \sqrt{\rho^2 + (z - a)^2} \quad , \quad (130)$$

permite redefinir la ec. (129) en forma más simple como:

$$N_{n\ell}^2 \int_0^L \left[\int_{|z-a|}^\infty [f_{n\ell}(u, z)]^2 u \, du \right] \sin^2\left(\frac{\pi z}{L}\right) \, dz = 1 \quad , \quad (131)$$

en donde el límite inferior de la integral dentro de corchetes implica distinguir los casos en que $z < a < L$ y $a < z < L$.

La expresión para la energía asociada a cada estado (normalizado) se obtiene a través de la relación:

$$\langle E \rangle = \langle \psi_{n\ell m} | \hat{H} | \psi_{n\ell m} \rangle = \langle \psi_{n\ell m} | -\frac{1}{2} \nabla_{\rho,z}^2 + V(\rho, z) | \psi_{n\ell m} \rangle, \quad (132)$$

con \hat{H} el operador Hamiltoniano asociado a la ec. (115) y las definiciones (116) y (119).

Empleando la definición (128) y el cambio de variable (130), las integrales correspondientes en (132) pueden evaluarse de forma similar a (131). En este trabajo, todas las integrales fueron evaluadas analíticamente empleando el programa Mathematica 9.0 [52]. Las expresiones resultan extensas y por ese motivo no se presentan aquí. Es importante mencionar, sin embargo, que mediante el procedimiento descrito, la energía queda expresada como una función $E(a, L; \alpha_{n\ell})$.

Para la obtención numérica de los valores de las energías de los estados $1s\sigma$ y $2p\pi$ se minimiza la energía analítica obtenida de ec. (132), respecto al parámetro variacional $\alpha_{n\ell}$:

$$\frac{\partial E}{\partial \alpha_{n\ell}} = 0 ,$$

lo que produce los valores para las energías como funciones de la posición nuclear y de la distancia L entre las paredes.

3.3.1 Resultados

A continuación en la siguiente tabla se reportan algunos de los resultados obtenidos por Satpathy de forma exacta [44] y se comparan con las soluciones obtenidas variacionalmente por Marín y Cruz [32], para estado base y segundo estado excitado con $L \gg a$

Tabla 21. Energías exactas obtenidas por Satpathy [44] y variacionales [32], para estado base $1s\sigma$ para el caso límite $L \gg a$

a (u.a.)	Energía (Hartrees)	
	Exacta Ref. [44]	Variacional Ref. [32]
0.0000	-0.1250	-0.1249
0.1000	-0.1318	-0.1317
0.2000	-0.1401	-0.1397
0.5000	-0.1805	-0.1749
0.8000	-0.2533	-0.2314
1.0000	-0.3087	-0.2732
1.2000	-0.3572	-0.3110
1.5000	-0.4111	-0.3561
2.0000	-0.4609	-0.4057
3.0000	-0.4927	-0.4536
5.0000	-0.4998	-0.4840

Tabla 22. Energías exactas obtenidas por Satpathy [44] y variacionales [32], para segundo estado excitado $2p\pi$ para el caso límite $L \gg a$

a (u.a.)	Energía (Hartrees)	
	Exacta Ref. [44]	Variacional Ref. [32]
0.0000	-0.0555	-0.0554
0.1000	-0.0565	-0.0564
0.2000	-0.0575	-0.0574
0.5000	-0.0608	-0.0606
0.8000	-0.0645	-0.0642
1.0000	-0.0673	-0.0669
1.2000	-0.0705	-0.0697
1.5000	-0.0755	-0.0740
2.0000	-0.0846	-0.0816
3.0000	-0.1013	-0.0949
5.0000	-0.1186	-0.1105

Con base al planteamiento de las funciones variacionales tipo prueba (126-127) a continuación en tablas 23-24 se reportan algunos de los valores obtenidos empleando esta técnica variacional para los estados $1s\sigma$ y $2p\pi$ para una distancia entre planos $L = 5u.a.$ y $L = 20u.a.$

Tabla 23. Energías variacionales obtenidas en este trabajo para estado base $1s\sigma$.

a (u.a.)	Energía (Hartrees)	
	Orbital 1s $L = 5u.a.$	Orbital 1s $L = 20u.a.$
0.0000	-0.0439	-0.1247
0.1000	-0.0564	-0.1315
0.2000	-0.0710	-0.1395
0.5000	-0.1306	-0.1749
0.8000	-0.2132	-0.2318
1.0000	-0.2692	-0.2741
2.0000	-0.4269	-0.4081
3.0000	-0.4431	-0.4568
5.0000	-0.0439	-0.4877

Tabla 24. Energías variacionales obtenidas en este trabajo para estado excitado $2p\pi$.

a (u.a.)	Energía (Hartrees)	
	Orbital 2p $L = 5u.a.$	Orbital 2p $L = 20u.a.$
0.0000	0.0807	-0.0542
0.1000	0.0781	-0.0552
0.2000	0.0753	-0.0563
0.5000	0.0664	-0.0597
0.8000	0.0566	-0.0636
1.0000	0.0498	-0.0664
1.2000	0.0431	-0.0693
1.5000	0.0338	-0.0740
2.0000	0.0224	-0.0820
3.0000	0.0224	-0.0963
5.0000	0.0807	-0.1132

Para distancias entre planos paralelos muy pequeñas ($L = 5$ u.a.) los efectos de confinamiento son debidos a ambos planos, siendo este el precedente para el caso más general de confinamiento en una cavidad cilíndrica. En el otro caso estudiado ($L = 20$ u.a.) la distancia entre ambos planos paralelos es muy grande y debido a ello, los efectos de confinamiento para el electrón son debidos a un solo plano. Comparando tablas 21 y 23 ($L = 20$ u.a.) para el estado $1s\sigma$ y tablas 22 y 24 ($L = 20$ u.a.) para el estado $2p\pi$, es de destacarse la precisión razonable de los resultados obtenidos comparados con los cálculos exactos.

En las Figuras 26-27 se presentan resultados para el átomo de hidrógeno confinado entre paredes impenetrables. Para este caso se estudian los estados $1s$ y $2p$ limitados entre planos a diferentes distancias L entre ellos, como se indica en la Figura 25.

En la Figura 26 se presentan los efectos de confinamiento cuántico bajo estudio, a una distancia entre planos $L = 5$ u.a., muy cercana a la posición nuclear a relativa a alguna de las paredes. Para estos casos, decimos que el átomo hidrogenoide siente el efecto de confinamiento debido a ambos planos, siendo este el preámbulo para tratar con el caso más general: "el átomo hidrogenoide confinado por una cavidad cilíndrica de paredes impenetrables". Cosa contraria al caso de la Figura 27, en el que la distancia entre planos se ha fijado a un valor $L = 20$ u.a., muy por encima de a . Razón por la cual el efecto de confinamiento que siente el átomo se ve limitado únicamente por un solo plano (sistemas abiertos).

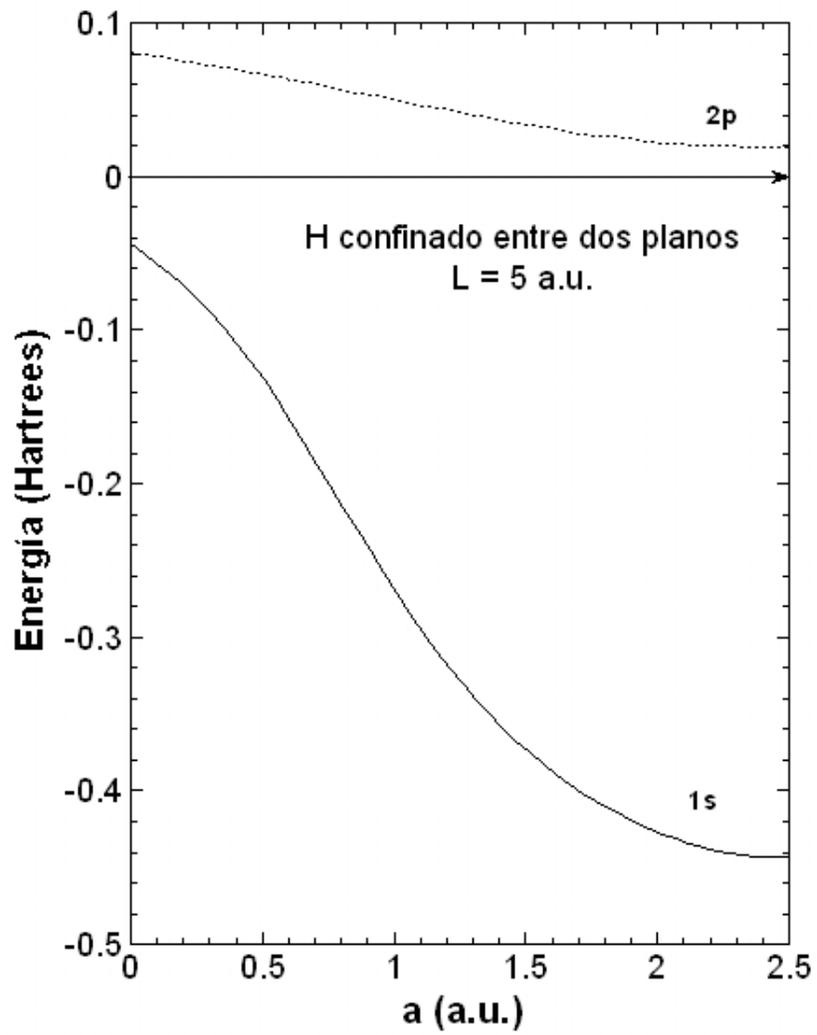


Figura 26. Evolución de las energías para el átomo de hidrógeno confinado entre dos planos paralelos impenetrables separados a una distancia $L = 5$ u.a.

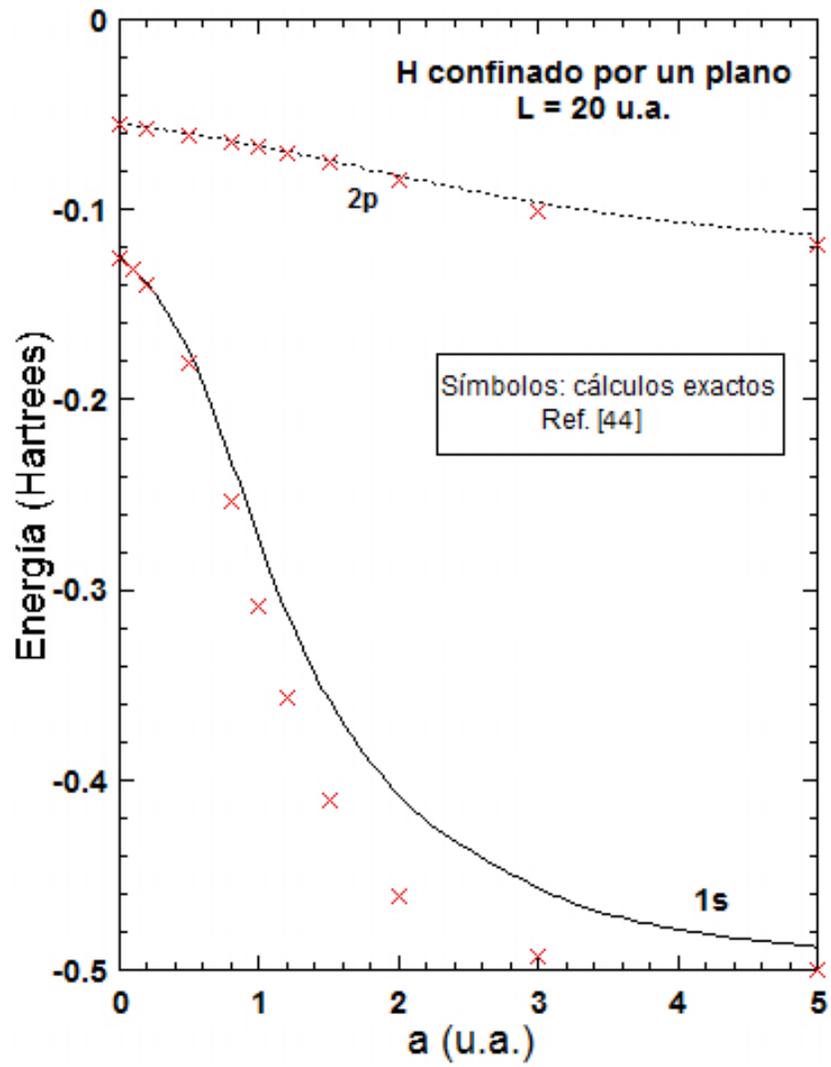


Figura 27. Evolución de las energías para el átomo de hidrógeno confinado debido a un solo plano impenetrable de distancia $L = 20$ u.a.

Capítulo 4. Conclusiones generales y perspectivas

En este trabajo de tesis se ha mostrado la capacidad del método variacional directo para estudiar los efectos de confinamiento en los estados electrónicos del átomo de hidrógeno cuando éste se encuentra limitado espacialmente por fronteras cerradas y abiertas con diferente geometría. En el caso de fronteras cerradas, se trataron los casos en que el átomo se encuentra en el centro de una cavidad esférica impenetrable y penetrable, así como el caso en que la frontera consiste en una cavidad esferoidal prolata impenetrable en la que el átomo se encuentra anclado en uno de sus focos. Como ejemplo de limitación espacial por fronteras abiertas se estudió al átomo ubicado entre dos planos paralelos infinitos separados una distancia L , de manera que cuando $L \rightarrow \infty$ el problema corresponde al de un átomo cercano a una superficie ó bien, posicionado sobre la superficie.

Siguiendo de manera monográfica los avances previamente reportados en la literatura para los sistemas cuánticos confinados mostrados en este trabajo, se confirmó el buen acuerdo cuantitativo entre los cálculos variacionales y los cálculos para los casos en que la ecuación de Schrödinger admite soluciones exactas. Siendo esto un buen indicativo del adecuado desempeño del método variacional directo, una vez que se ha elegido juiciosamente una función prueba apropiada para el problema. Para el caso en que el átomo se encuentra entre dos planos paralelos separados por una distancia finita, la ecuación de Schrödinger no admite soluciones exactas. En este caso se ha mostrado que el uso del método variacional permite explorar las propiedades electrónicas bajo estas condiciones, consistente con las soluciones exactas para los casos límite para átomo frente/ sobre un plano.

Con base a los resultados obtenidos en este trabajo conviene extender algunas secciones inconclusas que pueden contribuir en el estudio de propiedades electrónicas: a) Para el confinamiento por cavidades esféricas impenetrables resulta relevante analizar y estudiar la degeneración de tipo incidental que se da para la energía en ciertos tipos de estados; b) así como estudiar el comportamiento de los parámetros variacionales y las funciones de probabilidad radial en cavidades esféricas penetrables. c) Para confinamiento por cavidades esferoidales prolatas de paredes impenetrables valdría la pena extender el estudio para paredes penetrables. d) Mientras que para átomo de hidrógeno limitado por dos planos paralelos infinitos conviene fijar las tapas que limitan ambos planos para así tratar confinamiento por cavidad cilíndrica. De acuerdo a estas sugerencias y con lo trabajado, de manera general conviene formular funciones tipo prueba que incorporen la técnica variacional y cuyos resultados sean de buen acuerdo en comparación con lo reportado en la literatura.

Explorar la capacidad del método variacional directo para analizar tanto cualitativa como cuantitativamente problemas de estudio de propiedades electrónicas y determinar su eficacia y confiabilidad para su aplicación a otro tipo de sistemas en condiciones de confinamiento diversas, es el mayor reto en este trabajo, y aunque si bien, se estudia al sistema atómico más simple, el átomo de hidrógeno sigue siendo un referente primordial no sólo por sus múltiples aplicaciones, sino también porque es el preámbulo de estudiar sistemas atómicos más complejos, como lo son los átomos multielectrónicos.

Apéndices

A1. Método Variacional Directo

El principio variacional nos permite calcular un límite superior a la energía del estado fundamental del sistema (como los átomos o moléculas), sin tener que resolver la ecuación de Schrödinger.

Teorema: Dado un sistema arbitrario cuyo operador hamiltoniano \hat{H} independiente del tiempo, le corresponden funciones propias $\{\psi_j\}$ y valores propios $\{E_j\}$, tales que satisfacen con la ecuación de Schrödinger [ver ec. (4)], y cuyo valor propio a la energía más baja es E_1 , si la función variacional prueba ψ es cualquier función dependiente de las coordenadas del sistema, normalizada, bien comportada y que satisface con las condiciones de frontera $\{\psi_j\}$, el principio variacional establece que:

$$\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau \geq E_1 \quad (133)$$

Para obtener una buena aproximación a la energía del estado fundamental E_1 , utilizamos diferentes funciones variacionales prueba, y buscamos aquella que proporcione el valor más bajo de la integral variacional. De acuerdo con ec. (133), cuanto más bajo sea el valor de la integral variacional, mejor será la aproximación que obtengamos para E_1 .

Notar que el planteamiento de ec. (133) solamente es válido para estado base. Para tratar con funciones de onda prueba para estados excitados, numeramos los estados estacionarios del sistema de la forma 1, 2, 3,... en orden de energía creciente: $E_1 \leq E_2 \leq E_3 \leq \dots \leq E_{k+1}$

$$\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau \geq E_{k+1} \quad (134)$$

Para el planteamiento de una función de onda variacional prueba para estados excitados con o sin nodos, se requiere de la aplicación y validez a la condición de ortogonalidad entre estados, incluyendo aquellos con la misma simetría ℓ y mismo número cuántico principal n :

$$\int \psi_{n\ell}^* \psi_{k\ell} d\tau = \delta_{nk}, \quad \int \psi_{n\ell}^* \psi_{np} d\tau = \delta_{\ell p}, \quad (135)$$

con:

$$\delta_{nk} = \begin{cases} 0, & \text{si } n = k \\ 1, & \text{si } n \neq k \end{cases} \quad \delta_{\ell p} = \begin{cases} 0, & \text{si } \ell = p \\ 1, & \text{si } \ell \neq p \end{cases}$$

A2. Coordenadas esferoidales prolatas

Las coordenadas esferoidales prolatas (ξ, η, ϕ) consisten en una familia de esferoides prolatos e hiperboloides de revolución confocales, mutuamente ortogonales. Cualquier plano en el espacio queda determinado por la intersección de un esferoide (coordenada $\xi = \xi_0$), un hiperboloide (coordenada $\eta = \eta_0$) y un plano meridiano $\phi = \phi_0$.

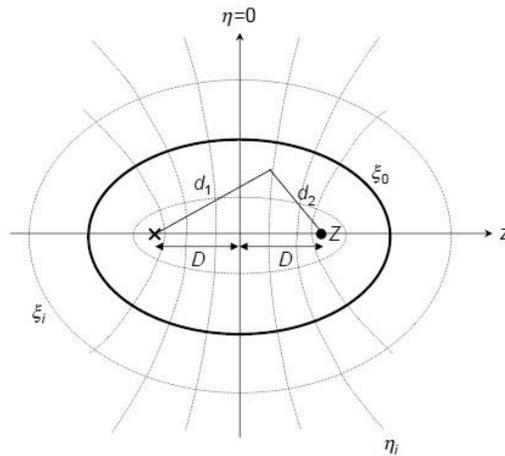


Figura 28. Esquema de un átomo con carga nuclear Z, localizado en alguno de los dos focos para una caja esferoidal prolata

El nuevo sistema coordenado va a estar definido por un conjunto de variables $\{\xi, \eta, \phi\}$; cuyos dominios son:

$$\xi \in [1, \infty)$$

$$\eta \in [-1, 1]$$

$$\phi \in [0, 2\pi]$$

Las nuevas variables $\{ \xi, \eta \}$ se definen del siguiente modo:

$$\xi = \frac{d_1 + d_2}{2D} \quad (136)$$

$$\eta = \frac{d_1 - d_2}{2D} \quad (137)$$

Donde:

$2D$, corresponde a la distancia interfocal,

d_1 , representa la distancia de uno de los focos del sistema esferoidal prolato con respecto a la posición del electrón; en tanto que,

d_2 , corresponde a la distancia que separa al núcleo de la carga en cuestión.

Notar que D corresponde a la semidistancia interfocal (ver Figura 28). Por convención, en este trabajo se optó por definir $R = 2D$.

De acuerdo con Figura 28, la distancia que separa al núcleo de la carga en cuestión es

$$d_2 = \frac{R}{2} (\xi - \eta) \quad (138)$$

Lo siguiente que necesitamos saber es la forma en la que cambia el elemento de volumen:

$$dV = dx dy dz = J d\xi d\eta d\phi = \left| \frac{\partial x^i}{\partial y^j} \right| d\xi d\eta d\phi \quad (139)$$

Que de acuerdo con la definición de coordenadas esferoidales prolatas, en términos de las coordenadas rectangulares es:

$$x = \frac{R}{2} \sinh(u) \sin(v) \cos(\phi)$$

$$y = \frac{R}{2} \sinh(u) \sin(v) \sin(\phi)$$

$$z = \frac{R}{2} \cosh(u) \cos(v)$$

Bajo esta transformación de coordenadas rectangulares a coordenadas esferoidales prolatas, los nuevos dominios de las variables $\{u, v, \phi\}$ son:

$$u \in [0, \infty) \quad , \quad v \in [0, \pi] \quad , \quad \phi \in [0, \pi]$$

Tomando por cambio de variable:

$$\xi = \cosh(u)$$

$$\eta = \cos(v) \quad ,$$

las reglas de transformación se reescriben de la siguiente forma:

$$x = \frac{R}{2} \sqrt{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \cos(\phi)$$

$$y = \frac{R}{2} \sqrt{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \sin(\phi)$$

$$z = \frac{R}{2} \xi \eta$$

De este modo, el Jacobiano J de la transformación es:

$$J = \begin{vmatrix} \frac{\partial x}{\partial \eta} & \frac{\partial y}{\partial \eta} & \frac{\partial z}{\partial \eta} \\ \frac{\partial x}{\partial \xi} & \frac{\partial y}{\partial \xi} & \frac{\partial z}{\partial \xi} \\ \frac{\partial x}{\partial \phi} & \frac{\partial y}{\partial \phi} & \frac{\partial z}{\partial \phi} \end{vmatrix} = \left(\frac{R}{2}\right)^3 (\xi^2 - \eta^2) \quad (140)$$

El elemento de volumen dV para este nuevo sistema coordenado es el siguiente:

$$dV = \left(\frac{R}{2}\right)^3 (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta d\phi \quad (141)$$

Bajo este nuevo sistema coordenado resulta de vital importancia conocer de la expresión analítica que representa al laplaciano, y para ello se requiere primeramente conocer de la estructura del operador gradiente:

$$\nabla = y^j \frac{1}{h_j} \frac{\partial}{\partial y^j} = \xi \frac{1}{h_\xi} \frac{\partial}{\partial \xi} + \eta \frac{1}{h_\eta} \frac{\partial}{\partial \eta} + \phi \frac{1}{h_\phi} \frac{\partial}{\partial \phi}, \quad (142)$$

donde los h_j son los factores de escala. Para encontrar el factor de escala primero encontremos los vectores $\vec{\xi}$, $\vec{\eta}$ y $\vec{\phi}$; para ello partamos de la relación:

$$\vec{y}^i = \left[\frac{\partial x^1}{\partial y^i}, \frac{\partial x^2}{\partial y^i}, \frac{\partial x^3}{\partial y^i} \right]$$

De este modo:

$$\vec{\xi} = \left[\frac{R}{2} \xi \cos(\phi) \sqrt{\frac{1-\eta^2}{\xi^2-1}}, \frac{R}{2} \xi \sin(\phi) \sqrt{\frac{1-\eta^2}{\xi^2-1}}, \frac{R}{2} \eta \right]$$

$$\vec{\eta} = \left[-\frac{R}{2} \eta \cos(\phi) \sqrt{\frac{\xi^2-1}{1-\eta^2}}, -\frac{R}{2} \eta \sin(\phi) \sqrt{\frac{1-\eta^2}{\xi^2-1}}, \frac{R}{2} \xi \right]$$

$$\vec{\phi} = \left[-\frac{R}{2} \sin(\phi) \sqrt{(1-\eta^2)(\xi^2-1)}, \frac{R}{2} \cos(\phi) \sqrt{(1-\eta^2)(\xi^2-1)}, 0 \right]$$

Los factores de escala son:

$$h_\xi = \sqrt{\vec{\xi} \cdot \vec{\xi}} = \frac{R}{2} \sqrt{\frac{\xi^2 - \eta^2}{\xi^2 - 1}}$$

$$h_\eta = \sqrt{\vec{\eta} \cdot \vec{\eta}} = \frac{R}{2} \sqrt{\frac{\xi^2 - \eta^2}{1 - \eta^2}}$$

$$h_\phi = \sqrt{\vec{\phi} \cdot \vec{\phi}} = \frac{R}{2} \sqrt{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)}$$

De esta forma y de acuerdo con ec. (142), la representación del operador gradiente en coordenadas esferoidales prolatas tiene la siguiente estructura:

$$\nabla = \hat{\xi} \frac{2}{R} \sqrt{\frac{\xi^2 - 1}{\xi^2 - \eta^2}} \frac{\partial}{\partial \xi} + \hat{\eta} \frac{2}{R} \sqrt{\frac{1 - \eta^2}{\xi^2 - \eta^2}} \frac{\partial}{\partial \eta} + \hat{\phi} \frac{2}{R \sqrt{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)}} \frac{\partial}{\partial \phi}$$

Por consiguiente, el laplaciano en este nuevo sistema coordenado se representa de la siguiente forma:

$$\nabla^2 = \frac{4}{R^2} \left[\frac{4}{\xi^2 - \eta^2} \left(\frac{\partial}{\partial \xi} (\xi^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \xi} + \frac{\partial}{\partial \eta} (1 - \eta^2) \frac{\partial}{\partial \eta} \right) + \frac{4}{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \quad (143)$$

Referencias bibliográficas

- [1] C.Díaz-García, S. A. Cruz; “Note on critical cage size for ionization of confined two-electron systems”, Phys. Lett. A, 353 (2006) 332.
- [2] T. L. Cotrell; “Molecular energy at high pressure”, Trans. Faraday Soc. 47, (1951) 337.
- [3] C.A. Ten Seldam and S. R. de Groot; “On the polarizability of a model of the compressed helium atom”, Physica 18 (1952) 905.
- [4] B.M. Gimarc; “Correlation Energy of the Two-Electron Atom in a Spherical Potential Box”, J. Chem. Phys.47, (1967) 5110.
- [5] Eduardo V. Ludeña; “SCF Hartree–Fock calculations of ground state wavefunctions of compressed atoms”, J. Chem. Phys. 69, 4 (1978)1770.
- [6] Eduardo V. Ludeña, Marianne Gregori; “Configuration interaction calculations for two-electron atoms in a spherical box”, J. Chem. Phys. 71,5 (1979) 2235.
- [7] R. Lesar, D.R.Herschbach; “Electronic and vibrational properties of molecules at high pressures. Hydrogen molecule in a rigid spheroidal box“, J.Phys. Chem. 85, 19 (1981) 2798.
- [8] E. Ley-Koo, A. Flores-Flores; “Helium atom inside boxes with paraboloidal walls”, Int. J. Quantum Chem.66, (1998) 123.
- [9] N. Aquino, A. Flores-Riveros and J. F. Rivas-Silva; “The compressed helium atom variationally treated via a correlated Hylleraas wave function”, Phys. Lett. A 307, 326 (2003).

- [10] Jan C.A. Boeyens; "Ionization radii of compressed atoms", *J.Chem. Trans. Faraday Soc.* 90, 22 (1994) 3377.
- [11] S. A. Cruz; "Pressure effects on the stopping and range of heavy ions", *Nucl. Instrum. Methods B*, 222, (2004), 411-420.
- [12] S.A. Cruz and L.T. Chadderton; "Theoretical study of pressure effects on fission fragment track registration lengths in apatite", *Radiation measurements* 40, (2005), 765-769.
- [13] J.L. Marín, S. A. Cruz; "Confinement of excitons in spherical quantum dots", *J. Phys. C*, 10, (1998), 1349.
- [14] P. Hawrylak; "Excitonic artificial atoms: Engineering optical properties of quantum dots", *Phys. Rev. B*, 60, (1999), 5597.
- [15] Z. Liu, D. L. Lin; "Hydrogenic atom in semi-infinite space", *Phys. Rev. B*, 28, (1983), 4413.
- [16] Y. Shan, Y., T.F. Jiang, T.C. Lee; "Generalized spheroidal wave equations from an image-potential method for surface effects on impurity states", *Phys. Rev. B*, 31, (1985), 5487.
- [17] H. C. Tseng, Y. J. Shan; "A theoretical determination of the depth of the surface effect on impurity in semiconductors", *Phys C*, 1 (1989), 2225.
- [18] J. H. You, Z. G. Ye, M. L. Du; "Properties of a substitutional and/or interstitial surface hydrogen atom", *Phys. Rev. B*, 41, (1990), 8180.
- [19] Z.J. Shen, X.Z. Yuan, B.C. Yang, Y. Shen; "Effect of an image potential on the ground-state energy of shallow-donor impurities near the surface of semi-infinite crystals", *Phys Rev. B*, 48, (1993), 1977.
- [20] J. Cioslowski ; "Endohedral chemistry: electronic structures of molecules trapped inside the C60 cage", *J Am Chem Soc.*, 113, (1991), 4139
- [21] O.Shameema, C.N.Ramachandran, N.J.Sathyamurthy; "Blue Shift in X–H Stretching Frequency of Molecules Due to Confinement", *Phys. Chem. A*, 110, (2006), 2

- [22] V.K.Dolmatov, A. S.Baltenkov, J.P.Connerade, S.T. Manson; “Structure and photoionization of confined atoms”, *Radiat Phys. Chem.*, 70(2004), 417.
- [23] M.E.Madjet, H.S.Chakraborty, S. T.Manson; “Giant enhancement in low energy photoemission of ar confined in C60”, *Phys. Rev. Lett*, 99 (2007), 243003
- [24] A. Kaczmarek, R. Zaleśny, W.Bartkowiak; “On the influence of confinement effects on electric properties: An ab initio study”, *Chem. Phys. Lett* 449, (2007), 314
- [25] P.V.Yurenev, A.V.Scherbinin, V.I.Pupyshev; “Special Issue:Proceedings of the V. A. Fock Meeting on Quantum and Computational Chemistry”, *Int. J. Quantum Chem.*, 106 (2006), 2201.
- [26] B. D. Perlson and J. A. Weil; “Atomic hydrogen in α -quartz”, *J. Magn. Reson.* 15, 594 (1974).
- [27] J. R. Sabin, E. Brandäs, S. A. Cruz; Eds. *Advances in Quantum Chemistry*, Vols. 57/58 (2009).
- [28] W. Jaskolski; “Confined many-electron systems”, *Phys. Reports*, 1, 271 (1996).
- [29] S. Goldman, Ch. Joslin; “Spectroscopy properties of an isotropically compressed hydrogen atom”, *J. Phys. Chem.*, 96 (1992), 6021-6027.
- [30] E. Ley-Koo, S. Rubinstein; “The hydrogen atom within spherical boxes with penetrable wall”, *J. Chem. Phys.* 71 (1979), 351-357
- [31] I. N. Sneddon, *Special Functions of Mathematical Physics and Chemistry* (Oliver and Boyd, Edinburgh, 1961), p. 6.
- [32] J. L. Marin, S. A. Cruz ; “Enclosed quantum systems: use of the direct variational method”, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 24 (1991), 2899-2907
- [33] S.Ting Yun, B. Chen-Guang, L. Bai-Wen; “Energy Spectra of the Confined Atoms Obtained by Using B-Splines*”, *Commun. Theor. Phys. (Beijing, China)* 35, 195 (2001).
- [34] N. Aquino, G. Campoy, H. E. Montgomery; “Highly accurate solutions for the confined hydrogen atom”, *Int. J. Quantum Chemistry*, Vol. 107, 1548-1558 (2007).
- [35] L. Pauling (et: al y otros). “Introduction to Quantum Mechanics: with applications to chemistry”, *Mc. Graw-Hill*, 1985, pp. 112-150.

- [36] Levine, Ira. "Quantum Chemistry", Prentice-Hall, 5° ed., Madrid, 2001, pp. 124-140
- [37] C. A. Coulson, P. D. Robinson; "Wave Functions for the Hydrogen Atom in Spheroidal Coordinates. The Derivation and Properties of the Functions", Proc. Phys. Soc. 71 (1958) 815-827.
- [38] E. Ley-Koo, S. A. Cruz; "The hydrogen atom and the $H + 2$ and $HeH + +$ molecular ions inside prolate spheroidal boxes", J. Chem. Phys. 74, 4603 (1981)
- [39] R. A. Buckingham, in Quantum Theory I, edited by D. R. Bates (Academic, New York, 1961), pp. 121-132.
- [40] M. Abramowitz and I. A. Stegun, Handbook of Mathematical Functions (Dover, New York, 1965).
- [41] G. Jaffé, Z; "Zur Theorie des Wasserstoffmolekülions", Physik 87, 535 (1934)
- [42] S. A. Cruz, E. Ley-Koo, J. L. Marin, A. Taylor-Armitage; "Variational calculations for the hydrogen atom confined in spaces with paraboloidal and spheroidal boundaries", International Journal of Quantum Chemistry, vol. 54, 3-11 (1995).
- [43] J.D. Levine; "Nodal Hydrogenic Wave Functions of Donors on Semiconductor Surfaces", Phys. Rev. A, 140, (1965), 586.
- [44] S. Satpathy; "Eigenstates of Wannier excitons near a semiconductor surface", Phys. Rev. B, 28, (1983), 4585.
- [45] Bastard G; "Hydrogenic impurity states in a quantum well: A simple model", Phys. Rev. B. 24, (1981), 4714.
- [46] Harper P. G., Hilder J. A; "Exciton spectra in thin crystals", Phys. Stat. Sol. 26, (1968), 69.
- [47] Gallardo J, Mattis D; "Green's Theorem Calculation of Energy of Exciton near Hard Walls", Phys. Stat. Sol. B. 93, (1979), 229.
- [48] Liu Z, Lin D. L; "Hydrogenic atom in semi-infinite space", Phys. Rev. B. 28, (1983), 4413.

- [49] B. Bendow; “Theory of the Effect of Finite Crystal Size on the Frequencies and Intensities of Impurity Absorption Lines in Semiconductors”, *Phys. Rev.* 8 3, 1999 (1971).
- [50] A. D'andrea and R. Del Sole; “Excitons in Confined Systems”, *Solid State Commun.* 30, 145 (1979); *Phys. Rev.* 8 25, 3714 (1982).
- [51] S. I. Pekar, *Zh. Eksp;* “The Theory of Electromagnetic Waves in a Crystal in which Excitons Are Produced”, *Teor. Fiz.* 33, 1022 (1957) [*Sov. Phys.—JETP* 6, 785 (1958)].
- [52] Wolfram Mathematica 9 (Student Edition), <http://www.wolfram.com/>
- [53] Laughlin, C., Burrows, B. L., Cohen, M; “A hydrogen-like atom confined within an impenetrable spherical box”, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 35 (2002) 701-715.
- [54] Montgomery Jr., H.E., Sen, K.D; “Dipole polarizabilities for a hydrogen atom confined in a penetrable sphere”, *Phys. Lett. A* 376 (2012) 1992-1996.
- [55] Cabrera-Trujillo, R., Cruz, S. A; “Accurate evaluation of pressure effects on the electronic stopping cross section and mean excitation energy of atomic hydrogen beyond the Bethe approximation”, *Nucl. Instrum. Methods B* 320 (2014) 51-6.
- [56] Baye, D., Sen, K. D; “Confined hydrogen atom by the Lagrange-mesh method: Energies, mean radii, and dynamic polarizabilities”, *Phys. Rev. E* 78 (2008) 026701.
- [57] Leon,H., Marín, J.L. , Riera, R; “Excitonic and electronic states in ellipsoidal and semiellipsoidal quantum dots”, *Physica E* 27 (2005) 385-396.
- [58] J.L. Marín, R. Aceves, R.A. Rosas, S. Grijalva; “Color centers envisioned as confined quantum systems: the case of F, F' and F⁺₂ centers”, *Rev. Mex. Fís.* E 54 (2008).
- [59] J. L. Marín, A. Clark, R. Rodríguez, R. Aceves, S. A. Cruz; “An alternative semicontinuum model for the F center in alkali halides”, *J. Chem. Phys.* 76 (1982) 3107.
- [60] Krane, Kenneth S., “Introductory Nuclear Physics”, Wiley, 1987.
- [61] J.L. Marín, S.A.Cruz; “Enclosed Quantum Systems. Use of the Direct Variational Method”, *J.Phys.B:At.Mol.Opt.Phys.*25 (1992) 4365.



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE EXAMEN DE GRADO

No. 00034

Matrícula 2153805348

ESTUDIO VARIACIONAL DEL
ÁTOMO DE HIDRÓGENO CONFINADO
EN FRONTERAS CERRADAS Y
ABIERTAS.

En la Ciudad de México, se presentaron a las 12:30 horas del día 20 del mes de junio del año 2019 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DR. EUGENIO LEY-KOO
DR. JORGE GARZA OLGUIN
DR. SALVADOR ANTONIO CRUZ JIMENEZ



Armando Ayala Moreno
ARMANDO AYALA MORENO
ALUMNO

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último, se reunieron para proceder al Examen de Grado cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS (FISICA)

DE: ARMANDO AYALA MORENO

y de acuerdo con el artículo 78 fracción III del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

APROBAR

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó al interesado el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.

REVISÓ
Rosalba Serrano de la Paz
MTRA. ROSALBA SERRANO DE LA PAZ
DIRECTORA DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CM

Jesús Alberto Ochoa Tapia
DR. JESUS ALBERTO OCHOA TAPIA

PRESIDENTE

Eugenio Ley-Koo
DR. EUGENIO LEY-KOO

VOCAL

Jorge Garza Olguin

DR. JORGE GARZA OLGUIN

SECRETARIO

Salvador Antonio Cruz Jimenez
DR. SALVADOR ANTONIO CRUZ JIMENEZ