

00323

34
2es



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE CIENCIAS

Átomo de hidrógeno confinado en un espacio
semi-infinito limitado por una superficie
hiperboloidal

TESIS

que para obtener el grado académico de
Físico

presenta

Sergio Mateos Cortés

México, D.F.

1993

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

ÍNDICE

Borges	i
Agradecimientos.	iii
Índice.	iv
Capítulo 1: Introducción.	
1. Antecedentes y objetivo del trabajo	1
2. Contenido del trabajo	3
Capítulo 2: Separación y separabilidad de la ecuación de Schörodinger en coordenadas esféricas prolatas.	
1. Introducción	6
2. Formulación del modelo	7
3. Separación de la ecuación de Schörodinger	11
4. Separabilidad de la ecuación de Schörodinger	13
5. Conexión del modelo de átomo confinado por fronteras hiperboloidales con los correspondientes modelos de fronteras planas y paraboloidales	18
Capítulo 3: Solución al problema de eigenvalores.	
1. Introducción	20
2. La ecuación en la coordenada elipsoidal	21
3. La ecuación en la coordenada hiperboloidal	25
4. El problema de la ionización	27
5. Resultados numéricos para los eigenvalores de la energía y de la constante de separación A	31
Capítulo 4: Propiedades electrónicas del estado base.	
1. Introducción	42
2. La cuestión de la normalización	43
3. La constante de estructura hiperfina	45
4. El momento dipolar eléctrico	56
Capítulo 5: Conclusiones.	61
Referencias.	63

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN.

*... mi propósito no es el de enseñar aquí
el método que cada cual debe seguir para
guiar acertadamente su razón, sino sola-
mente el de mostrar de qué manera he
tratado de guiar la mía.*

DESCARTES (Discurso del método)

1.1 Antecedentes y objetivo del trabajo.

Los modelos de átomos confinados en espacios semi-infinitos han sido desarrollados durante las tres últimas décadas y han encontrado importantes aplicaciones en la física del estado sólido, en donde se les utiliza para modelar el comportamiento de impurezas o defectos atómicos, cuando éstos se encuentran cerca o sobre la superficie del sólido.

El modelo pionero de átomos confinados en espacios semi-infinitos apareció en 1965. En este trabajo Levine [14], estudió el comportamiento de un átomo donador aislado, localizado sobre la superficie de un semiconductor (por ejemplo, un átomo de cesio situado sobre una superficie de cloruro de sodio), con el modelo de un átomo confinado en un espacio semi-infinito limitado por una superficie plana, en la cual se encuentra fijo el núcleo del átomo. En su análisis, se utilizan las funciones de onda hidrogenoides con nodos planos, para mostrar que las propiedades que tienen este tipo de átomos cuando se encuentran en la superficie, son considerablemente distintas de las que manifiestan cuando éstos se hallan en el interior del semiconductor. El estudio de estas propiedades es

importante en física de absorción, en la formación de películas delgadas, y en general, en todos aquellos fenómenos dominados por efectos de superficie.

Por su parte, Liu y Lin [19] y Satpathy [21], han empleado, respectivamente, los métodos variacional y exacto, para estudiar el comportamiento de excitones de Wannier cerca de la superficie plana de un semiconductor, utilizando como base el modelo de un átomo de hidrógeno confinado en un espacio semi-infinito limitado por una superficie plana, de la cual se encuentra fijo a cierta distancia el núcleo del átomo.

Más recientemente, Shan *et al.* [22] han analizado el comportamiento de un átomo donador (una impureza) situado en el interior de un semiconductor isotrópico semi-infinito, con el modelo de un átomo confinado en un espacio semi-infinito limitado por una pared plana. En este trabajo se desarrolla el método del potencial imagen (entiéndase esto en un sentido geométrico, es decir la imagen virtual del potencial coulombiano real a que está sometido el electrón del átomo donador), para obtener las ecuaciones de onda esféricas generalizadas que describen el fenómeno. En trabajos posteriores del mismo autor [23,24], se presenta un análisis detallado de las propiedades generales de tales ecuaciones (propiedades de simetría, leyes de conservación asociadas), y se proporcionan resultados numéricos.

Tomando como base el modelo de un átomo de hidrógeno confinado en un espacio semi-infinito limitado por una superficie plana, Kovalenko *et al.* [12] han estudiado también los estados electrónicos de un átomo de hidrógeno localizado cerca de la superficie plana de un semiconductor, obteniéndose en forma exacta los eigenvalores de la energía y las funciones de onda. Por otra parte, dado que la nube electrónica del átomo de hidrógeno en su estado base, sufre una deformación debida a la influencia de la pared plana confinante, esto da origen a un momento dipolar eléctrico, el cual es también evaluado en este trabajo, en función de la distancia a que se encuentra el núcleo del átomo de la pared plana.

Ahora bien, es importante reconocer que todos los trabajos citados anteriormente tienen en común dos características esenciales: el espacio semi-infinito que confina al átomo de interés, está limitado por una superficie plana y, tal espacio semi-infinito representa el *interior* del sólido. Dos trabajos publicados recientemente [16,27], se apartan de este tipo de modelo de fronteras planas, considerando fronteras paraboloidales para representar el efecto de confinamiento de los átomos vecinos del sólido, sobre el átomo de interés cuando éste se halla

sobre la superficie del sólido. Otra diferencia cualitativa en relación a los modelos que hemos mencionado ya, es que en estos dos últimos trabajos, el espacio semi-infinito disponible para el movimiento del electrón, representa ahora el *exterior* del sólido. En el trabajo de You *et al.* [27], se investiga el comportamiento de un importante tipo de defecto de superficie: impurezas intersticiales y sustitucionales localizadas sobre la superficie de un cristal, mostrando que la función de onda para el estado base carece de simetría esférica, lo que da origen a un momento dipolar distinto de cero. Por otra parte, en el trabajo de Ley-Koo y García-Castelán [16], se estudia la posibilidad de ionización del átomo de hidrógeno por el efecto de confinamiento de los átomos vecinos en la superficie del sólido sujeto a compresión. Sus resultados indican que la sola presencia de la superficie paraboloidal es suficiente para producir la ionización de los estados menos excitados del átomo. En este trabajo son evaluadas la presión, la estructura hiperfina y el momento dipolar eléctrico del átomo de hidrógeno en su estado base, a medida que la superficie paraboloidal se aproxima al núcleo.

Un problema abierto en relación a este tipo de modelos de átomos en la superficie de sólidos es la influencia de la forma de la frontera sobre las propiedades del sistema. En particular, ¿cómo depende el efecto de ionización en sólidos bajo compresión de la geometría confinante?. En el trabajo que se presenta en esta tesis, se estudia el átomo de hidrógeno confinado en un espacio semi-infinito limitado por una superficie hiperboloidal (donde el núcleo se encuentra fijo en uno de los focos de dicho hiperboloide), como un modelo de un átomo en la superficie de un sólido. La superficie hiperboloidal confinante representa la acción que ejercen los átomos vecinos del sólido sobre el átomo de interés. Se muestra que el problema puede ser resuelto en forma exacta mediante el uso de coordenadas esferoidales prolatas (de hecho, este problema es la contraparte complementaria del átomo de hidrógeno confinado dentro de una caja esferoidal prolata [15]). Además, se reconoce que el modelo de átomo confinado por fronteras hiperboloidales, incluye como casos especiales todos los modelos de fronteras planas y paraboloidales de la literatura ya mencionada.

1.2 Contenido del trabajo.

Además de esta introducción en la que hemos discutido algunas generalidades del problema, este trabajo contiene otros cuatro capítulos, en los que sucesivamente se discuten los siguientes puntos.

En el capítulo dos presentamos, en primer lugar, la formulación del modelo físico en el que está basado nuestro trabajo, es decir: el modelo de un átomo de hidrógeno confinado en un espacio semi-infinito limitado por una frontera hiperboloidal. Teniendo como base este modelo, se obtiene la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, para los estados ligados de nuestro sistema en términos de coordenadas esféricas prolatas. A continuación, se procede a explicar la separación y la separabilidad de la misma. En particular, en la cuarta sección de este capítulo, se presenta una discusión sobre la estrecha conexión que existe entre las constantes de movimiento para este problema, cuando éste es analizado en los sistemas coordenados esférico, paraboloidal y esférico prolato.

El objetivo central del capítulo tres, es presentar la solución al problema de eigenvalores que fue planteado en el capítulo anterior. Así pues, en este capítulo analizamos sistemáticamente la solución a las ecuaciones en las coordenadas elipsoidal e hiperboloidal, en términos de los eigenvalores de cierta matriz y de los ceros de un polinomio, respectivamente. En la cuarta sección analizaremos nuestras soluciones en el límite en que la energía tiende a cero, y esto nos permitirá contestar a la cuestión de, si es posible o no, por el solo efecto del confinamiento de la superficie, obtener la ionización de los estados más bajos del átomo de hidrógeno limitado por una superficie hiperboloidal. Al final de este capítulo, presentaremos los resultados numéricos que se obtuvieron para la energía y los eigenvalores del operador \hat{A} dado en (2.23), para diferentes estados, distintas posiciones de la frontera hiperboloidal limitante, y algunos valores de la distancia focal.

En el cuarto capítulo, primeramente se normalizan las eigenfunciones obtenidas en el capítulo tres y, a continuación, éstas son utilizadas para evaluar algunas propiedades electrónicas de nuestro sistema: la constante de estructura hiperfina en sus componentes isotrópica y anisotrópica, y el momento dipolar eléctrico. Es importante señalar que nuestros cálculos se limitan al caso en que el átomo de hidrógeno confinado por una superficie hiperboloidal, se encuentra en su estado base. Indiquemos asimismo que, en su momento, se muestran gráfica y tabularmente algunos resultados numéricos obtenidos para estas propiedades.

El capítulo cinco -las conclusiones- tiene por objeto señalar los puntos más significativos de este trabajo: ante todo, el hecho de que por ser este problema exactamente soluble, permite que puedan ser evaluadas de forma muy precisa, propiedades atómicas como la energía del sistema, la constante de estructura

hiperfina o el momento dipolar eléctrico. Debemos insistir en que originalmente, una de las cuestiones que motivo la realización de este trabajo es la siguiente: ¿ de qué manera influye la forma geométrica de la superficie que limita el espacio semi-infinito, en el cual está confinado el átomo de hidrógeno, para que se produzca o no, la ionización de los estados más bajos del mismo? Nuestros resultados indican que la forma de la frontera es en verdad determinante para que este efecto se produzca, ya que para la frontera hiperboloidal, todos los estados ligados más bajos del originalmente átomo de hidrógeno libre, permanecen ligados conforme la frontera se aproxima y se cierra alrededor del núcleo. Por otra parte, la presencia de la frontera hiperboloidal puede llevar a la ionización a los estados altamente excitados del átomo.

En lo relativo a la parte de cómputo, solo añadiremos que todos los programas requeridos en este trabajo, estuvieron esencialmente relacionados con integración numérica, diagonalización de una matriz de entradas reales y evaluación de los ceros de un polinomio de coeficientes reales. Para llevar a cabo la integración numérica, se utilizaron cuadraturas de Gauss-Legendre y Gauss-Laguerre, empleando para esto los ceros de los polinomios de Legendre y de los polinomios de Laguerre, dados en el libro de Abramowitz y Stegun [1].

En tanto que, para la diagonalización de una matriz y la evaluación de los ceros de un polinomio se utilizaron, respectivamente, las subrutinas EIGRF y ZRPOLY de la librería IMSL. Todos los programas fueron hechos en Fortran y se corrieron en la computadora MICROVAX-3900 del IFUNAM.

CAPÍTULO 2

SEPARACIÓN Y SEPARABILIDAD DE LA ECUACIÓN DE SCHRÖDINGER EN COORDENADAS ESFEROIDALES PROLATAS

-¿Quisiera usted decirme qué camino debo tomar para irme de aquí?
-Eso depende, en mucho, del lugar a donde quiera ir -respondió el Gato.
-No me preocupa mayormente el lugar
-dijo Alicia.
-En tal caso, poco importa el camino
-declaró el Gato.
-. . . con tal de llegar a alguna parte
-añadió Alicia, a modo de explicación.
-¡Oh! -dijo el Gato-: puede usted estar segura de llegar, con tal de que camine durante un tiempo bastante largo.

LEWIS CARROLL

(Alicia en el país de las maravillas)

2.1 Introducción.

Como ya se mencionó en el capítulo anterior, uno de los objetivos básicos de este trabajo es el estudio del átomo de hidrógeno confinado en un espacio semi-infinito limitado por una superficie hiperboloidal, lo cual nos lleva, en primera instancia, a formular el modelo físico en el que estará basado nuestro análisis

tal como se hace en la sección 2.2 y donde, adicionalmente, se discute cómo es que este modelo puede ser utilizado para representar el comportamiento de un átomo sobre la superficie de un sólido. Dado que en términos cuantitativos este estudio se traduce en resolver la ecuación de Schrödinger con ciertas condiciones a la frontera, en la sección 2.3 se lleva a cabo la separación de dicha ecuación, en la sección 2.4 se discute la separabilidad de la misma, lo cual equivale a identificar las constantes de movimiento que se tienen en este problema, y finalmente, en la sección 2.5 se discute cómo es que el modelo de fronteras hiperboloidales estudiado en este trabajo, incluye todos los modelos de fronteras planas y paraboloidales de la literatura ya mencionada.

2.2 Formulación del modelo.

Un modelo simplificado para átomos en el interior de un sólido, considera al átomo en cuestión como confinado dentro de un volumen finito el cual está definido por los átomos vecinos que se encuentran en todas direcciones. En principio, la forma geométrica que este volumen tenga puede ser arbitraria, pero (para simplificar significativamente las ecuaciones que se obtengan) se estudian solo volúmenes cuya forma geométrica es sencilla, por ejemplo: cajas esféricas, paraboloidales [18] y elipsoidales [15]. Una característica importante de todos estos modelos es que, independientemente de la forma geométrica que tenga el volumen finito limitante, y si consideramos las paredes de la caja como impenetrables, la posibilidad de ionización del átomo por efecto de la presión que la pared ejerce sobre él queda excluida de inmediato. Por otra parte, este modelo tiene la limitante de no ser útil cuando el átomo se encuentra no en el interior, sino en la superficie del sólido, puesto que en este caso el átomo en cuestión no tendrá vecinos hacia el exterior. Es por estas limitantes, la última en particular, que resulta importante realizar un estudio de átomos confinados en espacios semi-infinitos limitados por una superficie curva que, naturalmente, estará definida solo por los átomos del interior del sólido. Análogamente al modelo de átomos en el interior de un sólido, en principio, la forma geométrica de la superficie curva en este segundo caso puede ser arbitraria, pero con el fin de simplificar el modelo (y con ello las ecuaciones que tendremos que resolver) se estudian solo superficies limitantes de forma sencilla y físicamente interesantes: planos [19,21], superficies paraboloidales [16,27], y superficies hiperboloidales como es el caso de este trabajo, en el que el átomo de interés es el del hidrógeno.

En este último caso la ecuación de Schrödinger resulta ser separable en la base coordenada esferoïdal prolata y admite una solución exacta.

En la figura 2.1 se ilustra gráficamente el modelo de nuestro interés en este trabajo. En esta figura el núcleo del átomo de hidrógeno está fijo en el foco F_1 de coordenadas $(x = 0, y = 0, z = -R/2)$, mientras que la región sombreada representa el cuerpo del sólido, o sea, los átomos vecinos al que se encuentra en el foco F_1 ; dado que estamos considerando la superficie hiperboloidal como impenetrable, esto significa que el espacio semi-infinito en el cual puede moverse el electrón del átomo de hidrógeno es aquel que es a la vez exterior al sólido e interior al hiperboloide de revolución (región I). Es entonces claro que con este modelo no consideramos la posibilidad de que el electrón pueda hallarse en la región II, introducir esta posibilidad nos lleva a considerar la superficie limitante no ya como un hiperboloide de revolución, sino como una combinación de una parte de dicho hiperboloide y un plano (tal superficie limitante está representada por la línea continua marcada en la figura 2.1). No obstante, al considerar este tipo de superficie más general tendremos que la solución al problema resulta bastante más complicada, pues ya no va a ser tan sencillo lograr que la función de onda se anule sobre dicha superficie.

Una vez descrito el modelo físico que nos interesa estudiar, pasemos a hacer una breve descripción del sistema de coordenadas esferoidales prolatas, que es la base coordenada con la que en lo sucesivo trabajaremos.

Un sistema de coordenadas esferoidales prolatas consta de familias de elipsoides e hiperboloides confocales cuyo eje de revolución se toma como el eje z . Este sistema de coordenadas está caracterizado por el conjunto de variables (ξ, η, φ) definidas como:

$$\xi = \frac{r_1 + r_2}{R}; \quad \eta = \frac{r_1 - r_2}{R}; \quad \varphi = \varphi$$

Donde r_1 y r_2 son, respectivamente, las distancias desde cualquier punto del espacio hasta los focos ubicados en los puntos $F_1(x = 0, y = 0, z = -R/2)$ y $F_2(x = 0, y = 0, z = R/2)$, siendo la separación entre los focos igual a R . El dominio de definición de cada una de estas variables es:

$$1 \leq \xi < \infty; \quad -1 \leq \eta \leq 1; \quad 0 \leq \varphi < 2\pi$$

Geoméricamente hablando ξ y η representan el inverso de la excentricidad de una elipse y una hipérbola, respectivamente, mientras que φ es simplemente el ángulo de rotación alrededor del eje z y, para nuestro problema, el núcleo con número de carga $Z_1 = Z = 1$ está localizado en el foco F_1 .

A partir de la conexión que existe entre la base cartesiana (x, y, z) y la base esferoidal prolata (ξ, η, φ) , a saber [2]:

$$\begin{aligned} x &= \frac{R}{2} \sqrt{\xi^2 - 1} \sqrt{1 - \eta^2} \cos \varphi \\ y &= \frac{R}{2} \sqrt{\xi^2 - 1} \sqrt{1 - \eta^2} \operatorname{sen} \varphi \\ z &= \frac{R}{2} \xi \eta \end{aligned}$$

Tenemos que los factores de escala en este sistema de coordenadas pueden escribirse como:

$$h_{\xi} = \frac{R}{2} \sqrt{\frac{\xi^2 - \eta^2}{\xi^2 - 1}}, \quad h_{\eta} = \frac{R}{2} \sqrt{\frac{\xi^2 - \eta^2}{1 - \eta^2}}, \quad h_{\varphi} = \frac{R}{2} \sqrt{\xi^2 - 1} \sqrt{1 - \eta^2}$$

Por lo que la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para los estados ligados del movimiento relativo del electrón respecto del núcleo toma la forma:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \cdot \frac{4}{R^2(\xi^2 - \eta^2)} \left[\frac{\partial}{\partial \xi} \left[(\xi^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \xi} \right] + \frac{\partial}{\partial \eta} \left[(1 - \eta^2) \frac{\partial}{\partial \eta} \right] + \left[\frac{1}{\xi^2 - 1} + \frac{1}{1 - \eta^2} \right] \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] - \frac{2Ze^2}{R} \frac{\xi - \eta}{\xi^2 - \eta^2} \right\} \Psi(\xi, \eta, \varphi) = E\Psi(\xi, \eta, \varphi) \quad (2.1)$$

donde reconocemos que el término multiplicado por $-\frac{\hbar^2}{2\mu}$ es precisamente el operador laplaciano expresado en la base esferoidal prolata. El espacio semi-infinito en el cual nos interesa confinar al átomo de hidrógeno está definido por la posición $\eta = \eta_0$ de la superficie hiperboloidal; dicho en términos cuantitativos, esto significa que debemos imponer a la función de onda $\Psi(\xi, \eta, \varphi)$ las siguientes condiciones a la frontera:

$$\Psi(\xi \rightarrow \infty, -1 \leq \eta \leq \eta_0, 0 \leq \varphi < 2\pi) = 0 \quad (2.2)$$

$$\Psi(1 \leq \xi < \infty, \eta = \eta_0, 0 \leq \varphi < 2\pi) = 0 \quad (2.3)$$

2.3 Separación de la ecuación de Schrödinger.

Es conocido que la ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno es separable en coordenadas esféricas [2], paraboloidales [6,16] y esferoidales prolatas [6,7].

Para separar la ecuación (2.1) utilizamos el método de separación de variables y proponemos a Ψ como:

$$\Psi(\xi, \eta, \varphi) = C \Xi(\xi) H(\eta) \Phi(\varphi) \quad (2.4)$$

donde C es la constante de normalización.

Si sustituimos esta forma factorizable para Ψ en la ecuación (2.1), se obtienen, después de un poco de álgebra, las siguientes ecuaciones diferenciales ordinarias:

$$\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} + m^2\Phi = 0 \quad (2.5)$$

$$\left[\frac{d}{d\xi}(\xi^2 - 1) \frac{d}{d\xi} - \frac{m^2}{\xi^2 - 1} + \rho Z \xi - p^2 \xi^2 \right] \Xi = -K \Xi \quad (2.6)$$

$$\left[\frac{d}{d\eta}(1 - \eta^2) \frac{d}{d\eta} - \frac{m^2}{1 - \eta^2} - \rho Z \eta - p^2 \eta^2 \right] H = K H \quad (2.7)$$

En estas tres últimas ecuaciones, se tiene que m^2 y K son las constantes de separación que hemos introducido al separar la ecuación (2.1), mientras que ρ es la distancia focal R medida en radios de Bohr:

$$\rho = \frac{R}{a_0} \quad (2.8)$$

y p^2 es un parámetro adimensional proporcional a la energía:

$$p^2 = -\frac{\rho^2 a_0 E}{2e^2} > 0 \quad (2.9)$$

Refiriéndonos a la ecuación (2.5), reconocemos en ésta la ecuación de eigenvalores para el cuadrado de la componente axial del momento angular orbital, cuya solución normalizada es:

$$\Phi(\varphi) = \frac{e^{im\varphi}}{\sqrt{2\pi}} \quad (2.10)$$

La condición sobre la función Φ de que sea univaluada respecto de su argumento periódico φ , nos lleva a la cuantización de la componente z del vector de momento angular orbital, siendo los valores permitidos para m solo los números enteros: $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$, que definen a los eigenestados $\sigma, \pi, \delta, \dots$, respectivamente.

La ecuación (2.5), junto con la condición de que Φ sea univaluada, resulta ser importante por dos razones: una de ellas es que nos conduce a la cuantización de una cantidad física conocida: la componente axial del vector de momento angular y, la otra, es que nos proporciona una interpretación clara para la constante de separación m^2 que es una de las constantes que introdujimos al separar la ecuación de onda (2.1). Como veremos en la próxima sección, la constante de separación K tiene también un significado preciso en términos de los eigenvalores de cierto operador.

Por otra parte, es útil notar que, aunque las ecuaciones (2.6) y (2.7) son —matemáticamente hablando— iguales, éstas no pueden tener la misma solución pues el dominio de definición de su argumento es distinto.

Para concluir esta sección, solo agregaremos que las condiciones de frontera (2.2) y (2.3) impuestas sobre la función $\Psi(\xi, \eta, \varphi)$, se traducen —dada la forma factorizable que propusimos para ella— en las siguientes condiciones sobre las funciones Ξ y H :

$$\Xi(\xi \rightarrow \infty) = 0 \quad (2.11)$$

$$H(\eta = \eta_0) = 0 \quad (2.12)$$

2.4 Separabilidad de la ecuación de Schrödinger.

El hecho de que la ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno sea separable en coordenadas esféricas prolatas, naturalmente, tiene que ver con la existencia de constantes de movimiento para este problema. El propósito de esta sección es precisamente identificar dichas cantidades físicas que se conservan en el tiempo, así como ver la conexión de éstas con sus análogos en los sistemas coordenados esférico y parabólico, en los cuales, es también separable la ecuación de onda para los sistemas hidrogenoides.

Es conocido que la ecuación de Schrödinger para un potencial central (siendo el potencial coulombiano del átomo de hidrógeno un caso particular), siempre puede ser separada en coordenadas polares esféricas. Aquí surge una primera cuestión que conviene aclarar desde ahora, siendo ésta, porqué la necesidad de trabajar con un sistema de coordenadas esféricas prolatas si ya sabemos que en la base esférica puede ser separada la ecuación de Schrödinger e incluso, conocemos la forma que deben tener las soluciones. La respuesta a esta cuestión es que las condiciones de frontera requeridas en este problema –ecuaciones (2.2) y (2.3)– no son sencillas de satisfacer en el contexto de la base esférica y, en cambio, tales condiciones de frontera entran como una característica intrínseca de la geometría del sistema esférico prolato.

Antes de pasar a identificar las constantes de movimiento para nuestro problema particular, señalaremos de manera explícita las constantes de movimiento que se obtienen al separar la ecuación de Schrödinger para los sistemas hidrogenoides en coordenadas esféricas y paraboloidales, para después indicar la relación que existe entre estas tres formulaciones.

Es bien sabido que para un potencial central son constantes de movimiento [20]: la energía, el cuadrado del vector de momento angular orbital y la componente z de este mismo vector, hecho que podemos concisamente expresar mediante las relaciones de conmutación:

$$[\widehat{H}, \widehat{\ell}^2] = 0 \quad (2.13)$$

$$[\widehat{H}, \widehat{\ell}_z] = 0 \quad (2.14)$$

$$[\widehat{\ell}^2, \widehat{\ell}_z] = 0 \quad (2.15)$$

Si la ecuación de onda para un sistema hidrogenoide es separada en coordenadas paraboloidales y, se analiza la cuestión de cuales son las constantes de movimiento que se tienen en este caso, se encontrará que [16] en común con la formulación esférica mencionada anteriormente, son constantes de movimiento la energía y la componente axial del vector de momento angular orbital. Adicionalmente, el hamiltoniano del sistema conmuta con la componente z del vector de Runge-Lenz, el cual clásicamente está definido como [5]:

$$\vec{R} = \frac{1}{\mu}(\vec{p} \times \vec{\ell}) - \frac{Ze^2}{r}\vec{r} \quad (2.16)$$

Concretamente, en este caso, además de la ecuación (2.14) se satisface también que:

$$[\widehat{H}, \widehat{R}_z] = 0 \quad (2.17)$$

$$[\widehat{R}_z, \widehat{\ell}_z] = 0 \quad (2.18)$$

donde \widehat{R}_z representa el operador asociado a la componente z del vector de Runge-Lenz.

Pasemos ahora a analizar el átomo de hidrógeno limitado por una superficie hiperboloidal, dado lo cual hemos introducido el sistema coordenado esferoidal prolato para realizar nuestro estudio. Al abordar la cuestión de cuales son las constantes de movimiento que se tienen en este problema, lo primero que debemos notar es que seguimos teniendo simetría alrededor del eje z y esto significa que la componente axial del vector de momento angular orbital seguirá siendo una constante de movimiento al igual que la energía, con lo que tenemos identificadas dos de ellas; no obstante, la constante adicional que nos falta no

será ya ni el cuadrado del vector de momento angular orbital, ni la componente z del vector de Runge-Lenz como en los casos esférico y parabólico mencionados más arriba, sino una combinación lineal de ambas cantidades tal como veremos a continuación. Erikson y Hill [8], han mostrado que para el movimiento de un electrón en el campo de dos núcleos fijos, es una constante de movimiento la siguiente cantidad:

$$\Omega \equiv \vec{\ell}_1 \cdot \vec{\ell}_2 + R\mu e^2(Z_1 \cos \theta_1 - Z_2 \cos \theta_2) \quad (2.19)$$

donde $\vec{\ell}_1$ y $\vec{\ell}_2$ son los vectores de momento angular orbital del electrón de masa μ referidos a los núcleos 1 y 2 respectivamente; R es la separación entre los núcleos de cargas Z_1 y Z_2 ubicados, respectivamente, en los focos situados en $F_1(x = 0, y = 0, z = -R/2)$ y $F_2(x = 0, y = 0, z = R/2)$ y, θ_1 y θ_2 son los ángulos que forman los vectores \vec{r}_1 y \vec{r}_2 con el eje z , y naturalmente, para nuestro problema debemos hacer $Z_1 = Z$, $Z_2 = 0$.

Con el fin de ver la conexión que tiene la constante de movimiento Ω con las correspondientes constantes ℓ^2 y R_z de los casos esférico y parabólico respectivamente, notamos que es $\vec{r}_1 = \vec{R} + \vec{r}_2$ y, por consiguiente, la ecuación (2.19) puede reescribirse como:

$$\begin{aligned} \Omega &\equiv \vec{\ell}_1 \cdot \vec{\ell}_2 + R\mu e^2 Z \cos \theta_1 = \vec{\ell}_1 \cdot (\vec{r}_2 \times \vec{p}) + \frac{\mu e^2 Z}{r_1} \vec{R} \cdot \vec{r}_1 \\ &= \vec{\ell}_1 \cdot [(\vec{r}_1 - \vec{R}) \times \vec{p}] + \frac{\mu e^2 Z}{r_1} \vec{R} \cdot \vec{r}_1 \\ &= \vec{\ell}_1 \cdot \vec{\ell}_1 - \vec{\ell}_1 \cdot (\vec{R} \times \vec{p}) + \frac{\mu e^2 Z}{r_1} \vec{R} \cdot \vec{r}_1 \\ &= \vec{\ell}_1 \cdot \vec{\ell}_1 - \vec{R} \cdot (\vec{p} \times \vec{\ell}_1) + \frac{\mu e^2 Z}{r_1} \vec{R} \cdot \vec{r}_1 \\ &= \vec{\ell}_1 \cdot \vec{\ell}_1 - \mu \vec{R} \cdot \left[\frac{1}{\mu} \vec{p} \times \vec{\ell}_1 - \frac{Z e^2}{r_1} \vec{r}_1 \right] \\ &= \vec{\ell}_1 \cdot \vec{\ell}_1 - \mu \vec{R} \cdot \vec{R}_1 \\ &= \ell_1^2 - \mu R R_{1z} \end{aligned}$$

$$\therefore \quad \Omega = \vec{\ell}_1 \cdot \vec{\ell}_1 - \mu \vec{R} \cdot \left[\frac{1}{\mu} \vec{p} \times \vec{\ell}_1 - \frac{Ze^2}{r_1} \vec{r}_1 \right] = \ell_1^2 - \mu R R_{1z} \quad (2.20)$$

Esta última ecuación pone de manifiesto la estrecha relación que existe entre las constantes de movimiento Ω , ℓ_1^2 y R_{1z} que, separadamente, caracterizan un sistema coordinado particular. De la ecuación (2.20) notamos que en el caso concreto de ser $R = 0$, se tiene que $\Omega = \ell_1^2$ y reproducimos el caso esférico; por otra parte, cuando $R \rightarrow \infty$ vemos que la cantidad ℓ_1^2 es despreciable comparada con $\mu R R_{1z}$ y por tanto, en este caso, Ω será esencialmente la componente z del vector de Runge-Lenz, en completo acuerdo con el caso paraboloidal.

Ahora bien, sabemos que si tenemos un conjunto de cantidades dinámicas cada una de las cuales es una constante de movimiento, entonces, cualquier combinación lineal de ellas será también una constante de movimiento. Tal como se dijo al final de la sección 2.3, la constante de separación K que aparece en las ecuaciones (2.6) y (2.7) pertenece a los eigenvalores de un operador que introduciremos ahora denotándolo por \hat{A} y, que será una combinación lineal del operador hamiltoniano \hat{H} dado en la ecuación (2.1) y el operador $\hat{\Omega}$ asociado a la constante de movimiento Ω citada en la ecuación (2.20). Así pues, definimos a \hat{A} como [8]:

$$\hat{A} = -\hat{\Omega} - \frac{\mu R^2}{2\hbar^2} \hat{H} \quad (2.21)$$

Para tener la forma explícita del operador $\hat{\Omega}$ que figura en (2.21), se procede mediante la técnica usual de tomar la forma simetrizada de (2.20), con lo cual se tiene que \hat{A} puede reescribirse en la forma:

$$\hat{A} = -\frac{1}{\hbar^2} \ell_1^2 + \frac{\mu \vec{R}}{\hbar^2} \cdot \left\{ \frac{1}{2\mu} (\vec{p} \times \vec{\ell}_1 - \vec{\ell}_1 \times \vec{p}) - \frac{Ze^2}{r_1} \vec{r}_1 \right\} - \frac{\mu R^2}{2\hbar^2} \hat{H} \quad (2.22)$$

Una vez realizados los cálculos necesarios, obtenemos que, en términos de coordenadas esferoidales prolatas \hat{A} tiene por expresión:

$$\begin{aligned} \hat{A} = & \frac{\eta^2}{\xi^2 - \eta^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left[(\xi^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \xi} \right] + \frac{\xi^2}{\xi^2 - \eta^2} \frac{\partial}{\partial \eta} \left[(1 - \eta^2) \frac{\partial}{\partial \eta} \right] \\ & + \frac{(\xi^2 + \eta^2 - 1)}{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} - \rho Z \left(\frac{\xi \eta}{\xi + \eta} \right) \end{aligned} \quad (2.23)$$

De esta forma, y como resultado de lo que hemos venido argumentando hasta aquí en lo relativo a las constantes de movimiento, tenemos que en coordenadas esferoidales prolatas el operador hamiltoniano que figura en la ecuación de onda -ecuación (2.1)- conmuta con el cuadrado de la componente axial del vector de momento angular y también con el operador \hat{A} dado por la ecuación (2.23), por lo que estos tres operadores tienen, simultáneamente, las mismas eigenfunciones para los estados estacionarios, es decir:

$$\hat{H} \Psi(\xi, \eta, \varphi) = E \Psi(\xi, \eta, \varphi) \quad (2.24)$$

$$\hat{L}_z^2 \Psi(\xi, \eta, \varphi) = \hbar^2 m^2 \Psi(\xi, \eta, \varphi) \quad (2.25)$$

$$\hat{A} \Psi(\xi, \eta, \varphi) = A \Psi(\xi, \eta, \varphi) \quad (2.26)$$

Para ver qué es lo que representa la constante de separación K que aparece en las ecuaciones (2.6) y (2.7), analicemos la ecuación de eigenvalores (2.26) para el operador \hat{A} . Si en la ecuación (2.26) introducimos la forma factorizable para $\Psi(\xi, \eta, \varphi)$ dada en la ecuación (2.4), obtenemos -después de llevar a cabo la separación de la ecuación resultante- además de la ecuación (2.5), las siguientes ecuaciones diferenciales ordinarias:

$$\left[\frac{d}{d\xi} (\xi^2 - 1) \frac{d}{d\xi} - \frac{m^2}{\xi^2 - 1} + \rho Z \xi - B \xi^2 \right] \Xi = -A \Xi \quad (2.27)$$

$$\left[\frac{d}{d\eta} (1 - \eta^2) \frac{d}{d\eta} - \frac{m^2}{1 - \eta^2} - \rho Z \eta + B \eta^2 \right] H = A H \quad (2.28)$$

Comparando término por término las ecuaciones (2.6) y (2.7) que se obtuvieron como resultado de la separación de la ecuación de Schrödinger -ecuación

(2.1)– con las correspondientes ecuaciones (2.27) y (2.28) que resultan de la separación de la ecuación de eigenvalores (2.26), notamos que la constante de separación B es ahora el parámetro adimensional p^2 que, esencialmente es la energía y , lo más importante: la constante de separación K corresponde a los eigenvalores del operador \hat{A} , por lo que, de aquí en adelante utilizaremos la letra A para designar tal constante de separación.

2.5 Conexión del modelo de átomo confinado por fronteras hiperboloidales, con los correspondientes modelos de fronteras planas y paraboloidales.

Tal como se dijo al final del capítulo 1, el modelo de átomo confinado en un espacio semi-infinito limitado por una superficie hiperboloidal, incluye como casos especiales todos los modelos de fronteras planas y paraboloidales de la literatura ya citada. Más aún, incluye también como casos especiales el átomo de hidrógeno libre, y el átomo de hidrógeno “unidimensional” caracterizado por su estado base infinitamente degenerado. Para apreciar esta conexión, debemos tomar en consideración los distintos valores que puede tomar la distancia focal R y los diferentes valores que toma la variable hiperboloidal η .

Cuando la distancia focal R se mantiene finita, y $\eta_0 = 1$, tenemos el átomo de hidrógeno libre con todo el espacio disponible para el movimiento del electrón. Si la distancia focal R permanece finita, la frontera hiperboloidal se transforma en un plano para $\eta_0 = 0$, y esto corresponde al modelo de fronteras planas estudiado por Liu y Lin [19], Satpathy [21] y, Shan *et al.* [22,23,24]. Cuando R permanece finita y la frontera hiperboloidal se aproxima a la posición $\eta_0 = -1$, tenemos un hiperboloide totalmente cerrado en torno a la parte negativa del eje z , con su vértice en el núcleo. Este sistema es el átomo de hidrógeno “unidimensional”, y está caracterizado por su estado base infinitamente degenerado en el umbral de ionización.

Por otra parte, cuando $R \rightarrow 0$, las coordenadas esferoidales prolatas se transforman en esféricas, y las fronteras hiperboloidales se hacen fronteras cónicas, la ecuación (2.22) muestra que en este límite el operador \hat{A} se convierte en el cuadrado del vector de momento angular y , si $R = 0$ entonces $\rho = 0$ y $p = 0$, con lo que la ecuación (2.7) para la coordenada hiperboloidal se transforma en la ecuación asociada de Legendre, por lo que debe ser: $A = -\lambda(\lambda + 1)$ y

$H = P_\lambda^m(\cos\theta)$, el caso especial con $\theta = \theta_0 = \pi/2$ corresponde al modelo pionero de Levine [14] de átomos confinados en espacios semi-infinitos.

Finalmente, en el caso en que $R \rightarrow \infty$, las coordenadas esferoidales prolatas se transforman en paraboloidales, y el modelo de átomo confinado por fronteras hiperboloidales se convierte en el modelo de átomo confinado por superficies paraboloidales investigado por You *et al.* [27], y Ley-Koo y García-Castelán [16].

CAPÍTULO 3

SOLUCIÓN AL PROBLEMA DE EIGENVALORES.

*No hay enigmas. Si un problema puede plantearse,
también puede resolverse.*

Ludwig Wittgenstein. (Tractatus Logico-Philosophicus).

3.1 Introducción.

El capítulo anterior estuvo esencialmente dedicado al planteamiento del problema de eigenvalores para el átomo de hidrógeno limitado por una superficie hiperboloidal. En el presente capítulo nos ocuparemos, en primer término, en resolver dicho problema de eigenvalores, lo cual significa, en nuestro caso, presentar una solución completa a las ecuaciones en las coordenadas elipsoidal e hiperboloidal sujetas a sus respectivas condiciones a la frontera.

Para tal propósito, en la sección 3.2, consideraremos la solución a la ecuación en la coordenada elipsoidal en términos de los eigenvalores de cierta matriz tridiagonal, cuyos elementos de matriz dependen solo de los parámetros m , ρ y p^2 . Con esto obtendremos los eigenvalores A del operador \hat{A} dado en (2.23).

Al pasar a la sección 3.3, utilizando estos valores de m , ρ , p^2 y A en la ecuación (2.7) para la coordenada hiperboloidal, se obtiene su solución y se impone sobre ella la condición de frontera (2.12). Esto nos proporcionará – en términos de los ceros de un polinomio – la posición $\eta = \eta_0$ de la superficie hiperboloidal limitante para la cual ha sido completamente resuelto el problema de eigenvalores.

El objetivo de la sección 3.4, es presentar una discusión detallada en relación a la posibilidad de ionización del átomo de hidrógeno confinado por paredes hiperboloidales. En particular, en esta sección haremos ver cómo es que el modelo estudiado en este trabajo, engloba –en la situación límite en que $\rho \rightarrow \infty$ – el modelo de átomos confinados por superficies paraboloidales analizado por Ley-Koo y García-Castelán en un trabajo reciente [16].

Finalmente, en la sección 3.5, presentaremos –gráfica y tabularmente– algunos de los resultados numéricos obtenidos para la energía y el eigenvalor del operador \hat{A} citado en (2.23), como funciones de la posición $\eta = \eta_0$ de la superficie hiperboloidal limitante.

3.2 La ecuación en la coordenada elipsoidal.

La ecuación (2.6) para la coordenada elipsoidal está dada por:

$$\left[\frac{d}{d\xi}(\xi^2 - 1) \frac{d}{d\xi} - \frac{m^2}{\xi^2 - 1} + \rho Z \xi - p^2 \xi^2 \right] \Xi(\xi) = -A \Xi(\xi)$$

sujeta a la condición de frontera (2.11): $\Xi(\xi \rightarrow \infty) \rightarrow 0$.

Este tipo de ecuaciones diferenciales han sido extensamente estudiadas en conexión con el ion molecular del hidrógeno H_2^+ , y en la literatura pueden hallarse diversos tipos de solución para ella [3,4,7], nosotros utilizaremos la solución originalmente propuesta por Jaffé [11].

Como puede apreciarse, la ecuación (2.6) tiene una singularidad regular en $\xi = 1$, la cual puede ser removida mediante una solución de la forma:

$$\Xi(\xi) = (\xi^2 - 1)^{\frac{|m|}{2}} f(\xi) \tag{3.1}$$

El punto $\xi = -1$ es también una singularidad de la ecuación, pero esto no es de nuestro interés, ya que el punto $\xi = -1$ está fuera del dominio de definición de

nuestra variable. Al sustituir la ecuación (3.1) en la (2.6) y realizar los cálculos necesarios, obtenemos que el factor $f(\xi)$ satisface la ecuación diferencial:

$$\left[(\xi^2 - 1) \frac{d^2}{d\xi^2} + 2(|m| + 1)\xi \frac{d}{d\xi} + [m(|m| + 1) + \rho Z \xi + A - p^2 \xi^2] \right] f(\xi) = 0 \quad (3.2)$$

La solución de Jaffé para esta última ecuación, es válida para energías negativas y, por consiguiente –según la ecuación (2.9)– para valores positivos del parámetro p^2 . El comportamiento asintótico de dicha solución está dominado por un factor exponencialmente decreciente, el cual tiene la forma explícita:

$$f(\xi) = e^{-p\xi} (\xi + 1)^\zeta h(\zeta) \quad (3.3)$$

donde:

$$\zeta = \frac{\rho Z}{2p} - (|m| + 1) \quad (3.4)$$

y el último factor tiene el argumento:

$$\zeta = \frac{\xi - 1}{\xi + 1} \quad (3.5)$$

y satisface la ecuación diferencial ordinaria:

$$\left\{ \zeta(1 - \zeta)^2 \frac{d^2}{d\zeta^2} + \left[-(|m| + 2\zeta - 1)\zeta^2 + 2(\zeta - 2p - 1)\zeta + (|m| + 1) \right] \frac{d}{d\zeta} + \left[\zeta(\zeta + |m|)\zeta + \zeta(1 + 2p + |m|) + |m|(|m| + 1) + A - p^2 \right] \right\} h(\zeta) = 0 \quad (3.6)$$

Ya que el punto $\zeta = 0$ ($\xi = 1$) es una singularidad regular, esto significa que la ecuación (3.6) admite una solución en serie de potencias de la forma:

$$h(\zeta) = \sum_{s=0}^{\infty} b_s \zeta^s \quad (3.7)$$

Con lo que nuestra solución completa para $\Xi(\xi)$ es:

$$\Xi(\xi) = (\xi^2 - 1)^{\frac{|m|}{2}} e^{-p\xi} (\xi + 1)^{\gamma} \sum_{s=0}^{\infty} b_s \left(\frac{\xi - 1}{\xi + 1} \right)^s \quad (3.8)$$

Sustituyendo la ecuación (3.7) en la (3.6) y realizando el álgebra necesaria, obtenemos que los coeficientes $b_s(\rho, m, p, A)$ de la expansión (3.7) satisfacen la siguiente relación de recurrencia de tres términos:

$$\alpha_s b_{s-1} + (\beta_s + A) b_s + \gamma_s b_{s+1} = 0 \quad (3.9)$$

donde: $s \geq 0$, $b_{-1} = 0$ y:

$$\begin{aligned} \alpha_s &= (s - 1 - \zeta)(s - 1 - \zeta - |m|) \\ \beta_s &= 2s(\zeta - 2p - s) + |m|(|m| + 1 + \zeta) + \zeta(1 + 2p) - p^2 \\ \gamma_s &= (s + 1)(s + 1 + |m|) \end{aligned} \quad (3.10)$$

Utilizando adecuadamente la relación de recurrencia (3.9), obtenemos de ella un conjunto de ecuaciones simultáneas que pueden ser concisamente expresadas en la notación de Hunter y Pritchard [9], mediante la ecuación matricial:

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{b} = -\mathbf{A}\mathbf{b}$$

lo cual puede reescribirse como:

permitidos para la constante de separación A , y éstos son utilizados en la proxima sección para completar la solución al problema de eigenvalores.

3.3 La ecuación en la coordenada hiperboloidal.

La ecuación (2.7) para la variable hiperboloidal (η) está dada por:

$$\left[\frac{d}{d\eta}(1-\eta^2) \frac{d}{d\eta} - \frac{m^2}{1-\eta^2} - \rho Z \eta + p^2 \eta^2 \right] H(\eta) = AH(\eta)$$

sujeta a la condición (2.12), de que la función $H(\eta)$ se anule en la posición $\eta = \eta_0$ de la superficie hiperboloidal limitante, para la que ha sido planteado el problema de eigenvalores: $H(\eta = \eta_0) = 0$.

La forma analítica de la solución que utilizaremos para la ecuación (2.7), está dada por la ecuación (36) del trabajo de Baber y Hassé [3]:

$$H(\eta) = (1-\eta^2)^{\frac{|m|}{2}} e^{-p\eta} \sum_{t=0}^{\infty} d_t (1+\eta)^t \quad (3.13)$$

en donde el factor $(1-\eta^2)^{\frac{|m|}{2}}$ ha sido introducido para remover las singularidades regulares de la ecuación (2.7) situadas en los puntos $\eta = \pm 1$; y el factor exponencialmente decreciente, sirve esencialmente para generar una relación de recurrencia de tres términos para los coeficientes d_t , en lugar de una de cuatro.

Al sustituir la ecuación (3.13) en la (2.7) y llevar a cabo todos los cálculos requeridos, obtenemos que los coeficientes $d_t(\rho, m, p, A)$ de la serie dada en (3.13) satisfacen la siguiente relación de recurrencia de tres términos:

$$\lambda_t d_{t-1} - \mu_t d_t + \nu_t d_{t+1} = 0 \quad (3.14)$$

donde $t \geq 0$, $d_{-1} = 0$, $d_0 = 1$ y:

$$\begin{aligned}\lambda_t &= 2p(t + |m|) - \rho Z \\ \mu_t &= t[t + 1 + 2(|m| + 2p)] + [(|m| + 1)(|m| + 2p) - \rho Z + A - p^2] \\ \nu_t &= 2(t + 1)(t + 1 + |m|)\end{aligned}\quad (3.15)$$

En este punto es importante notar que tenemos todos los elementos necesarios para generar los coeficientes $d_t(\rho, m, p, A)$, ya que para una distancia focal dada (ρ), estados de simetría determinada (m) y un valor específico del parámetro de la energía (p), fue determinado, en la sección anterior, el valor de la constante de separación (A), y éstos son todos los parámetros de los cuales dependen los coeficientes d_t .

Imponiendo la condición de frontera (2.12) en la ecuación (3.13), tenemos que esta condición es equivalente a hallar los ceros de la serie:

$$\sum_{t=0}^{\infty} d_t(1 + \eta_0)^t = 0 \quad (3.16)$$

Estos ceros (η_0) definen las posiciones de las superficies hiperboloidales para las cuales, los eigenvalores de la energía, las constantes de separación y las eigenfunciones han sido determinadas.

Por otra parte, observemos que, aunque en principio las series de las ecuaciones (3.8) y (3.13) tienen un número infinito de términos, éstas, en la práctica, son truncadas incluyendo solo un número finito de ellos que depende de la precisión que deseemos.

Hasta aquí, tenemos completamente resuelto el problema de eigenvalores, y podemos decir que en lo sucesivo, nuestro interés estará centrado en algunas propiedades físicamente interesantes de nuestro sistema.

3.4 El problema de la ionización.

Con las dos secciones precedentes, fue concluida la solución al problema de eigenvalores, y nuestra atención se centrará ahora en analizar el comportamiento de las soluciones obtenidas cuando nuestro sistema se aproxima al umbral de ionización.

En un trabajo reciente (1991), Ley-Koo y García-Castelán [16] investigaron el comportamiento de un átomo de hidrógeno confinado en un espacio semi-infinito limitado por una superficie paraboloidal, y se encontró que, en el umbral de ionización, ocurrían dos cosas particularmente interesantes. Primero, el átomo de hidrógeno se ioniza para una posición finita de la pared paraboloidal, debido a los efectos de presión que ésta ejerce sobre el átomo, y segundo, en este límite es posible dar una solución analítica particularmente simple para la posición de la pared en términos de los ceros de las funciones ordinarias de Bessel. Ya que, cualitativamente hablando, el modelo estudiado en este trabajo es totalmente análogo al mencionado en [16] – en realidad, y como veremos más adelante, lo contiene como un caso límite –, nos vemos motivados a estudiar nuestro sistema bajo tal situación.

Ahora bien, en el caso límite en el que el átomo tiende a la ionización, se tiene que $E \rightarrow 0$, lo que equivale a tener $p \rightarrow 0$ en la ecuación (2.9), asimismo – como será ilustrado por los resultados numéricos de la sección (3.5) – en este límite se halla que $A \rightarrow -\infty$ y $\eta_0 \rightarrow -1$ para los estados más bajos (los menos excitados). Por medio del cambio de variable:

$$x = \sqrt{(-2A)(1 + \eta)} \quad (3.17)$$

la ecuación (2.7) para la coordenada hiperboloidal se transforma en:

$$x^2 \left(1 + \frac{x^2}{4A} \right) \frac{d^2 H}{dx^2} + x \left(1 + \frac{3x^2}{4A} \right) \frac{dH}{dx} + \left[x^2 - \frac{\rho Z x^2}{A} \left(1 + \frac{x^2}{2A} \right) - m^2 \left(1 + \frac{x^2}{4A} \right)^{-1} \right] H = 0 \quad (3.18)$$

Si en esta última ecuación hacemos que $A \rightarrow -\infty$, entonces (3.18) se convierte en la ecuación ordinaria de Bessel de orden m :

$$\left[x^2 \frac{d^2}{dx^2} + x \frac{d}{dx} + (x^2 - m^2) \right] H(x) = 0 \quad (3.19)$$

cuyas soluciones son las funciones ordinarias de Bessel de orden m : $J_m(x)$. Imponiendo la condición de frontera (2.12) en la ecuación (3.19), obtenemos la relación entre la posición de la frontera hiperboloidal (η_0) y el valor de la constante de separación A :

$$\eta_0 = -1 + \frac{j_{m,s}^2}{(-2A)} \xrightarrow[A \rightarrow -\infty]{s \text{ finita}} -1 \quad (3.20)$$

en términos de los ceros de las funciones ordinarias de Bessel de orden m : $j_{m,s}$.

En relación a la ecuación (3.20), reconocemos que en ella se expresa concretamente el hecho de que todos los estados más bajos (correspondientes a s finita) del átomo de hidrógeno no pueden ser ionizados por la sola presencia de la pared hiperboloidal. Más aún, como se aprecia de la ecuación (3.20), todos los estados tienden a degenerarse en el umbral de ionización conforme la pared hiperboloidal se aproxima a la posición $\eta_0 = -1$, lo cual corresponde a tener un hiperboloide totalmente cerrado en torno a la parte negativa del eje z , con su vértice en el núcleo. Este sistema puede ser llamado el átomo de hidrógeno "unidimensional" y está caracterizado por su estado base infinitamente degenerado en el umbral de ionización. Si en lugar de fijarnos en los estados poco excitados, dirigimos nuestra atención a los de alta excitación (correspondientes a $s \rightarrow \infty$), entonces es claro que el segundo término del miembro derecho de (3.20) dejará de ser despreciable comparado con -1 y, por consiguiente, vamos a tener posiciones de la pared hiperboloidal tales que $-1 << \eta_0 < 1$, para las cuales se presenta el efecto de ionización.

Finalmente, y para completar nuestra discusión en torno a la cuestión de la ionización del átomo de hidrógeno confinado en un espacio semi-infinito, consideraremos la cuestión de los eigenvalores del operador \hat{A} dado por la ecuación (2.22), en dos situaciones límite: una de ellas para distancia focal $R = 0$ y, la

otra, cuando ésta tienda hacia el infinito; pues esto nos permitirá apreciar de manera clara, como es que el modelo de átomos confinados estudiado en este trabajo, engloba a otros modelos análogos y, muy en particular, al citado en [16].

Cuando $R \rightarrow 0$, los elipsoides de las coordenadas esferoidales prolatas se transforman en esferas y las superficies hiperboloidales se hacen fronteras cónicas; la ecuación (2.22) muestra que en este límite el operador \hat{A} se transforma en el cuadrado del vector de momento angular orbital y, según las ecuaciones (2.8) y (2.9), si $R = 0$, entonces $\rho = 0$ y $p = 0$, con lo que la ecuación (2.7) para la variable hiperboloidal se hace:

$$\left[\frac{d}{d\eta}(1-\eta^2) \frac{d}{d\eta} - \frac{m^2}{1-\eta^2} - A \right] H(\eta) = 0 \quad (3.21)$$

pero esta ecuación es la ecuación asociada de Legendre [1] y por tal razón debe ser: $A = -\lambda(\lambda + 1)$ y $H = P_\lambda^m(\cos\theta)$ o sea, las funciones asociadas de Legendre. Es importante notar que hablamos de las funciones asociadas de Legendre, pues los valores de λ no son necesariamente números enteros, ya que éstos se determinan mediante la condición: $P_\lambda^m(\cos\theta) = 0$, naturalmente, en el caso en que λ sea entero, tendremos los polinomios asociados de Legendre.

Cuando $R \rightarrow \infty$ -esto es, mantenemos el foco F_1 en su sitio y, el foco F_2 lo hacemos tender hacia infinito-, las coordenadas esferoidales prolatas se transforman en paraboloidales y, el modelo de átomo confinado estudiado aquí se transforma en el investigado por Ley-Koo y García-Castelán. En este límite, la ecuación (2.22) muestra que el primer término del miembro derecho de esta ecuación es despreciable comparado con los otros dos y, en el umbral de ionización ($E \rightarrow 0$), tendremos que el operador \hat{A} es proporcional a la componente z del vector de Runge-Lenz, cuyos eigenvalores son proporcionales a la diferencia entre las constantes de separación K_1 y K_2 de Ley-Koo y García-Castelán y cuyo valor en esta situación límite es $-Ze^2$, lo cual significa, según (2.22), que el eigenvalor del operador \hat{A} será: $A = -\rho Z$.

Cuando este valor para A es sustituido en la ecuación (2.7) y tomamos el límite $R \rightarrow \infty$, podemos identificar $R(1+\eta) = \eta_p$ con la coordenada paraboloidal -notése que usamos el subíndice p en una de las η para designar la coordenada

paraboloidal, y la η sin subíndice es la coordenada hiperboloidal con la que hemos estado trabajando-, y utilizando el nuevo cambio de variable:

$$x_p = \sqrt{4ZR(1+\eta)/a_0} = 2\sqrt{Z\eta_p/a_0} \quad (3.22)$$

equivalente a la ecuación (20) de la referencia [16], la ecuación (2.7) se transforma en:

$$\left(x_p^2 - \frac{x_p^4}{8\rho Z}\right) \frac{d^2 H}{dx_p^2} + \left(x_p - \frac{3x_p^3}{8\rho Z}\right) \frac{dH}{dx_p} + \left[x_p^2 - 2m^2 \left(2 - \frac{x_p^2}{4\rho Z}\right)^{-1} - \frac{x_p^4}{8\rho Z}\right] H = 0 \quad (3.23)$$

Si en (3.23) hacemos que $R \rightarrow \infty$ (equivalente a $\rho \rightarrow \infty$), entonces ésta se convierte en la ecuación ordinaria de Bessel de orden m :

$$\left[x_p^2 \frac{d^2}{dx_p^2} + x_p \frac{d}{dx_p} + (x_p^2 - m^2)\right] H = 0 \quad (3.24)$$

cuyas soluciones, al igual que en la ecuación (3.19), son las funciones $J_{m,s}$. Si ahora imponemos sobre (3.24) la condición de frontera (2.12) -que ahora tiene la forma $H(\eta_p = \eta_{0p}) = 0$ - obtenemos la relación para la posición de la pared paraboloidal en términos de los ceros ($j_{m,s}$) de las funciones ordinarias de Bessel de orden m :

$$\eta_{0p} = \frac{\alpha_0 j_{m,s}^2}{4Z} \quad (3.25)$$

En la ecuación (3.25), reconocemos dos hechos importantes: al igual que en el caso hiperboloidal, todos los estados tienden a degenerarse en el umbral de ionización y, lo más relevante, hay una diferencia cualitativa entre estos dos modelos, es decir, mientras que en el caso hiperboloidal no es posible ionizar los estados poco excitados del átomo de hidrógeno por la sola presencia de la pared, esto si puede lograrse en el caso paraboloidal.

3.5 Resultados numéricos para los eigenvalores de la energía y de la constante de separación A .

El objetivo de la última sección de este capítulo, es presentar en forma gráfica y tabular, algunos de los resultados numéricos obtenidos para los eigenvalores de la energía y del operador \hat{A} , como funciones de la posición (η_0) de la superficie hiperboloidal confinante.

Las tablas 3.1 – 3.3, muestran los eigenvalores de la energía (E), las constantes de separación (A) y la posición de la frontera hiperboloidal limitante (η_0), para los casos $\rho = 1, 2$ y 3 , respectivamente. Cada estado está descrito por el conjunto de números cuánticos (n_ξ, n_η, m), donde n_ξ, n_η y m están asociados, respectivamente, a la coordenada elipsoidal, hiperboloidal y azimutal.

Asimismo, en estas tablas nos hemos restringido –únicamente por razones de espacio –, a presentar solo los estados correspondientes a ($n_\xi = 0, n_\eta = 0, m = 0, \pm 1, \pm 2$), donde notamos que los estados con $m \neq 0$ están doblemente degenerados.

Es importante notar que, en general, para obtener cada una de las entradas de estas tablas, tendremos que hacer uso de las ecuaciones (3.11) y (3.16), es decir, la diagonalización de la ecuación (3.11) nos proporciona los valores de la constante de separación A para valores fijos de los parámetros m, ρ y E ; los estados con $n_\xi = 0, 1, 2, \dots$ corresponden al primero, segundo, tercero, \dots , valores de A , respectivamente. Para valores fijos de m, ρ, E y A , la ecuación (3.16) tiene varios ceros en el intervalo $-1 < \eta_0 < 1$, y los estados con $n_\eta = 0, 1, 2, \dots$ corresponden, respectivamente, a tomar el primero, segundo, tercero, \dots , valores de η_0 . La única entrada de estas tablas que es relativamente sencilla de obtener, es la primera y ésta corresponde al átomo de hidrógeno libre con todo el espacio disponible para el movimiento del electrón; en este caso tendremos que es $\eta_0 = 1$, $E = -Z^2 e^2 / 2a_0 n^2$ ($n = 1, 2, 3$) y los valores de la constante de separación A son [7]: $A = -|m|(|m| + 1) + \rho^2 / 4n^2$.

En lo relativo a las gráficas, a través de las figuras 3.1 a 3.9, se muestra la variación de los eigenvalores de la energía como funciones de la posición de la frontera hiperboloidal, para $\rho = 1, 2$ y 3 respectivamente, y para diferentes estados. Es también útil señalar que, en estas figuras, se presenta información adicional a la que fue mostrada en las tablas anteriores, pues, mientras que en las

tablas mostramos solamente estados del tipo ($n_\xi = 0$, $n_\eta = 0$, $m = 0, \pm 1, \pm 2$), en las figuras se incluyen los estados ($n_\xi = 0, 1, 2$, $n_\eta = 0, 1$, $m = 0, \pm 1, \pm 2$), es decir, se presentan quince estados más que en las tablas.

Ahora bien, es importante reconocer que, en cada una de las figuras 3.1 a 3.9, se ha empleado una escala distinta para mayor claridad y, en el trazado de las curvas, hemos utilizado líneas de tipo diferente para poder identificar más fácilmente los estados a los que nos referimos. En el extremo derecho de cada una de estas figuras –para la posición $\eta_0 = 1$ –, reconocemos el átomo de hidrógeno libre, con su bien conocida degeneración n^2 . A medida que la superficie hiperboloidal se aproxima al núcleo del átomo de hidrógeno –nos movemos hacia la izquierda en las figuras–, observamos que se pierde la degeneración n^2 y que la energía de cada estado aumenta monótonamente debido al efecto de confinamiento. Debemos agregar que, aunque la energía aumenta monótonamente a medida que se reduce el espacio para el movimiento del electrón, este aumento tiene también que ver con la distancia focal ρ elegida. Notése que, mientras que los estados excitados permanecen esencialmente iguales para $\rho = 1, 2$ y 3; el estado base muestra una variación muy rápida para $\rho = 1$ y, esta variación es más lenta a medida que ρ aumenta, esto, naturalmente, es debido a que el átomo experimenta la presencia de la pared más rápidamente mientras más pequeña sea ρ .

Por otra parte, en las figuras 3.10 – 3.12, se muestra la variación de la constante de separación A – o lo que es lo mismo, el eigenvalor del operador \hat{A} dado en (2.22)–, como función de la posición η_0 de la pared hiperboloidal confinante, para los casos $\rho = 1, 2$ y 3, respectivamente. Para la posición $\eta_0 = 1$ –correspondiente al átomo de hidrógeno libre–, la constante de separación A tiene el valor que se menciona más arriba, y a medida que el espacio disponible para el movimiento del electrón se reduce, A disminuye monótonamente hasta que, cuando $\eta_0 \rightarrow -1$, se tiene que $A \rightarrow -\infty$. Por lo demás, las curvas tienen esencialmente la misma tendencia. Finalmente, debemos señalar que en las figuras 3.10 – 3.12 se muestra información adicional a la que es dada en las tablas 3.1, 3.2 y 3.3, pues, en estas tablas, solamente se muestra numéricamente la constante de separación A para los estados ($n_\xi = 0$, $n_\eta = 0$, $m = 0, \pm 1, \pm 2$), en tanto que, en los gráficos, además de estos estados, se incluyen también aquellos para los cuales es: ($n_\xi = 0$, $n_\eta = 1$, $m = 0, \pm 1, \pm 2$).

Tabla 3.1 Eigenvalores de la energía E y constante de separación A , del átomo de hidrógeno confinado en un espacio semi-infinito limitado por una superficie hiperboloidal, para diferentes estados ($n_\xi = 0, n_\eta = 0, m$) y distintas posiciones (η_0) de la superficie hiperboloidal confinante, y una distancia focal $\rho = 1.0$.

$m = 0$			$ m = 1$			$ m = 2$			
E	$\frac{Z^2 e^2}{2a_0}$	A	E	$\frac{Z^2 e^2}{2a_0}$	A	E	$\frac{Z^2 e^2}{2a_0}$	A	η_0
-1.00000	0.250000	—	-0.25000	-1.937500	—	-0.11111	-5.972222	—	
-0.94000	0.172833	0.992325	-0.24720	-1.974053	0.979204	-0.11104	-5.977078	0.978114	
-0.87000	0.076580	0.902450	-0.23700	-2.114137	0.900516	-0.11000	-6.048828	0.906272	
-0.81500	-0.004737	0.801647	-0.22500	-2.294542	0.806401	-0.10700	-6.263846	0.801174	
-0.76500	-0.083952	0.707480	-0.21200	-2.512462	0.704494	-0.10330	-6.546769	0.704918	
-0.71000	-0.178190	0.606421	-0.19900	-2.758619	0.603111	-0.09890	-6.911680	0.606500	
-0.65500	-0.281693	0.508954	-0.18600	-3.039432	0.502213	-0.09380	-7.378968	0.503139	
-0.59300	-0.412819	0.402605	-0.17300	-3.363320	0.401572	-0.08850	-7.923710	0.402823	
-0.53500	-0.554220	0.304944	-0.16000	-3.741521	0.300901	-0.08310	-8.552855	0.305430	
-0.47500	-0.727614	0.203646	-0.14800	-4.151983	0.207690	-0.07760	-9.287065	0.209717	
-0.42000	-0.922339	0.108247	-0.13500	-4.682837	0.106145	-0.07160	-10.221580	0.108216	
-0.36099	-1.191269	0.000001	-0.12200	-5.332552	0.003771	-0.06510	-11.435799	0.000792	
-0.30700	-1.528140	-0.108046	-0.10800	-6.216383	-0.107633	-0.05835	-12.993869	-0.108679	
-0.26400	-1.902750	-0.203036	-0.09600	-7.189819	-0.204211	-0.05210	-14.809683	-0.208594	
-0.22200	-2.425985	-0.305610	-0.08400	-8.455394	-0.301870	-0.04590	-17.116749	-0.306622	
-0.18500	-3.109612	-0.405033	-0.07200	-10.163176	-0.400623	-0.03970	-20.168661	-0.403751	
-0.15000	-4.102618	-0.507012	-0.05900	-12.833224	-0.508776	-0.03340	-24.467533	-0.501628	
-0.11800	-5.574078	-0.606512	-0.04700	-16.664782	-0.609523	-0.02700	-30.950809	-0.600233	
-0.08700	-8.109713	-0.707795	-0.03600	-22.507950	-0.702373	-0.02040	-42.018051	-0.700951	
-0.05700	-13.357973	-0.809198	-0.02380	-35.535149	-0.805361	-0.01370	-64.449112	-0.801903	
-0.02900	-28.611385	-0.904938	-0.01140	-78.353577	-0.908873	-0.00690	-132.888977	-0.902352	
-0.00160	-600.000000	-0.995195	-0.00160	-600.000000	-0.987810	-0.00160	-600.000000	-0.978101	

Tabla 3.2 Eigenvalores de la energía E y constante de separación A , del átomo de hidrógeno confinado en un espacio semi-infinito limitado por una superficie hiperboloidal, para diferentes estados ($n_\xi = 0, n_\eta = 0, m$) y distintas posiciones (η_0) de la superficie hiperboloidal confinante, y una distancia focal $\rho = 2.0$.

$m = 0$			$ m = 1$			$ m = 2$					
E	$\frac{Z^2 e^2}{2a_0}$	A	η_0	E	$\frac{Z^2 e^2}{2a_0}$	A	η_0	E	$\frac{Z^2 e^2}{2a_0}$	A	η_0
-1.00000	1.000000	—	—	-0.25000	-1.750000	—	—	-0.11111	-5.888889	—	—
-0.98700	0.967386	0.977836	0.977836	-0.24860	-1.771091	0.979666	0.979666	-0.11105	-5.893189	0.975522	0.975522
-0.97500	0.937074	0.903939	0.903939	-0.24300	-1.857318	0.904171	0.904171	-0.11035	-5.942783	0.908858	0.908858
-0.95900	0.896338	0.803995	0.803995	-0.23460	-1.992648	0.803744	0.803744	-0.10820	-6.099021	0.809145	0.809145
-0.94000	0.847473	0.703499	0.703499	-0.22500	-2.157106	0.701947	0.701947	-0.10490	-6.351038	0.704181	0.704181
-0.91700	0.787569	0.603951	0.603951	-0.21450	-2.350670	0.601663	0.601663	-0.10090	-6.678297	0.601706	0.601706
-0.89000	0.716132	0.508544	0.508544	-0.20340	-2.573444	0.504637	0.504637	-0.09650	-7.069380	0.503813	0.503813
-0.85200	0.613382	0.400011	0.400011	-0.19100	-2.848678	0.404116	0.404116	-0.09170	-7.538801	0.407308	0.407308
-0.81000	0.496489	0.302779	0.302779	-0.17750	-3.187241	0.301387	0.301387	-0.08610	-8.153053	0.303416	0.303416
-0.76000	0.352133	0.207106	0.207106	-0.16400	-3.577135	0.203460	0.203460	-0.08050	-8.853911	0.205891	0.205891
-0.69600	0.157557	0.105252	0.105252	-0.14960	-4.066876	0.102368	0.102368	-0.07420	-9.771292	0.101472	0.101472
-0.61732	-0.100804	0.000002	0.000002	-0.13600	-4.622837	0.008626	0.008626	-0.06790	-10.863061	0.001038	0.001038
-0.53000	-0.421966	-0.101490	-0.101490	-0.12000	-5.439389	-0.101072	-0.101072	-0.06100	-12.324874	-0.105748	-0.105748
-0.43000	-0.860870	-0.208240	-0.208240	-0.10500	-6.437037	-0.204620	-0.204620	-0.05440	-14.080750	-0.205707	-0.205707
-0.34000	-1.377214	-0.304654	-0.304654	-0.09000	-7.780507	-0.309895	-0.309895	-0.04780	-16.336897	-0.304230	-0.304230
-0.25900	-2.063470	-0.402090	-0.402090	-0.07720	-9.358238	-0.401697	-0.401697	-0.04120	-19.338923	-0.401833	-0.401833
-0.19000	-3.087114	-0.506400	-0.506400	-0.06370	-11.740558	-0.500919	-0.500919	-0.03450	-23.598007	-0.500358	-0.500358
-0.14000	-4.534233	-0.604480	-0.604480	-0.04970	-15.638638	-0.606712	-0.606712	-0.02750	-30.331612	-0.602981	-0.602981
-0.10000	-6.868709	-0.700491	-0.700491	-0.03680	-21.963652	-0.706877	-0.706877	-0.02050	-41.795555	-0.705411	-0.705411
-0.06400	-11.685272	-0.800329	-0.800329	-0.02400	-35.213226	-0.808557	-0.808557	-0.01350	-65.467392	-0.807538	-0.807538
-0.03120	-26.393648	-0.900976	-0.900976	-0.01150	-77.632034	-0.909161	-0.909161	-0.00650	-141.442764	-0.908784	-0.908784
-0.00160	-600.000061	-0.995203	-0.995203	-0.00160	-600.000061	-0.9987830	-0.9987830	-0.00160	-600.000000	-0.978137	-0.978137

Tabla 3.3 Eigenvalores de la energía E y constante de separación A , del átomo de hidrógeno confinado en un espacio semi-infinito limitado por una superficie hiperboloidal, para diferentes estados ($n_\xi = 0, n_\eta = 0, m$) y distintas posiciones (η_0) de la superficie hiperboloidal confinante, y una distancia focal $\rho = 3.0$.

$m = 0$			$ m = 1$			$ m = 2$		
$E \frac{Z^2 e^2}{2a_0}$	A	η_0	$E \frac{Z^2 e^2}{2a_0}$	A	η_0	$E \frac{Z^2 e^2}{2a_0}$	A	η_0
-1.00000	2.250000	—	-0.25000	-1.437500	—	-0.11111	-5.750000	—
-0.99780	2.240646	0.974668	-0.24960	-1.444647	0.987633	-0.11109	-5.751554	0.982513
-0.99530	2.230008	0.900101	-0.24500	-1.527888	0.874115	-0.11050	-5.795208	0.902007
-0.99150	2.213818	0.804434	-0.23980	-1.624410	0.776658	-0.10880	-5.923391	0.801149
-0.98600	2.190345	0.702850	-0.23300	-1.754797	0.673718	-0.10630	-6.118692	0.703121
-0.97900	2.160400	0.608779	-0.22500	-1.914796	0.573532	-0.10300	-6.389840	0.603052
-0.96860	2.115761	0.506965	-0.21600	-2.104311	0.477818	-0.09900	-6.741033	0.502514
-0.95410	2.053221	0.404349	-0.20500	-2.351602	0.376819	-0.09430	-7.189523	0.400444
-0.93450	1.968102	0.303373	-0.19200	-2.670160	0.272508	-0.08960	-7.682920	0.309153
-0.90800	1.851903	0.203145	-0.17800	-3.052483	0.172267	-0.08360	-8.390833	0.202865
-0.87200	1.691855	0.102669	-0.16300	-3.520124	0.073966	-0.07750	-9.220884	0.102810
-0.82222	1.465963	0.000004	-0.14000	-4.402195	-0.066224	-0.07080	-10.296654	-0.000790
-0.75200	1.136888	-0.106864	-0.12500	-5.136321	-0.154501	-0.06400	-11.620406	-0.101371
-0.66600	0.713350	-0.205569	-0.11100	-5.993713	-0.236724	-0.05700	-13.318388	-0.201766
-0.56000	0.148906	-0.301431	-0.09500	-7.282864	-0.332278	-0.05000	-15.502671	-0.300209
-0.43000	-0.646828	-0.400027	-0.08000	-8.971843	-0.424879	-0.04250	-18.663086	-0.404578
-0.29000	-1.786976	-0.502412	-0.06000	-12.593041	-0.554933	-0.03500	-23.217497	-0.508656
-0.18200	-3.369123	-0.602810	-0.04500	-17.515388	-0.658536	-0.02785	-29.910192	-0.608198
-0.11300	-5.968233	-0.705700	-0.02800	-29.742348	-0.782932	-0.02070	-41.357220	-0.708422
-0.06800	-10.904357	-0.803830	-0.01500	-58.503525	-0.882826	-0.01360	-64.954361	-0.808719
-0.03000	-27.567739	-0.907888	-0.01000	-90.001030	-0.922049	-0.00660	-139.206207	-0.907978
-0.00160	-600.000061	-0.995211	-0.00160	-600.000061	-0.987850	-0.00160	-600.000061	-0.978173

FALTAN

Pagmas

36-37-38-39-40-41

53-54-55

EB

CAPÍTULO 4

PROPIEDADES ELECTRÓNICAS DEL ESTADO BASE.

*Cuando Orión y Sirio a la mitad lleguen del cielo
y vea la Aurora de róseos dedos a Arturo,
entonces, todos los racimos para la casa recoge:
exponlos al sol por diez días y diez noches,
por cinco sombréalos bien, y al sexto en las tinajas vacía
los dones de Dionisio multialegrante.
HIESÍODO (Los trabajos y los días).*

4.1 Introducción.

El objetivo básico de este capítulo, es presentar un breve análisis de algunas propiedades electrónicas del átomo de hidrógeno confinado en un espacio semi-infinito limitado por superficies hiperboloidales, cuando éste se encuentra en su estado base. Para tal propósito, necesitaremos la forma explícita de la función de onda normalizada para el estado base, y es por ello que en la sección 4.2 se discute la cuestión de la normalización de la función $\Psi(\xi, \eta, \varphi)$. Utilizando tal expresión de la función de onda ya normalizada, en la sección 4.3 discutimos la constante de estructura hiperfina en sus partes isotrópica y anisotrópica, y finalmente, en la sección 4.4, se presenta un análisis del momento dipolar eléctrico.

4.2 La cuestión de la normalización.

Tomando en consideración las expresiones para las funciones $\Xi(\xi)$, $H(\eta)$ y $\Phi(\varphi)$ dadas, respectivamente, por las ecuaciones (3.8), (3.13) y (2.10), se tiene que la función de onda $\Psi(\xi, \eta, \varphi)$ citada en (2.4), tiene la siguiente forma:

$$\Psi(\xi, \eta, \varphi) = \frac{C}{\sqrt{2\pi}} \left[(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2) \right]^{\frac{|m|}{2}} (\xi + 1)^\zeta e^{-\nu(\xi + \eta)} e^{im\varphi} \sum_{s=0}^{\infty} b_s \left(\frac{\xi - 1}{\xi + 1} \right)^s \sum_{l=0}^{\infty} d_l (1 + \eta)^l \quad (4.1)$$

donde: $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$, p está dado por la ecuación (2.9), ζ se da en la ecuación (3.4) y, los coeficientes b_s y d_l de las series, están expresados respectivamente, por las relaciones de recurrencia (3.9) y (3.14).

Para el estado base tenemos que $m = 0$ y, por consiguiente, la ecuación (4.1) toma la forma más sencilla:

$$\Psi_{eb}(\xi, \eta, \varphi) = \frac{C}{\sqrt{2\pi}} (\xi + 1)^\zeta e^{-\nu(\xi + \eta)} \sum_{s=0}^{\infty} b_s \left(\frac{\xi - 1}{\xi + 1} \right)^s \sum_{l=0}^{\infty} d_l (1 + \eta)^l \quad (4.2)$$

donde ahora es -según la ecuación (3.4)- : $\zeta = (\rho Z / 2p) - 1$.

Es claro que las ecuaciones (4.1) y (4.2), quedan totalmente determinadas una vez que se especifica la constante de normalización C . Para determinar C exigimos que sea:

$$1 \equiv \int_{(\mathcal{R})} \Psi(\xi, \eta, \varphi) \Psi^*(\xi, \eta, \varphi) dV \quad (4.3)$$

donde \mathcal{R} es la región definida como: $\mathcal{R} = \{ \text{espacio disponible para el movimiento del electrón} \}$. Así pues, utilizando la ecuación (4.2) y el elemento de volumen dV dado por [2]: $dV = \left(\frac{R}{2}\right)^3 (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta d\varphi$, tenemos que la condición (4.3) significa que debe ser:

$$\begin{aligned} 1 &\equiv \int_{(\mathcal{R})} |\Psi(\xi, \eta, \varphi)|^2 dV \\ &= C^2 \left(\frac{R}{2}\right)^3 \int_1^\infty \int_{-1}^{\eta_0} [\Xi(\xi)]^2 [H(\eta)]^2 (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta \\ &= C^2 \left(\frac{R}{2}\right)^3 [I_2 J_0 - I_0 J_2] \end{aligned}$$

$$\therefore C = \left[\frac{8}{R^3 (I_2 J_0 - I_0 J_2)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4.4)$$

donde hemos definido las integrales:

$$I_s = \int_1^\infty [\Xi(\xi)]^2 \xi^s d\xi \quad (4.5)$$

$$J_t = \int_{-1}^{\eta_0} [H(\eta)]^2 \eta^t d\eta \quad (4.6)$$

En resumen, para cada s y cada t , podemos evaluar I_s y J_t por medio de cuadraturas Gauss-Laguerre y Gauss-Legendre, respectivamente, y por tanto la constante de normalización C está totalmente determinada. De esta forma hemos especificado completamente la función de onda para el estado base, y ésta será utilizada en las próximas dos secciones.

4.3 La constante de estructura hiperfina.

Al ser examinadas con un espectroscopio de muy alta resolución, muchas de las líneas espectrales muestran que, en realidad, no son una sola línea, sino que están constituidas por varias líneas muy juntas entre sí. Tales líneas –con un espaciado entre sus componentes que es del orden de 10^{-2} angstroms–, se dice que exhiben *estructura hiperfina*, para distinguirlas de las que presentan *estructura fina* en la que, el espaciado entre sus componentes es de varios angstroms.

Ahora bien, mientras que la estructura fina de las líneas espectrales, puede ser explicada sobre la base de la interacción magnética entre el momento angular orbital del electrón y su momento de spin (interacción spin-órbita); para explicar la estructura hiperfina de las mismas, es necesario tomar en consideración la interacción dipolar magnética entre el momento magnético del electrón y el campo magnético debido al núcleo.

Para la teoría de perturbaciones a primer orden, los corrimientos de los niveles de energía observados en la estructura hiperfina, están dados por el valor esperado del operador de interacción (\widehat{H}_{mag}), entre el momento magnético del electrón ($\vec{\mu}_e$) y el campo magnético del núcleo (\vec{B}_N), tal operador es:

$$\widehat{H}_{mag} = -\vec{\mu}_e \cdot \vec{B}_N \quad (4.7)$$

donde tenemos que [10]:

$$\vec{B}_N = \left(\frac{8\pi}{3}\right) \vec{\mu}_N \delta(\vec{r}) + \left[\frac{3(\vec{\mu}_N \cdot \vec{r})\vec{r}}{r^5} - \frac{\vec{\mu}_N}{r^3}\right] \quad (4.8)$$

y $\vec{\mu}_N$ denota el momento magnético del núcleo. En este punto es importante señalar que el primer término del miembro derecho de la ecuación (4.8), proviene del hecho de que estamos considerando al núcleo como un dipolo puntual.

Escribiendo a $\vec{\mu}_e$ y $\vec{\mu}_N$ como:

$$\vec{\mu}_e = -g_e \beta \vec{S} \quad (4.9)$$

$$\vec{\mu}_N = g_N \beta_N \vec{I} \quad (4.10)$$

donde g_e, β, g_N y β_N denotan, respectivamente, la razón giromagnética del electrón, el magnetón de Bohr, la razón giromagnética del núcleo y el magnetón nuclear; tenemos que, al insertar (4.8), (4.9) y (4.10) en la ecuación (4.7) y realizar las operaciones necesarias, \widehat{H}_{mag} puede reescribirse como:

$$\widehat{H}_{mag} = \left(\frac{8\pi}{3}\right) g_e \beta g_N \beta_N \delta(\vec{r})(\vec{S} \cdot \vec{I}) + g_e \beta g_N \beta_N \left[\frac{3(\vec{I} \cdot \vec{r})(\vec{S} \cdot \vec{r}) - r^2(\vec{S} \cdot \vec{I})}{r^5} \right] \quad (4.11)$$

Si ahora se expresan a \vec{I} , \vec{r} y \vec{S} en sus componentes cartesianas, y se desarrollan las operaciones indicadas en el segundo término del miembro derecho de (4.11), puede verse que, este segundo término, puede ser concisamente escrito como:

$$\vec{I} \cdot \overline{\mathbf{A}^0} \cdot \vec{S} \quad (4.12)$$

donde \vec{I} está en forma de vector renglón, \vec{S} está en forma de vector columna y $\overline{\mathbf{A}^0}$ es la matriz de 3×3 dada por:

$$\overline{\mathbf{A}^0} = \left(\frac{g_e \beta g_N \beta_N}{r^5} \right) \begin{pmatrix} 3x^2 - r^2 & 3xy & 3xz \\ 3yx & 3y^2 - r^2 & 3yz \\ 3zx & 3zy & 3z^2 - r^2 \end{pmatrix}$$

o más concisamente:

$$\overline{\mathbf{A}^0} = \{a_{ij}\} = \begin{cases} g_e \beta g_N \beta_N \left(\frac{3x_i^2 - r^2}{r^5} \right) & \text{si } i = j \\ g_e \beta g_N \beta_N \left(\frac{3x_i x_j}{r^5} \right) & \text{si } i \neq j \end{cases}$$

en donde los índices $i, j = 1, 2, 3$ denotan las correspondientes componentes cartesianas.

La matriz $\overline{\mathbf{A}^0}$ es conocida como el operador *dipolo-dipolo*, y es claro que cumple con ser simétrica ($a_{ij} = a_{ji}$) y también, con que su traza sea nula—hecho que hacemos resaltar añadiendo el superíndice 0 a $\overline{\mathbf{A}}$.

Al sustituir (4.12) en (4.11), se tiene finalmente que \widehat{H}_{mag} puede escribirse como:

$$\widehat{H}_{mag} = \left(\frac{8\pi}{3}\right) g_e \beta g_N \beta_N \delta(\vec{r}) (\vec{S} \cdot \vec{I}) + \vec{I} \cdot \overline{\mathbf{A}^0} \cdot \vec{S} \quad (4.13)$$

Si ahora escribimos la función de onda para el átomo de hidrógeno en su estado base (Ψ_{atomo}), en la forma factorizable:

$$\Psi_{atomo} = \Psi_{eb}(\vec{r}) \left| s = 1/2, I = 1/2, F, m_F \right\rangle \quad (4.14)$$

en donde el primer factor ($\Psi_{eb}(\vec{r})$) depende solamente de las variables espaciales del electrón, y el segundo factor depende exclusivamente de las variables de spin del núcleo y del electrón. Tenemos que es:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{atomo} | \widehat{H}_{mag} | \Psi_{atomo} \rangle &= \left(\frac{8\pi}{3}\right) g_e \beta g_N \beta_N |\Psi_{eb}(\vec{r}_1 = \vec{0})|^2 \times \\ &\left\langle s = 1/2, I = 1/2, F, m_F \left| (\vec{S} \cdot \vec{I}) \right| s = 1/2, I = 1/2, F, m_F \right\rangle \\ &+ \langle \Psi_{atomo} | (\vec{I} \cdot \overline{\mathbf{A}^0} \cdot \vec{S}) | \Psi_{atomo} \rangle \end{aligned} \quad (4.15)$$

En el primer término de (4.15) figura la cantidad:

$$\left(\frac{8\pi}{3}\right) g_e \beta g_N \beta_N |\Psi_{eb}(\vec{r}_1 = \vec{0})|^2$$

a la cual se le conoce como el término de contacto de Fermi, y éste representa la parte isotrópica de la constante de estructura hiperfina, es decir:

$$A_{iso} = \left(\frac{8\pi}{3} \right) g_c \beta g_N \beta_N |\Psi_{eb}(\vec{r}_1 = \vec{0})|^2 \quad (4.16)$$

En lo relativo al segundo término de la ecuación (4.15), en él reconocemos las componentes anisotrópicas de la matriz de desdoblamiento hiperfino, o sea:

$$A_{ij}^0 = g_c \beta g_N \beta_N \left\langle \Psi_{eb} \left| \frac{3x_i x_j - r^2 \delta_{ij}}{r^5} \right| \Psi_{eb} \right\rangle \quad (4.17)$$

en donde δ_{ij} es la delta de Kronecker. Dado que tenemos simetría de rotación en torno al eje z , de la ecuación (4.17) obtenemos de inmediato que:

$$\begin{aligned} A_{ij}^0 &= 0 \quad \text{si} \quad i \neq j \\ A_{11}^0 &= A_{22}^0 = -\left(\frac{1}{2}\right) A_{33}^0 \end{aligned} \quad (4.18)$$

por lo que únicamente es necesario evaluar explícitamente una de las componentes diagonales, nosotros evaluaremos la componente axial (A_{33}^0) que, según (4.17) es:

$$A_{33}^0 = g_c \beta g_N \beta_N \left\langle \Psi_{eb} \left| \frac{3z_1^2 - r_1^2}{r_1^5} \right| \Psi_{eb} \right\rangle \quad (4.19)$$

Introduciendo la expresión (4.2) para Ψ_{eb} en la ecuación (4.16), tenemos (después de evaluar en $\vec{r}_1 = \vec{0}$, lo que significa $\xi = 1$ y $\eta = -1$) que:

$$A_{iso} = \left(\frac{4}{3} \right) g_c \beta g_N \beta_N [C2^s b_0]^2 \quad (4.20)$$

donde C es la constante de normalización dada por la ecuación (4.4).

Si ahora escribimos la ecuación (4.19) en términos de coordenadas esferoidales prolatas, ésta se convierte en:

$$A_{33}^0 = g_e \beta g_N \beta_N C^2 \int_1^{\infty} \int_{-1}^{\eta_0} [\Xi(\xi)]^2 [H(\eta)]^2 \frac{3(1+\xi\eta)^2 - (\xi+\eta)^2}{(\xi+\eta)^5} (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta \quad (4.21)$$

Stephen y Auffray [26] han probado que el integrando de la ecuación (4.21) tiene una singularidad integrable en la posición del núcleo ($\xi = 1, \eta = -1$), la cual da la contribución:

$$\begin{aligned} & \lim_{k \rightarrow 0} \left\{ g_e \beta g_N \beta_N C^2 \int_1^{k+1} d\xi \int_{k-\xi}^{\eta_0} d\eta [\Xi(\xi)]^2 [H(\eta)]^2 \frac{3(1+\xi\eta)^2 - (\xi+\eta)^2}{(\xi+\eta)^4} (\xi - \eta) \right\} \\ &= \left(\frac{2}{3} \right) g_e \beta g_N \beta_N C^2 [\Xi(\xi=1)]^2 [H(\eta=-1)]^2 \end{aligned} \quad (4.22)$$

Combinando las ecuaciones (4.20) y (4.22), se tiene que A_{33}^0 toma la forma:

$$\begin{aligned} A_{33}^0 &= \left(\frac{1}{2} \right) A_{iso} \\ &+ \lim_{k \rightarrow 0} \left\{ g_e \beta g_N \beta_N C^2 \int_{k+1}^{\infty} d\xi [\Xi(\xi)]^2 \int_{-1}^{\eta_0} [H(\eta)]^2 \frac{3(1+\xi\eta)^2 - (\xi+\eta)^2}{(\xi+\eta)^4} (\xi - \eta) d\eta \right\} \end{aligned} \quad (4.23)$$

Finalmente, si expresamos el integrando de (4.23) en fracciones parciales, obtenemos después de realizar todas las operaciones, que ésta puede ser reescrita en la forma:

$$A_{33}^0 = \left(\frac{1}{2}\right) A_{iso} + g_c \beta g_N \beta_N C^2 \left\{ T_{0,1} + 12(T_{3,2} - T_{3,4}) \right. \\ \left. + 6(T_{5,4} + T_{1,4}) + 3(6T_{2,3} - 5T_{4,3}) - 3(T_{2,1} + T_{0,3}) - 8T_{1,2} \right\} \quad (4.24)$$

donde hemos introducido las integrales:

$$Q_n(\xi) = \int_{-1}^{\eta_0} \frac{[H(\eta)]^2}{(\xi + \eta)^n} d\eta \quad (4.25)$$

$$T_{r,m} = \lim_{k \rightarrow 0} \int_{k+1}^{\infty} [\Xi(\xi)]^2 \xi^r Q_m(\xi) d\xi \quad (4.26)$$

Ahora bien, de la ecuación (4.20) tenemos que la parte isotrópica de la constante de estructura hiperfina, depende esencialmente de la constante de normalización C , y dado que C ya es conocida – veáse la ecuación (4.4) –, entonces A_{iso} puede ser fácilmente evaluada. Por otra parte, es claro que para cada n podemos evaluar $Q_n(\xi)$ por medio de una cuadratura Gauss-Legendre, y después – insertando esta función $Q_n(\xi)$ en la ecuación (4.26) – procedemos a obtener $T_{r,m}$ utilizando una cuadratura Gauss-Laguerre. Dado que la componente axial A_{33}^0 depende – según la ecuación (4.24) – únicamente de A_{iso} y las integrales $T_{r,m}$, entonces A_{33}^0 puede ser también evaluada con relativa sencillez.

Por tanto, las ecuaciones que expresan las componentes isotrópica y anisotrópica de la constante de estructura hiperfina están dadas, respectivamente, por las expresiones (4.20) y (4.24), y éstas pueden ser fácilmente evaluadas en términos de cantidades conocidas.

A continuación mostramos en forma gráfica y tabular, algunos de los resultados numéricos obtenidos para las componentes isotrópica y anisotrópica de la constante de estructura hiperfina, del átomo de hidrógeno confinado, cuando éste se encuentra en su estado base ($n_\xi = 0, n_\eta = 0, m = 0$). La tabla 4.1 contiene los valores numéricos de dichas componentes para diferentes posiciones de la frontera hiperboloidal confinante ($\eta = \eta_0$), y para distancias focales $\rho = 1, 2$ y 3. Mientras que en las figuras 4.1, 4.2 y 4.3 –que corresponden a $\rho = 1, 2$

y 3, respectivamente-, se ilustra cómo dependen las componentes isotrópica y anisotrópica de la coordenada hiperboloidal.

Al observar las gráficas correspondientes a la componente isotrópica, notamos que para $\eta_0 = 1$ (el átomo de hidrógeno libre) todas ellas parten del valor 50.762mT. Para $\rho = 2$ y 3 tenemos que, a medida que la pared se va acercando al núcleo, la componente isotrópica se incrementa gradualmente -lo que refleja un aumento en la probabilidad de hallar al electrón en la posición del núcleo, debido a que por el efecto de confinamiento, el electrón se ve forzado a moverse en las inmediaciones del núcleo para determinadas posiciones de la pared-, hasta alcanzar un máximo en $\eta_0 = 0.5$ y 0.1, respectivamente. Obsérvese que cuanto más grande es ρ el máximo de la curva se presenta para valores más pequeños de η_0 , lo que significa que cuanto más grande sea ρ será necesario que la pared hiperboloidal este más cerrada para poder asegurar una alta probabilidad de hallar al electrón en la posición del núcleo. En contraste, observamos que para $\rho = 1$ la gráfica no posee máximo, sino que ésta decrece monótonamente en todo el intervalo $-1 < \eta_0 < 1$, lo cual se debe a que el átomo experimenta la presencia de la pared más rápidamente que en los casos anteriores. En el umbral de ionización ($\eta_0 \rightarrow -1$), la componente isotrópica tiende a anularse independientemente del valor de ρ . La extrapolación para $\rho \rightarrow \infty$ - con el correspondiente cambio de variable $R(1 + \eta) = \eta_p$ -, establece la conexión del modelo estudiado en este trabajo con el modelo de átomo confinado por paredes paraboloidales, y como se observa en la Fig.2a de Ley-Koo y García-Castelán [16], la gráfica mostrada en esta figura tiene la forma de las que presentamos para la componente isotrópica en los casos $\rho = 2$ y 3.

En cuanto a las gráficas correspondientes a la componente anisotrópica de la constante de estructura hiperfina, notamos que para el átomo de hidrógeno libre ($\eta_0 = 1$) todas las curvas comienzan en el bien conocido valor cero. A medida que η_0 disminuye -nos movemos hacia la izquierda en las gráficas-, se tiene que A_{33}^0 se hace negativa, lo que indica que la distribución electrónica es oblata hasta que, al cerrarse la frontera hiperboloidal alrededor de $\eta_0 = 0.35, 0$ y -0.22 para $\rho = 1, 2$ y 3, respectivamente, la distribución electrónica se hace prolata, lo cual está indicado por el signo positivo de A_{33}^0 . En el límite en que $\eta_0 \rightarrow -1$ se tiene el "átomo de hidrógeno unidimensional", y observamos que en este límite la componente anisotrópica tiende a anularse. La correspondiente extrapolación para $\rho \rightarrow \infty$, nos indica que A_{33}^0 permanece positiva conforme la frontera tiende a hacerse paraboloidal (véase la Fig.2b de Ley-Koo y García-Castelán, 1991).

Tabla 4.1 Componentes isotrópica y anisotrópica de la constante de estructura hiperfina para el estado base del átomo de hidrógeno confinado en un espacio semi-infinito limitado por una frontera hiperboloidal, para distancias focales $\rho = 1.0$, 2.0 y 3.0 .

$\rho = 1.0$			$\rho = 2.0$			$\rho = 3.0$		
η_0	$\frac{A_{iso}}{g_e\beta} [mT]$	$\frac{A_{33}^0}{g_e\beta} [mT]$	η_0	$\frac{A_{iso}}{g_e\beta} [mT]$	$\frac{A_{33}^0}{g_e\beta} [mT]$	η_0	$\frac{A_{iso}}{g_e\beta} [mT]$	$\frac{A_{33}^0}{g_e\beta} [mT]$
1.000000	50.762000	0.000000	1.000000	50.762000	0.000000	1.000000	50.762000	0.000000
0.978631	50.665288	-0.835446	0.977836	51.862719	-0.090167	0.974668	51.098689	0.023377
0.902450	49.234165	-1.186559	0.903939	52.605077	-0.186792	0.900101	51.421763	0.005756
0.801647	46.744706	-1.353180	0.803995	53.334999	-0.293515	0.804434	51.845262	-0.027287
0.707480	43.718606	-1.340729	0.703499	53.931020	-0.407052	0.702850	52.371000	-0.059794
0.606421	39.663195	-1.161617	0.603951	54.354951	-0.520904	0.608779	52.942837	-0.098162
0.508954	34.961254	-0.830661	0.508544	54.517581	-0.623906	0.506965	53.654955	-0.158364
0.402605	29.056121	-0.315505	0.400011	54.234228	-0.715780	0.404349	54.453501	-0.229954
0.304944	23.165531	0.246488	0.302779	53.316850	-0.748265	0.303373	55.270750	-0.312835
0.203646	17.001121	0.826447	0.207106	51.485839	-0.696688	0.203145	56.013504	-0.401740
0.108247	11.634337	1.262894	0.105252	48.069550	-0.496937	0.102669	56.498473	-0.482585
0.000001	6.642507	1.513179	0.000002	42.348502	-0.071139	0.000004	56.356004	-0.522289
-0.108046	3.196971	1.457000	-0.101490	34.234977	0.567948	-0.106864	54.785767	-0.443088
-0.203036	1.408537	1.206799	-0.208240	23.175984	1.334187	-0.205569	50.901498	-0.146603
-0.305610	0.458141	0.843509	-0.304654	12.702748	1.746551	-0.301431	43.326957	0.469292
-0.405033	0.112015	0.511901	-0.402090	4.733805	1.539496	-0.400027	30.121886	1.397180
-0.507012	0.016234	0.261849	-0.506400	0.910809	0.847107	-0.502412	12.683829	1.904701
-0.606512	0.001131	0.115926	-0.604480	0.090423	0.321622	-0.602810	1.977546	1.039753
-0.707795	0.000017	0.041540	-0.700491	0.002898	0.090575	-0.705700	0.060351	0.210832
-0.809198	0.000000	0.000000	-0.800329	0.000005	0.017667	-0.803830	0.000152	0.026852
-0.904938	0.000000	0.000000	-0.900976	0.000000	0.000000	-0.907888	0.000000	0.000000
-0.995195	0.000000	0.000000	-0.995203	0.000000	0.000000	-0.995211	0.000000	0.000000

4.4 El momento dipolar eléctrico.

Como bien sabido es, el modelo más simple de un dipolo eléctrico está constituido por dos cargas q de igual magnitud pero de polaridad opuesta, separadas entre sí por un pequeño desplazamiento vectorial \vec{r} dirigido de la carga negativa a la positiva. Dada esta situación física, se define el momento dipolar eléctrico como:

$$\vec{d} = q\vec{r} \quad (4.27)$$

Debemos insistir en que en la ecuación (4.27), \vec{r} denota el vector de desplazamiento dirigido desde el *centro de carga* de q_- hasta el *centro de carga* de q_+ , de tal forma que $\vec{d} = \vec{0}$, cuando ambos centros de carga coinciden. En el átomo de hidrógeno libre, el centro de carga de su único electrón coincide con la posición del núcleo, y es por esto que tiene un momento dipolar eléctrico nulo. No obstante, cuando se introduce la superficie hiperboloidal confinante, la presencia de la pared tiene el efecto de desplazar el centro de carga del electrón, del centro de carga del núcleo, lo cual significa que se tiene ahora un momento dipolar distinto de cero, que a continuación evaluaremos.

Sea \vec{r}_1 el vector relativo entre el núcleo y el electrón del átomo de hidrógeno, y que apunta del núcleo hacia el electrón, tendremos entonces que, en términos de coordenadas cartesianas es: $\vec{r}_1 = \hat{i}x + \hat{j}y + \hat{k}(z + R/2)$, debemos hacer notar que el término $(R/2)$ en la componente \hat{k} del vector \vec{r}_1 , proviene del hecho de que el núcleo no se encuentra en el origen de coordenadas, sino en el foco $F_1(x = 0, y = 0, z = -R/2)$. De esta forma, nuestra expresión para el momento dipolar eléctrico del átomo de hidrógeno en su estado base es:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{eb} | \hat{d} | \Psi_{eb} \rangle &= \langle \Psi_{eb} | -e\hat{r}_1 | \Psi_{eb} \rangle \\ &= \langle \Psi_{eb} | -[\hat{i}ex + \hat{j}ey + \hat{k}e(z + R/2)] | \Psi_{eb} \rangle \\ &= -\hat{i}e\langle \Psi_{eb} | x | \Psi_{eb} \rangle - \hat{j}e\langle \Psi_{eb} | y | \Psi_{eb} \rangle - \hat{k}e\langle \Psi_{eb} | (z + R/2) | \Psi_{eb} \rangle \end{aligned}$$

donde Ψ_{eb} está dada por la ecuación (4.2). Puesto que tenemos simetría de rotación en torno al eje z , esto significa que es $\langle \Psi_{eb} | x | \Psi_{eb} \rangle = 0$ y $\langle \Psi_{eb} | y | \Psi_{eb} \rangle = 0$, y entonces la ecuación anterior se reduce a:

$$\langle \Psi_{cb} | \hat{d} | \Psi_{cb} \rangle = -\hat{k}e \langle \Psi_{cb} | (z + R/2) | \Psi_{cb} \rangle \quad (4.28)$$

Utilizando las relaciones entre la base coordenada esferoidal prolata y la base cartesiana, dadas al inicio del capítulo 2, tenemos que: $z = (R/2)\xi\eta$. Introduciendo este valor de z en la ecuación (4.28), y recordando que ρ es la distancia focal R medida en radios de Bohr, tenemos:

$$\langle \Psi_{cb} | \hat{d} | \Psi_{cb} \rangle = -\hat{k}e \left(\frac{\rho}{2} \right) \langle \Psi_{cb} | (1 + \xi\eta) | \Psi_{cb} \rangle \quad (4.29)$$

Insertando en la ecuación (4.29) la expresión (4.2) para Ψ_{cb} , y haciendo uso de las ecuaciones (4.4), (4.5) y (4.6) para la constante de normalización C , y las integrales I_s y J_t , respectivamente, se llega finalmente, después de hacer toda el álgebra, a la siguiente expresión para el momento dipolar eléctrico:

$$\vec{d} \equiv \langle \Psi_{cb} | \hat{d} | \Psi_{cb} \rangle = -\hat{k}e \left(\frac{\rho}{2} \right) \left[1 + \frac{I_3 J_1 - I_1 J_3}{I_2 J_0 - I_0 J_2} \right] \quad (4.30)$$

En la ecuación (4.30) reconocemos que el momento dipolar depende explícitamente de la distancia focal ρ elegida, de tal forma que si $\rho = 0$, entonces $\vec{d} = \vec{0}$. Naturalmente, este caso especial con $\rho = 0$, lo asociamos con el átomo de hidrógeno libre para el cual, el sistema de coordenadas más adecuado para su resolución es el esférico.

A continuación mostramos en forma gráfica y tabular, los resultados numéricos obtenidos para el momento dipolar eléctrico del átomo de hidrógeno en su estado base ($n_\xi = 0, n_\eta = 0, m = 0$), como función de la posición η_0 de la superficie hiperboloidal confinante, y para distancias focales $\rho = 1, 2$ y 3. Es importante observar que la tabla 4.2 consta de tres partes, correspondientes a $\rho = 1, 2$ y 3 respectivamente, y que en la figura 4.4, hemos empleado líneas de distinto tipo para distinguir las curvas correspondientes a diferente distancia focal.

Por lo demás, tanto en la tabulación como en la gráfica, se observa claramente la variación monótona del momento dipolar, desde su valor nulo correspondiente al átomo libre, hasta su valor infinito para el átomo de hidrógeno "unidimensional" ($\eta_0 \rightarrow -1$). Por otra parte, comparando las curvas correspondientes al estado base ($n_\xi = 0, n_\eta = 0, m = 0$) en las figuras 3.1, 3.4 y 3.7, observamos que mientras más pequeña sea ρ , más rápidamente experimenta el átomo la presencia de la pared hiperboloidal, lo que significa que también, mientras más pequeña sea ρ , más rápidamente se verá desplazado el centro de carga del electrón del centro de carga del núcleo y por consiguiente, el momento dipolar experimentará cambios más significativos, tal como se aprecia en la figura 4.4.

Tabla 4.2 Momento dipolar eléctrico para el estado base del átomo de hidrógeno confinado en un espacio semi-infinito limitado por una superficie hiperbólica, para distancias focales $\rho = 1.0$, 2.0 y 3.0 .

$\rho = 1.0$		$\rho = 2.0$		$\rho = 3.0$	
η_0	$d [ea_0]$	η_0	$d [ea_0]$	η_0	$d [ea_0]$
1.000000	0.000000	1.000000	0.000000	1.000000	0.000000
0.978631	0.200713	0.977836	0.065074	0.974668	0.018740
0.902450	0.324359	0.903939	0.112150	0.900101	0.035694
0.801647	0.447505	0.803995	0.164808	0.804434	0.057264
0.707480	0.560453	0.703499	0.218898	0.702850	0.083663
0.606421	0.690934	0.603951	0.277210	0.608779	0.112515
0.508954	0.833280	0.508544	0.339704	0.506965	0.149550
0.402605	1.015993	0.400011	0.421624	0.404349	0.194178
0.304944	1.218639	0.302779	0.508472	0.303373	0.246777
0.203646	1.476315	0.207106	0.611486	0.203145	0.309620
0.108247	1.776398	0.105252	0.749252	0.102669	0.386496
0.000001	2.202900	0.000002	0.939244	0.000004	0.485032
-0.108046	2.742981	-0.101490	1.198930	-0.106864	0.620402
-0.203036	3.336452	-0.208240	1.615198	-0.205569	0.795728
-0.305610	4.140820	-0.304654	2.210765	-0.301431	1.053484
-0.405033	5.149335	-0.402090	3.147644	-0.400027	1.512053
-0.507012	6.550844	-0.506400	4.650741	-0.502412	2.495271
-0.606512	8.539635	-0.604480	6.701184	-0.602810	4.529162
-0.707795	11.822079	-0.700491	9.797332	-0.705700	8.135323
-0.809198	18.304508	-0.800329	15.819520	-0.803830	14.398163
-0.904938	36.135019	-0.900976	33.121688	-0.907888	33.987257
-0.995195	93.950829	-0.995203	187.621877	-0.995211	280.609134

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES.

*Miedo a estas visiones
tuve, pero luego
que he mirado a estotras,
mucho más les tengo.*
CALDERÓN

Como consecuencia de las cuestiones que han sido abordadas en este trabajo, hemos obtenido una serie de resultados que, implícita o explícitamente, han sido ya mencionados a lo largo del mismo. Por esto, en este breve capítulo nos limitaremos a señalar aquellos resultados que consideramos son los más significativos.

Dada la gran cantidad de casos en que una situación física, nos conduce a un problema de eigenvalores que no admite una solución exacta, resulta siempre interesante hallar un problema que si pueda ser resuelto en forma exacta. Tal como se demostró en el segundo capítulo, el problema estudiado en este trabajo, pertenece a este limitado último grupo. Naturalmente, un problema que admite una solución exacta, además de su atractivo estético, ofrece también la posibilidad de evaluar sus propiedades con bastante exactitud. En nuestro caso concreto esto nos permitió evaluar algunas propiedades atómicas como la energía, las componentes isotrópica y anisotrópica de la constante de estructura hiperfina, y el momento dipolar eléctrico del átomo de hidrógeno limitado por una superficie hiperboloidal.

Al analizar la cuestión de la ionización de los estados más bajos del átomo de hidrógeno confinado por paredes hiperboloidales, se mostró que, la presencia

de la pared hiperboloidal por sí misma, no basta para producir el efecto de ionización sino que, para que ésta sea producida, es necesario combinar el efecto de la pared con algún mecanismo que lleve al átomo a un alto grado de excitación hiperbólica. En particular, el átomo de hidrógeno en un espacio semi-infinito limitado por una frontera cónica, la cual es el caso límite de la frontera hiperboloidal cuando la distancia focal tiende a cero, tampoco muestra el efecto de ionización por la mera presencia de la frontera [véase sección 3.4]. En contraste, tal como han mostrado Ley-Koo y García-Castelán (1991), en el caso en que el átomo de hidrógeno está confinado por una superficie paraboloidal, la presencia de ésta, por sí misma, es suficiente para hacer que el átomo llegue a la ionización. En todo caso, en la misma sección 3.4, se estableció que esta situación es reproducida por el modelo de esta tesis al tomar el límite en que la frontera hiperboloidal se convierte en paraboloidal cuando la distancia focal tiende a infinito. La conclusión general que obtenemos de esto es que, la forma geométrica de la superficie que limita el espacio semi-infinito en el cual está confinado el átomo de hidrógeno, es determinante para que se produzca o no el efecto de ionización.

Finalmente, debemos señalar que la comparación de las componentes isotrópica y anisotrópica de la constante de estructura hiperfina, así como del momento dipolar eléctrico del átomo de hidrógeno confinado en un espacio semi-infinito limitado por una superficie hiperboloidal, con las correspondientes propiedades del átomo de hidrógeno libre, nos proporciona una forma de caracterizar el efecto de la superficie sobre el átomo.

REFERENCIAS

- [1] Abramowitz M. and Stegun I. A. 1965 *Handbook of Mathematical Functions* (New York: Dover)
- [2] Arfken G. 1970 *Mathematical Methods for Physicists* (New York: Academic Press) p.103
- [3] Baber W. G. and Hassé H. R. 1935 *Proc Cambridge.Phil.Soc.* **31**, 564
- [4] Bates D. R., Ledsham K. and Stewart A. L. 1953 *Phil.Trans.A.* **246**, 215
- [5] Baym G. 1974 *Lectures of Quantum Mechanics* (W.A.Benjamin Inc. Publishers Massachusetts) p.175
- [6] Buckingham R. A. 1961 *Quantum Theory I Elements* ed. D.R.Bates (New York: Academic)
- [7] Coulson C. A. and Robinson P. D. 1958 *Proc.Phys.Soc.London.* **71**, 815
- [8] Erikson H. A. and Hill E. L. 1949 *Phys.Rev.* **75**, 29
- [9] Hunter G. and Pritchard H. O. 1967 *J.Chem.Phys.* **46**, 2146
- [10] Jackson J. D. 1975 *Classical Electrodynamics* (New York: John Wiley and Sons.Inc) p.187
- [11] Jaffé G. 1934 *Z.Physik* **87**, 535
- [12] Kovalenko A. F., Sovyak E. N. and Golovko M. F. 1989 *Phys.Stat.Sol.(b)* **155**, 549
- [13] Kovalenko A. F., Sovyak E. N. and Holovko M. F. 1992 *Int.J.Quant.Chem.* **42**, 321

- [14] Levine J. D. 1965 *Phys.Rev.* **140**, A586
- [15] Ley-Koo E. and Cruz S. A. 1981 *J.Chem.Phys.* **74**, 4603
- [16] Ley-Koo E. and García Castelán R. M. G. 1991 *J.Phys.A: Math.Gen.* **24**, 1481
- [17] Ley-Koo E. and Rubinstein S. 1979 *J.Chem.Phys.* **71**, 351
- [18] Ley-Koo E. and Rubinstein S. 1980 *J.Chem.Phys.* **73**, 887
- [19] Liu Z. and Lin D. L. 1983 *Phys.Rev.* **B28**, 4413
- [20] Merzbacher E. 1970 *Quantum Mechanics* (New York: John Wiley and Sons. Inc) chap.9,10
- [21] Satpathy 1983 *Phys.Rev.* **B28**, 4585
- [22] Shan Y., Jiang T. F. and Lee Y. C. 1985 *Phys.Rev.* **B31**, 5487
- [23] Shan Y. 1987 *J.Phys.B: At.Mol.Phys.* **20**, 4275
- [24] Shan Y., Lu P. C. and Tseng H. C. 1987 *J.Phys.B: At.Mol.Phys.* **20**, 4285
- [25] Shan Y. 1990 *J.Phys.B: At.Mol.Phys.* **23**, L1
- [26] Stephen M. J. and Auffray J. P. 1959 *J.Chem.Phys.* **31**, 1329
- [27] You J. H., Ye Z. G. and Du M. L. 1990 *Phys.Rev.* **B41**, 8180