



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIAS FÍSICAS

DESCRIPCIÓN GEOMÉTRICA Y DINÁMICA
COMÚN DE ÁTOMO DE HIDRÓGENO Y
ROTACIONES DE MOLÉCULAS ASIMÉTRICAS,
CONFINADOS EN CONOS ELÍPTICOS

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
DOCTOR EN CIENCIAS (FÍSICA)
P R E S E N T A
RICARDO MÉNDEZ FRAGOSO

DIRECTOR DE TESIS: DR. EUGENIO LEY KOO

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTORAL:
DRA. KAREN PATRICIA VOLKE SEPÚLVEDA
DRA. MARTHA ROSETE AGUILAR



posgrado en ciencias físicas
u n a m

MEXICO, D.F.

2011



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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 esta 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.

He redactado esta carta más extensa de lo usual porque carezco de tiempo para escribirla más breve.

Blaise Pascal

Resumen

En la presente Tesis de Doctorado se exponen problemas en los que se destaca la relación entre sus respectivas geometrías y dinámicas. Con base en ello, se toma la ecuación de Schrödinger para el problema de las rotaciones libres de moléculas asimétricas como punto de referencia. Dicho problema es separable utilizando coordenadas esferoconales, y las soluciones que se obtienen quedan en términos de armónicos esferoconales, las cuales incorporan de manera natural en las eigenfunciones los efectos de asimetría de la molécula. Cabe mencionar que estas soluciones también lo son de la parte angular del átomo de Hidrógeno libre.

Los sistemas que se exponen en este trabajo son las rotaciones de moléculas asimétricas confinadas en cono elíptico y el átomo de Hidrógeno en la misma situación de confinamiento. Se utilizan las coordenadas esferoconales ya que con ellas se definen de manera natural las condiciones a la frontera. Este tipo de fronteras de confinamiento sirven para modelar las rotaciones de moléculas asimétricas cerca de superficies, o en el caso del átomo de Hidrógeno para modelar una impureza donadora de carga en la superficie de un material semiconductor. Para ambos sistemas se presentan resultados sobre el espectro de energía y las propiedades que tienen las soluciones. Se destaca el hecho de que el tratamiento que se desarrolla proporciona soluciones exactas que pueden evaluarse con eficiencia y precisión, y que permiten calcular cantidades dinámicas importantes que caracterizan al sistema. Adicionalmente, se hacen las adaptaciones correspondientes al problema de una partícula libre confinada en un cono elíptico con tapa esférica, y el oscilador armónico confinado en cono elíptico. Estos últimos sistemas se utilizan para ejemplificar las propiedades generales de los efectos de rompimiento de simetría producidos por este tipo de confinamiento. A lo largo de este trabajo se destaca que el tratamiento introducido es una generalización de problemas de confinamiento que han trabajado otros autores, como los conos circulares, los ángulos diedros y los planos.

Finalmente en las conclusiones de este trabajo se presentan las perspectivas para nuevas líneas de investigación en las que se utilizan los armónicos esferoconales como una base de eigenfunciones alternativa útil para otros sistemas físicos de interés, y para desarrollar la teoría del momento angular utilizando coordenadas esferoconales.

It is nice to know that the computer understands the problem. But I would like to understand it too.

Eugene Wigner

Abstract

This PhD thesis presents problems which highlights the relationship between their geometry and dynamics. On this basis, we take the Schrödinger equation for the problem of free rotations of asymmetric molecules as a benchmark. This problem is separable using spheroconal coordinates, and the solutions are obtained in terms of spheroconal harmonics, which incorporate naturally the asymmetry effects of the molecule in the eigenfunctions. It is noteworthy that these solutions also they are for the angular part of the free hydrogen atom.

The systems presented in this work are the rotations of asymmetric molecules confined by elliptical cone and the Hydrogen atom in the same situation of confinement. Spheroconal coordinates are used with them as naturally defines the boundary conditions. This type of confinement boundaries serve to model the rotations of asymmetric molecules near surfaces, or in the case of the Hydrogen atom to model a donor impurity of charge on the surface of a semiconductor material. For both systems are presented results on the energy spectrum and the properties of the solutions. It highlights the fact that the treatment provides accurate solutions which can be evaluated efficiently and accurately, and to calculate important quantities that characterize the dynamic system. Additionally, this work presents the adaptations related to the problem of a free particle confined by an elliptical cone with spherical cap, and the harmonic oscillator confined by elliptical cone. These systems are used to illustrate the general properties of symmetry breaking effects caused by such confinement. The treatment introduced here is a generalization of the confinement problems used by other authors, such as circular cones, the dihedral angles and planes.

Finally, in the conclusions of this work presents the prospects for new research in which the spheroconal harmonics are used as a alternative basis of eigenfunctions useful to other physical systems of interest, and to develop the angular momentum theory using spheroconal coordinates.

La presente tesis titulada:
"Descripción geométrica y dinámica común de átomo de Hidrógeno y rotaciones de moléculas
asimétricas, confinados en conos elípticos"

escrita por

Ricardo Méndez Fragoso



ha sido examinada y aprobada por el siguiente jurado

Dr. Eugenio Ley Koo



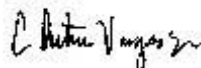
Dr. José Francisco Récamier Angelini



Dr. Salvador Cruz Jiménez



Dr. Carlos Arturo Vargas Guadarrama



Dr. Remigio Cabrera Trujillo



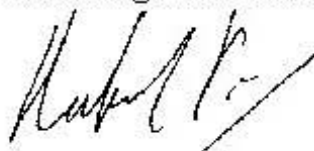
Dra. Karen Patricia Volke Sepúlveda



Dr. José Ignacio Jiménez Mier y Terán



Coordinador del Posgrado en Ciencias Físicas



Dr. Rafael Pérez Pascual

Agradecimientos

A lo largo del este proceso han participado muchas personas, algunos han aportado académicamente y otros moralmente. Todos han apoyado y enriquecido este trabajo de investigación en sus diferentes etapas. A todos ellos muchas gracias y si aparece explícitamente su nombre no quiere decir que lo haya olvidado.

Primero que nada agradezco a mi familia que siempre ha estado a lado y que a pesar de no pasar tanto tiempo con ellos siempre los llevo conmigo. Gracias mamá (Lucila Fragoso Fernández), papá (Ricardo Méndez Reyes), hermana (Diana Sai) y hermano (Braulio), no tienen idea de lo mucho que los aprecio.

A mis profesores quienes tuvieron la paciencia de transmitirme muchos conocimientos. En particular agradezco al profesor, coautor y amigo Eugenio Ley Koo quien participo como tutor principal de este trabajo. A Karen Volke y Martha Rosete por sus comentarios y estar siempre al pendiente de mi formación. A los profesores con los que tomé cursos en el posgrado, en particular a los que mostraron un mayor interés más allá del aula como Rocío Jaúregui, Victor Romero, Pier Mello, Rafael Pérez y Carlos Bunge.

Agradezco a las instituciones que me apoyaron a lo largo del doctorado. Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca otorgada. Al Posgrado en Ciencias Físicas de la UNAM por el apoyo económico y administrativo para la asistencia a congresos y seminarios. A los coordinadores del posgrado Dr. Manuel Torres Labansat y Dr. Rafael Pérez Pascual que reconocieron el trabajo de investigación y lo apoyaron para que se realizara de la mejor manera. Al jurado de esta tesis por tener el tiempo y la dedicación de leer y complementar este trabajo.

Agradezco también al círculo de personas de la Universidad que estuvieron al pendiente de como se desarrolló este proyecto. Especialmente a Javier García, Norma Corado, Yanalté Herrero, Marcos Ley Koo, Jocene Wild, Javier Páez, Octavio Castanõs, Felix González, Saúl Tapia, Lorena Caballero. También a las secretarías del 10º piso del IFUNAM, Lizeth y Maira Luisa, que siempre me facilitaron material de apoyo.

Quiero hacer mención especial a mis amigos y colegas Lorea Chaos, Nicolás Palma, Silvana Palacios y Alejandro Guayaquil quienes me brindaron su apoyo en todo momento. Al Equipo de Buceo Ciencias, FC-UNAM, que me abrió las puertas del conocimiento subacuático y que me permitió extender mis horizontes a un mundo en el que puedo contribuir como científico.

Personalmente agradezco a Andrea García Pazos que me brindó toda su paciencia y apoyo, y que sin saberlo me dio una gran motivación y me recordó que la felicidad se encuentra en las actividades que uno hace con gusto.

Finalmente, a lo largo de todo este tiempo he aprendido que más allá de los conocimientos que uno adquiere es más importante aprender a crecer como persona. Por ello agradezco a la vida por darme todas las lecciones que me han formado como humano.

Índice general

1. Introducción.	1
1.1. Antecedentes.	2
1.1.1. Rotaciones de moléculas asimétricas.	2
1.1.2. El átomo de Hidrógeno confinado.	4
1.2. Descripción del contenido de la investigación.	6
2. Rotaciones de moléculas asimétricas confinadas en cono elíptico.	7
2.1. Ecuación de Schrödinger para rotaciones de moléculas asimétricas.	8
2.1.1. Parametrizaciones alternativas del Hamiltoniano.	8
2.2. Confinamiento en conos elípticos.	12
2.2.1. Separabilidad de las ecuaciones	13
2.2.2. Simetrías dinámicas y geométricas que se preservan.	14
2.2.3. Soluciones en términos de armónicos esferoconales: Funciones de Lamé periódicas y cuasi-periódicas.	15
2.2.4. Rotaciones libres como caso particular.	19
2.3. Resultados.	19
2.3.1. Espectro de energía.	23
2.4. Discusión.	29
3. Átomo de Hidrógeno confinado en un cono elíptico.	33
3.1. Conjunto completo de operadores alternativo.	34
3.2. Confinamiento en cono elíptico.	35
3.2.1. Soluciones en términos de armónicos esferoconales.	37
3.2.2. Cálculo de la presión y el momento dipolar eléctrico.	37
3.3. Resultados.	39
3.3.1. Espectro de energía.	40
3.3.2. Momento dipolar eléctrico.	46
3.3.3. Presión.	47
3.4. Discusión.	50
4. Sistemas cuánticos con campo central confinados en cono elíptico.	51
4.1. Armónicos esferoconales para diferentes sistemas.	52
4.2. Partícula libre confinada en cono elíptico con tapa esférica y oscilador armónico.	56

ÍNDICE GENERAL

4.3. Resultados.	57
4.3.1. Partícula libre confinada.	57
4.3.2. Oscilador armónico confinado	58
4.4. Discusión.	61
5. Discusión global de los resultados y conclusiones.	63
5.1. Simetrías comunes entre los diferentes sistemas y sus consecuencias.	64
5.2. Futuras investigaciones y aplicaciones.	66
Apéndices	69
A. Coordenadas esféricas y esferoconales.	69
A.1. coordenadas esféricas.	69
A.2. coordenadas esferoconales.	70
A.2.1. Funciones elípticas de Jacobi.	70
B. Rotaciones libres de moléculas asimétricas.	75
B.1. Solución a la parte angular de la ecuación de Laplace.	75
B.1.1. De los armónicos esféricos a los armónicos esferoconales.	75
B.1.2. Coordenadas esféricas como caso particular de coordenadas esferoconales.	77
B.2. Armónicos esferoconales en términos de polinomios de Lamé.	78
B.2.1. Evaluación matricial de polinomios de Lamé y clasificación de los armónicos esferoconales de acuerdo a su paridad.	79
C. Trabajos desarrollados.	81
C.1. Artículos publicados	81
C.2. Conferencias	82
C.3. Trabajos en Congresos	83
Bibliografía	85

Capítulo 1

Introducción.

La física se está volviendo tan increíblemente compleja que cada vez lleva más tiempo preparar a un físico. De hecho, lleva tanto tiempo prepararlo para que llegue al punto en que entienda la naturaleza de los problemas físicos que cuando llega ya es demasiado viejo para resolverlos.

Eugene Wigner (1902-1995).

En esta tesis se hace un estudio sobre dos sistemas que aparentemente no tienen mucho en común, las rotaciones de moléculas asimétricas y el átomo de Hidrógeno. Sin embargo, éstos comparten muchas características si se les estudia con detenimiento, sobre todo cuando se encuentran en situaciones de confinamiento en un espacio semi-infinito por conos elípticos¹.

El origen de este trabajo tiene como antecedentes los artículos sobre rotaciones libres de moléculas asimétricas por E. Ley-Koo y R. Méndez Fragoso publicados en 2008 [1, 2]. En dichos trabajos se hace un estudio utilizando dos bases alternativas de eigenfunciones para el cuadrado de momento angular. Los pioneros en estudiar las rotaciones de moléculas asimétricas fueron Kramers e Ittmann en 1929 [3]. Sin embargo, a diferencia de estos últimos autores y de muchos otros trabajos en la literatura, en los artículos mencionados inicialmente se obtienen soluciones exactas que se pueden evaluar con precisión y eficiencia. Para dar un panorama general y ubicar el contexto de la presente investigación, la introducción de esta tesis se conforma de dos. En la primera, sección 1.1, se presentan los antecedentes históricos a este trabajo, y las consideraciones generales que sirven como punto de partida para los siguientes capítulos. En la segunda, sección 1.2, se describe la estructura de esta tesis con base en un orden lógico a como se ha desarrollado la investigación, en lugar de hacerlo en el orden cronológico en el que fueron saliendo las publicaciones [4–6].

¹A título personal, las cosas que más me han atraído en Física son sus conexiones entre los diferentes campos de la ciencia. En el presente trabajo de investigación se muestra una estrecha relación entre la geometría y la dinámica.

1.1. Antecedentes.

Desde los inicios de la mecánica cuántica se empezaron a resolver problemas relacionados con sistemas atómicos y moleculares tomando como punto de partida modelos cuya versión clásica estuviese bien entendida y cuyo tratamiento fuese análogo a lo que ya se tenía. Para ello se utiliza el formalismo Hamiltoniano de la mecánica clásica y se transforman las cantidades dinámicas en operadores. En este trabajo tomamos como puntos de referencia los Hamiltonianos que corresponden a: 1).- La energía cinética de rotación de un cuerpo rígido en ejes principales [7] como modelo para las rotaciones libres de moléculas asimétricas

$$H = \frac{1}{2} \left(\frac{L_x^2}{I_a} + \frac{L_y^2}{I_b} + \frac{L_z^2}{I_c} \right) \quad (1.1)$$

y 2).- Una partícula cargada en un campo atractivo tipo Coulomb como modelo para el átomo de Hidrógeno

$$H = \frac{p^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r} \quad . \quad (1.2)$$

Estos Hamiltonianos tienen en común que el cuadrado de momento angular, L^2 , es una constante de movimiento. Quiero destacar el hecho de que ambos Hamiltonianos modelan sistemas completamente distintos, pero tienen algunos puntos en común para la parte angular. A continuación se presentan antecedentes en la literatura sobre los sistemas anteriores en su versión cuántica que sirven como punto de partida para esta investigación.

1.1.1. Rotaciones de moléculas asimétricas.

En 1929 H. A. Kramers y G. P. Ittmann abordaron el problema de las rotaciones de un cuerpo rígido, en su versión cuántica, como modelo para las rotaciones libres de moléculas asimétricas [3]. Lo que encontraron involucraba soluciones a la ecuación diferencial de Lamé, pero las herramientas de cálculo en aquella época no permitieron obtener resultados numéricos de manera precisa y eficiente. En su momento Witmer [8] y von Lütgemeier [9] comenzaron el análisis de las rotaciones de moléculas asimétricas utilizando métodos perturbativos para los casos de moléculas oblatas y prolatas como puntos de referencia inicial. Hacia la década de los 40's, Gilbert W. King, R. M. Hainer y Paul C. Cross publicaron una serie de trabajos con algunos resultados numéricos sobre el rotor cuántico asimétrico [10–12]. En 1954, Clasine Van Winter obtiene soluciones para rotores prolatos y oblatos utilizando la base de armónicos esféricos, y los utiliza para aproximar soluciones con otras asimetrías por medio de teoría de perturbaciones [13]. Hacia 1959 y a lo largo de la década de los 60's se comenzaron a incorporar programas de cómputo para calcular estados rotacionales con mayor excitación [14–17]. Los trabajos de J. D. Louck incorporaron métodos matriciales para resolver las ecuaciones diferenciales asociadas a las rotaciones moleculares, pero nuevamente se terminaba utilizando teoría de perturbaciones [18, 19].

Las aplicaciones más importantes sobre las rotaciones de moléculas asimétricas se han dado en el campo de la espectroscopía y libros como *Molecular Rotation Spectra* de H. W. Kroto [20] y *Microwave spectroscopy* de Townes y Schawlow [21], resultan muy buenos puntos de referencia. Desde el punto de vista teórico, el estudio del momento angular para las rotaciones de moléculas asimétricas ha resultado importante para el estudio de la ecuación diferencial de Lamé como se expone en los libros *A Course of Modern Analysis* de E. T. Whittaker y G. N. Watson [22], y *Methods of Theoretical Physics* de P. M. Morse y H. Feshbach [23]. En este contexto, trabajos recientes de E. Piña se basan en el estudio de la ecuación diferencial de Lamé para construir las soluciones [24, 25]. Sin embargo, al igual que la mayoría de los trabajos, se abordan casos particulares con la intención de utilizar teoría

de perturbaciones. En 2008, E. Ley-Koo y R. Méndez-Fragoso obtienen soluciones exactas y fáciles de evaluar en términos de armónicos esféricos y armónicos esferoconales para cualquier asimetría sin el uso de teoría de perturbaciones [1, 2, 26–29]. La principal ventaja de introducir estos tratamientos radica en que se exhiben propiedades de simetría que no se habían identificado y permite un mejor entendimiento de las propiedades del sistema.

Para ubicar el problema que se menciona en los párrafos anteriores se hace la descripción de las rotaciones de las moléculas asimétricas desde el sistema de ejes principales fijo en el cuerpo. Para ello se utilizan los ángulos de Euler para ir del sistema de referencia del laboratorio, XYZ , al sistema de referencia en la molécula, xyz , como ilustra en la Figura 1.1.

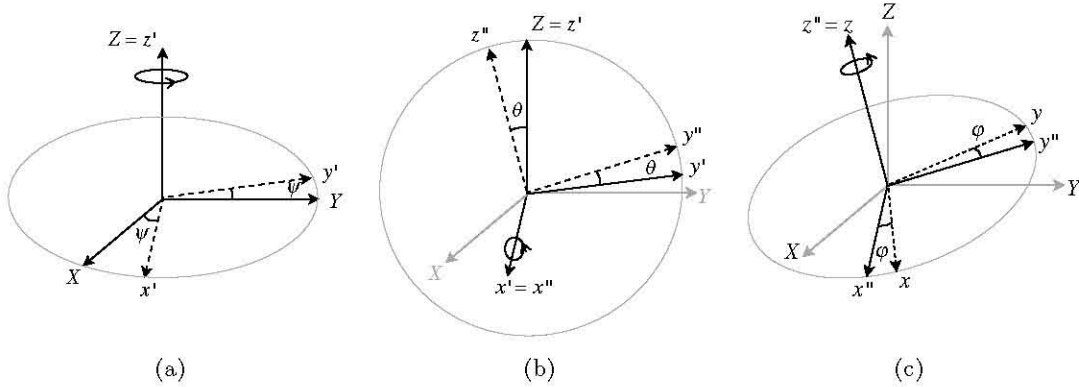


Figura 1.1: Rotaciones sucesivas en términos de los ángulos de Euler para ir del sistema de referencia del laboratorio al sistema fijo en el cuerpo.

Como se puede observar, en la Figura 1.1(a) se hace una rotación alrededor del eje $Z = z'$ por un ángulo ψ , en la Figura 1.1(b) se hace una rotación alrededor del eje $x' = x''$ por un ángulo θ , y finalmente en la Figura 1.1(c) se hace una rotación alrededor del eje $z'' = z$ por un ángulo φ . De acuerdo con la Figura 1.1 los vectores \hat{k}' e \hat{i}'' se transforman de la siguiente manera

$$\begin{aligned}\hat{i}'' &= \hat{i} \cos \varphi - \hat{j} \sin \varphi, \\ \hat{k}' &= \hat{k}'' \cos \theta + \hat{j}'' \sin \theta = \hat{k} \cos \theta + (\hat{i} \sin \varphi + \hat{j} \cos \varphi) \sin \theta.\end{aligned}\quad (1.3)$$

Con ello los vectores de velocidad angular escritos en términos de las direcciones de los ejes de rotación y de la rapidez de cambio de cada uno de los ángulos toman la siguiente forma

$$\vec{\omega}_Z = \hat{k}' \dot{\psi}, \quad \vec{\omega}_{x'} = \hat{i}'' \dot{\theta}, \quad \vec{\omega}_{z''} = \hat{k} \dot{\varphi}.\quad (1.4)$$

En consecuencia la velocidad angular total en el cuerpo, $\vec{\omega}^B$, se puede escribir de la siguiente manera

$$\vec{\omega}^B = \hat{i}(\sin \theta \sin \varphi \dot{\psi} + \cos \varphi \dot{\theta}) + \hat{j}(\sin \theta \cos \varphi \dot{\psi} - \sin \varphi \dot{\theta}) + \hat{k}(\cos \theta \dot{\psi} + \dot{\varphi}).\quad (1.5)$$

Alternativamente la ecuación anterior se puede escribir en forma matricial

$$\begin{pmatrix} \omega_x^B \\ \omega_y^B \\ \omega_z^B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sin \theta \sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ \sin \theta \cos \varphi & -\sin \varphi & 0 \\ \cos \theta & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \dot{\psi} \\ \dot{\theta} \\ \dot{\varphi} \end{pmatrix}\quad (1.6)$$

en donde se identifica la matriz de rotación en términos de los ángulos de Euler para ir de un sistema de referencia al otro. Con ello es posible escribir el doble de la energía cinética de rotación del cuerpo rígido de forma sencilla en términos de los ángulos de rotación y los momentos de inercia

$$\begin{aligned} 2T &= (I_a\omega_x^2 + I_b\omega_y^2 + I_c\omega_z^2) \\ &= \frac{1}{a}(\dot{\psi} \sin\theta \sin\varphi + \dot{\theta} \cos\varphi)^2 + \frac{1}{b}(\dot{\psi} \sin\theta \cos\varphi - \dot{\theta} \sin\varphi)^2 + \frac{1}{c}(\dot{\psi} \cos\theta + \dot{\varphi})^2 \end{aligned} \quad (1.7)$$

donde $a = 1/I_a$, $b = 1/I_b$ y $c = 1/I_c$ es una notación muy cómoda que se utiliza comúnmente en libros de espectroscopía. Es de llamar la atención que en la Ec. (1.7) no aparece el ángulo ψ , y en consecuencia éste es una variable ignorable o cíclica. Con ello la descripción de las rotaciones de las moléculas asimétricas se puede hacer en términos de únicamente dos variables. También, hay que destacar que la Ec. (1.7) escrita en términos de las componentes cartesianas del momento angular justifica la forma de la Ec. (1.1). La importancia de estas afirmaciones se explota de diferentes maneras a lo largo de los capítulos subsecuentes.

1.1.2. El átomo de Hidrógeno confinado.

Se sabe que la ecuación de Schrödinger para el átomo de Hidrógeno libre es separable e integrable en los sistemas de coordenadas esféricas, parabólicas, esferoidales prolatas, y esferoconales [30,31]. Sus niveles de energía tienen una degeneración de orden n^2 , donde n es el número cuántico principal. El tratamiento que se requiere depende de cada sistema de coordenadas y en consecuencia los operadores asociados a las cantidades dinámicas conservadas son diferentes. En el caso de coordenadas esféricas los operadores son el Hamiltoniano, \hat{H} , el cuadrado del momento angular, \hat{L}^2 , y la componente z del momento angular, \hat{L}_z ; en coordenadas parabólicas se cambia \hat{L}_z por la magnitud del vector de Laplace-Runge-Lenz, \hat{R} ; en coordenadas esferoidales prolatas los operadores son \hat{H} , \hat{L}_z , y una combinación lineal de \hat{L}_x^2 y la proyección del vector de Laplace-Runge-Lenz a lo largo del eje focal, \hat{R}_z ; y finalmente para las coordenadas esferoconales los operadores son \hat{H} , \hat{L}^2 y una combinación lineal de los cuadrados de las componentes del momento angular, \hat{G} . Este último operador resulta tener la misma forma que el Hamiltoniano de las rotaciones de moléculas asimétricas, pero está en términos de un sólo parámetro conectado con la excentricidad de los conos elípticos [5,32].

El átomo de Hidrógeno confinado ha sido estudiado en conexión con su polarizabilidad dentro de líquidos [33], su desdoblamiento hiperfino en cuarzo alfa [34,35], modelación de impurezas donadoras de carga en la superficie de semi-conductores [36], emisión de exoelectrones en rocas bajo compresión [37,38], etc. En las referencias respectivas se han utilizado fronteras de confinamiento esféricas, esferoidales prolatas, planas, paraboloidales, hiperboloidales y cónicas circulares, asociadas a las coordenadas y constantes de movimiento correspondientes. Uno de los primeros modelos que se introdujeron sobre impurezas en la superficie plana de semi-conductores fue el de Levine en 1965 [36], y consiste en considerar a la impureza como un átomo de Hidrógeno en el que los estados permitidos son aquellos en los que la función de onda se anula en el plano ecuatorial ($z = 0$). Lo anterior da como resultado que los números cuánticos ℓ y m cumplan que $\ell - m$ sea impar para satisfacer la condición a la frontera. En el Capítulo 3 del *Advances in Quantum Chemistry Vol. 57* escrito por E. Ley Koo [30] se ha reconocido que el confinamiento del átomo de Hidrógeno en conos elípticos, y ángulos diedros como fronteras naturales no ha sido investigado. Por ello en este trabajo se presenta el átomo de Hidrógeno confinado en conos elípticos, y la importancia de esta forma de confinamiento es que interpola entre las fronteras con geometría de cono circular, [39], y ángulo diédrico, [40]. Para encontrar las soluciones se

hace uso de las coordenadas esferoconales y gran parte de los resultados que se obtienen con el estudio de las rotaciones de moléculas asimétricas [2].

El átomo de Hidrógeno confinado en un espacio semi-infinito por un cono elíptico es un modelo que generaliza los resultados para una impureza donadora de carga sobre la superficie de un semi-conductor. A diferencia de otros trabajos, la geometría que se introduce permite que el confinamiento no sea isotrópico. Es decir, si se deposita una impureza en la superficie de un semi-conductor, éste hace que el electrón no pueda estar en todo el espacio alrededor del núcleo. Sin embargo si el semi-conductor es homogéneo se produce un confinamiento que en primera aproximación es un cono circular que abre perpendicular al plano de la superficie, pero si el semi-conductor no es homogéneo dicho cono estará deformado en alguna dirección dando lugar a un cono con sección transversal elíptica como consecuencia de un confinamiento no isotrópico. Además, el cono elíptico permite interpolar entre un confinamiento isotrópico, en el que el cono elíptico degenera en un cono circular cuando sus semi-ejes mayor y menor son iguales, y en el que sólo hay una dirección de confinamiento cuando el semi-eje mayor del cono elíptico tiende a infinito dando como resultado un ángulo diédrico. También, como se verá más adelante, el hecho de que se utilice un cono elíptico permite identificar si el átomo de Hidrógeno está ligeramente por encima o por debajo del plano que define la superficie del semi-conductor. Para lograr lo anterior se utiliza la ecuación de Schrödinger correspondiente escrita en coordenadas esferoconales y se pide que la función de onda se anule sobre las paredes del cono elíptico como se muestra en el esquema de la Figura 1.2. En ella también se muestran las regiones permitidas para la función de onda dependiendo de la posición del cono.

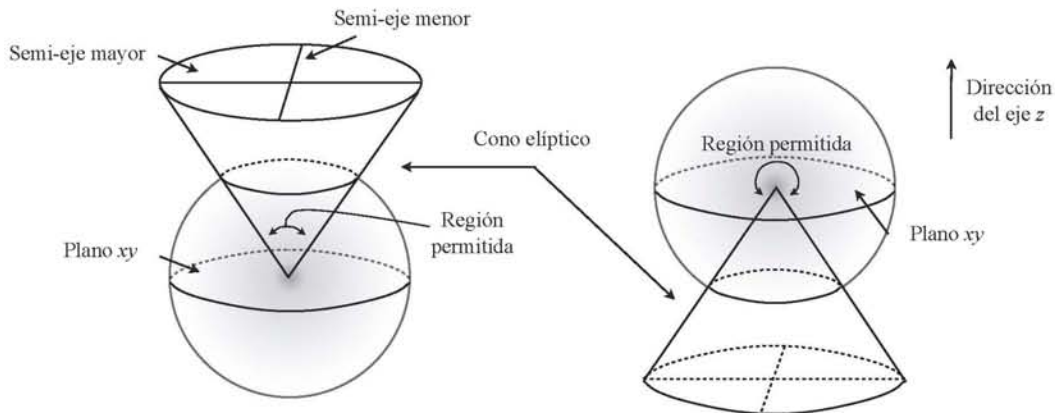


Figura 1.2: Principales posiciones de los conos elípticos confinantes. A la izquierda se muestra una configuración en la que el cono elíptico está por arriba del plano xy y la función de onda está *adentro*. A la derecha se muestra una configuración en la que el cono elíptico está debajo del plano xy y la función de onda está *afuera*.

Un punto importante a destacar del átomo de Hidrógeno confinado en cono elíptico es que las simetrías se van rompiendo poco a poco en función de la excentricidad del cono elíptico y además permite seguirles la pista en todo momento a través de los desdoblamientos de los niveles de energía. Como se puede observar en la Figura 1.2 se distinguen principalmente dos posiciones en las que se puede poner el cono elíptico y para las cuales se obtienen comportamientos diferentes. En el Capítulo 3 y en la referencia [5] se presentan los resultados de esta línea de investigación, y que junto con la línea expuesta en la sección 1.1.1 dieron origen a esta tesis.

1.2. Descripción del contenido de la investigación.

El eje principal de esta tesis se basa en el estudio de las rotaciones de moléculas asimétricas confinadas en un cono elíptico, y el átomo de Hidrógeno en la misma situación de confinamiento. Los Hamiltonianos de ambos sistemas son muy diferentes, pero comparten el tratamiento en la parte angular. En los siguientes párrafos se describe el contenido de este trabajo a través de cada uno de los capítulos relacionados con los anteriores sistemas.

El estudio de la rotaciones libres de moléculas asimétricas en las referencias [2, 26] proporcionaron los primeros resultados exactos y eficientes para dicho sistema. Las soluciones para la parte angular son los armónicos esferoconales que son productos de polinomios de Lamé. Con base en ello en el Capítulo 2 se presentan las rotaciones de moléculas asimétricas confinadas en un cono elíptico, y en consecuencia sus estados rotacionales se ven modificados². Esta línea de investigación hace uso de las coordenadas esferoconales para tener separabilidad en las ecuaciones y se obtiene que para la parte angular se debe satisfacer la ecuación diferencial de Lamé. Al introducir las fronteras de confinamiento se rompe la simetría periódica de las funciones de Lamé que se reporta en la referencia [2], y crea la necesidad de buscar soluciones cuasi-periódicas compatibles con las condiciones a la frontera. Las soluciones para la parte angular que resultan son los armónicos esferoconales, pero a diferencia de las que se reconocieron en trabajos previos, éstas son el producto de una función periódica y una cuasiperiódica. También a lo largo de esta línea de investigación se identifican las simetrías que conectan dos situaciones de confinamiento con dos tipos de moléculas asimétricas, las cercanas a las prolatas y a las oblatas, con soluciones que se complementan mutuamente.

El átomo de Hidrógeno confinado en cono elíptico se analiza en el Capítulo 3 y es un buen modelo para impurezas donadoras de carga en la superficie de semi-conductores. Para obtener resultados se toma en cuenta que se ha logrado la evaluación de armónicos esferoconales como productos de funciones cuasi-periódicas de Lamé. Para este sistema se calcula el espectro de energía y otras propiedades como el momento dipolar eléctrico y la distribución de presión sobre las paredes del cono elíptico. Lo anterior exhibe las ventajas de contar con soluciones exactas que se pueden evaluar con eficiencia y precisión.

En el Capítulo 4 se utilizan los diferentes resultados obtenidos a lo largo de este trabajo para utilizarlos en sistemas que comparten el mismo tratamiento para la parte angular. En específico se analizan la partícula libre confinada en un cono elíptico con tapa esférica y el oscilador armónico confinado en un cono elíptico. En ambos sistemas se comparte el tratamiento en la parte angular, pero cada uno de ellos exhibe una dinámica diferente debido a que son sistemas completamente distintos. Lo anterior se ve reflejado cuando se calcula la energía de cada sistema como función de la frontera confinante. En este capítulo se destaca el hecho de que las herramientas desarrolladas en esta investigación se pueden adaptar fácilmente a otros sistemas.

Finalmente en el Capítulo 5 se presentan las conclusiones globales de esta tesis. En ellas se hace una discusión sobre los puntos que tienen en común los diferentes sistemas abordados en este trabajo, y se presentan futuras aplicaciones. Además se destacan los puntos importantes a partir de los cuales se pueden desarrollar nuevas líneas de investigación. A lo largo de este trabajo, el lector podrá darse cuenta de que si la espectroscopía molecular hubiese tomado varias de las vertientes que aquí se exponen, se tendría un mejor entendimiento de las rotaciones de las moléculas asimétricas, y de otros sistemas que comparten el tratamiento en la parte angular como los sistemas cuánticos confinados en espacios semi-infinitos por conos elípticos.

²En el Apéndice B se presenta un resumen sobre las rotaciones libres de moléculas asimétricas con base en las referencias [1, 2, 26].

Capítulo 2

Rotaciones de moléculas asimétricas confinadas en cono elíptico.

Lo último que se sabe cuando se realiza un trabajo es por donde empezar.

Blaise Pascal (1623-1662)

Las rotaciones de moléculas asimétricas se pueden describir utilizando como modelo la versión cuántica de las rotaciones de un cuerpo rígido introducido por Krammers e Ittmann en 1929 [3]. La descripción se hace desde el sistema de referencia de ejes principales fijo en el cuerpo utilizando los ángulos de Euler [7] como se explicó en el capítulo anterior.

Hay diferentes formas de abordar el problema de las rotaciones de moléculas asimétricas, y en este capítulo se exponen diferentes parametrizaciones del Hamiltoniano. De todas ellas la que se utilizará en este trabajo de investigación es la introducida por E. Piña [24], ya que exhibe muchas simetrías cuando se utilizan coordenadas esferoconales. De esta manera surge de forma natural el confinamiento de las rotaciones de moléculas asimétricas en un cono elíptico. Esta situación de confinamiento es un buen modelo para éstas cuando se encuentran cerca o sobre superficies que no se pueden penetrar¹.

En el caso de rotaciones libres de moléculas asimétricas hay simetrías que tienen las funciones de onda provenientes de la forma cuadrática del Hamiltoniano. La paridad a lo largo de los ejes coordenados es una característica importante de dichas funciones de onda [1, 2]. Sin embargo, cuando se introducen fronteras de confinamiento la simetría espacial se rompe y las eigenfunciones se ven afectadas. Este modelo sirve cuando se tienen rotaciones de moléculas asimétricas cerca de superficies y se dice que éstas se encuentran confinadas en un espacio semi-infinito debido a que las rotaciones están limitadas, tal como lo haría un trompo clásico asimétrico que sólo puede moverse sobre una superficie. En este trabajo se introduce el modelo de confinamiento por un cono elíptico, ya que éste

¹Un ejemplo de un rotor clásico asimétrico confinado consiste en las rotaciones de un cuerpo rígido, con sus tres momentos de inercia diferentes, en el que sus coordenadas están constreñidas a moverse en ciertos rangos definidos por superficies con las que se encuentra en contacto.

no sólo rompe la simetría a lo largo del eje que lo genera, sino que también lo hace a lo largo de cada uno de los ejes perpendiculares al eje del cono debido a su excentricidad. En este capítulo se obtienen soluciones que quedan en términos de armónicos esferoconales, y éstos a su vez en términos de productos de funciones de Lamé periódicas para la coordenada sin confinamiento y cuasi-periódicas para la parte que se encuentra confinada. También se expone el límite de las rotaciones libres [1, 2] como caso particular dentro del tratamiento que se introduce, y a lo largo del camino se reconocen las diferentes simetrías que prevalecen a pesar de que se introducen fronteras que rompen la simetría de paridad en las funciones de onda. Finalmente se exponen los resultados para moléculas confinadas con diferentes formas y posiciones de los conos confinantes.

2.1. Ecuación de Schrödinger para rotaciones de moléculas asimétricas.

El Hamiltoniano para describir las rotaciones del cuerpo rígido desde el sistema de referencia de ejes principales fijo en el cuerpo es el que se muestra en la Ec. (1.1) en donde por convención los momentos de inercia se ordenan de la siguiente forma $I_a \leq I_b \leq I_c$ [20]. De acuerdo con lo explicado en la sección 1.1.1 en la transformación entre los sistemas de referencia uno tiene la libertad de elegir la orientación relativa entre los ejes de los sistemas. Lo anterior hace que, sin pérdida de generalidad, se pueda elegir un eje común entre el sistema del laboratorio y el sistema fijo en el cuerpo; en este caso elegimos al eje z . Ello hace que el primer ángulo de Euler sea cíclico y por lo tanto ignorable.

La versión cuántica del Hamiltoniano en la Ec. (1.1) consiste en reemplazar las cantidades de momento angular por los operadores correspondientes, $L_i \rightarrow \hat{L}_i$ con $i = x, y, z$, y de esta manera se obtiene la ecuación de Schrödinger para las rotaciones de moléculas asimétricas

$$\hat{H} = \frac{\hat{L}_x^2}{2I_a} + \frac{\hat{L}_y^2}{2I_b} + \frac{\hat{L}_z^2}{2I_c}. \quad (2.1)$$

Los otros operadores necesarios para hacer la descripción del sistema son el operador cuadrado del momento angular

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 \quad (2.2)$$

y la componente z del momento angular, ya que éstos forman un conjunto completo de operadores al conmutar entre sí. Sin embargo, como se ha mencionado, este último operador resulta ignorable debido a que está asociado al primer ángulo de Euler, y sus eigenestados se pueden obtener aplicando los operadores de ascenso y descenso al estado base con eigenvalor cero. Con ello el Hamiltoniano y el cuadrado de momento angular dependen únicamente de dos ángulos de Euler. Kramers e Ittmann [3] y Piña [24] reemplazan dichos ángulos por las variables correspondientes en coordenadas elipsoidales y coordenadas esferoconales, respectivamente, para obtener separabilidad e integrabilidad en las ecuaciones.

2.1.1. Parametrizaciones alternativas del Hamiltoniano.

El Hamiltoniano en la Ec. (2.1) tiene como parámetros a los momentos de inercia que caracterizan a la molécula. Estos momentos de inercia caracterizan la asimetría de la molécula y determinan la dinámica de las rotaciones. La elección de los ejes x, y, z de tal forma que los momentos de inercia tengan la relación

$$I_a \leq I_b \leq I_c, \quad (2.3)$$

constituye una primera parametrización del Hamiltoniano. Al igual como se hizo en el capítulo anterior resulta conveniente expresar el Hamiltoniano en la Ec. (2.1) renombrando a los momentos de inercia como $a = 1/I_a$, $b = 1/I_b$ y $c = 1/I_c$, obteniéndose

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \left(a\hat{L}_x^2 + b\hat{L}_y^2 + c\hat{L}_z^2 \right). \quad (2.4)$$

Sin embargo, la parametrización introducida por E. Piña [41] constituye una mejor alternativa, ya que hace que el Hamiltoniano sea separable e integrable cuando se utilizan coordenadas esferoconales. Dicha parametrización consiste en separar la parte simétrica y asimétrica del Hamiltoniano. Para ello se descompone la matriz de los inversos de los momentos de inercia en una parte con traza y otra sin traza:

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{I_a} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{I_b} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{I_c} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} Q & 0 & 0 \\ 0 & Q & 0 \\ 0 & 0 & Q \end{pmatrix} + P \begin{pmatrix} e_1 & 0 & 0 \\ 0 & e_2 & 0 \\ 0 & 0 & e_3 \end{pmatrix} \quad (2.5)$$

donde se han introducen los parámetros Q , P , e_1 , e_2 y e_3 . La condición sobre la parte de la matriz con traza exige que

$$Q = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{I_a} + \frac{1}{I_b} + \frac{1}{I_c} \right), \quad (2.6)$$

y que la parte de la descomposición que tiene traza nula implica que

$$e_1 + e_2 + e_3 = 0. \quad (2.7)$$

De acuerdo con la Ec. (2.5) la relación entre P , e_i y los momentos de inercia es

$$Pe_1 = \frac{1}{3} \left(\frac{2}{I_a} - \frac{1}{I_b} - \frac{1}{I_c} \right), \quad (2.8)$$

$$Pe_2 = \frac{1}{3} \left(\frac{2}{I_b} - \frac{1}{I_c} - \frac{1}{I_a} \right), \quad (2.9)$$

$$Pe_3 = \frac{1}{3} \left(\frac{2}{I_c} - \frac{1}{I_a} - \frac{1}{I_b} \right). \quad (2.10)$$

La parametrización en la Ec. (2.1) tiene tres parámetros a diferencia de la Ec. (2.5) que tiene cinco. Ello quiere decir que uno puede imponer dos restricciones sobre los cinco nuevos parámetros. Una de las restricciones es la que se expresa en la Ec. (2.7), y la otra consiste en tomar la suma de los cuadrados de las Ecs (2.8) - (2.10)

$$P^2 (e_1^2 + e_2^2 + e_3^2) = \frac{1}{3} \left[\left(\frac{1}{I_a} - \frac{1}{I_b} \right)^2 + \left(\frac{1}{I_b} - \frac{1}{I_c} \right)^2 + \left(\frac{1}{I_a} - \frac{1}{I_c} \right)^2 \right], \quad (2.11)$$

y se observa que se obtiene la suma de los cuadrados de las diferencias relativas entre los inversos de los momentos de inercia. La otra condición que podemos tomar es que la suma de los cuadrados del conjunto de los parámetros $\{e_i\}$ sea igual a una constante²:

$$e_1^2 + e_2^2 + e_3^2 = \frac{3}{2}. \quad (2.12)$$

²La razón por la cual se ha elegido la constante 3/2 en la Ec. (2.12) es para que el conjunto de parámetros $\{e_i\}$ estén representados en forma vectorial en el círculo unitario a través de un sólo parámetro σ como se muestra en la Figura 2.1.

Con lo anterior se obtiene que el parámetro P mide la intensidad asimétrica de la molécula

$$P^2 = \frac{2}{9} \left[\left(\frac{1}{I_a} - \frac{1}{I_b} \right)^2 + \left(\frac{1}{I_b} - \frac{1}{I_c} \right)^2 + \left(\frac{1}{I_a} - \frac{1}{I_c} \right)^2 \right], \quad (2.13)$$

y el conjunto de los parámetros $\{e_i\}$ mide la distribución asimétrica de la molécula. Estos últimos, de acuerdo con las Ecs. (2.7) y (2.12), se pueden poner en términos de un solo parámetro independiente

$$\begin{aligned} e_1 &= \cos \sigma, \\ e_2 &= \cos(\sigma + 120^\circ), \\ e_3 &= \cos(\sigma - 120^\circ), \end{aligned} \quad (2.14)$$

donde σ está en el intervalo $[0, 60^\circ]$. Una representación gráfica del conjunto de parámetros $\{e_i\}$ en términos de σ se encuentra en la Figura 2.1.

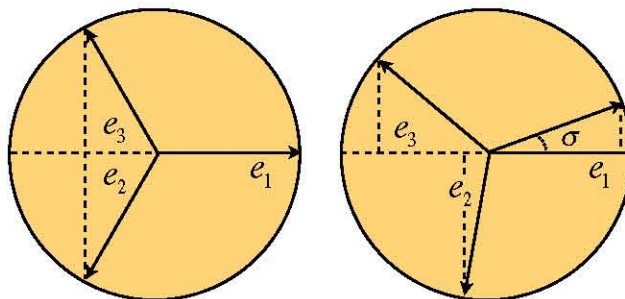


Figura 2.1: Representación vectorial de los parámetros e_1 , e_2 y e_3 en términos de σ , y su proyección sobre el eje horizontal son los valores que toman.

Finalmente con el procedimiento anterior se obtiene que el Hamiltoniano en la Ec. (2.1) toma la siguiente forma

$$\hat{H} = \frac{1}{2} Q \hat{L}^2 + \frac{1}{2} P \left[e_1 \hat{L}_x^2 + e_2 \hat{L}_y^2 + e_3 \hat{L}_z^2 \right], \quad (2.15)$$

donde la diferencia principal radica en que la parte simétrica y asimétrica están separadas. Bajo esta parametrización el significado que tienen los nuevos parámetros es que Q mide la intensidad de la parte simétrica, P mide la intensidad de la parte asimétrica, y σ mide la distribución asimétrica de la molécula. Además con este último se pueden barrer todas las posibles distribuciones asimétricas de la molécula. En particular hay ciertos tipos de moléculas que por su forma geométrica sirven como puntos de referencia. Tales casos son:

- Molécula esférica: Tiene $I_a = I_b = I_c$ y por lo tanto $P = 0$.
- Molécula prolata: Tiene $I_a < I_b = I_c$ ó bien $e_1 = 1$ y $e_2 = e_3 = -1/2 \Rightarrow \sigma = 0^\circ$.
- Molécula más asimétrica: $e_1 = \sqrt{3}/2 = -e_3$ y $e_2 = 0 \Rightarrow \sigma = 30^\circ$.
- Molécula oblata: Tiene $I_a = I_b < I_c$ ó bien $e_1 = e_2 = 1/2$ y $e_3 = -1 \Rightarrow \sigma = 60^\circ$.

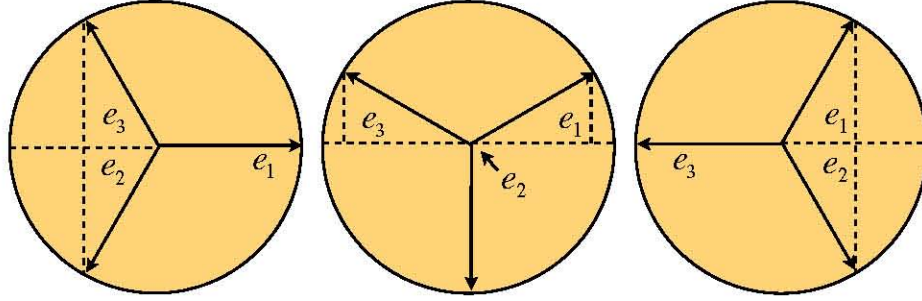


Figura 2.2: De izquierda a derecha se muestran las moléculas prolata, más asimétrica y oblata en términos del conjunto de parámetros $\{e_i\}$.

Como se puede observar, los casos anteriores están ordenados de acuerdo a sus simetrías en términos de σ . Las moléculas prolata y oblata se encuentran en los extremos de definición del parámetro σ , mientras que la molécula más asimétrica está a la mitad del intervalo de definición. La relevancia de este último caso se entenderá mejor conforme se avance en el desarrollo de la presente investigación, y por el momento sólo es el caso intermedio entre la molécula prolata y la oblata. En la Figura 2.2 se encuentran representados gráficamente los casos anteriores con base en la representación mostrada en la Figura 2.1. En la Tabla 2.1, al final de esta sección, se muestran algunos valores ilustrativos de los momentos de inercia y sus equivalentes con la nueva parametrización. Cabe mencionar que las unidades que se utilizan en dicha tabla no son las unidades convencionales para los momentos de inercia, ya en los experimentos se obtienen espectros de energía en términos de frecuencias o, en forma equivalente, en cm^{-1} al dividirlos por la velocidad de la luz³.

Otra ventaja de esta parametrización es que en la Ec. (2.15) se identifica el siguiente operador

$$\hat{H}^* = \frac{1}{2} \left[e_1 \hat{L}_x^2 + e_2 \hat{L}_y^2 + e_3 \hat{L}_z^2 \right], \quad (2.16)$$

que es independiente de \hat{L}^2 , y que tiene una forma similar al Hamiltoniano en la Ec. (2.4). Hay que enfatizar que estos parámetros, en particular el conjunto $\{e_i\}$, tienen su raíz en el carácter dinámico del Hamiltoniano y caracterizan físicamente al sistema. Las relaciones de conmutación entre los operadores necesarios para describir al sistema son

$$\left[\hat{H}, \hat{L}^2 \right] = \left[\hat{H}^*, \hat{L}^2 \right] = \left[\hat{H}, \hat{H}^* \right] = 0, \quad (2.17)$$

y con ello se obtiene un conjunto completo de operadores para describir al sistema definiendo el siguiente problema de eigenvalores

$$\begin{aligned} \hat{L}^2 \Psi &= \lambda(\lambda + 1) \Psi \\ \hat{H}^* \Psi &= E^* \Psi \end{aligned} \quad \Rightarrow \quad \hat{H} \Psi = \left[\frac{1}{2} Q \lambda(\lambda + 1) + P E^* \right] \Psi = E \Psi. \quad (2.18)$$

donde E^* es llamada la energía reducida de la parte asimétrica de la molécula.

Otra parametrización muy conocida, sobre todo por los espectroscopistas experimentales, es la introducida por B. S. Ray [43], e involucra un parámetro de asimetría denotado por κ . Típicamente este

³Para recuperar las unidades convencionales basta con dividir los valores a, b, c, Q, P de la Tabla 2.1 por la constante $\hbar/8\pi^2c$, donde h es la constante de Planck y c es la velocidad de la luz.

parámetro es utilizado en teoría de perturbaciones a partir de moléculas oblatas y prolatas para encontrar el espectro rotacional de las moléculas asimétricas. La relación entre las dos parametrizaciones anteriores es

$$e_1 = \cos \sigma = \frac{3 - \kappa}{2\sqrt{3 + \kappa^2}}, \quad (2.19)$$

y la energía de B. S. Ray en términos de la energía E^* es

$$E(\kappa) = \frac{\kappa}{3}\ell(\ell + 1) + \sqrt{\frac{4}{3} + \frac{4}{9}\kappa^2}E^*. \quad (2.20)$$

De aquí en adelante se utilizará la parametrización introducida por E. Piña, Ec. (2.15), ya que el conjunto de parámetros $\{e_i\}$ resulta adecuado al utilizar coordenadas esferoconales. La conveniencia de utilizar esta parametrización en conexión con las rotaciones de moléculas asimétricas se hará evidente a lo largo del camino al proporcionar soluciones exactas⁴.

Molécula	$a = \frac{1}{I_a}$ [cm ⁻¹]	$b = \frac{1}{I_b}$ [cm ⁻¹]	$c = \frac{1}{I_c}$ [cm ⁻¹]	Q [cm ⁻¹]	P [cm ⁻¹]	σ deg
NH ₃	9.44430	9.44430	6.19600	8.3615	2.1655	60.0
C ₄ H ₄ O	0.31512	0.30843	0.15580	0.2598	0.1041	57.8727
C ₄ H ₄ N ₂	0.20830	0.19890	0.10180	0.1697	0.0681	55.4280
C ₂ H ₅ N	0.75840	0.70690	0.44641	0.6372	0.1931	51.1437
N ₂ S	10.37400	8.99100	4.73200	8.0323	3.3956	46.3993
C ₃ H ₄	1.00273	0.72803	0.46018	0.7303	0.3132	29.5824
CD ₃ CDO*	0.68799	0.52131	0.38934	0.5329	0.1728	26.1617
CH ₂	19.80540	11.24890	7.23860	12.7643	7.4120	18.2026
H ₂ O	27.87700	14.51200	9.28500	17.2247	11.0716	15.8174
D ₂ O	15.41996	7.27296	4.84530	9.1794	6.3960	12.6584
C ₁₀ H ₈	0.10405	0.04113	0.02948	0.0582	0.0463	8.3493
CH ₂ F ₂	1.59213	0.35378	0.30854	0.7515	0.8411	1.7796
CH ₂ CHCl	1.87324	0.20114	0.18164	0.7520	1.1213	0.5753

Tabla 2.1: Tabla con algunas moléculas asimétricas en términos de sus momentos de inercia, Ec. (2.4), y en forma alternativa en términos de la nueva parametrización en la Ec. (2.15) [42]. En la referencia [25] se menciona que la molécula con asterisco es la más asimétrica, pero con la revisión bibliográfica hecha en esta investigación se encontró que la molécula que está en el renglón inmediato superior es más asimétrica.

2.2. Confinamiento en conos elípticos.

El Hamiltoniano y el cuadrado de momento angular son operadores que dependen cuadráticamente de las componentes del momento angular y por ello conmutan con los operadores de paridad a lo largo de cada uno de los ejes,

$$[\hat{L}_i, \hat{P}_i] = 0, \quad (2.21)$$

⁴Fragmento tomado del artículo de E. Piña [24]:

Use of different parameters is followed by the use in mathematics where the parameters e_1 , e_2 and e_3 are found frequently after the magistral works of Weierstrass in the theory of elliptic functions.

donde $i = x, y, z$. Esto hace que las eigenfunciones de los operadores que describen al sistema tengan paridad bien definida, y cuando se tiene una frontera de confinamiento la simetría anterior se rompe.

En la referencia [1] se utilizan las coordenadas esferoconales para obtener los estados rotacionales de moléculas asimétricas cuando éstas giran libremente. En dicha referencia se encuentra que el Hamiltoniano en la Ec. (2.15) es separable e integrable en dicho sistema de coordenadas. Aprovechando los resultados obtenidos en la referencia anterior surgen de forma natural fronteras de confinamiento con forma de cono elíptico sobre las que se pide que la función de onda se anule

$$\Psi(\vec{x})\Big|_{\substack{\text{sobre el} \\ \text{cono}}} = 0 . \quad (2.22)$$

2.2.1. Separabilidad de las ecuaciones

La transformación entre las coordenadas cartesianas y esferoconales es [23]

$$\begin{aligned} x &= r \operatorname{dn}(\chi_1|k_1)\operatorname{sn}(\chi_2|k_2) \\ y &= r \operatorname{cn}(\chi_1|k_1)\operatorname{cn}(\chi_2|k_2) , \\ z &= r \operatorname{sn}(\chi_1|k_1)\operatorname{dn}(\chi_2|k_2) \end{aligned} \quad (2.23)$$

donde $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$ es la coordenada radial, y $\operatorname{sn}(\chi|k)$, $\operatorname{cn}(\chi|k)$ y $\operatorname{dn}(\chi|k)$ son las funciones elípticas de Jacobi [53]. Las variables χ_1 y χ_2 son ángulos que determinan conos elípticos a lo largo del eje z y el eje x , respectivamente. Las variables anteriores tienen parámetros geométricos k_1 y k_2 que tienen la siguiente relación

$$k_1^2 + k_2^2 = 1 . \quad (2.24)$$

En el Apéndice A se puede encontrar más información sobre la construcción y propiedades matemáticas de este sistema de coordenadas, así como los intervalos de definición de χ_1 y χ_2 . Bajo este esquema los operadores diferenciales que definen el problema de eigenvalores en la Ec. (2.18) toman la siguiente forma

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2(1 - k_1^2 \operatorname{sn}^2(\chi_1|k_1) - k_2^2 \operatorname{sn}^2(\chi_2|k_2))} \left((e_1 - (e_1 - e_2)\operatorname{sn}^2(\chi_2|k_2)) \frac{\partial^2}{\partial \chi_1^2} + \right. \\ \left. (e_3 + (e_2 - e_3)\operatorname{sn}^2(\chi_1|k_1)) \frac{\partial^2}{\partial \chi_2^2} \right) \Psi = E^* \Psi , \end{aligned} \quad (2.25)$$

$$-\frac{\hbar^2}{1 - k_1^2 \operatorname{sn}^2(\chi_1|k_1) - k_2^2 \operatorname{sn}^2(\chi_2|k_2)} \left(\frac{\partial^2}{\partial \chi_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial \chi_2^2} \right) \Psi = \hbar^2 \lambda(\lambda + 1) \Psi . \quad (2.26)$$

En la Ec. (2.18) sólo se involucran las componentes del momento angular que se definen como $\hat{L}_i = \epsilon_{ijk} x_j \hat{p}_k = -i \hbar x_j \frac{\partial}{\partial x_k}$, tomando la convención de suma sobre índices repetidos. La dependencia radial es ignorada debido a que sólo estamos interesados en la rotaciones, pero ésta entra en juego en otros sistemas que se exponen en los capítulos siguientes.

La estructura de las ecuaciones anteriores admite separación de variables con una función de onda factorizada

$$\Psi(\chi_1, \chi_2) = \Lambda(\chi_1)\Lambda(\chi_2) , \quad (2.27)$$

que al introducir en las Ecs. (2.25) y (2.26) proporciona dos ecuaciones diferenciales de segundo orden

$$\frac{d^2 \Lambda(\chi_1)}{d\chi_1^2} - \left[\lambda(\lambda + 1)k_1^2 \operatorname{sn}^2(\chi_1|k_1) + \frac{\lambda(\lambda + 1)e_3}{e_1 - e_3} - \frac{2E^*}{e_1 - e_3} \right] \Lambda(\chi_1) = 0 , \quad (2.28)$$

$$\frac{d^2\Lambda(\chi_2)}{d\chi_2^2} - \left[\lambda(\lambda+1)k_2^2 \text{sn}^2(\chi_2|k_2) - \frac{\lambda(\lambda+1)e_1}{e_1-e_3} + \frac{2E^*}{e_1-e_3} \right] \Lambda(\chi_2) = 0, \quad (2.29)$$

en donde se ha utilizado

$$k_1^2 = \frac{e_2 - e_3}{e_1 - e_3}, \quad k_2^2 = \frac{e_1 - e_2}{e_1 - e_3}. \quad (2.30)$$

Esta última relación entre los parámetros geométricos k_i^2 y los parámetros dinámicos e_i constituye una relación biunívoca entre la dinámica, determinada por la forma de la molécula, y la forma geometría del sistema de coordenadas en el que el problema es separable.

Las Ecs. (2.28) y (2.29) tienen la forma de la ecuación diferencial de Lamé

$$\frac{d^2\Lambda(\chi_i)}{d\chi_i^2} - [\lambda(\lambda+1)k_i^2 \text{sn}^2(\chi_i|k_i) + h_i] \Lambda(\chi_i) = 0 \quad \text{para } i = 1, 2. \quad (2.31)$$

con eigenvalores respectivos

$$h_1 = \frac{\lambda(\lambda+1)e_3}{e_1-e_3} - \frac{2E^*}{e_1-e_3}, \quad h_2 = -\frac{\lambda(\lambda+1)e_2}{e_1-e_3} + \frac{2E^*}{e_1-e_3}, \quad (2.32)$$

que proporcionan los eigenvalores en las Ecs. (2.25) y (2.26)

$$-\lambda(\lambda+1) = h_1 + h_2, \quad 2E^* = -(e_1 h_1 + e_3 h_2). \quad (2.33)$$

Finalmente, debido a que la función de onda se ha factorizado la condición a la frontera en la Ec. (2.22) se expresa de la siguiente manera

$$\Lambda(\chi_i = \chi_{i0}) = 0, \quad (2.34)$$

en donde la condición a la frontera puede ponerse sobre cualquiera de las dos variables angulares. La forma usual de ponerla es la que se expresa en la Ec. (2.34), pero resulta más práctico utilizar $\text{sn}(\chi_{i0}|k_i)$ o $\text{sn}(\chi_{i0}|\sigma)$ debido a que es más fácil de implementar al momento de hacer los cálculos y esta en completa analogía cuando se utiliza $\cos\theta_0$ en coordenadas esféricas.

2.2.2. Simetrías dinámicas y geométricas que se preservan.

Utilizando coordenadas esferoconales es posible separar la ecuación de Schrödinger, Ec. (2.15), y a pesar de tratarse de un problema con muchas asimetrías tanto dinámicas como geométricas, se identifican simetrías importantes que persisten.

Una de las simetrías que se identifica es que al utilizar coordenadas esferoconales y aplicar separación de variables, se encuentra que las variables χ_1 y χ_2 obedecen la misma ecuación diferencial, Ec. (2.31). De hecho se puede ver que en las Ecs. (2.25) y (2.26) las variables angulares se pueden intercambiar, con su respectiva k_i^2 , y éstas permanecen invariantes.

Hay que observar que el parámetro de distribución asimétrica σ determina los valores del conjunto $\{e_i\}$ y de los k_i^2 a través de las Ecs. (2.14) y (2.30), respectivamente. La simetrías que se identifican para el conjunto de valores $\{e_i\}$ son

$$\begin{aligned} e_1(\sigma = \sigma_0) &= -e_3(60^\circ - \sigma_0) \\ e_2(\sigma = \sigma_0) &= -e_2(60^\circ - \sigma_0), \\ e_3(\sigma = \sigma_0) &= -e_1(60^\circ - \sigma_0) \end{aligned} \quad (2.35)$$

σ	0°	15°	30°	45°	60°
e_1	1	$\frac{\sqrt{6}+\sqrt{2}}{4}$	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{2}$
e_2	$-\frac{1}{2}$	$\frac{\sqrt{2}-\sqrt{6}}{4}$	0	$\frac{\sqrt{6}-\sqrt{2}}{4}$	$\frac{1}{2}$
e_3	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$	$-\frac{\sqrt{6}+\sqrt{2}}{4}$	-1
k_1^2	0	$\frac{3-\sqrt{3}}{3+\sqrt{3}}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{2\sqrt{3}}{3+\sqrt{3}}$	1
k_2^2	1	$\frac{2\sqrt{3}}{3+\sqrt{3}}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3-\sqrt{3}}{3+\sqrt{3}}$	0

Tabla 2.2: Valores numéricos ilustrativos de los diferentes parámetros de asimetría en términos de σ .

y de manera análoga para los valores k_i^2 son

$$k_i^2(\sigma = \sigma_0) = k_j^2(\sigma = 60^\circ - \sigma_0) \quad \text{con } i, j = 1, 2. \quad (2.36)$$

En la Tabla 2.2 se pueden observar las relaciones anteriores para algunos valores ilustrativos de σ .

Las implicaciones que tienen las relaciones anteriores son que la energía correspondiente a la parte asimétrica del Hamiltoniano, Ec. (2.16), cambia de signo cuando se hace el cambio de $\sigma_0 \rightarrow 60^\circ - \sigma_0$ y $\chi_1 \rightarrow \chi_2$. El caso de $\sigma = 30^\circ$ que corresponde a la molécula más asimétrica resulta interesante, ya que en términos de σ éste se encuentra a la mitad entre los casos prolato y oblato. En consecuencia $k_1^2 = k_2^2 = 1/2$, lo que implica que las familias de conos elípticos en las dos coordenadas angulares sean iguales⁵.

2.2.3. Soluciones en términos de armónicos esferoconales: Funciones de Lamé periódicas y cuasi-periódicas.

Las eigenfunciones de los operadores en las Ecs. (2.25) y (2.26) son funciones factorizadas como se muestra en la Ec. (2.27), y cada una de ellas cumple con la ecuación diferencial de Lamé. Sin embargo, la condición a la frontera expresada en la Ec. (2.34) hace que las soluciones para cada una de las coordenadas angulares sea diferente.

En la referencia [2] se construyen soluciones para las rotaciones libres utilizando series de potencias pares que tienen como argumento funciones tipo seno elíptico de Jacobi

$$\Lambda^A(\chi_i, k_i) = A(\chi_i, k_i) \sum_N a_N^A \text{sn}^{2N}(\chi_i | k_i), \quad (2.37)$$

donde $A = 1, \text{sn}(\chi_i | k_i), \text{cn}(\chi_i | k_i), \text{dn}(\chi_i | k_i), \text{sn}(\chi_i | k_i)\text{cn}(\chi_i | k_i), \text{sn}(\chi_i | k_i)\text{dn}(\chi_i | k_i), \text{cn}(\chi_i | k_i)\text{dn}(\chi_i | k_i)$ y $\text{sn}(\chi_i | k_i)\text{cn}(\chi_i | k_i)\text{dn}(\chi_i | k_i)$, denota el factor de singularidad de la ecuación diferencial de Lamé. Como notación de los factores de singularidad para los superíndices que se ocupan en las funciones de Lamé se utiliza $A = 1, s, c, d, sc, sd, cd, scd$ haciendo referencia a cada uno de los factores de singularidad respectivamente. De acuerdo a su paridad estas ocho especies de funciones se clasifican en dos tipos de soluciones, pares con $A = 1, c, d, cd$ e impares con $A = s, sc, sd, scd$, y tienen la propiedad de ser

⁵El caso de la molécula más asimétrica es paradójicamente el caso con mayor número de simetrías cuando se utilizan coordenadas esferoconales.

periódicas. Al introducir cada una de las funciones representadas por la Ec. (2.37) en la Ec. (2.31) se obtienen relaciones de recurrencia de tres términos para los coeficientes a_N^A ,

$$\begin{aligned} & (2N+1)(2N+2)a_{N+1}^1 \\ & - [(1+k_i^2)(2N)^2 + h_i^1] a_N^1 \\ & + k_i^2 [(2N-2)(2N-1) - \lambda(\lambda+1)] a_{N-1}^1 = 0, \end{aligned} \quad (2.38)$$

$$\begin{aligned} & (2N+2)(2N+3)a_{N+1}^s \\ & - [(1+k_i^2)(2N+1)^2 + h_i^s] a_N^s \\ & + k_i^2 [(2N-1)(2N) - \lambda(\lambda+1)] a_{N-1}^s = 0, \end{aligned} \quad (2.39)$$

$$\begin{aligned} & (2N+1)(2N+2)a_{N+1}^c \\ & - [(2N+1)^2 + k_i^2(2N)^2 + h_i^c] a_N^c \\ & + k_i^2 [(2N-1)(2N) - \lambda(\lambda+1)] a_{N-1}^c = 0, \end{aligned} \quad (2.40)$$

$$\begin{aligned} & (2N+1)(2N+2)a_{N+1}^d \\ & - [(2N)^2 + k_i^2(2N+1)^2 + h_i^d] a_N^d \\ & + k_i^2 [(2N-1)(2N) - \lambda(\lambda+1)] a_{N-1}^d = 0, \end{aligned} \quad (2.41)$$

$$\begin{aligned} & (2N+2)(2N+3)a_{N+1}^{sc} \\ & - [k_i^2(2N+1)^2 + (2N+2)^2 + h_i^{sc}] a_N^{sc} \\ & + k_i^2 [2N(2N+1) - \lambda(\lambda+1)] a_{N-1}^{sc} = 0, \end{aligned} \quad (2.42)$$

$$\begin{aligned} & (2N+2)(2N+3)a_{N+1}^{sd} \\ & - [k_i^2(2N+2)^2 + (2N+1)^2 + h_i^{sd}] a_N^{sd} \\ & + k_i^2 [2N(2N+1) - \lambda(\lambda+1)] a_{N-1}^{sd} = 0, \end{aligned} \quad (2.43)$$

$$\begin{aligned} & (2N+1)(2N+2)a_{N+1}^{cd} \\ & - [(1+k_i^2)(2N+1)^2 + h_i^{cd}] a_N^{cd} \\ & + k_i^2 [(2N(2N+1) - \lambda(\lambda+1))] a_{N-1}^{cd} = 0, \end{aligned} \quad (2.44)$$

$$\begin{aligned} & (2N+2)(2N+3)a_{N+1}^{scd} \\ & - [(1+k_i^2)(2N+2)^2 + h^{scd}] a_N^{scd} \\ & + k_i^2 [(2N+1)(2N+2) - \lambda(\lambda+1)] a_{N-1}^{scd} = 0. \end{aligned} \quad (2.45)$$

Éstas se pueden ver como representación matricial de la ecuación diferencial de Lamé utilizando la base de funciones elípticas de Jacobi. Desde este punto de vista, al diagonalizar estas matrices se obtienen de manera simultánea los coeficientes del desarrollo en la Ec. (2.37) y sus respectivos eigenvalores h_i^A .

Como se mencionó en el párrafo anterior, las funciones de Lamé representadas por la Ec. (2.37) son periódicas y tienen paridad bien definida⁶. Por lo tanto, éstas no sirven cuando se tiene una condición a la frontera como se expresa en la Ec. (2.34). Para ello en la referencia [5] se proponen soluciones que no tengan paridad en el argumento de la serie,

$$\Lambda^B(\chi_i, k_i) = B(\chi_i, k_i) \sum_N b_N^B \left(\frac{1 - \operatorname{sn}(\chi_i|k_i)}{2} \right)^N, \quad (2.46)$$

donde $B = 1, \operatorname{cn}(\chi_i|k_i), \operatorname{dn}(\chi_i|k_i)$ y $\operatorname{cn}(\chi_i|k_i)\operatorname{dn}(\chi_i|k_i)$, son los únicos factores de singularidad permitidos para este tipo de funciones que no tienen paridad bien definida. Nótese que en este caso se han omitido los factores de singularidad que contienen a la función elíptica $\operatorname{sn}(\chi_i|k_i)$. A este tipo de funciones se les llama funciones cuasi-periódicas de Lamé. Al introducir la función anterior en la ecuación diferencial de Lamé, Ec. (2.31), se obtienen relaciones de recurrencia de cuatro términos,

$$(1 - k_1^2)(N + 1)(N + \frac{1}{2})b_{N+1}^1 + [-(1 - k_1^2) + 4N^2k_1^2 - \lambda(\lambda + 1)k_1^2 - h_1^1] b_N^1 + 4k_1^2 [\lambda(\lambda + 1) - (N - 1)(2N - 1)] b_{N-1}^1 + 4k_1^2 [(N - 2)(N - 1) - \lambda(\lambda + 1)] b_{N-2}^1 = 0, \quad (2.47)$$

$$(1 - k_1^2)(N + 1)(N + \frac{1}{2})b_{N+1}^d + [-(1 - k_1^2)N^2 + k_1^2(2N + 1)^2 - \lambda(\lambda + 1)k_1^2 - h_1^d] b_N^d + 4k_1^2 [\lambda(\lambda + 1) - 2N^2] b_{N-1}^d + 4k_1^2 [N(N - 1) - \lambda(\lambda + 1)] b_{N-2}^d = 0, \quad (2.48)$$

$$(1 - k_1^2)(N + 1)(N + \frac{3}{2})b_{N+1}^c + [-(1 - k_1^2)(N + 1)^2 + (2N + 1)^2k_1^2 - \lambda(\lambda + 1)k_1^2 - h_1^c] b_N^c + 4k_1^2 [\lambda(\lambda + 1) - 2N^2] b_{N-1}^c + 4k_1^2 [N(N - 1) - \lambda(\lambda + 1)] b_{N-2}^c = 0, \quad (2.49)$$

$$(1 - k_1^2)(N + 1)(N + \frac{3}{2})b_{N+1}^{dc} + [-(N + 1)^2(1 - k_1^2) + 4(N + 1)^2k_1^2 - \lambda(\lambda + 1)k_1^2 - h_1^{dc}] b_N^{dc} + 4k_1^2 [\lambda(\lambda + 1) - (N + 1)(2N + 1)] b_{N-1}^{dc} + 4k_1^2 [N(N + 1) - \lambda(\lambda + 1)] b_{N-2}^{dc} = 0. \quad (2.50)$$

Al igual que en las funciones periódicas, éstas pueden ser evaluadas en forma matricial obteniendo los coeficientes b_N^B y los eigenvalores h_i^B .

Finalmente las eigenfunciones que diagonalizan el Hamiltoniano y el cuadrado de momento angular se construyen como el producto de funciones de Lamé periódicas con cuasi-periódicas, ó periódicas con periódicas, dependiendo de la condición a la frontera. A las anteriores funciones se les conoce como armónicos esferoconales de Lamé, ya que son solución a la parte angular de ecuación de Laplace en dichas coordenadas. La notación que se utilizará para estos armónicos en este trabajo es

$$\Psi_{n_1 n_2}^{AB}(\chi_1, \chi_2) = \Lambda_{n_1}^A(\chi_1, k_1) \Lambda_{n_2}^B(\chi_2, k_2), \quad (2.51)$$

donde los superíndices A y B denotan la especie de la función armónica de acuerdo con la Tabla 2.3, y los subíndices n_1 y n_2 denotan el número de nodos en la primera y segunda coordenada, respectivamente. Como se puede observar en la Tabla 2.3 están subrayadas las combinaciones de funciones que no tienen paridad a lo largo del eje x debido a que en situaciones con confinamiento éstas son las únicas permitidas. Cuando se tienen rotaciones libres se toma en cuenta toda la tabla como se explica en el Apéndice B.

⁶Puede resultar un poco engañoso el hecho de que se utilizan potencias pares en el desarrollo de la Ec. (2.37), sin embargo si se utilizan simplemente potencias del seno elíptico de Jacobi, $\operatorname{sn}^N(\chi_i|k_i)$, se siguen obteniendo funciones con paridad bien definida. De hecho las relaciones de recurrencia siguen siendo de tres términos pero los subíndices de los coeficientes a_N^A están recorridos de dos en dos. Es por ello que la serie en la Ec. (2.37) se pone en términos de potencias pares para que los coeficiente del desarrollo sólo estén recorridos en una unidad en el subíndice N .

CAPÍTULO 2. ROTACIONES DE MOLÉCULAS ASIMÉTRICAS CONFINADAS EN CONO ELÍPTICO.

Paridad	1	yz	xz	xy	x	y	z	xyz
A	<u>1</u>	<u>cs</u>	ds	dc	d	<u>c</u>	<u>s</u>	dcs
B	<u>1</u>	<u>cd</u>	sd	sc	s	<u>c</u>	<u>d</u>	scd

Tabla 2.3: Combinaciones entre los polinomios de Lamé dependiendo de su paridad a lo largo de cada uno de los ejes coordenados que se indican en el primer renglón. Los tipos de funciones que están subrayadas se utilizan en situaciones de confinamiento en las que se pierde paridad a lo largo del eje x .

En general el valor λ en la ecuación diferencial de Lamé es no entero debido a la condición de frontera en la Ec. (2.34), y hace que las funciones representadas en las Ecs. (2.37) y (2.46) sean series de potencias infinitas pero convergentes. Para evaluarlas se toman matrices de tamaño finito suficientemente grande hasta que los eigenvectores, relacionados con los coeficientes a_N^A y b_N^B , y los eigenvalores h_i , no tengan variaciones significativas. En el Apéndice A se pueden encontrar propiedades adicionales sobre las funciones de Lamé y los armónicos esferoconales, así como detalles sobre el sistema de coordenadas y los operadores asociados.

Hay dos casos importantes que pueden servir como puntos de referencia al momento de obtener las soluciones, ya que éstas son sencillas de obtener. Cuando $\sigma = 0^\circ$, o cuando $\sigma = 60^\circ$ se tienen los casos de moléculas simétricas confinadas en ángulos diedros o en conos circulares. Cuando $k_i^2 = 0$ resulta que el argumento χ_i se convierte en la coordenada angular asociada a planos meridianos φ en coordenadas esféricas, y su ecuación de eigenvalores correspondiente tiene como soluciones $\sin n_f \varphi$ ó $\sin \mu \varphi$, con n_f entero cuando la coordenada no está confinada y con $\mu = n_c \pi / \varphi_0$ para el caso confinado⁷. Sus eigenvalores respectivos son

$$h_f^B = -n_f^2 \quad \text{y} \quad h_c^A = -\mu^2 \quad , \quad (2.52)$$

con eigenvalores complementarios

$$h_c^A = -\lambda(\lambda + 1) + n_f^B \quad (2.53)$$

para el confinamiento en conos circulares, y

$$h_f^B = -\lambda(\lambda + 1) + \mu^2 \quad (2.54)$$

para el confinamiento en ángulos diedros. Las eigenfunciones para el confinamiento en conos circulares son las funciones asociadas de Legendre con la condición a la frontera

$$P_\lambda^{n_f^B}(\cos \theta_{c0}) = 0 \quad , \quad (2.55)$$

que involucra valores no enteros de λ , y cuya solución coincide con la referencia [39]. Y para el confinamiento en ángulos diedros las eigenfunciones son los polinomios asociados de Legendre de orden μ y de grado n_f^A

$$P_{n_f^A + \mu}^\mu(\cos \theta_f) = 0 \quad . \quad (2.56)$$

Con ello se identifica $\lambda = n_f^A + \mu$ y la Ec. (2.54) toma la siguiente forma

$$h_f^B = -\lambda(2n_f^A + 1) + n_f^{A2} \quad . \quad (2.57)$$

Para moléculas asimétricas con valores $60^\circ > \sigma > 0^\circ$, los eigenvalores y eigenfunciones asociadas interpolan entre los dos casos anteriores como se muestra en la sección de resultados.

⁷Los subíndices f y c quieren decir “free” y “confined” para uniformizar la notación con la referencia [5].

2.2.4. Rotaciones libres como caso particular.

Las rotaciones libres de moléculas asimétricas que se estudian en las referencias [1, 2] son el caso límite de las soluciones que se encuentran en la sección anterior cuando se elimina la frontera de confinamiento. En este caso las relaciones de recurrencia proporcionan polinomios ya que λ toma valores enteros que usualmente se denotan por ℓ . Dichas relaciones de recurrencia se pueden expresar como matrices finitas de $S_\ell \times S_\ell$. Las dimensiones de dichas matrices para ℓ par son

$$S_\ell^1 = \frac{\ell}{2} + 1, \quad S_\ell^{sc} = S_\ell^{sd} = S_\ell^{cd} = \frac{\ell}{2}, \quad (2.58)$$

y para ℓ impar son

$$S_\ell^s = S_\ell^c = S_\ell^d = \frac{\ell + 1}{2}, \quad S_\ell^{scd} = \frac{\ell - 1}{2}, \quad (2.59)$$

dando un total de $2\ell + 1$ en ambos casos. Cabe recordar que dichas matrices son tridiagonales de acuerdo con las Ecs. (2.38) - (2.45).

En el caso de las funciones cuasi-periódicas cuando λ es un entero ℓ , la relación de recurrencia se corta, y ésta se reduce a una función periódica. En este caso es posible factorizar un término $\text{sn}(\chi_i | k_i)$ de las series representadas en la Ec. (2.46), y de esta manera se recuperan las otras cuatro especies de funciones de Lamé periódicas que se representan en la Ec. (2.37), y que se contemplan en las combinaciones expresadas en la Tabla 2.3.

2.3. Resultados.

Con la evaluación matricial es posible calcular los eigenvalores h_i necesarios para la energía E^* , y los coeficientes a_N^A y b_N^B de las funciones de Lamé representadas en las Ecs. (2.37) y (2.46). En este capítulo se presentan los resultados para los eigenvalores h_i^A para diferentes valores de λ y k_i^2 . Debido a la simetría en las ecuaciones de Lamé, el confinamiento se puede hacer en la primera o en la segunda variable como se había anticipado, por lo que en las tablas se utilizarán los subíndices c y f para denotar la coordenada confinada y libre, respectivamente. La forma sistemática de realizar los cálculos es mediante los siguientes pasos:

1. Se asigna un valor de λ para alguna de las relaciones de recurrencia en las Ecs. (2.47) - (2.50), y se realiza la evaluación matricial utilizando matrices suficientemente grandes hasta que los eigenvalores y eigenvectores cambien en menos que una cantidad determinada⁸. En las tablas de resultados para este capítulo se muestran valores truncados para que el lector los pueda apreciar mejor. Valores con mayor precisión se pueden encontrar en los artículos publicados que se mencionan en el Apéndice C.
2. Una vez que se obtienen los eigenvalores h_c y los coeficientes b_N se obtienen las raíces de la función de Lamé en la Ec. (2.46). Lo anterior nos permite distinguir los eigenvalores compatibles con las condiciones a la frontera y físicamente posibles.
3. Se procede a calcular de manera independiente la función de Lamé complementaria con el mismo valor de λ . Con esta nueva evaluación matricial se obtienen los eigenvalores h_f y los coeficientes a_N . En este caso el tamaño de las matrices queda determinado como el necesario para que los

⁸Se utiliza como parámetro de control que la variación sobre los eigenvalores no sea mayor que 10^{-9} , ya que en algunas referencias se reportan algunos valores con dicha precisión [25].

CAPÍTULO 2. ROTACIONES DE MOLÉCULAS ASIMÉTRICAS CONFINADAS EN CONO ELÍPTICO.

valores anteriores tengan la misma precisión que los del inciso 1, y para ello se utiliza la primera relación en la Ec. (2.33).

En las Tablas 2.4 - 2.8 se presentan los valores de h_c y h_f para las funciones de Lamé con diferentes valores del momento angular λ , y para distintos valores de familias de conos elípticos. La columna a la izquierda, $\sigma = 60^\circ$ ó $k_c^2 = 1$, representa el caso en el que las coordenadas esferoconales se convierten en coordenadas esféricas y el confinamiento es por conos circulares que abren a lo largo del eje z cuando $c = 1$, o del eje x cuando $c = 2$. La columna de extrema derecha, $\sigma = 0^\circ$ ó $k_c = 0$, también corresponde al caso en el que las coordenadas esferoconales que degeneran en coordenadas esféricas pero el confinamiento es por ángulos diedros con arista a lo largo del eje z en el caso de $c = 1$, ó con arista a lo largo del eje x cuando $c = 2$. Para valores entre $60^\circ > \sigma > 0^\circ$ el confinamiento es en conos elípticos entre las geometrías antes mencionadas, y se muestran algunos valores ilustrativos que corresponden a $\sigma = 45^\circ, 30^\circ, 15^\circ$ respectivamente.

En la Tabla 2.4 se muestran los resultados de los eigenvalores h_i para el estado base. En el caso de confinamiento en cono circular se observa que $h_c = -\lambda(\lambda + 1)$ y $h_f = 0$, mientras que para el confinamiento en diedros se tiene que $h_c = -\lambda^2$ y $h_f = -\lambda$. Hay que destacar que para confinamiento en cono circular se obtiene que cuando $\lambda \rightarrow 0$ el eigenvalor $h_c \rightarrow 0^-$ en forma asintótica. La situación geométrica anterior se le llama caso cuasi-libre, y el confinamiento pasa de ser un cono circular a un semi-eje⁹. En el caso de confinamiento por ángulos diedros se obtiene que el caso equivalente al anterior ocurre cuando $\lambda \rightarrow 1/2$ con la diferencia de que éste ya no es asintótico, y el diedro degenera en un semiplano. Para los casos intermedios entre las geometrías anteriores, los valores para h_c son finitos cuando λ disminuye, y el valor inicial de éste depende de σ . Para los casos de confinamiento en conos elípticos, el caso equivalente al cuasi-libre es una cuña triangular que interpola entre un semieje y un semiplano, de la misma manera que el cono elíptico interpola entre confinamiento circular y de ángulo diedro que corresponden a los casos extremos. Lo anterior explica porque no se tienen valores de h_c para todos los valores de λ compatibles con las condiciones a la frontera para valores entre 0 y $1/2$ como se muestra en la parte superior derecha de la Tabla 2.4 dependiendo de k_c^2 .

λ	$k_c^2 = 1$		$k_c^2 = 0.732050807$		$k_c^2 = 0.5$		$k_c^2 = 0.267949192$		$k_c^2 = 0$	
	h_c	h_f	h_c	h_f	h_c	h_f	h_c	h_f	h_c	h_f
$\rightarrow 0$	$\rightarrow 0^-$	0.0								
0.1	-0.11	0.0								
0.2	-0.24	0.0								
0.3	-0.39	0.0	-0.33611	-0.05388	-0.28574	-0.10425				
0.4	-0.56	0.0	-0.48287	-0.07712	-0.41133	-0.14866	-0.33139	-0.22860		
0.5	-0.75	0.0	-0.64707	-0.10292	-0.55243	-0.19756	-0.44810	-0.30189	-0.25	-0.5
0.6	-0.96	0.0	-0.82878	-0.13121	-0.70929	-0.25070	-0.57959	-0.38040	-0.36	-0.6
0.7	-1.19	0.0	-1.02805	-0.16194	-0.88218	-0.30781	-0.72659	-0.46340	-0.49	-0.7
0.8	-1.44	0.0	-1.24497	-0.19502	-1.0713	-0.36860	-0.88982	-0.55017	-0.64	-0.8
0.9	-1.71	0.0	-1.47961	-0.23038	-1.2772	-0.43277	-1.07003	-0.63996	-0.81	-0.9

Tabla 2.4. Continúa en la siguiente página.

⁹Se le llama caso cuasi-libre debido a que a pesar de que λ tiende a cero siempre se tiene una frontera confinante, y en el caso más extremo ésta tiende a un semi-eje lo cuál hace una situación completamente diferente al del caso libre.

λ	$k_c^2 = 1$		$k_c^2 = 0.732050807$		$k_c^2 = 0.5$		Continuación de la Tabla 2.4. $k_c^2 = 0.267949192$		$k_c^2 = 0$	
	h_c	h_f	h_c	h_f	h_c	h_f	h_c	h_f	h_c	h_f
1	-2	0.0	-1.73205	-0.26794	-1.5	-0.5	-1.26794	-0.73205	-1	-1
1.5	-3.75	0.0	-3.26454	0.48545	-2.87989	-0.87010	-2.54404	-1.20595	-2.25	-1.5
2	-6	0.0	-5.25725	-0.74274	-4.73205	-1.26794	-4.32904	-1.67095	-4	-2
2.5	-8.75	0.0	-7.72440	-0.10255	-7.08482	-1.66517	-6.63183	-2.11816	-6.25	-2.5
3	-12	0.0	-10.6794	-1.32059	-9.94948	-2.05051	-9.44557	-2.55442	-9	-3
3.5	-15.75	0.0	-14.1325	-1.61747	-13.3260	-2.42390	-12.7643	-2.98566	-12.25	-3.5
4	-20	0.0	-18.0899	-1.91008	-17.2111	-2.78889	-16.5851	-3.41487	-16	-4
4.5	-24.75	0.0	-22.5539	-2.19600	-21.6012	-3.14879	-20.9067	-3.84329	-20.25	-4.5
5	-30	0.0	-27.5248	-2.47515	-26.4941	-3.50585	-25.7285	-4.27140	-25	-5

Tabla 2.4: Primer eigenvalor h_c^1 y su complemento h_f^1 , de las funciones de Lamé respectivas, como función del momento angular λ y diferentes familias de conos elípticos $1 \geq k_c^2 \geq 0$ (Ver texto).

En las Tablas 2.5 - 2.8 se muestran valores de h_c y h_f para construir los estados excitados. Al igual que en la tabla para el estado base, se muestra el caso de confinamiento por conos circulares a la izquierda y el caso de confinamiento por ángulos diedros a la derecha. A diferencia del caso para el estado base, aquí no se tiene un caso asintótico, es decir, todos los valores de h_c son finitos. En la Tabla 2.5 para los valores de h_c^1 , y su contraparte h_f^1 , se puede observar que para confinamiento en conos circulares se obtiene $h_c^1 = -\lambda(\lambda + 1) + 4$ y $h_f^1 = -4$, mientras que para el confinamiento en diedros es $h_c^1 = -(\lambda - 2)^2$ y $h_f^1 = -5\lambda + 4$. El lector puede verificar que la condición expresada en la Ec. (2.33) se cumple para los diferentes valores de k_c^2 . Por ejemplo, para $\lambda = 0.7$ y $k_c^2 = 0.5$ se tiene que $h_1 = h_c = -0.88218$ y $h_2 = h_f = -0.30781$, y su suma da $\lambda(\lambda + 1) = -1.19$. Para los otros casos de λ y k_c^2 se toma $h_1 = h_c$ y $h_2 = h_f$ y se corrobora que $h_c + h_f = \lambda(\lambda + 1)$. En las Tablas 2.6 y 2.7 se exponen los eigenvalores con las singularidades removidas necesarias para construir los otros tipos de funciones de Lamé. Como puntos de referencia se tiene que en ambas Tablas se comparte el intervalo $\lambda \in [1.5, 5]$ y con entradas comunes $h_c^c = -\lambda(\lambda + 1) + 1$, $h_f^c = -1$, y $h_c^d = -\lambda(\lambda + 1) + 1$, $h_f^d = -1$ en el caso de confinamiento por conos circulares, y en el caso de confinamiento por diedros ya no se tienen los mismos valores ya que $h_c^c = -\lambda^2$, $h_f^c = -\lambda$, y $h_c^d = -(\lambda - 1)^2$, $h_f^d = -3\lambda + 1$. Lo anterior se debe a que en el caso circular las funciones elípticas de Jacobi tipo $\text{dn}(\chi|k)$ degeneran en las de tipo $\text{cn}(\chi|k)$. En la Tabla 2.8 se muestran los eigenvalores para el intervalo $\lambda \in [2.5, 5]$ donde para el caso circular se tiene $h_c^{dc} = -\lambda(\lambda + 1) + 4$, $h_f^{sc} = -4$ comunes con sus correspondientes en la Tabla 2.5, y para el caso de diedros los eigenvalores son $h_c^{dc} = -(\lambda - 1)^2$, $h_f^{sc} = -3\lambda + 1$ como se había anticipado.

Cabe señalar que los eigenvalores h_c van apareciendo en forma similar a los reportados en las primeras líneas de la Tabla 2.4 dependiendo del valor de k_c^2 y la condición a la frontera. El segundo eigenvalor para h_c^1 aparece después de $\lambda = 2$. Para h_c^c y h_c^d los primeros eigenvalores comienzan a existir después de $\lambda = 1$ y para h_c^{dc} después de $\lambda = 2$. Estos valores de λ están en correspondencia directa con el número de estados que hay en el caso de las rotaciones libres de moléculas asimétricas que se expresan en las Ecs. (2.58) y (2.59)¹⁰.

¹⁰Por ejemplo, en el caso de h^1 se tienen que el número de eigenvalores es $S^1 = \frac{\ell}{2} + 1$ para $\ell = 0, 2, 4, \dots$ y en consecuencia para $\lambda > 0$, $\lambda > 2$, $\lambda > 2$ y así sucesivamente aparece un nuevo eigenvalor en el caso con confinamiento. En forma análoga para h_c^c y h_c^d se tiene que $S^c = S^d = \frac{\ell+1}{2}$ con $\ell = 1, 3, 5, \dots$ y para h_c^{dc} se tiene que $S^{dc} = \frac{\ell}{2}$ con $\ell = 2, 4, 6, \dots$

CAPÍTULO 2. ROTACIONES DE MOLÉCULAS ASIMÉTRICAS CONFINADAS EN CONO ELÍPTICO.

λ	$k_c^2 = 1$		$k_c^2 = 0.732050807$		$k_c^2 = 0.5$		$k_c^2 = 0.267949192$		$k_c^2 = 0$	
	h_c	h_f	h_c	h_f	h_c	h_f	h_c	h_f	h_c	h_f
2.5	-4.75	-4	-3.96304	-4.78695	-3.02405	-5.72594	-1.88218	-6.86781	-0.25	-8.5
3	-8	-4	-6.641107	-5.358892	-5.050510	-6.949489	-3.23391	-8.76608	-1	-11
3.5	-11.75	-4	-9.69916	-6.05083	-7.36641	-8.38358	-4.86544	-10.8845	-2.25	-13.5
4	-16	-4	-13.1362	-6.86377	-10	-10	-6.86377	-13.13622	-4	-16
4.5	-20.75	-4	-16.9559	-7.79405	-12.9866	-11.7633	-9.32314	-15.4268	-6.25	-18.5
5	-26	-4	-21.1654	-8.83450	-16.3687	-13.6312	-12.3098	-17.6901	-9	-21

Tabla 2.5: Segundo eigenvalor h_c^1 y su complemento h_f^1 , de las funciones de Lamé respectivas, como función del momento angular λ y diferentes familias de conos elípticos $1 \geq k_c^2 \geq 0$ (Ver texto).

λ	$k_c^2 = 1$		$k_c^2 = 0.732050807$		$k_c^2 = 0.5$		$k_c^2 = 0.267949192$		$k_c^2 = 0$	
	h_c	h_f	h_c	h_f	h_c	h_f	h_c	h_f	h_c	h_f
1.5	-2.75	-1	-2.63030	-1.11969	-2.52155	-1.22844	-2.40543	-1.34456	-2.25	-1.5
2	-5	-1	-4.73205	-1.26794	-4.5	-1.5	-4.26794	-1.73205	-4	-2
2.5	-7.75	-1	-7.30891	-1.44108	-6.94707	-1.80292	-6.60759	-2.14240	-6.25	-2.5
3	-11	-1	-10.3647	-1.63520	-9.87298	-2.12701	-9.43658	-2.56341	-9	-3
3.5	-14.75	-1	-13.9035	-1.84644	-13.2856	-2.46439	-12.7611	-2.98884	-12.25	-3.5
4	-19	-1	-17.9288	-2.07119	-17.1904	-2.80958	-16.5840	-3.41596	-16	-4
4.5	-23.75	-1	-22.4437	-2.30624	-21.5909	-3.15909	-20.9063	-3.84365	-20.25	-4.5
5	-29	-1	-27.4510	-2.54892	-26.4891	-3.51087	-25.7284	-4.27152	-25	-5

Tabla 2.6: Primer eigenvalor h_c^2 y su complemento h_f^2 , de las funciones de Lamé respectivas, como función del momento angular λ y diferentes familias de conos elípticos $1 \geq k_c^2 \geq 0$ (Ver texto).

λ	$k_c^2 = 1$		$k_c^2 = 0.732050807$		$k_c^2 = 0.5$		$k_c^2 = 0.267949192$		$k_c^2 = 0$	
	h_c	h_f	h_c	h_f	h_c	h_f	h_c	h_f	h_c	h_f
1.5	-2.75	-1	-2.12770	-1.62229	-1.58235	-2.16764	-1.02427	-2.72572	-0.25	-3.5
2	-5	-1	-3.92820	-2.07179	-3	-3	-2.07179	-3.92820	-1	-5
2.5	-7.75	-1	-6.13868	-2.61131	-4.77757	-3.97242	-3.48704	-5.26295	-2.25	-6.5
3	-11	-1	-8.76608	-3.23391	-6.94948	-5.05051	-5.35889	-6.64110	-4	-8
3.5	-14.75	-1	-11.8194	-3.93053	-9.55812	-6.19187	-7.74815	-8.00184	-6.25	-9.5
4	-19	-1	-15.3102	-4.68975	-12.6457	-7.35424	-10.6692	-9.33077	-9	-11
4.5	-23.75	-1	-19.2520	-5.49791	-16.2429	-8.50702	-14.1129	-10.6370	-12.25	-12.5
5	-29	-1	-23.6602	-6.33974	-20.3629	-9.63706	-18.0685	-11.9314	-16	-14

Tabla 2.7: Primer eigenvalor h_c^3 y su complemento h_f^3 , de las funciones de Lamé respectivas, como función del momento angular λ y diferentes familias de conos elípticos $1 \geq k_c^2 \geq 0$ (Ver texto).

CAPÍTULO 2. ROTACIONES DE MOLÉCULAS ASIMÉTRICAS CONFINADAS EN CONO ELÍPTICO.

λ	$k_c^2 = 1$		$k_c^2 = 0.732050807$		$k_c^2 = 0.5$		$k_c^2 = 0.267949192$		$k_c^2 = 0$	
	h_c	h_f	h_c	h_f	h_c	h_f	h_c	h_f	h_c	h_f
2.5	-4.75	-4	-4.10974	-4.64025	-3.54667	-5.20332	-2.96944	-5.78055	-2.25	-6.5
3	-8	-4	-6.92820	-5.07179	-6	-6	-5.07179	-6.92820	-4	-8
3.5	-11.75	-4	-10.1915	-5.55842	-8.87581	-6.87418	-7.60900	-8.14099	-6.25	-9.5
4	-16	-4	-13.9045	-6.09545	-12.1904	-7.80958	-10.6082	-9.39170	-9	-11
4.5	-20.75	-4	-18.0722	-6.67779	-15.9593	-8.79066	-14.0880	-10.6619	-12.25	-12.5
5	-26	-4	-22.6999	-7.30003	-20.1961	-9.80384	-18.0589	-11.9410	-16	-14

Tabla 2.8: Primer eigenvalor h_c^{dc} y su complemento h_f^{sc} , de las funciones de Lamé respectivas, como función del momento angular λ y diferentes familias de conos elípticos $1 \geq k_c^2 \geq 0$ (Ver texto).

2.3.1. Espectro de energía.

Con los valores de las Tablas 2.5 - 2.8 y la Ec. (2.33) se pueden construir los eigenvalores E^* para determinar la energía del sistema a través de la Ec. (2.18). En las Tablas 2.9 - 2.11 se muestran los valores de $E_{n_1^A n_2^B}^*(\chi_{10}, \sigma)$ y $E_{n_2^B n_1^A}^*(\chi_{20}, \sigma)$ para el estado base, $n_1^1 = n_2^1 = 0$, y los primeros estados excitados del sistema como función de λ para diferentes parámetros de asimetría de la molécula, σ , con confinamiento en familias complementarias de conos elípticos cuyas posiciones están caracterizadas por $\text{sn}(\chi_{10}|\sigma)$ y $\text{sn}(\chi_{20}|\sigma)$.

En la Tabla 2.9 se describen las variaciones de E^* y las posiciones de la frontera confinante para el estado base con valores de $0 < \lambda < 5$. En la columna de la izquierda, $\sigma = 60^\circ$ ($e_1 = \frac{1}{2}$, $e_2 = \frac{1}{2}$, $e_3 = -1$), se muestra el caso de la molécula simétrica oblata invariante ante rotaciones en el eje z para situaciones de confinamiento por conos circulares $\text{sn}(\chi_{10}|60^\circ)$ y por ángulos diedros $\text{sn}(\chi_{20}|60^\circ)$, respectivamente. Las entradas en la parte superior de cada celda muestran valores de $0 < E_1^* < 7.5$ y $-1 < \text{sn}(\chi_{10}|60^\circ) < 1$. Los incrementos que corresponden al caso cuasi-libre son pequeños y barren los valores $0 < E_1^* < 0.5$ con $-1 < \text{sn}(\chi_{10}|60^\circ) < 0$ en el hemisferio con $z < 0$ hasta el plano ecuatorial $z = 0$. Los incrementos en el hemisferio con $z > 0$ son mayores y barren los valores $0.5 < E_1^* < 7.5$ con $0 < \text{sn}(\chi_{10}|60^\circ) < 0.90617$. En el límite asintótico en el que la frontera se cierra alrededor del eje z se tiene que $E_1^* \rightarrow \infty$ con $\text{sn}(\chi_{10}|60^\circ) \rightarrow 1$. Por otra parte, en la parte inferior de las celdas se muestra el confinamiento en la otra coordenada y en este caso la energía está en el intervalo $0 \geq E_2^* \geq -11.25$ con $-1 \leq \text{sn}(\chi_{20}|60^\circ) < 1$ para los mismos valores de λ . En este caso la molécula comienza a estar excluida de un semiplano ($-\infty < x < 0, y = 0, -\infty < z < \infty$) para $\lambda = 0.5$ con $E_2^* = 0$, y la energía decrece lentamente $0 \geq E_2^* \geq -0.25$ para ángulos diedros con $-1 \leq \text{sn}(\chi_{20}|60^\circ) \leq 0$ hasta llegar al plano $x = 0$. Al igual que en el caso anterior se tiene una disminución más rápida para $-0.25 \geq E_2^* \geq -11.25$ cuando los diedros se cierran $0 \leq \text{sn}(\chi_{20}|60^\circ) \leq 0.95105$, incluyendo la extrapolación $E_2^* \rightarrow -\infty$ con $\text{sn}(\chi_{20}|60^\circ) \rightarrow 1$, cuando el ángulo diedro se convierte en el semiplano ($0 < x < \infty, y = 0, -\infty < z < \infty$).

La diferencia de signos en E_1^* y E_2^* se entiende como resultado directo de la Eq. (2.33) y de los valores que toman e_1 , e_2 y e_3 cuando se hace el intercambio de ($h_1 = h_c, h_2 = h_f$) por ($h_1 = h_f, h_2 = h_c$). En el caso de la columna de la extrema derecha que corresponde a moléculas prolatas, $\sigma = 0^\circ$ ($e_1 = 1, e_2 = -\frac{1}{2}, e_3 = -\frac{1}{2}$) invariantes ante rotaciones en el eje x , se reconoce que los resultados se pueden obtener mediante las relaciones: $e_1(\sigma = 0^\circ) = -e_3(\sigma = 60^\circ)$, $e_2(\sigma = 0^\circ) = -e_2(\sigma = 60^\circ)$ y $e_3(\sigma = 0^\circ) = -e_1(\sigma = 60^\circ)$. Las relaciones anteriores combinadas con los valores de h_c y h_f a través de la Eq. (2.33) se traduce en la relación $E_2^*(\text{sn}(\chi_{20}|0^\circ)) = -E_1^*(\text{sn}(\chi_{10}|60^\circ))$ para los eigenvalores de moléculas simétricas confinadas en conos circulares y de ángulos diedros, con los mismos valores de

CAPÍTULO 2. ROTACIONES DE MOLÉCULAS ASIMÉTRICAS CONFINADAS EN CONO ELÍPTICO.

$\text{sn}(\chi_{c0}|k_c^2)$, respectivamente. En las columnas centrales se muestran resultados para algunos valores intermedios de σ para diferentes valores de λ . En ellas se reconocen las mismas simetrías que se identifican para las moléculas simétricas. De hecho la relación general que se tiene es $e_1(\sigma_0) = -e_3(\sigma = 60^\circ - \sigma_0)$, $e_2(\sigma_0) = -e_2(\sigma = 60^\circ - \sigma_0)$ y $e_3(\sigma_0) = -e_1(\sigma = 60^\circ - \sigma_0)$, que se ve reflejada en la Tabla 2.2 y que se extiende a los eigenvalores de la energía $E_2^*(\text{sn}(\chi_{20}|\sigma_0)) = -E_1^*(\text{sn}(\chi_{10}|60^\circ - \sigma_0))$ y $E_1^*(\text{sn}(\chi_{10}|\sigma_0)) = -E_2^*(\text{sn}(\chi_{20}|60^\circ - \sigma_0))$ como se expone en las columnas equidistantes de la columna central en la Tabla 2.9. En particular, se tiene que $E_1^*(\text{sn}(\chi_{10}|30^\circ)) = -E_2^*(\text{sn}(\chi_{20}|30^\circ))$ y $\text{sn}(\chi_{10}|30^\circ) = \text{sn}(\chi_{20}|30^\circ)$ para la molécula más asimétrica, ya que las familias de conos en cada una de las coordenadas tienen la misma excentricidad pero diferente orientación. También se puede identificar que para $\lambda = 1$ todas las moléculas comparten la misma frontera $\text{sn}(\chi_{c0}|\sigma) = 0$, equivalente al plano $z = 0$ cuando $c = 1$ ó al plano $x = 0$ para $c = 2$, pero no comparten la misma energía. En general para las moléculas asimétricas se tiene que el caso cuasi-libre se identifica con λ tendiendo a un valor en el intervalo $(0, \frac{1}{2})$ con la consecuencia de que $\text{sn}(\chi_{c0}|\sigma) \rightarrow -1$ dando como resultado que el cono elíptico degenera en un triángulo que es bisectado por el eje negativo z cuando $c = 1$ ó el eje negativo x cuando $c = 2$. Este triángulo interpola entre los casos cuasi-libres de un semi-eje negativo y un semi-plano para las moléculas simétricas oblata y prolata. Por otro lado cuando $\lambda \rightarrow \infty$ los eigenvalores $E_1^*(\text{sn}(\chi_{10}|\sigma)) \rightarrow \infty$ y $E_1^*(\text{sn}(\chi_{20}|\sigma)) \rightarrow -\infty$, y las fronteras se cierran en forma de triángulo a lo largo de los semi-ejes positivos z y x respectivamente.

n_c^A	n_f^B	λ	$\sigma = 60^\circ$		$\sigma = 45^\circ$		$\sigma = 30^\circ$		$\sigma = 15^\circ$		$\sigma = 0^\circ$	
			E_1^*	$\text{sn}(\chi_{10} \sigma)$	E_1^*	$\text{sn}(\chi_{10} \sigma)$	E_1^*	$\text{sn}(\chi_{10} \sigma)$	E_1^*	$\text{sn}(\chi_{10} \sigma)$	E_1^*	$\text{sn}(\chi_{10} \sigma)$
0 ¹	0 ¹	$\rightarrow 0$	$\rightarrow 0^+$	$\rightarrow -1^+$							-	-
	0 ¹	0 ¹	-	-							$\rightarrow 0^-$	$\rightarrow -1^+$
		0.1	0.0275	-0.99990							-	-
		0.2	0.06	-0.98527							-0.0275	-0.99990
		0.3	0.0975	-0.91643	0.09280	-0.97315	0.07858	-0.999966	-	-	-	-
		0.4	0.14	-0.79695	0.13347	-0.85503	0.11373	-0.91321	0.07922	-0.97476	-	-
		0.5	0.1875	-0.65222	0.17906	-0.70167	0.15366	-0.75728	0.10967	-0.83376	0.0	-1
		0.6	0.24	-0.50223	0.22964	-0.54080	0.19857	-0.58567	0.14543	-0.65147	0.03	-0.86602
		0.7	0.2975	-0.35831	0.28526	-0.38591	0.24870	-0.41829	0.18707	-0.46644	0.07	-0.62348
		0.8	0.36	-0.22574	0.34597	-0.24310	0.30431	-0.26340	0.23523	-0.29335	0.12	-0.38268
		0.9	0.4275	-0.10630	0.41185	-0.11445	0.36565	-0.12387	0.29052	-0.13751	0.18	-0.17364
		1	0.5	0.0	0.48296	0.0	0.43301	0.0	0.35355	0.0	0.25	0.0
		1.5	0.9375	0.37234	0.91973	0.39947	0.87026	0.42684	0.80231	0.45815	0.75	0.5
		2	1.5	0.57735	1.5	0.61678	1.5	0.65011	1.5	0.67970	1.5	0.70710
		2.5	2.1875	0.69827	2.23566	0.74223	2.34678	0.77215	2.45404	0.79316	2.5	0.80901
			-0.25	0.0	-0.35355	0.0	-0.43301	0.0	-0.48296	0.0	-0.5	0.0
			-0.75	0.5	-0.80231	0.45815	-0.87026	0.42684	-0.91973	0.39947	-0.9375	0.37234
			-1.5	0.70710	-1.5	0.67970	-1.5	0.65011	-1.5	0.61678	-1.5	0.57735
			-2.5	0.80901	-2.45404	0.79316	-2.34678	0.77215	-2.23566	0.74223	-2.1875	0.69827

Tabla 2.9. Continúa en la siguiente página.

CAPÍTULO 2. ROTACIONES DE MOLÉCULAS ASIMÉTRICAS CONFINADAS EN CONO ELÍPTICO.

n_c^A	n_f^B	λ	Continuación de la Tabla 2.9.									
			$\sigma = 60^\circ$		$\sigma = 45^\circ$		$\sigma = 30^\circ$		$\sigma = 15^\circ$		$\sigma = 0^\circ$	
			E_1^*	$\text{sn}(\chi_{10} \sigma)$	E_1^*	$\text{sn}(\chi_{10} \sigma)$	E_1^*	$\text{sn}(\chi_{10} \sigma)$	E_1^*	$\text{sn}(\chi_{10} \sigma)$	E_1^*	$\text{sn}(\chi_{10} \sigma)$
	E_2^*	$\text{sn}(\chi_{20} \sigma)$	E_2^*	$\text{sn}(\chi_{20} \sigma)$	E_2^*	$\text{sn}(\chi_{20} \sigma)$	E_2^*	$\text{sn}(\chi_{20} \sigma)$	E_2^*	$\text{sn}(\chi_{20} \sigma)$		
	3	3.0	0.77459	3.13793	0.81889	3.42035	0.84267	3.65873	0.85656	3.75	0.86602	
		-3.75	0.86602	-3.65873	0.85656	-3.42035	0.84267	-3.13793	0.81889	-3.0	0.77459	
	3.5	3.9375	0.82554	4.21542	0.86793	4.72078	0.88582	5.10910	0.89500	5.25	0.90096	
		-5.25	0.90096	-5.10910	0.89500	-4.72078	0.88582	-4.21542	0.86793	-3.9375	0.82554	
	4	5.0	0.86113	5.47325	0.90051	6.24499	0.91370	6.80266	0.91991	7.0	0.92387	
		-7.0	0.92387	-6.80266	0.91991	-6.24499	0.91370	-5.47325	0.90051	-5.0	0.86113	
	4.5	6.1875	0.88692	6.91345	0.92289	7.99012	0.93259	8.73835	0.93693	9.0	0.93969	
		-9.0	0.93969	-8.73835	0.93693	-7.99012	0.93259	-6.91345	0.92289	-6.1875	0.88692	
	5	7.5	0.90617	8.53609	0.93873	9.95422	0.94593	10.9157	0.94907	11.25	0.95105	
		-11.25	0.95105	-10.9157	0.94907	-9.95422	0.94593	-8.53609	0.93873	-7.5	0.90617	

Tabla 2.9: Tabla de eigenvalores de energía E_1^* y E_2^* , para las posiciones respectivas de las fronteras confinantes $\text{sn}(\chi_{10}|\sigma)$ y $\text{sn}(\chi_{20}|\sigma)$, para el estado base de diferentes moléculas asimétricas $60^\circ \geq \sigma \geq 0^\circ$.

En las Tablas 2.10 y 2.11 se muestran los resultados para los primeros estados excitados de $E_{n_1^A n_2^B}^*(\text{sn}(\chi_{10}|\sigma))$ y $E_{n_2^B n_1^A}^*(\text{sn}(\chi_{20}|\sigma))$. Los estados que se muestran corresponden a los que en la función de onda se tiene un nodo $\{(1^1 0^1), (0^d 1^s), (0^e 1^c)\}$, y dos nodos $\{(2^1 0^1), (1^d 1^s), (1^e 1^c), (0^1 2^1), (0^{dc} 2^{sc})\}$, así como su contraparte para el confinamiento en la segunda coordenada intercambiando los anteriores números cuánticos. Como puntos de referencia de los resultados obtenidos se tienen las siguientes observaciones:

1. Los ceros comunes de las posiciones de la frontera cuando estas pasan por los planos $z = 0$ y $x = 0$.
2. La degeneración común de los estados para las moléculas simétricas en las entradas de la extrema derecha o izquierda. Como por ejemplo los estados $0^e 1^c$ con $0^d 1^s$, $1^e 1^c$ con $1^d 1^s$, $0^1 2^1$ con $0^{dc} 2^{sc}$, etc., para la molécula prolata, y que se entienden debido a que el cono circular tiene simetría de revolución alrededor del eje z ya que la función elíptica de Jacobi $\text{dn}(\chi|k^2 = 1)$ se convierte en $\text{cn}(\chi|k^2 = 1)$.
3. La relación entre las energías para distintos confinamientos es:

$$E_{n_1^A n_2^B}^*(\text{sn}(\chi_{10}|\sigma_0)) = -E_{n_2^B n_1^A}^*(\text{sn}(\chi_{20}|60^\circ - \sigma_0)) \quad (2.60)$$

con $\text{sn}(\chi_{10}|\sigma_0) = \text{sn}(\chi_{20}|60^\circ - \sigma_0)$ para las entradas en el mismo renglón y columnas equidistantes a la que está al centro.

4. Los límites asintóticos de las energías son:

$$E_{n_1^A n_2^B}^*(\text{sn}(\chi_{10}|\sigma_0) \rightarrow 1) \rightarrow \infty \quad \text{y} \quad E_{n_2^B n_1^A}^*(\text{sn}(\chi_{20}|\sigma_0) \rightarrow 1) \rightarrow -\infty \quad . \quad (2.61)$$

que significa, al igual que en sistemas clásicos, que la energía cinética aumenta conforme el espacio se va reduciendo debido a que se está haciendo trabajo sobre el sistema.

En las Figuras 2.3 - 2.5, al final de este capítulo, se presenta gráficamente la información de los estados de energía como función de la posición de la frontera confinante para el estado base y los primeros estados excitados que corresponden a las Tablas 2.9 - 2.11, respectivamente. Las entradas

CAPÍTULO 2. ROTACIONES DE MOLÉCULAS ASIMÉTRICAS CONFINADAS EN CONO ELÍPTICO.

en cada una de las figuras están en correspondencia uno a uno con sus respectivas en las Tablas 2.9 - 2.11, en donde la fila de arriba representa los estados E_1^* y la fila de abajo los estados E_2^* . Se observa un comportamiento monótonico de la energía E^* conforme la frontera $\text{sn}(\chi_{c0}|\sigma)$ se va cerrando para los diferentes valores de la distribución asimétrica σ . Mientras en que en la Figura 2.3 se observa que cada nivel de energía es único para las diferentes asimetrías, en las Figuras 2.4 y 2.5 se observa que para el confinamiento en conos circulares, arriba a la izquierda y abajo a la derecha, se tienen estados doblemente degenerados como se menciona en el punto 2 del párrafo anterior. También se puede reconocer la simetría expuesta en el punto 3 del párrafo anterior para el intercambio de situaciones de confinamiento y distribución asimétrica. En la parte central de cada entrada se muestra con una línea punteada la frontera $\text{sn}(\chi_{c0}|\sigma) = 0$ para que el lector reconozca las degeneraciones comunes de los estados cuando se tienen planos.

n_c^A	n_f^B	λ	$\sigma = 60^\circ$		$\sigma = 45^\circ$		$\sigma = 30^\circ$		$\sigma = 15^\circ$		$\sigma = 0^\circ$	
			E_1^*	$\text{sn}(\chi_{10} \sigma)$	E_1^*	$\text{sn}(\chi_{10} \sigma)$	E_1^*	$\text{sn}(\chi_{10} \sigma)$	E_1^*	$\text{sn}(\chi_{10} \sigma)$	E_1^*	$\text{sn}(\chi_{10} \sigma)$
1^1	0^1	1.5	0.9375	-0.90377	0.91973	-0.95784	0.87026	-0.98715	0.80231	-0.99836	0.75	-1
			-0.75	-1	-0.80231	-0.99836	-0.87026	-0.98715	-0.91973	-0.95784	-0.9375	-0.90377
		2	1.5	-0.57735	1.5	-0.61678	1.5	-0.65011	1.5	-0.67970	1.5	-0.70710
			-1.5	-0.70710	-1.5	-0.67970	-1.5	-0.65011	-1.5	-0.61678	-1.5	-0.57735
		2.5	2.1875	-0.25546	2.23566	-0.27222	2.34678	-0.28527	2.45404	-0.29672	2.5	-0.30901
			-2.5	-0.30901	-2.45404	-0.29672	-2.34678	-0.28527	-2.23566	-0.27222	-2.1875	-0.25546
		3	3.0	0.0	3.13793	0.0	3.42035	0.0	3.65873	0.0	3.75	0.0
			-3.75	0.0	-3.65873	0.0	-3.42035	0.0	-3.13793	0.0	-3.0	0.0
		3.5	3.9375	0.19362	4.21542	0.20464	4.72078	0.21133	5.10910	0.21676	5.25	0.22252
			-5.25	0.22252	-5.10910	0.21676	-4.72078	0.21133	-4.21542	0.20464	-3.9375	0.19362
		4	5.0	0.33998	5.47325	0.35778	6.24499	0.36741	6.80266	0.37500	7.0	0.38268
			-7.0	0.38268	-6.80266	0.37500	-6.24499	0.36741	-5.47325	0.35778	-5.0	0.33998
		4.5	6.1875	0.45178	6.91345	0.47349	7.99012	0.48409	8.73835	0.49219	9.0	0.5
			-9.0	0.5	-8.73835	0.49219	-7.99012	0.48409	-6.91345	0.47349	-4.5	0.45178
5	7.5	0.53846	8.53609	0.56218	9.95422	0.57277	10.9157	0.58059	11.25	0.58778		
	-11.25	0.58778	-10.9157	0.58059	-9.95422	0.57277	-8.53609	0.56218	-7.5	0.53846		
0^d	1^s	1.5	0.1875	-0.41944	-0.03124	-0.46972	-0.25344	-0.53357	-0.46900	-0.63852	-0.75	-1
			0.75	-1	0.46900	-0.63852	0.25344	-0.53357	0.03124	-0.46972	-0.1875	-0.41944
		2	0.75	0.0	0.38822	0.0	0.0	0.0	-0.38822	0.0	-0.75	0.0
			0.75	0.0	-0.38822	0.0	0.0	0.0	0.38822	0.0	-0.75	0.0
		2.5	1.4375	0.26970	0.90918	0.30153	0.34863	0.33992	-0.17662	0.39568	-0.5	0.5
			0.5	0.5	0.17662	0.39568	-0.34863	0.33992	-0.90918	0.30153	-1.4375	0.26970
		3	2.25	0.44721	1.53741	0.49893	0.82228	0.55686	0.24016	0.62678	0.0	0.70710
			0.0	0.70710	-0.24016	0.62678	-0.82228	0.55686	-1.53741	0.49893	-2.25	0.44721
		3.5	3.1875	0.56858	2.28051	0.63265	1.45762	0.69723	0.91299	0.75890	0.75	0.80901
			-0.75	0.80901	-0.91299	0.75890	-1.45762	0.69723	-2.28051	0.63265	-3.1875	0.56858
		4	4.25	0.65465	3.14800	0.72604	2.29128	0.78869	1.85391	0.83539	1.75	0.86602
			-1.75	0.86602	-1.85391	0.83539	-2.29128	0.78869	-3.14800	0.72604	-4.25	0.65465
		4.5	5.4375	0.71765	4.15134	0.79285	3.34976	0.84853	3.05523	0.88160	3.0	0.90096
			-3.0	0.90096	-3.05523	0.88160	-3.34976	0.84853	-4.15134	0.79285	-5.4375	0.71765
5	6.75	0.76505	5.30330	0.84146	4.64443	0.88808	4.50804	0.91107	4.5	0.92387		
	-4.5	0.92387	-4.50804	0.91107	-4.64443	0.88808	-5.30330	0.84146	-6.75	0.76505		

Tabla 2.10. Continúa en la siguiente página.

CAPÍTULO 2. ROTACIONES DE MOLÉCULAS ASIMÉTRICAS CONFINADAS EN CONO ELÍPTICO.

n_c^A	n_f^B	λ	Continuación de la Tabla 2.10.									
			$\sigma = 60^\circ$		$\sigma = 45^\circ$		$\sigma = 30^\circ$		$\sigma = 15^\circ$		$\sigma = 0^\circ$	
			E_1^*	$\text{sn}(\chi_{10} \sigma)$	E_1^*	$\text{sn}(\chi_{10} \sigma)$	E_1^*	$\text{sn}(\chi_{10} \sigma)$	E_1^*	$\text{sn}(\chi_{10} \sigma)$	E_1^*	$\text{sn}(\chi_{10} \sigma)$
0 ^c	1 ^c	1.5	0.1875	-0.41944	0.38917	-0.43461	0.55992	-0.45007	0.68635	-0.46887	0.75	-0.5
	1 ^c	0 ^c	-0.75	-0.5	-0.68635	-0.46887	-0.55992	-0.45007	-0.38917	-0.43461	-0.1875	-0.41944
		2	0.75	0.0	1.06066	0.0	1.29903	0.0	1.44888	0.0	1.5	0.0
			-1.5	0.0	1.44888	0.0	-1.29903	0.0	-1.06066	0.0	-0.75	0.0
		2.5	1.4375	0.26970	1.88810	0.27909	2.22748	0.28784	2.43376	0.29723	2.5	0.30901
			-2.5	0.30901	-2.43376	0.29723	-2.22748	0.28784	-1.88810	0.27909	-1.4375	0.26970
		3	2.25	0.44721	2.87476	0.46213	3.35410	0.47476	3.65122	0.48689	3.75	0.5
			-3.75	0.5	-3.65122	0.48689	-3.35410	0.47476	-2.87476	0.46213	-2.25	0.44721
		3.5	3.1875	0.56858	4.02388	0.58662	4.68571	0.60033	5.10644	0.61214	5.25	0.62348
			-5.25	0.62348	-5.10644	0.61214	-4.68571	0.60033	-4.02388	0.58662	-3.1875	0.56858
		4	4.25	0.65465	5.33848	0.67428	6.22708	0.68760	6.80174	0.69797	7.0	0.70710
			-7.0	0.70710	-6.80174	0.69797	-6.22708	0.68760	-5.33848	0.67428	-4.25	0.65465
		4.5	5.4375	0.71765	6.82123	0.73790	7.98120	0.75013	8.73805	0.75884	9.0	0.76604
			-9.0	0.76604	-8.73805	0.75884	-7.98120	0.75013	-6.82123	0.73790	-5.4375	0.71765
		5	6.75	0.76505	8.47438	0.78530	9.94987	0.79616	10.9156	0.80335	11.25	0.80901
			-11.25	0.80901	-10.9156	0.80335	-9.94987	0.79616	-8.47438	0.78530	-6.75	0.76505

Tabla 2.10: Tabla de eigenvalores de energía E_1^* y E_2^* , y posiciones de los conos elípticos confinantes, $\text{sn}(\chi_{10}|\sigma)$ y $\text{sn}(\chi_{20}|\sigma)$, respectivamente, para el primer estado excitado y diferentes tipos de moléculas asimétricas, $60^\circ \geq \sigma \geq 0^\circ$.

n_c^A	n_f^B	λ										
			$\sigma = 60^\circ$		$\sigma = 45^\circ$		$\sigma = 30^\circ$		$\sigma = 15^\circ$		$\sigma = 0^\circ$	
			E_1^*	$\text{sn}(\chi_{10} \sigma)$	E_1^*	$\text{sn}(\chi_{10} \sigma)$	E_1^*	$\text{sn}(\chi_{10} \sigma)$	E_1^*	$\text{sn}(\chi_{10} \sigma)$	E_1^*	$\text{sn}(\chi_{10} \sigma)$
2 ¹	0 ¹	2.5	2.1875	-0.95636	2.23566	-0.99444	2.34678	-0.99963	2.45404	-0.99991	2.5	-1
	0 ¹	2 ¹	-2.5	-1	-2.23566	-0.99991	-2.34678	-0.99963	-2.23566	-0.99444	-2.1875	-0.95636
		3	3.0	-0.77459	3.13793	-0.81889	3.42035	-0.84267	3.65873	-0.85656	3.75	-0.86602
			-3.75	-0.86602	-3.65873	-0.85656	-3.42035	-0.84267	-3.13793	-0.81889	-3.0	-0.77459
		3.5	3.9375	-0.55144	4.21542	-0.58221	4.72078	-0.59951	5.10910	-0.61207	5.25	-0.62348
			-5.25	-0.62348	-5.10910	-0.61207	-4.72078	-0.59951	-4.21542	-0.58221	-3.9375	-0.55144
		4	5.0	-0.33998	5.47325	-0.35778	6.24499	-0.36741	6.80266	-0.37500	7.0	-0.38268
			-7.0	-0.38268	6.80266	-0.37500	-6.24499	-0.36741	-5.47325	-0.35778	-5.0	-0.33998
		4.5	6.1875	-0.15567	6.913456	-0.16324	7.99012	-0.16714	8.73835	-0.17031	9.0	-0.17364
			-9.0	-0.17364	-7.99012	-0.17031	-7.99012	-0.16714	-6.913456	-0.16324	-6.1875	-0.15567
		5	7.5	0.0	8.53609	0.0	9.95422	0.0	10.91578	0.0	11.25	0.0
			-11.25	0.0	-10.91578	0.0	-9.95422	0.0	-8.53609	0.0	-7.5	0.0
1 ^d	1 ^s	2.5	1.4375	-0.73633	0.90918	-0.81979	0.34863	-0.90493	-0.17662	-0.97859	-0.5	-1
	1 ^s	1 ^d	0.5	-1	0.17662	-0.97859	-0.34863	-0.90493	-0.90918	-0.81979	-1.4375	-0.73633
		3	2.25	-0.44721	1.53741	-0.49893	0.82228	-0.55686	0.24016	-0.62678	0.0	-0.70710
			0.0	-0.70710	-0.24016	-0.62678	-0.82228	-0.55686	-1.53741	-0.49893	-2.25	-0.44721
		3.5	3.1875	-0.19968	2.28051	-0.22254	1.45762	-0.24708	0.91299	-0.27474	0.75	-0.30901
			-0.75	-0.30901	-0.91299	-0.27474	-1.45762	-0.24708	-2.28051	-0.22254	-3.1875	-0.19968
		4	4.25	0.0	3.14800	0.0	2.29128	0.0	1.85391	0.0	1.75	0.0
			-1.75	0.0	-1.85391	0.0	-2.29128	0.0	-3.14800	0.0	-4.25	0.0
		4.5	5.4375	0.15878	4.15134	0.17614	3.34976	0.19176	3.05523	0.20614	3.0	0.22252
			-3.0	0.22252	-3.05523	0.20614	-3.34976	0.19176	-4.15134	0.17614	-5.4375	0.15878
		5	6.75	0.28523	5.30330	0.31541	4.64443	0.33974	4.50804	0.36047	4.5	0.38268
			-4.5	0.38268	-4.50804	0.36047	-4.64443	0.33974	-4.50804	0.31541	-6.75	0.28523

Tabla 2.11. Continúa en la siguiente página.

CAPÍTULO 2. ROTACIONES DE MOLÉCULAS ASIMÉTRICAS CONFINADAS EN CONO ELÍPTICO.

n_c^A n_f^B		λ	Continuación de la Tabla 2.11.										
			$\sigma = 60^\circ$		$\sigma = 45^\circ$		$\sigma = 30^\circ$		$\sigma = 15^\circ$		$\sigma = 0^\circ$		
			E_1^*	$\text{sn}(\chi_{10} \sigma)$	E_1^*	$\text{sn}(\chi_{10} \sigma)$	E_1^*	$\text{sn}(\chi_{10} \sigma)$	E_1^*	$\text{sn}(\chi_{10} \sigma)$	E_1^*	$\text{sn}(\chi_{10} \sigma)$	
			E_2^*	$\text{sn}(\chi_{20} \sigma)$	E_2^*	$\text{sn}(\chi_{20} \sigma)$	E_2^*	$\text{sn}(\chi_{20} \sigma)$	E_2^*	$\text{sn}(\chi_{20} \sigma)$	E_2^*	$\text{sn}(\chi_{20} \sigma)$	
1^c 1^c	1^c 1^c	2.5	1.4375	-0.73633	1.88810	-0.75996	2.22748	-0.77834	2.43376	-0.79426	2.5	-0.80901	
			-2.5	-0.80901	-2.43376	-0.79426	-2.22748	-0.77834	-1.88810	-0.75996	-1.4375	-0.73633	
		3	2.25	-0.44721	2.87476	-0.46213	3.35410	-0.47476	3.65122	-0.48689	3.75	-0.5	
			-3.75	-0.5	-3.65122	-0.48689	-3.35410	-0.47476	-2.87476	-0.46213	-2.25	-0.44721	
		3.5	3.1875	-0.19968	4.02388	-0.20623	4.68571	-0.21163	5.10644	-0.21679	5.25	-0.22252	
			-5.25	-0.22252	-5.10644	-0.21679	-4.68571	-0.21163	-4.02388	-0.20623	-3.1875	-0.19968	
	4	4.25	0.0	5.33848	0.0	6.22708	0.0	6.80174	0.0	7.0	0.0		
		-7.0	0.0	-6.80174	0.0	-6.22708	0.0	-5.33848	0.0	-4.25	0.0		
	4.5	5.4375	0.15878	6.82123	0.16363	7.98120	0.16717	8.73805	0.17032	9.0	0.17364		
		-9.0	0.17364	-8.73805	0.17032	-7.98120	0.16717	-6.82123	0.16363	-5.4375	0.15878		
	5	6.75	0.28523	8.47438	0.29355	9.94987	0.299248	10.91568	0.30408	11.25	0.30901		
		-11.25	0.30901	-10.91568	0.30408	-9.94987	0.299248	-8.47438	0.29355	-6.75	0.28523		
0^1 2^1	2^1 0^1	2.5	-0.8125	-0.33186	-0.91077	-0.36220	-1.16995	-0.41018	-1.51910	-0.50503	-2.0	-1	
			2.0	-1	1.51910	-0.50503	1.16995	-0.41018	0.91077	-0.36220	0.8125	-0.33186	
		3	0.0	0.0	-0.24016	0.0	-0.82228	0.0	-1.53741	0.0	-2.25	0.0	
			2.25	0.0	1.53741	0.0	0.82228	0.0	0.24016	0.0	0.0	0.0	
		3.5	0.9375	0.22185	0.50684	0.24374	-0.44044	0.27828	-1.49844	0.33920	-2.25	0.5	
			2.25	0.5	1.49844	0.33920	0.44044	0.27828	-0.50684	0.24374	-0.9375	0.22185	
	4	2.0	0.37796	1.32940	0.41639	0.0	0.47476	-1.32940	0.56568	-2.0	0.70710		
		2.0	0.70710	1.32940	0.56568	0.0	-0.47476	-1.32940	0.41639	-2.0	0.37796		
	4.5	3.1875	0.49184	2.23059	0.54306	0.52967	0.61645	-0.95148	0.71262	-1.5	0.80901		
		1.5	0.80901	0.95148	0.71262	-0.52967	0.61645	-2.23059	0.54306	-3.1875	0.49184		
	5	4.5	0.57735	3.21639	0.63850	1.18540	0.71948	-0.30918	0.80483	-0.75	0.86602		
		0.75	0.86602	0.30918	0.80483	-1.18540	0.71948	-3.21639	0.63850	-4.5	0.57735		
0^{dc} 2^{sc}	2^{sc} 0^{dc}	2.5	-0.8125	-0.33186	-0.78805	-0.35696	-0.71735	-0.38503	-0.60960	-0.42320	-0.5	-0.5	
			0.5	-0.5	0.60960	-0.42320	0.71735	-0.38503	0.78805	-0.35696	0.8125	-0.33186	
		3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
			3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
		3.5	0.9375	0.22185	0.91875	0.23829	0.86672	0.25568	0.79659	0.27707	0.75	0.30901	
			-0.75	0.30901	-0.79659	0.27707	-0.86672	0.25568	-0.91875	0.23829	-0.9375	0.22185	
	4	2.0	0.37796	1.97211	0.40534	1.89695	0.43253	1.80294	0.46273	1.75	0.5		
		-1.75	0.5	-1.80294	0.46273	-1.89695	0.43253	-1.97211	0.40534	-2.0	0.37796		
	4.5	3.1875	0.49184	3.16436	0.52651	3.10412	0.55842	3.03446	0.59014	3.0	0.62348		
		-3.0	0.62348	-3.03446	0.59014	-3.10412	0.55842	-3.16436	0.52651	-3.1875	0.49184		
	5	4.5	0.57735	4.5	0.61678	4.5	0.65011	4.5	0.67970	4.5	0.70710		
		-4.5	0.70710	-4.5	0.67970	-4.5	0.65011	-4.5	0.61678	-4.5	0.57735		

Tabla 2.11: Tabla de eigenvalores de energía E_1^* y E_2^* , y posiciones de los conos elípticos confinantes, $\text{sn}(\chi_{10}|\sigma)$ y $\text{sn}(\chi_{20}|\sigma)$, respectivamente, para el segundo estado excitado y diferentes tipos de moléculas asimétricas, $60^\circ \geq \sigma \geq 0^\circ$.

Tanto en las tablas como en las figuras de los resultados, el caso de $\sigma = 30^\circ$ representa a la molécula más asimétrica, $k_1^2 = k_2^2 = \frac{1}{2}$, y en este caso se puede observar que las simetrías son más marcadas, ya que el confinamiento en ambas coordenadas tienen las mismas características debido a que los parámetros geométricos son iguales. Particularmente se tiene que la energía E^* como función de la frontera confinante $\text{sn}(\chi_{e0}|\sigma)$ exhibe un comportamiento cualitativamente distinto para valores de σ mayores o menores que 30° . Lo anterior se puede constatar en las Figuras 2.3 - 2.5 cuando se comparan los comportamientos de los niveles de energía a los lados de la columna central que corresponde a la molécula más asimétrica. Por ejemplo en el primer reglón de las figuras se puede apreciar que mientras de un lado el crecimiento es monótonico del otro lado se tiene una ligera bajada y posteriormente un crecimiento mas rápido cuando la frontera va de -1 a 1 . Un comportamiento análogo al anterior se

tiene en los segundos renglones de las figuras pero en lugar de tener crecimiento se tiene decaimiento.

La forma en la que está separado el Hamiltoniano permite identificar muchas simetrías en la parte que corresponde a la distribución de asimetría, E^* , como se había anticipado. Sin embargo, ésta debe ser multiplicada por la magnitud de la parte asimétrica, P , y se le debe sumar la contribución de la parte simétrica del Hamiltoniano, $\frac{1}{2}Q\lambda(\lambda + 1)$ para obtener la energía del sistema. Mientras los valores de E_1^* y E_2^* pueden ser positivos o negativos, éstos en valor absoluto son menores que $\lambda(\lambda + 1)$ asegurando que la energía total de la molécula confinada es positiva.

2.4. Discusión.

A lo largo de este capítulo se ha expuesto la forma de obtener las soluciones del problema de las rotaciones de moléculas asimétricas confinadas por un cono elíptico. Hay que destacar que las soluciones son exactas y los métodos que se han desarrollado permiten obtener resultados numéricos precisos y eficientes. Sin embargo, hay otro tipo de sistemas de interés que también ocupan un lugar importante en la presente investigación como se verá en los capítulos siguientes, y que ocupan una gran cantidad de las herramientas aquí desarrolladas. De hecho, el problema del átomo de Hidrógeno confinado en cono elíptico fue el primero en el que se utilizaron dichas herramientas [5]. Sin embargo, en la presente tesis este problema se expone después ya que las rotaciones de moléculas asimétricas confinadas incorporan de manera natural la geometría de conos elípticos [2].

Una característica importante a destacar en este capítulo es la relación que hay entre la dinámica y la geometría, ya que no se utilizan las parametrizaciones tradicionales del Hamiltoniano [43]. Cabe recordar que los momentos de inercia, o alternativamente Q , P y σ , son parámetros dinámicos, y los parámetros k_1^2 y k_2^2 son parámetros geométricos del sistema de coordenadas, que junto con las relaciones en las Ecs. (2.6), (2.13), (2.14) y (2.30) permiten que el problema tenga solución exacta y conectan de manera elegante la geometría con la dinámica. Además, la reparametrización del Hamiltoniano en la Ec. (2.15) permite identificar muchas simetrías que simplifican los cálculos. De hecho la no utilización de la teoría de perturbaciones hace que el problema y sus resultados se entiendan mejor.

Como se puede observar en la Ec. (2.26) se tiene el operador de cuadrado del momento angular en coordenadas esferoconales, mismo que junto con \hat{L}_z se utiliza para encontrar las soluciones del átomo de Hidrógeno en el caso libre. Cuando este sistema está confinado en conos elípticos \hat{L}_z no es una constante de movimiento debido a que la simetría de revolución alrededor del eje z ya no se tiene. Lo cual implica que dicho operador se tiene que sustituir por uno que tiene la misma estructura que \hat{H}^* en la Ec. (2.25) y que para propósitos de dicho problema se representará como el operador \hat{G} . Como se verá mas adelante el Hamiltoniano del átomo de Hidrógeno no depende explícitamente del operador \hat{G} , pero éste sí es necesario para encontrar las soluciones cuando se tiene confinamiento por conos elípticos [5]. Finalmente en el Capítulo 4 se expone la contribución al 50th Sanibel Symposium sobre sistemas cuánticos confinados en conos elípticos, partícula libre con tapa esférica y oscilador armónico, en los que los desarrollos hechos en la presente investigación juegan un papel muy importante para encontrar las soluciones [4].

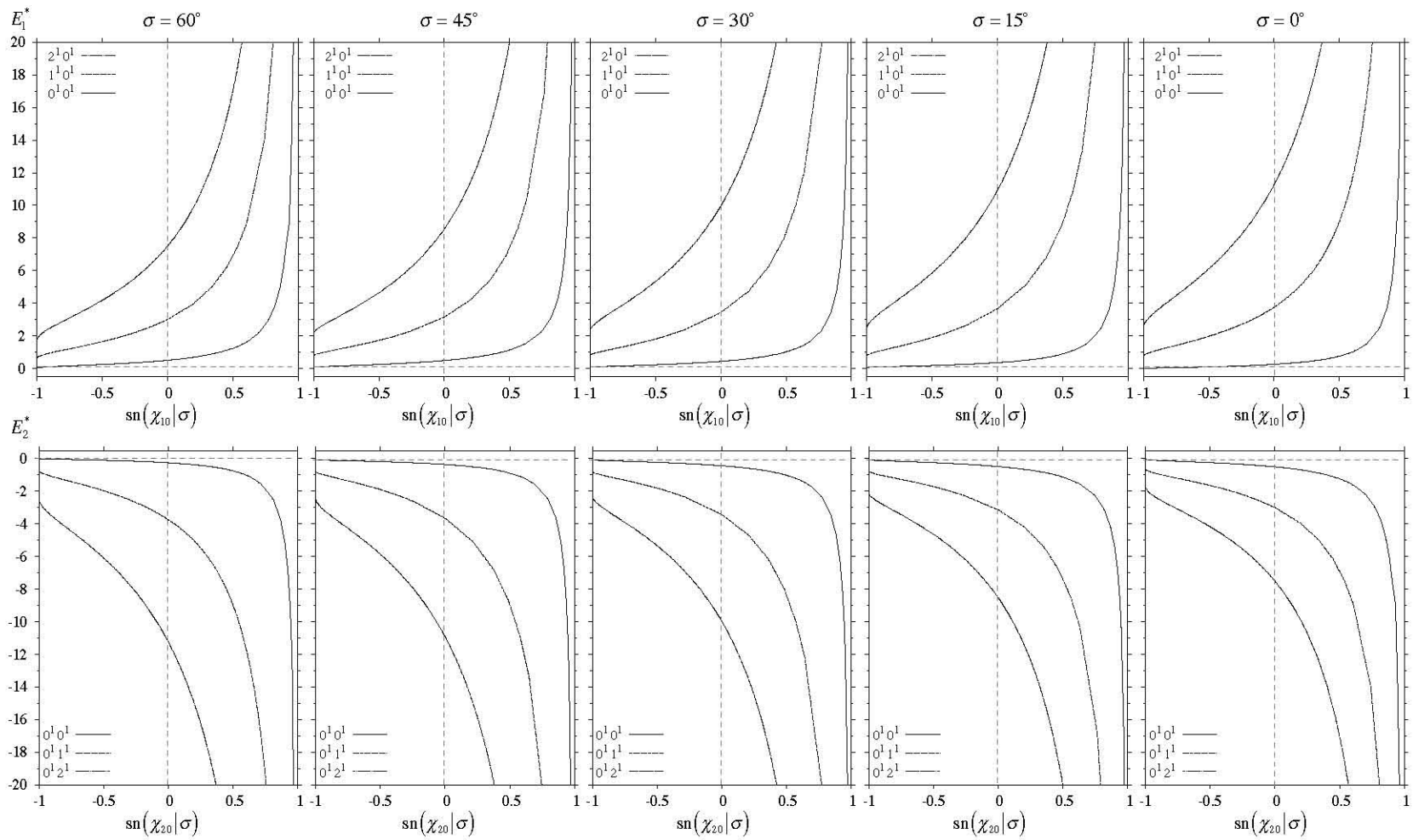


Figura 2.3: Espectro de energía $E_{n_1^1 0^1}^*(\text{sn}(\chi_{10}|\sigma))$ y $E_{0^1 n_1^1}^*(\text{sn}(\chi_{20}|\sigma))$ como función de las fronteras confinantes $\text{sn}(\chi_{c0}|\sigma)$, para diferentes moléculas asimétricas $60^\circ \geq \sigma \geq 0^\circ$.

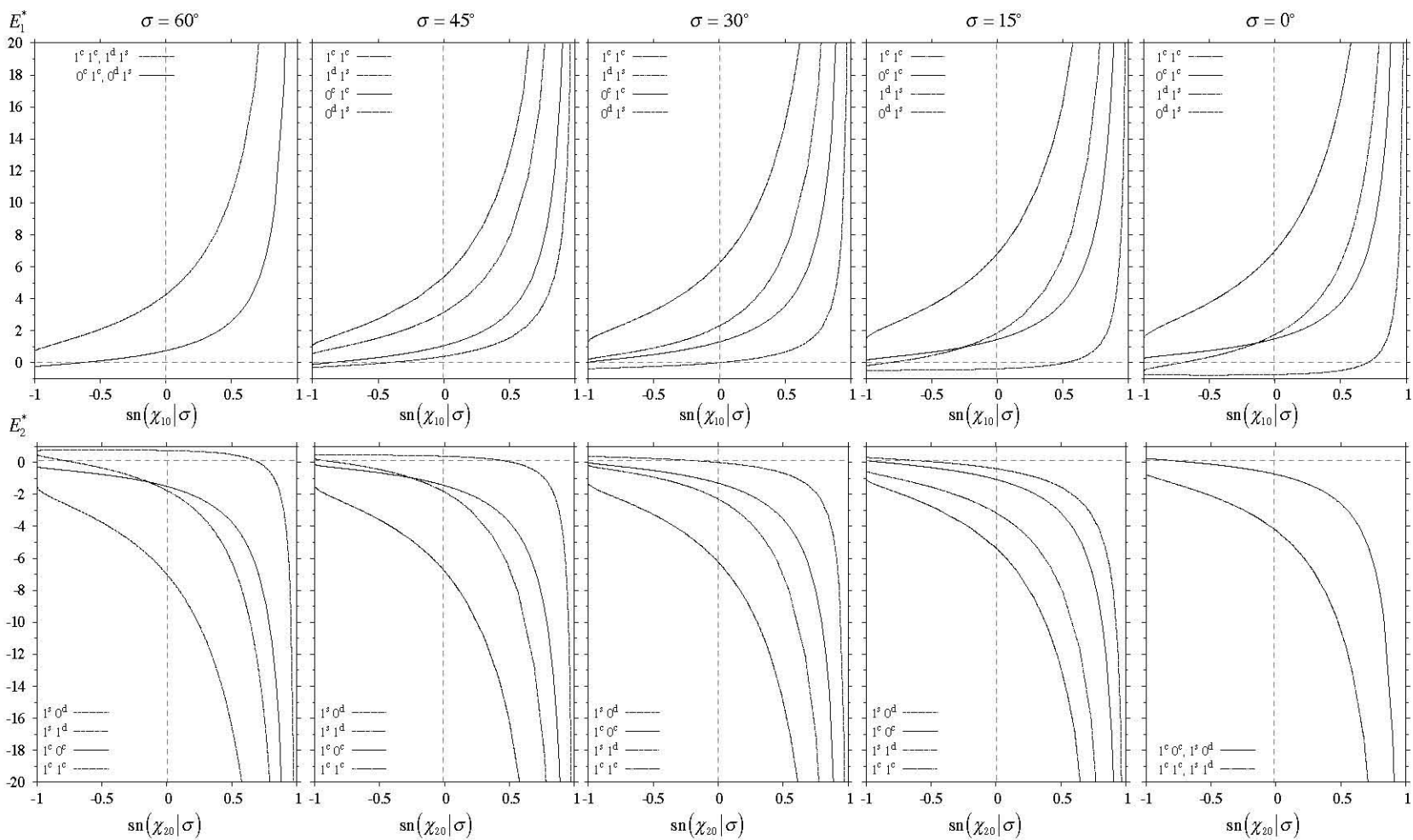


Figura 2.4: Espectro de energía $E_{n_1^A 1B}^*(\text{sn}(\chi_{10}|\sigma))$ y $E_{1B n_1^A}^*(\text{sn}(\chi_{20}|\sigma))$ como función de las fronteras confinantes $\text{sn}(\chi_{c0}|\sigma)$, para diferentes moléculas asimétricas $60^\circ \geq \sigma \geq 0^\circ$.

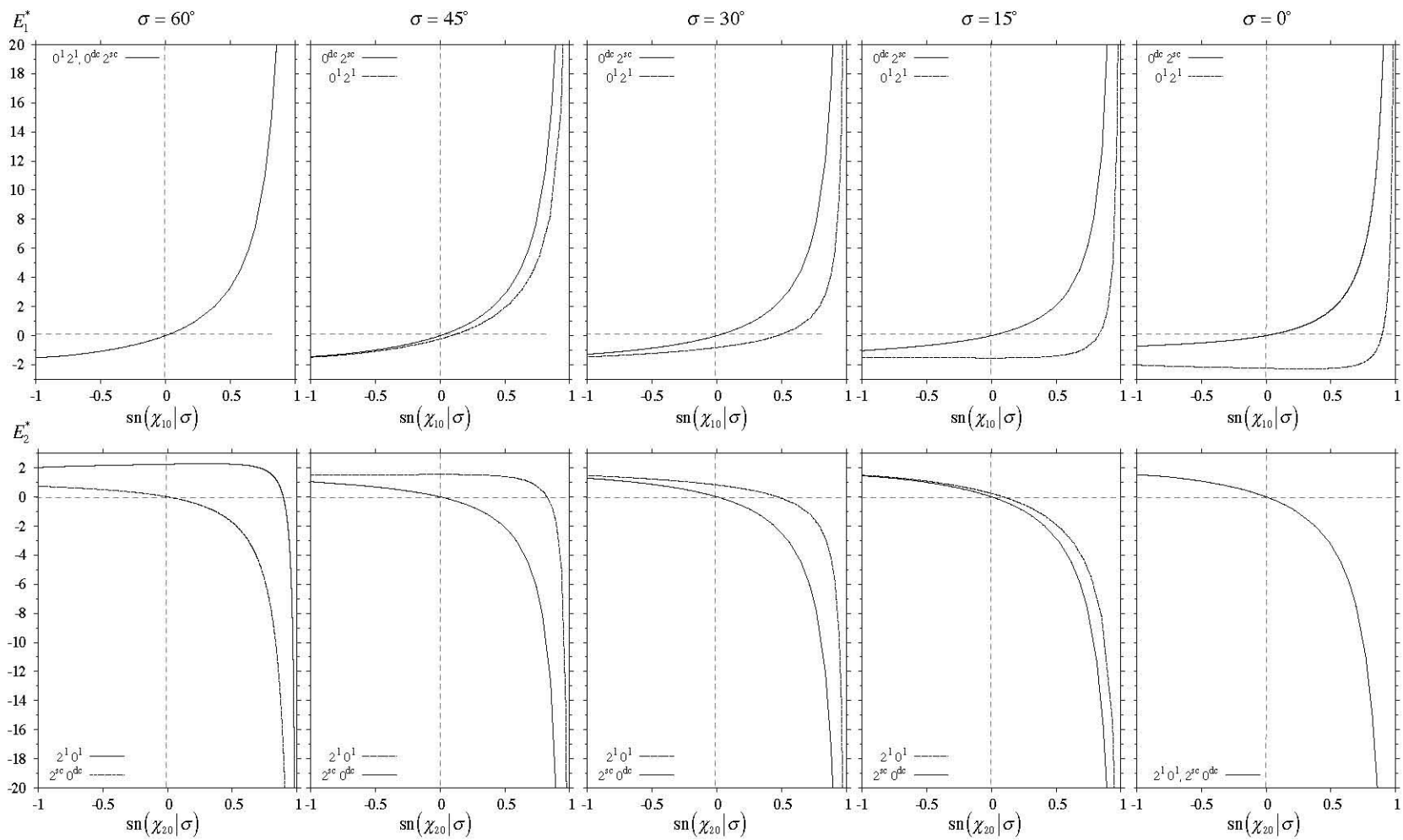


Figura 2.5: Espectro de energía $E_{n_1^A n_2^B}^*(\text{sn}(\chi_{10}|\sigma))$ y $E_{n_2^B n_1^A}^*(\text{sn}(\chi_{20}|\sigma))$ como función de las fronteras confinantes $\text{sn}(\chi_{c0}|\sigma)$ para diferentes moléculas asimétricas $60^\circ \geq \sigma \geq 0^\circ$.

Capítulo 3

Átomo de Hidrógeno confinado en un cono elíptico.

El pensamiento no es más que un relámpago en medio de una larga noche. Pero ese relámpago lo es todo.

Henri Poincaré.

Levine fue el pionero en investigar el átomo de Hidrógeno confinado en espacio semi-infinito para modelar impurezas donadoras de carga en la superficie de un semi-conductor. Su modelo consiste en un átomo de Hidrógeno ligeramente por encima de un plano nodal, xy por ejemplo, que representa la frontera superficial del semi-conductor [36]. Posteriormente otros trabajos extendieron esta idea introduciendo fronteras con otras formas geométricas como conos circulares [39], paraboloides [44], e hiperboloides [45]. El caso de Levine se convirtió en un caso particular de los anteriores modelos cuando los hiperboloides se hacen planos, es decir, cuando la coordenada hiperboloidal se anula, $\eta = 0$, o en el momento en el que los conos circulares tienen una apertura de $\theta = \pi/2$. Sin embargo, hay otras formas geométricas para hacer el confinamiento que no se habían estudiado como los conos elípticos y ángulos diédros, mismos que fueron propuestos por E. Ley-Koo en el *Advances in Quantum Chemistry* Vol. 57 [30].

El presente capítulo está dedicado al estudio del átomo de Hidrógeno confinado en cono elíptico y que se encuentra publicado en la referencia [5]. Se parte de la ecuación de Schrödinger para el átomo de Hidrógeno y se muestra que ésta es separable utilizando coordenadas esferoconales. Normalmente se utilizan como conjunto completo de operadores el Hamiltoniano \hat{H} , el cuadrado del momento angular \hat{L}^2 y la componente z del momento angular \hat{L}_z . Sin embargo, la geometría del confinamiento por conos elípticos no permite utilizar a este último operador, y en su lugar se utiliza el operador equivalente a \hat{H}^* del capítulo anterior, pero adaptado a este sistema. De esta manera los armónicos esferoconales, en su versión cuasi-periódica, se convierten de manera natural en las eigenfunciones para la parte angular del sistema. De hecho, al igual que en el caso de las rotaciones de moléculas asimétricas confinadas del capítulo anterior, tampoco se tienen valores enteros del momento angular. A pesar de ello, la parte radial de la función de onda satisface la misma ecuación diferencial, excepto que se cambia ℓ por λ no entero, y en consecuencia se obtienen funciones polinomiales de Laguerre con su correspondiente valor λ . Lo anterior hace que el número cuántico principal sea no entero, con la forma $\nu = n_r + \lambda + 1$, haciendo que los niveles de energía se vean modificados e incluso la degeneración típica del átomo de Hidrógeno se vea eliminada.

En las siguientes secciones se expone la forma de resolver el problema del átomo de Hidrógeno confinado por un cono elíptico obteniéndose soluciones exactas, mismas que se ocupan para hacer cálculos de algunas propiedades del sistema como el momento dipolar eléctrico inducido por el confinamiento y la distribución de presión de la función de onda sobre la frontera confinante.

3.1. Conjunto completo de operadores alternativo.

En el capítulo anterior se expone la forma de obtener los armónicos esferoconales en términos de productos de funciones de Lamé periódicas y cuasi-periódicas. Ellos incorporan de manera natural las fronteras de confinamiento con forma de cono elíptico. Estos también se pueden utilizar para sistemas con campo central. En el caso del átomo de Hidrógeno se utiliza el potencial de Coulomb y la ecuación de Schrödinger correspondiente es

$$\hat{H}\Psi = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi - \frac{Ze^2}{r}\Psi = E\Psi, \quad (3.1)$$

que en términos de las cantidades de movimiento y de momento angular se escribe

$$\hat{H}\Psi = \left\{ \frac{\hat{p}_r^2}{2\mu} + \frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2} - \frac{Ze^2}{r} \right\} \Psi = E\Psi, \quad (3.2)$$

donde los operadores en la ecuación anterior se definen como:

$$\hat{p}_r^2 = -\frac{\hbar^2}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \quad \text{y} \quad \hat{L}^2\Psi = \hbar^2\lambda(\lambda+1)\Psi. \quad (3.3)$$

Nótese que en el operador cuadrado de momento angular se ha puesto λ en lugar de ℓ , ya que este número cuántico no necesariamente tiene que ser entero como sucede con el caso del átomo de Hidrógeno libre. Al igual que en el capítulo anterior se denota con la primera tipografía el caso general del número cuántico angular, y en cursiva cuando éste toma valores enteros. Cabe señalar que a pesar de ser un Hamiltoniano invariante ante rotaciones y tener una forma cuadrática, veremos que al romper la simetría en la parte angular utilizando una frontera, las eigenfunciones que resultan ya no pueden tener la paridad bien definida a lo largo del eje coordenado en el que se introduce la frontera.

El Hamiltoniano en la ecuación (3.2) junto con los operadores \hat{L}^2 y \hat{H}^* , definidos respectivamente en las Ecs. (2.2) y (2.16) del capítulo anterior tienen las siguientes reglas de conmutación:

$$\left[\hat{H}, \hat{L}^2 \right] = 0, \quad \left[\hat{H}, \hat{H}^* \right] = 0, \quad \left[\hat{H}^*, \hat{L}^2 \right] = 0. \quad (3.4)$$

Es decir, \hat{H} , \hat{L}^2 y \hat{H}^* forman un conjunto completo de operadores para el problema del átomo de Hidrógeno. Sin embargo, en este caso el operador \hat{H}^* no tiene que ver con la energía del sistema y únicamente tomamos su estructura en términos de las cantidades de momento angular que aparecen en la Ec. (2.16). Para efectos de este capítulo lo renombramos como operador \hat{G} y juega un papel geométrico al determinar la forma de los conos elípticos confinantes¹:

$$\hat{G} \equiv \frac{1}{2} \left[e_1 \hat{L}_x^2 + e_2 \hat{L}_y^2 + e_3 \hat{L}_z^2 \right]. \quad (3.5)$$

¹El operador \hat{G} es el equivalente al operador \hat{L}_z que tradicionalmente se utiliza, pero con la diferencia de que es un operador cuadrático en las cantidades de momento angular. Se ha escogido la letra G para recordar la palabra geometría.

donde los parámetros e_1 , e_2 y e_3 están conectados por σ a través de la Ec. (2.14) y proporcionan la geometría de los conos elípticos, k_1^2 y k_2^2 , para que el sistema tenga una solución separable.

Al escribir los operadores anteriores en coordenadas esferoconales se pueden investigar las soluciones del átomo de Hidrógeno confinado en un cono elíptico asociado a este sistema de coordenadas. Cabe recordar que el operador \hat{G} se reduce a \hat{L}_z^2 cuando $\sigma = 60^\circ$ y se recupera el caso estudiado en la referencia [39].

3.2. Confinamiento en cono elíptico.

La Ec. (3.2) es separable en una función de la forma $\Psi = R(r)\Lambda(\chi_1)\Lambda(\chi_2)$, y la condición de frontera para el confinamiento requiere que la función de onda se anule sobre las paredes del cono elíptico. Se puede observar que en el sistema de coordenadas esferoconales las variables χ_1 y χ_2 juegan un papel simétrico y adicionalmente la invariancia ante rotaciones del Hamiltoniano hace que la condición a la frontera se pueda imponer sobre cualquiera de las dos coordenadas. Escogemos la condición a la frontera sobre el cono elíptico que abre en la dirección z de la siguiente manera:

$$\Psi(r, \chi_1 = \chi_{10}, \chi_2) = 0 \longrightarrow \Lambda(\chi_{10}) = 0 . \quad (3.6)$$

Debido a que la condición a la frontera sólo es en la parte angular, únicamente se expondrá el tratamiento de dicha parte, ya que la solución para la parte radial queda en términos de funciones asociadas de Laguerre, [39]. En la Figura 3.1 se ilustran algunos conos elípticos que producen el confinamiento para la parte angular. Hay que notar que el plano xy es independiente del sistema de coordenadas que se utilice, ya que éste se puede considerar como un cono elíptico abierto completamente.

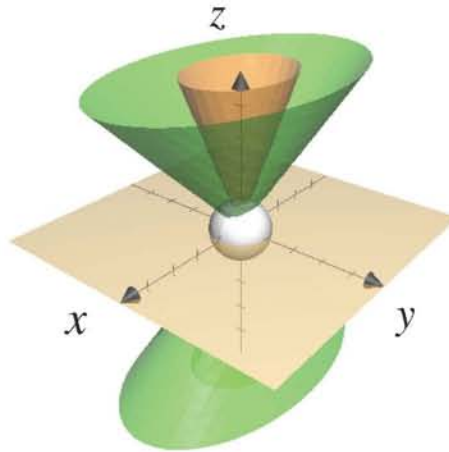


Figura 3.1: Se muestran algunos casos de conos confinantes para un valor de $k_1^2 = 0.5$. El caso del plano xy es común para conos circulares y elípticos.

Los casos límite utilizando coordenadas esferoconales ocurre cuando $k_1^2 = 1$ y $k_2^2 = 0$ obteniéndose un sistema de coordenadas esférico orientado en el eje z y en el eje x , respectivamente. El caso que corresponde a $k_1^2 = 1$ es el reportado en la referencia [39], y el caso para $k_1^2 = 0$ se encuentra en la referencia [40]². Estos casos los utilizamos como punto de referencia para confinamientos en conos

²Diferentes tipos de confinamiento para el átomo de Hidrógeno se pueden encontrar en el Capítulo 3 del Volumen 57

elípticos debido a que tanto los conos circulares, como los ángulos diédricos, se obtienen a partir de igualar los semi-ejes mayor y menor del cono elíptico, o tomando el límite en el que el eje focal se hace infinito según sea el caso. En la Figura 3.2 se ilustran los casos anteriores en comparación con algunos casos de conos elípticos ilustrativos.

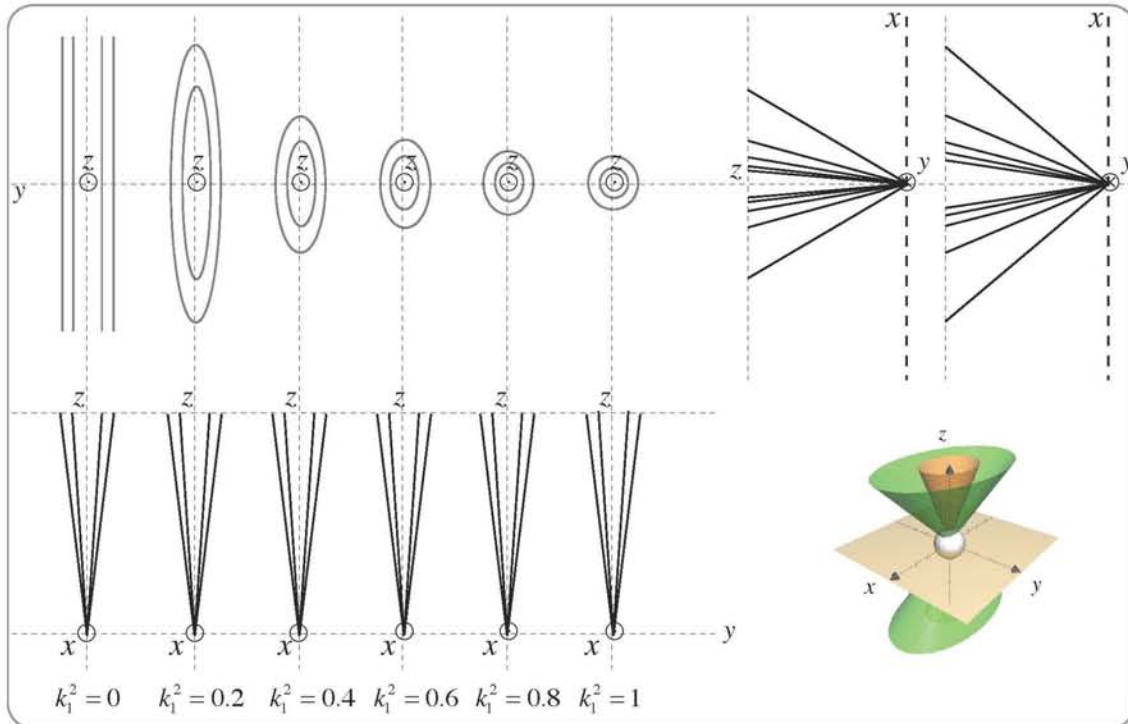


Figura 3.2: Arriba a la izquierda se muestran conos elípticos vistos desde el eje z para diferentes valores de k_1^2 . Arriba a la derecha, y abajo a la izquierda, se muestran cortes de los mismos conos vistos desde los ejes y y x respectivamente.

Procediendo de la misma forma que en el capítulo anterior al aplicar el método de separación de variables, se llega a la ecuación diferencial de Lamé para cada una de las variables angulares. Para la ecuación asociada a la variable χ_2 las soluciones son periódicas. La condición a la frontera expresada en la Ec. (3.6) tiene como consecuencia que las eigenfunciones del Hamiltoniano en la Ec. (3.2) pierdan la paridad a lo largo eje z y las soluciones son funciones de Lamé cuasi-periódicas que son del siguiente tipo:

$$\Lambda^A(\chi_1, k_1) = A(\chi_1, k_1) \sum_s a_s^A \left(\frac{1 - \text{sn}(\chi_1 | k_1)}{2} \right)^s, \quad (3.7)$$

donde los coeficientes a_s^A serán determinados por la ecuación diferencial de Lamé y la condición a la frontera en la Ec. (3.6). El término $A(\chi_1, k_1)$ representa la singularidad factorizada de la ecuación diferencial de Lamé que garantiza que la función de onda no tenga paridad a lo largo del eje z como se expone en el capítulo anterior.

del Advances in Quantum Chemistry, *The Hydrogen atom confined in semi-infinite spaces limited by conoidal boundaries*, escrito por E. Ley-Koo [30].

3.2.1. Soluciones en términos de armónicos esferoconales.

La solución en la Ec. (3.7) se introduce en la ecuación diferencial de Lamé y produce las relaciones de recurrencia de cuatro términos expuestos en las Ecs. (2.47) - (2.50). Hay que notar que en el caso de que $k_1^2 = 0$ se tiene una relación de recurrencia de dos términos, y cuando se tiene $k_1^2 = 1$ se tiene una de tres términos. La evaluación matricial de dichas soluciones, considerando matrices finitas y tomando en cuenta el número de términos necesarios para que la serie tenga la precisión deseada, proporciona las soluciones para cada una de las coordenadas de la misma forma como se hizo en el capítulo anterior.

Las funciones de Lamé que se necesitan son aquellas que no tienen la singularidad $\text{sn}(\chi_1|k_1)$ factorizada, ya que con ello se logra que la función de onda no tenga paridad a lo largo del eje z como se muestra en la Tabla 2.3. De esta manera las funciones para la coordenada χ_1 son del tipo Λ^1 , Λ^e , Λ^d y Λ^{cd} , y con éstas se construyen los armónicos esferoconales tomando funciones de Lamé complementarias que cumplan con la condición en la Ec. (2.33). Finalmente, lo que se obtiene son eigenfunciones de \hat{H} , \hat{L}^2 y \hat{G} sin paridad a lo largo del eje z , que cumplen con la condición a la frontera en la Ec. (3.6), y que se componen por el producto de una función cuasi-periódica en χ_1 y una periódica en χ_2 .

Las soluciones para la parte angular que se obtienen del tratamiento anterior y la solución para la coordenada radial en la referencia [39] proporciona las eigenenergías y eigenfunciones del átomo de Hidrógeno confinado en cono elíptico:

$$E = -\frac{Z^2 e^2}{2a_0 \nu^2} \quad \text{con} \quad \nu = n_r + \lambda + 1 \quad , \quad (3.8)$$

$$\Psi_{n_r, \lambda, n_2}(r, \chi_1, \chi_2) = N_{n_r, \lambda, n_2} e^{-\frac{r}{Z a_0 \nu}} r^\lambda {}_1F_1\left(-n_r; 2\lambda + 2; \frac{2r}{Z a_0 \nu}\right) \Lambda_{n_1}^A(\chi_1) \Lambda_{n_2}^B(\chi_2) \quad , \quad (3.9)$$

donde ν es el parámetro de energía en términos del número cuántico radial n_r y del momento angular λ ; $a_0 = \hbar^2/\mu e^2$ es el radio de Bohr; N_{n_r, λ, n_2} es la constante de normalización de la función de onda; y ${}_1F_1(a; b; x)$ es la función hipergeométrica confluyente que se derivó en la referencia [39]. Al igual que en el capítulo anterior los subíndices en las funciones angulares denotan el número de nodos de la coordenada asociada, y los superíndices indican el tipo de función de Lamé de tal forma que sean complementarias de acuerdo con la Ec. (2.33).

3.2.2. Cálculo de la presión y el momento dipolar eléctrico.

El confinamiento del átomo de Hidrógeno rompe la simetría de paridad de la función de onda a lo largo del eje z como se reconoce en la Ec. (3.9), misma que utiliza la forma cuasi-periódica de las funciones de Lamé expresada en la Ec. (3.7). Ésto hace que la nube electrónica del átomo sufra cambios debido a que la configuración espacial ya no es isotrópica, y como consecuencia se induce un momento dipolar eléctrico. Por otro lado en sistemas confinados también están asociados efectos de presión sobre las paredes confinantes [44,46]. Sin embargo, en sistemas con confinamiento en espacios semi-infinitos la presión promedio es cero, pero la cantidad física representativa en estos casos es la distribución de presión. En esta sección se expone la evaluación específica de las dos cantidades anteriores para el átomo de Hidrógeno confinado en cono elíptico para el estado base.

Primero examinemos la normalización de la función de onda completa para el estado base que de acuerdo con la Ec. (3.9) es

$$\Psi_{0\lambda 0}(r, \chi_1, \chi_2) = N_{0\lambda} r^\lambda e^{-\frac{r}{\lambda(\lambda+1)a_0}} N_{n_1 n_2} \Lambda_0^1(\chi_1, k_1; \lambda) \Lambda_0^1(\chi_2, k_2; \lambda) \quad , \quad (3.10)$$

donde los armónicos esferoconales están normalizados por $N_{n_1 n_2}$, y la constante de normalización radial es

$$N_{0\lambda}^2 = \left[\frac{2}{a_0(\lambda+1)} \right]^{2\lambda+3} \frac{1}{\Gamma(2\lambda+3)} \quad (3.11)$$

De esta manera la normalización de la función de onda completa en la Ec. (3.9), que involucra el Jacobiano de la transformación para la integración sobre todo el volumen, toma la siguiente forma

$$\begin{aligned} 1 &= \langle \Psi_{0\lambda 0} | \Psi_{0\lambda 0} \rangle = \int \int \int \Psi_{0\lambda 0}(\vec{r}) \Psi_{0\lambda 0}(\vec{r}) h_r h_{\chi_1} h_{\chi_2} dr d\chi_1 d\chi_2 \\ &= N_{0\lambda}^2 \int r^{2\lambda} e^{-\frac{2r}{(\lambda+1)a_0}} r^2 dr N_{n_1 n_2}^2 \int \int [1 - k_1^2 \text{sn}^2(\chi_1 | k_1) - k_2^2 \text{sn}^2(\chi_2 | k_2)] \times \\ &\quad [\Lambda_0^1(\chi_1, k_1; \lambda) \Lambda_0^1(\chi_2, k_2; \lambda)]^2 d\chi_1 d\chi_2 \\ &= N_{0\lambda}^2 \left[\frac{a_0(\lambda+1)}{2} \right]^{2\lambda+3} \Gamma(2\lambda+3) N_{n_1 n_2}^2 [I_{00}^1(k_1) I_{00}^1(k_2) - k_1^2 I_{00}^{s2}(k_1) I_{00}^1(k_2) \\ &\quad - k_2^2 I_{00}^1(k_1) I_{00}^{s2}(k_2)] \quad , \\ 1 &= N_{n_1 n_2}^2 [I_{00}^1(k_1) I_{00}^1(k_2) - k_1^2 I_{00}^{s2}(k_1) I_{00}^1(k_2) - k_2^2 I_{00}^1(k_1) I_{00}^{s2}(k_2)] \quad . \end{aligned} \quad (3.12)$$

En donde se ha introducido una notación especial para sintetizar las integrales sobre las coordenadas χ_1 y χ_2 . Los superíndices indican el tipo y la potencia de la función elíptica de Jacobi involucrada y los subíndices indican los nodos de las funciones de Lamé que caracterizan al estado del sistema en su parte angular³.

Ahora bien, el valor esperado del momento dipolar eléctrico, $\vec{p} = -e\vec{r}$, para el átomo de Hidrógeno confinado en cono elíptico en el estado base es

$$\begin{aligned} \langle \vec{p} \rangle &= \frac{\langle \Psi_{0\lambda 0} | -e\vec{r} | \Psi_{0\lambda 0} \rangle}{\langle \Psi_{0\lambda 0} | \Psi_{0\lambda 0} \rangle} = -e \frac{\int \int \int \Psi_{0\lambda 0}(\vec{r}) [x\hat{i} + y\hat{j} + z\hat{k}] \Psi_{0\lambda 0}(\vec{r}) h_r h_{\chi_1} h_{\chi_2} dr d\chi_1 d\chi_2}{\langle \Psi_{0\lambda 0} | \Psi_{0\lambda 0} \rangle} \\ &= -e \left[\frac{a_0(\lambda+1)}{2} \right] (2\lambda+3) \frac{[I_{00}^{s1}(k_1) I_{00}^{d1}(k_2) - k_1^2 I_{00}^{s3}(k_1) I_{00}^{d1}(k_2) - k_2^2 I_{00}^{s1}(k_1) I_{00}^{s2d1}(k_2)]}{[I_{00}^1(k_1) I_{00}^1(k_2) - k_1^2 I_{00}^{s2}(k_1) I_{00}^1(k_2) - k_2^2 I_{00}^1(k_1) I_{00}^{s2}(k_2)]} \hat{k} \quad . \end{aligned} \quad (3.13)$$

donde se hace uso de la notación introducida en el párrafo anterior, y se ha utilizado que las componentes transversales al eje z son cero debido a que la función de onda conserva su paridad a lo largo de dichos ejes.

³La notación que se introduce para las integrales tiene en general la siguiente nomenclatura: $I_{n_1 n_2}^{A\#}$, donde los superíndices "A" y "#" denotan el tipo de función elíptica involucrada y su potencia, respectivamente. La función de Lamé involucrada se encuentra elevada al cuadrado debido a que se está evaluando un valor esperado y los subíndices $n_1 n_2$ denotan los nodos de la función de Lamé en cada una de las coordenadas respectivas. Un ejemplo de lo anterior es:

$$I_{00}^{s3d1}(k_1) = \int_0^{\chi_{10}} \text{sn}^3(\chi_1 | k_1) \text{dn}(\chi_1 | k_1) [\Lambda_0^1(\chi_1, k_1; \lambda)]^2 d\chi_1 \quad ,$$

donde se observa que la función $\text{sn}(\chi_1 | k_1)$ está elevada al cubo como lo indica el símbolo $s3$; la función tipo $\text{dn}(\chi_1 | k_1)$ está elevada a la primera potencia aludiendo a $d1$; y los subíndices 00 están asociados al armónico esferoconal del estado base que tiene cero nodos en ambas coordenadas y por ello aparece la función $\Lambda_0^1(\chi_1, k_1; \lambda)$ elevada al cuadrado.

El cálculo de la distribución de presión para volúmenes finitos se hace calculando la derivada negativa de la energía respecto del volumen. En el caso de confinamiento en espacios semi-infinitos la presión promedio es cero. Como consecuencia de ello se calculan los efectos de la distribución de presión sobre las fronteras confinantes, tal como se ha hecho para fronteras paraboloidales en la referencia [44].

En el caso del confinamiento en cono elíptico la energía es función de la frontera χ_{10} y del elemento diferencial de volumen que involucra el Jacobiano de la transformación de coordenadas en la Ec. (2.23). De acuerdo con el trabajo de Hirschfelder [46] la densidad de energía en este caso se escribe como

$$\varepsilon(r, \chi_{10}, \chi_2) \Delta r \Delta \chi_2 = \frac{\left(\int_0^{\chi_{10}} h_r h_{\chi_1} h_{\chi_2} \Psi^* \hat{H} \Psi d\chi_1 \right) \Delta r \Delta \chi_2}{\langle \Psi | \Psi \rangle}, \quad (3.14)$$

en donde el elemento de volumen tiene un área $h_r h_{\chi_2} \Delta r \Delta \chi_2$ cerca del cono con forma elíptica caracterizado por $\chi_1 = \chi_{10}$. El cambio de la densidad de energía en la Ec. (3.14) conforme la frontera del cono elíptico cambia infinitesimalmente, dividida entre el área antes mencionada, proporciona una expresión para la distribución de presión

$$P(r, \chi_{10}, \chi_2) = - \frac{1}{h_r h_{\chi_2} \Delta r \Delta \chi_2} \frac{\partial}{h_{\chi_{10}} \partial \chi_{10}} \varepsilon(r, \chi_{10}, \chi_2) \Delta r \Delta \chi_2. \quad (3.15)$$

La evaluación de la distribución de presión se hace numéricamente utilizando los resultados de la sección anterior, y para ello la integral de la densidad de energía en la Ec. (3.14),

$$\begin{aligned} \int_0^{\chi_{10}} [1 - k_1^2 \text{sn}^2(\chi_1 | k_1) - k_2^2 \text{sn}^2(\chi_2 | k_2)] [\Lambda_0^1(\chi_1, k_1; \lambda)]^2 d\chi_1 \\ = \text{dn}^2(\chi_2 | k_2) I_{00}^1(\chi_{10}, k_1) - k_1^2 I_{00}^{s2}(\chi_{10}, k_1), \end{aligned} \quad (3.16)$$

es multiplicada por los factores que involucran a la función de onda y el eigenvalor de energía correspondiente,

$$r^2 N_{0\lambda}^2 r^{2\lambda} e^{-\frac{2r}{(\lambda+1)a_0}} N_{n_1 r_2}^2 [\Lambda_0^1(\chi_2, k_2; \lambda)]^2 E_{0\lambda}. \quad (3.17)$$

De esta manera la expresión final para la distribución de presión toma la siguiente forma

$$\begin{aligned} P(r, \chi_{10}, \chi_2) = \left(\frac{2e}{a_0^2} \right)^2 \frac{1}{[1 - k_1^2 \text{sn}^2(\chi_{10} | k_1) - k_2^2 \text{sn}^2(\chi_2 | k_2)]} \\ \times \frac{\partial}{\partial \chi_{10}} \left\{ \frac{\left(\frac{2r}{a_0} \right)^{2\lambda} e^{-\frac{2r}{(\lambda+1)a_0}} [\Lambda_0^1(\chi_2)]^2 [\text{dn}^2(\chi_2 | k_2) I_{00}^1(\chi_{10}, k_1) - k_1^2 I_{00}^{s2}(\chi_{10}, k_1)]}{\Gamma(2\lambda + 3)(\lambda + 1)^{2\lambda+5} [I_{00}^1(k_1) I_{00}^1(k_2) - k_1^2 I_{00}^{s2}(k_1) I_{00}^1(k_2) - k_2^2 I_{00}^1(k_1) I_{00}^{s2}(k_2)]} \right\}, \end{aligned} \quad (3.18)$$

requiriendo una evaluación numérica y cuyos resultados se presentan en la siguiente sección.

3.3. Resultados.

En la Sección 3.3.1 se presentan los resultados para el espectro del átomo de Hidrógeno confinado en cono elíptico, y debido a que las soluciones no involucran aproximaciones se pueden hacer cálculos de manera rápida, precisa y eficiente de otras propiedades del sistema⁴. En las Secciones 3.3.2 y 3.3.3

⁴En las tablas que corresponden a esta sección se ponen los valores numéricos completos debido a que hay espacio suficiente. Cabe mencionar que éstos complementan algunos de los valores truncados que se mostraron en las Tablas 2.9 - 2.11 del capítulo anterior.

se presentan los resultados sobre los cálculos del momento dipolar eléctrico y la distribución de presión sobre la frontera confinante expuestos en la Sección 3.2.2. Hay que destacar que en estas secciones se utiliza la forma exacta de las eigenfunciones en la Ec. (3.9) para obtener los resultados, mismos que fueron publicados en la referencia [5].

3.3.1. Espectro de energía.

Con la introducción de las diferentes fronteras, el espectro del átomo de Hidrógeno se ve modificado. En la ecuación (3.8) se puede ver que el espectro de energía depende explícitamente de λ a través de ν , y cuando λ toma valores enteros se recupera la expresión que tradicionalmente se conoce. De hecho la energía depende implícitamente de la frontera confinante a través de λ como se muestra en las Tablas 3.1 y 3.2.

En la Tabla 3.1 se muestran los resultados del estados base, $0^1 0^1$, y los valores de la frontera confinante, $\text{sn}(\chi_{10}|\sigma)$, para diferentes valores del momento angular, λ , en términos del parámetro de asimetría σ . Al igual que en el capítulo anterior se puede observar que para el confinamiento por cono circular, $\sigma = 60^\circ$, se obtiene el caso cuasi-libre cuando $\lambda \rightarrow 0$ en el que se excluye en forma asintótica al semi eje negativo en z . Este mismo estado para confinamiento en ángulos diédros, $\sigma = 0^\circ$, no es asintótico ya que el valor inicial es $\lambda = 0.5$ excluyendo al semi plano ($x = 0, y = 0, z < 0$). Para valores de σ entre 60° y 0° la geometría equivalente al cuasi-libre es una cuña triangular que tiene como bisectriz al eje z negativo y su base orientada a lo largo del eje x . Los valores iniciales de λ para los casos intermedios se obtienen numéricamente. En la Figura 3.3 se encuentran algunas ilustraciones sobre el comportamiento de la frontera confinante en relación con la descripción anterior.

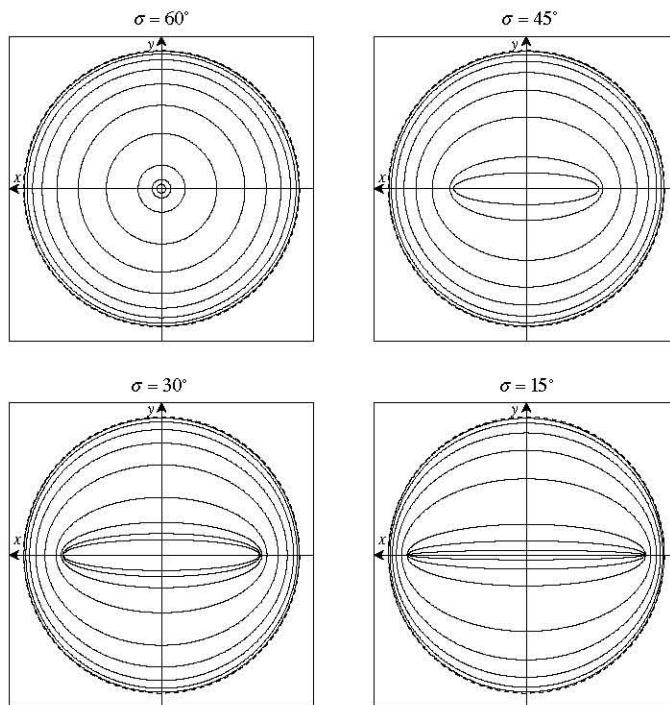


Figura 3.3: Vista desde el eje z^- de las intersecciones de los conos elípticos con la esfera de radio r . Las curvas mostradas son la frontera confinante para el estado base del átomo de Hidrógeno confinado cuando $\lambda \rightarrow 0$. En las imágenes se muestran valores de $\sigma = 60^\circ, 45^\circ, 30^\circ, 15^\circ$.

También se puede observar una frontera común cuando $\lambda = 1$ en el que todas las familias de conos elípticos degeneran en el plano $z = 0$, ó en forma equivalente $\text{sn}(\chi_{10}|\sigma) = 0$. Éste marca un comportamiento cuantitativamente diferente de la energía para los valores sucesivos de σ cuando la frontera está por abajo o por arriba de este plano. De hecho, para valores fijos de λ menores que la unidad las fronteras confinantes se ubican más abajo a medida que σ decrece, y el caso contrario se observa para valores de λ mayores que la unidad en los que la frontera se ubica por arriba. El comportamiento anterior es resultado de la geometría de los conos, ya que para configuraciones con frontera $\text{sn}(\chi_{10}|\sigma) < 0$ se tiene que el semi-eje mayor a lo largo de la dirección x confina más que en el eje y , pero cuando el cono elíptico está el parte superior, $\text{sn}(\chi_{10}|\sigma) > 0$, se tiene mayor confinamiento en la dirección x en comparación con y . De esta manera el plano $z = 0$ resulta un buen punto de referencia para el comportamiento de la energía al no depender de σ . Además dicho plano representa al modelo de Levine para átomo de Hidrógeno confinado por planos [36]. El comportamiento que se ha descrito también se extiende de manera natural a los estados excitados.

n_1^A	n_2^B	λ	$\text{sn}(\chi_{10} \sigma)$					
			$\sigma = 60^\circ$	45°	30°	15°	0°	
0^1	0^1	$\rightarrow 0$	$\rightarrow -1$					
		0.1	-0.999906976					
		0.2	-0.985274627					
		0.3	-0.916431613	-0.973150793	-0.9999666195			
		0.4	-0.796957609	-0.855037074	-0.913212272	-0.974767243		
		0.5	-0.652229531	-0.701678296	-0.757287892	-0.833768778	-1	
		0.6	-0.502236678	-0.540800620	-0.585675586	-0.651477301	-0.866025403	
		0.7	-0.358314457	-0.385914744	-0.418295992	-0.466440018	-0.623489801	
		0.8	-0.225741316	-0.243106520	-0.263405573	-0.293357797	-0.382683432	
		0.9	-0.106309837	-0.114455616	-0.123878442	-0.137512007	-0.173648177	
		1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
		1.5	0.372342908	0.399471690	0.426849829	0.458159450	0.5	
		2	0.577350269	0.616787519	0.650115167	0.679702285	0.707106781	
		2.5	0.698270708	0.742236912	0.772153705	0.793164389	0.809016994	
		3	0.774596669	0.818895387	0.842675531	0.856568346	0.866025403	
		3.5	0.825549012	0.867934044	0.885825812	0.895006230	0.900968867	
		4	0.861136311	0.900514202	0.913700362	0.919917063	0.923879532	
		4.5	0.886922240	0.922891659	0.932595140	0.936938999	0.939692620	
		5	0.906179845	0.938735129	0.945939809	0.949070763	0.951056516	

Tabla 3.1: Valores de la frontera confinante, $\text{sn}(\chi_{10}|\sigma)$, en términos del momento angular λ para el estado base y diferentes familias de conos elípticos con $\sigma \in [60^\circ, 0^\circ]$.

En la Tabla 3.2 se muestran los primeros estados excitados y éstos, a diferencia del estado base, no tienen casos asintóticos cuando se trata de conos circulares. Como punto de referencia los valores para confinamiento por conos circulares, $\sigma = 60^\circ$, coinciden con los reportados en la referencia [39], pero los resultados que aquí se presentan se obtuvieron en forma independiente utilizando las herramientas desarrolladas en la presente investigación. Los estados que se presentan son los que corresponden al primer y segundo estado de excitación en la función de onda en la parte angular. Éstos se caracterizan

por tener uno y dos nodos, respectivamente, además del nodo que corresponde a la frontera confinante. Una característica importante ocurre cuando λ toma valores enteros y la frontera se convierte en el plano $z = 0$ común para diferentes valores de σ . En este caso se tiene un comportamiento similar al del estado base, es decir, para valores fijos de λ por debajo del valor entero que produce el plano se tiene que la frontera se ubica más abajo a medida que σ decrece, y para valores por encima de dicho valor la frontera se ubica más arriba. Otra característica importante de los estados excitados es que se recuperan las degeneraciones por pares de los casos para confinamiento en cono circular, ya que la función elíptica de Jacobi $\text{dn}(\chi_{10}|\sigma) \rightarrow \text{cn}(\chi_{10}|\sigma)$ cuando $\sigma \rightarrow 60^\circ$. Las parejas de estados a los que se hace referencia son $(0^d 1^s, 0^c 1^c)$, $(1^d 1^s, 1^c 1^c)$ y $(0^{12^1}, 0^{dc2^sc})$, y en la Tabla 3.2 se puede ver que están degenerados para $\sigma = 60^\circ$ y se desdoblán para $\sigma < 60^\circ$. Otro punto a destacar es que los estados excitados aparecen para valores de λ cada vez mayores, es decir, el estado excitado con un nodo aparece después de $\lambda = 1$ y el segundo estado excitado, con dos nodos, aparece después de $\lambda = 2$ y así sucesivamente. También se puede observar que en general para todos los estados se tiene que cuando $\lambda \rightarrow \infty$ la frontera se cierra alrededor del eje z .

n_1^A	n_2^B	λ	$\text{sn}(\chi_{10} \sigma)$				
			$\sigma = 60^\circ$	45°	30°	15°	0°
1^1	0^1	1.5	-0.903776130	-0.957844724	-0.987158646	-0.998368542	-1
		2	-0.577350269	-0.616787519	-0.650115167	-0.679702285	-0.707106781
		2.5	-0.255466238	-0.272228853	-0.285278981	-0.296724240	-0.309016994
		3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
		3.5	0.193626778	0.204648448	0.211331392	0.216766598	0.222520933
		4	0.339981043	0.357786920	0.367415487	0.375006209	0.382683432
		4.5	0.451789833	0.473495760	0.484099967	0.492199252	0.5
		5	0.538469310	0.562187138	0.572774363	0.580594195	0.587785252
0^d	1^s	1.5	-0.419443051	-0.469729143	-0.533574063	-0.638522998	-1
		2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
		2.5	0.269702885	0.301531586	0.339924904	0.395686832	0.5
		3	0.447213595	0.498939888	0.556868073	0.626781082	0.707106781
		3.5	0.568586940	0.632655791	0.697235557	0.758908841	0.809016994
		4	0.654653670	0.726048414	0.788692290	0.835393915	0.866025403
		4.5	0.717658320	0.792855660	0.848533226	0.881606386	0.900968867
		5	0.765055323	0.841466140	0.888083683	0.911074757	0.923879532
0^c	1^c	1.5	-0.419443051	-0.434617873	-0.450078620	-0.468879397	-0.5
		2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
		2.5	0.269702885	0.279096322	0.287847589	0.297230671	0.309016994
		3	0.447213595	0.462131865	0.474766606	0.486890769	0.5
		3.5	0.568586940	0.586620303	0.600337994	0.612140725	0.623489801
		4	0.654653670	0.674282715	0.687602900	0.697974016	0.707106781
		4.5	0.717658320	0.737909686	0.750131786	0.758849549	0.766044443
		5	0.765055323	0.785301918	0.796166307	0.803357689	0.809016994

Tabla 3.2. Continúa en la siguiente página.

Continuación de la Tabla 3.2.

n_1^A	n_2^B	λ	$\text{sn}(\chi_{10} \sigma)$				
			$\sigma = 60^\circ$	45°	30°	15°	0°
2^1	0^1	2.5	-0.956364707	-0.994445096	-0.999636813	-0.999916274	-1
		3	-0.774596669	-0.818895386	-0.842675531	-0.856568346	-0.866025403
		3.5	-0.551448547	-0.582214507	-0.599512329	-0.612073618	-0.623489801
		4	-0.339981043	-0.357786920	-0.367415487	-0.375006209	-0.382683432
		4.5	-0.155672711	-0.163246711	-0.167140948	-0.170319359	-0.173648177
		5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
1^d	1^s	2.5	-0.736331247	-0.819793782	-0.904939760	-0.978590760	-1
		3	-0.447213595	-0.498939888	-0.556868073	-0.626781082	-0.707106781
		3.5	-0.199684372	-0.222542889	-0.247089818	-0.274746628	-0.309016994
		4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
		4.5	0.158787692	0.176143637	0.191765703	0.206147948	0.222520933
		5	0.285231516	0.315411866	0.339744318	0.360478745	0.382683432
1^c	1^c	2.5	-0.736331247	-0.759967778	-0.778345570	-0.794265787	-0.809016994
		3	-0.447213595	-0.462131865	-0.474766606	-0.486890769	-0.5
		3.5	-0.199684372	-0.206233368	-0.211638027	-0.216792669	-0.222520933
		4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
		4.5	0.158787692	0.163633069	0.167179637	0.170320812	0.173648177
		5	0.285231516	0.293559503	0.299248616	0.304082431	0.309016994
0^1	2^1	2.5	-0.331861432	-0.362206548	-0.410180944	-0.505036522	-1
		3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
		3.5	0.221852139	0.243742713	0.278282258	0.339203149	0.5
		4	0.377964473	0.416399032	0.474766606	0.565687027	0.707106781
		4.5	0.491843740	0.543064297	0.616455952	0.712621225	0.809016994
		5	0.577350269	0.638502612	0.719488320	0.804834735	0.866025403
0^{dc}	2^{sc}	2.5	-0.331861432	-0.356968138	-0.385038412	-0.423202332	-0.5
		3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
		3.5	0.221852139	0.238295992	0.255681178	0.277072140	0.309016994
		4	0.377964473	0.405345379	0.432531458	0.462736147	0.5
		4.5	0.491843740	0.526510845	0.558429902	0.590147847	0.623489801
		5	0.577350269	0.616787519	0.650115167	0.679702285	0.707106781

Tabla 3.2: Valores de la frontera confinante, $\text{sn}(\chi_{10}|\sigma)$, en términos del momento angular λ para los primeros estados excitados y diferentes familias de conos elípticos con $\sigma \in [60^\circ, 0^\circ]$. Las entradas en las primeras dos columnas describen el número de nodos en cada coordenada de los armónicos esferoconales.

En la Figura 3.4 se muestra la energía del átomo de Hidrógeno confinado en cono elíptico para diferentes asimetrías. La frontera está caracterizada por $\text{sn}(\chi_{10}|\sigma)$, y la energía está escalada en unidades de $e^2/2a_0$. Los números cuánticos que caracterizan a los estados se denotan por (n_r, n_1^A, n_2^B) , donde n_r es la excitación radial, y n_1^A, n_2^B contabilizan los nodos en cada una de las coordenadas angulares χ_1 y χ_2 , respectivamente.

Como puntos de referencia generales, en la Figura 3.4 se puede observar el caso $\sigma = 60^\circ$ dando curvas idénticas a las de la referencia [39], pero los resultados mostrados son producto del tratamiento que aquí se introduce. También se puede observar la frontera $\text{sn}(\chi_1|\sigma) = 0$ con una línea punteada

vertical, y que es común para muchos estados con diferentes asimetrías. Ésto es debido a que el plano xy es un nodo común para las eigenfunciones con paridad bien definida con cualquier asimetría, debido a que la serie en la Ec. (3.7) es finita cuando λ toma valores enteros como se puede ver en las relaciones de recurrencia en las Ecs. (2.47)-(2.50). También se tiene que en general para asimetrías con $\sigma \neq 60^\circ$ y $\text{sn}(\chi_1|\sigma) < 0$ la energía es mayor comparada con los mismos estados con $\sigma = 60^\circ$, y cuando $\text{sn}(\chi_{10}|\sigma) > 0$ la energía es menor comparada con los mismos estados del mismo caso. Sin embargo, cuando $\text{sn}(\chi_{10}|\sigma) \rightarrow 1$ todas la energías degeneran en cero en el límite de ionización debido a la dependencia de la energía con los números cuánticos ν y λ . En la primera línea de la Figura 3.4 se muestra el espectro para el estado base $0\ 0^1\ 0^1$ y los estados con $n_r, n_1^A = 1, 2$ y $n_2^B = 0$. Estos estados se construyen a partir de los datos de las Tablas 3.1 - 3.2, y como se puede observar no hay estados degenerados. También se puede ver que conforme σ disminuye la energía aumenta para los estados con los mismos números cuánticos y la misma frontera de confinamiento.

Como se ha mencionado, el comportamiento del estado base es particularmente interesante debido a que su energía en el caso $\sigma = 60^\circ$ tiende a -1 de forma asintótica conforme la frontera se va hacia -1 , en concordancia con la Tabla 3.1, que corresponde al átomo de Hidrógeno cuasi-libre, ya que la función de onda angular tiene posibilidad de estar sobre toda la esfera excepto en el punto $(0, 0, -1)$. Para las otras asimetrías del caso cuasi-libre se tiene un comportamiento similar pero en lugar de que la función de onda no tenga acceso a un punto, ésta no tiene acceso a una sección de arco circular que resulta de la intersección de la esfera con la cuña triangular descrita en los párrafos anteriores. La Figura 3.3 también ilustra la proyección sobre el plano xy de la intersección de cada uno de los conos elípticos confinantes con la esfera para el estado base con diferentes valores de σ . La vista que se muestra es desde el eje z negativo, se puede observar que conforme $\lambda \rightarrow 0$ los conos se van cerrando a lo largo del eje z hasta formar un punto en el caso con $\sigma = 60^\circ$, o un segmento para $\sigma < 60^\circ$. También se ilustra el caso con $\lambda = 1$, que es el círculo dibujado con línea punteada y que representa el plano xy común para todas la asimetrías.

Los estados excitados que se muestran en el segundo y tercer renglón de la Figura 3.4 corresponden a estados con $n_1^B = 1$ y $n_1^B = 2$, respectivamente. Como se puede observar en la Figura 3.4 se tiene que para $\sigma = 60^\circ$ los estados están doblemente degenerados debido a que el confinamiento es por conos circulares haciendo que la dirección x y y sean equivalentes. Para $\sigma < 60^\circ$ se puede observar que los niveles de energía se separan para la misma frontera haciendo que los estados ya no estén degenerados. Cuando los estados llegan a la frontera que representa el plano xy , $\text{sn}(\chi_{10}|\sigma) = 0$, se recuperan las degeneraciones por pares ya que λ toma valores enteros al igual que en el modelo de Levine [36]. Lo anterior se debe a que las funciones de onda sin confinamiento tienen de manera natural a dicho plano como una superficie nodal. Para fronteras de confinamiento con $\text{sn}(\chi_{10}|\sigma) > 0$ se tiene que el orden de los niveles de energía cambia en comparación con los mismos pero con $\text{sn}(\chi_{10}|\sigma) < 0$. Esto es consecuencia directa de la forma de los conos elípticos dependiendo de la posición en la que se encuentra la función de onda respecto a la frontera. Esto se puede entender si consideramos que para conos elípticos ubicados por debajo del plano xy la función de onda se encuentra por *afuera* y el semieje mayor a lo largo del eje x ofrece mayor confinamiento. Por otro lado para conos elípticos por arriba del plano xy se tiene que la función de onda se encuentra por *dentro* del cono y el semieje menor a lo largo del eje y ofrece un confinamiento mayor. Finalmente, al igual que para el estado base, en el límite de ionización todos los estados excitados tienden a cero, $E \rightarrow 0$, cuando la frontera se va cerrando a lo largo del eje z positivo, $\text{sn}(\chi_{10}|\sigma) \rightarrow 1$, como consecuencia de que $\lambda \rightarrow \infty$ y $\nu \rightarrow \infty$.

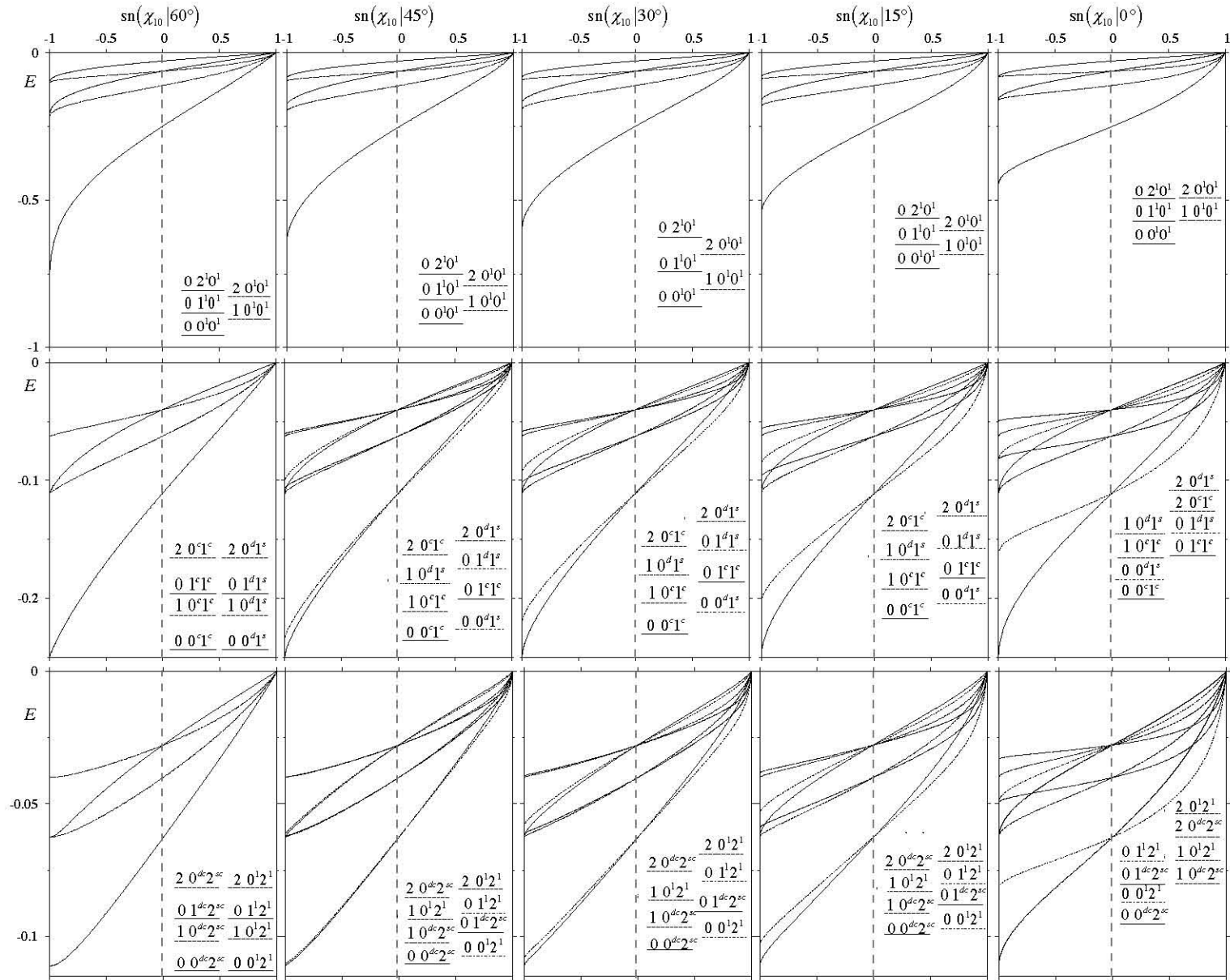


Figura 3.4: Espectros de energía para los primeros niveles de energía en el átomo de Hidrógeno confinado por la frontera $sn(\chi_{10}|\sigma)$. E está en unidades de $e^2/2a_0$.

3.3.2. Momento dipolar eléctrico.

Como se explicó en la Sección 3.2.2, el momento dipolar para el átomo de Hidrógeno confinado en cono elíptico se calcula utilizando la Ec. (3.13) para diferentes familias de conos. La Tabla 3.3 contiene resultados numéricos ilustrativos de $\langle p_z \rangle$ en unidades de ea_0 para $\sigma = 60^\circ, 45^\circ, 30^\circ, 15^\circ$ y 0° con valores sucesivos de λ , que están en correspondencia con los reportados para fronteras confinantes del estado base en la Tabla 3.1. En particular, se puede observar que el caso con $\sigma = 60^\circ$ y $\lambda \rightarrow 0$, átomo Hidrógeno cuasi-libre, se tiene que $\langle p_z \rangle \neq 0$ ya que el semi-eje z negativo es excluido provocando un momento dipolar eléctrico. También se tiene el caso con $\lambda = 1$ que representa a los conos elípticos cuando degeneran en el plano xy o también llamado plano de Levine [36], y el valor del momento dipolar, $-3.75ea_0$, es común para todos los valores de σ .

En la Figura 3.5 se muestra la gráfica del momento dipolar eléctrico como función de la frontera $\text{sn}(\chi_{10}|\sigma)$ para diferentes valores de σ . En ella se puede observar que cuando $\text{sn}(\chi_{10}|\sigma) \rightarrow -1$ se tiene que el momento dipolar eléctrico es distinto de cero debido a que el confinamiento, por muy pequeño que éste sea, rompe la simetría esférica del sistema al empujar al electrón al hemisferio norte. También se puede observar como punto de referencia el valor de $-3.75ea_0$ que se menciona en el párrafo anterior. Al igual que en los resultados previos, se tiene el intercambio del orden en las curvas de $\langle p_z(\sigma) \rangle$ cuando éstas pasan por el plano xy . Finalmente se tiene que el momento dipolar eléctrico tiende a $-\infty$ conforme la frontera se va cerrando en el hemisferio norte, $\text{sn}(\chi_{10}|\sigma) \rightarrow 1$. Lo anterior se puede entender como consecuencia de que el momento dipolar es proporcional a la distancia promedio de la nube electrónica, misma que va aumentando conforme el cono elíptico se va cerrando alrededor del eje z .

λ	$\langle p_z(\sigma) \rangle$				
	$\sigma = 60^\circ$	45°	30°	15°	0°
0.1	0.191066656				
0.2	0.459118663				
0.3	0.783459476	0.779727394	0.761185423		
0.4	1.145147851	1.142998701	1.132099879	1.101273032	
0.5	1.533201481	1.531858044	1.524998095	1.505328396	1.273239545
0.6	1.942006171	1.940973121	1.936993827	1.924957209	1.800501085
0.7	2.368883828	2.368319068	2.366124961	2.359519375	2.301041109
0.8	2.812691795	2.812449271	2.811489607	2.808594839	2.786754657
0.9	3.273060748	3.273007802	3.272783460	3.272067942	3.267422504
1	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75
1.5	6.391518708	6.389775773	6.383238299	6.366847993	6.317763667
2	9.483555576	9.475717868	9.448389379	9.392122294	9.280776521
2.5	13.04691937	13.025289506	12.962911225	12.860392050	12.705087300
3	17.09284269	17.050277177	16.944585612	16.799163356	16.611327853
3.5	21.62752403	21.555693679	21.403449991	21.221373000	21.007816162
4	26.65458539	26.545562649	26.347360186	26.134290236	25.898389808
4.5	32.17626282	32.023110830	31.781645923	31.541536664	31.285237672
5	38.19400379	37.991059076	37.709713968	37.445567881	37.169519149

Tabla 3.3: Momento dipolar eléctrico, en unidades de $[ea_0]$, para el átomo de Hidrógeno en el estado base como función del momento angular y diferentes familias de cono elípticos caracterizados por σ .

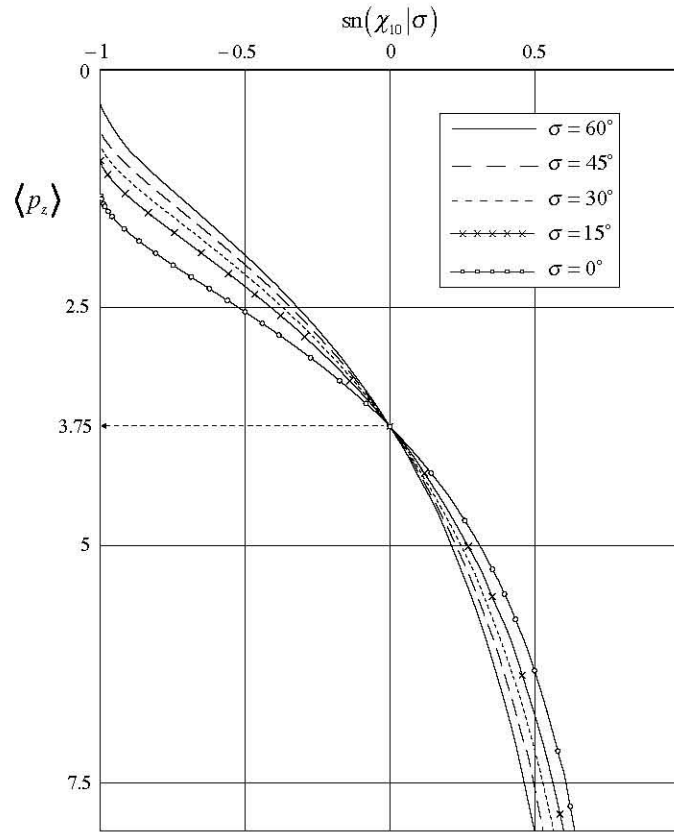


Figura 3.5: Momento dipolar eléctrico, en unidades de $[ea_0]$, para el átomo de Hidrógeno en el estado base como función de la frontera confinante, $\text{sn}(\chi_{10}|\sigma)$, y diferentes valores de $\sigma = 60^\circ, 45^\circ, 30^\circ, 15^\circ$ y 0° .

3.3.3. Presión.

La distribución de presión del átomo de Hidrógeno confinado en cono elíptico para el estado base se hace utilizando la Ec. (3.18). En las Tablas 3.4 y 3.5 se muestran resultados ilustrativos para los conos elípticos confinantes en el hemisferio sur y norte, respectivamente. En las tablas se pueden apreciar valores de presión máxima, P_{max} , su posición radial ρ_{max} , y la posición radial, ρ_0 , cuando la distribución de presión se anula⁵. Los resultados reportados son para generatrices que están a lo largo de los semiejes mayor, $\text{sn}(\chi_2|\sigma) = \pm 1$, y menor, $\text{sn}(\chi_2|\sigma) = 0$, del cono elíptico. En la Tabla 3.4 se encuentran los valores cuando la frontera se ubica en la parte de abajo del plano ecuatorial, en particular $\text{sn}(\chi_{10}|\sigma) = -1/\sqrt{2}$, y la función de onda está en el hemisferio norte, mientras que en la Tabla 3.5 se muestran los valores correspondientes cuando la frontera se ubica por arriba del plano ecuatorial, en particular $\text{sn}(\chi_{10}|\sigma) = 1/\sqrt{2}$, y la función de onda se encuentra dentro del cono elíptico. Se hace la observación que para el caso $\sigma = 0^\circ$ y $\text{sn}(\chi_2|\sigma) = \pm 1$ la presión es nula para todos los radios debido a que el confinamiento es por ángulos diédros con eje a lo largo de dicha generatriz.

⁵De acuerdo con la Ec. (3.18) la unidad natural para ρ_{max} y ρ_0 es $2r/a_0$.

$\text{sn}(\chi_2 \sigma) = \pm 1$					
σ	60°	45°	30°	15°	0°
$P_{max} [10^{11} \text{ Pa}]$	4.2303	2.9928	1.9816	1.3218	0.0
$\rho_{max} [2r/a_0]$	0.8643	0.9949	1.1274	1.3110	–
$\rho_0 [2r/a_0]$	6.9327	8.2127	9.3249	11.1505	–
$\text{sn}(\chi_2 \sigma) = 0$					
σ	60°	45°	30°	15°	0°
$P_{max} [10^{11} \text{ Pa}]$	4.2303	3.4521	2.5161	2.0463	1.3750
$\rho_{max} [2r/a_0]$	0.8643	0.9454	1.0380	1.1626	1.4958
$\rho_0 [2r/a_0]$	6.9327	6.9929	7.0951	7.3298	8.2262

Tabla 3.4: Valores ilustrativos para el máximo y ceros de la distribución de presión para posiciones de las generatrices $\text{sn}(\chi_2|\sigma) = \pm 1, 0$. Los valores que se muestran es cuando la frontera confinante se encuentra abajo, $\text{sn}(\chi_{10}|\sigma) = -1/\sqrt{2}$, y la función de onda está *afuera* del cono elíptico.

$\text{sn}(\chi_2 \sigma) = \pm 1$					
σ	60°	45°	30°	15°	0°
$P_{max} [10^8 \text{ Pa}]$	19.4404	3.0215	1.2103	0.3345	0.0
$\rho_{max} [2r/a_0]$	14.3758	13.1844	12.1201	11.3908	–
$\rho_0 [2r/a_0]$	31.7248	36.4896	40.1101	45.5072	–
$\text{sn}(\chi_2 \sigma) = 0$					
σ	60°	45°	30°	15°	0°
$P_{max} [10^9 \text{ Pa}]$	1.9440	2.4693	3.4320	4.3594	7.7368
$\rho_{max} [2r/a_0]$	14.3758	12.099	10.9131	10.0289	9.2579
$\rho_0 [2r/a_0]$	31.7248	27.0545	25.2315	23.9135	22.6804

Tabla 3.5: Valores ilustrativos para el máximo y ceros de la distribución de presión para posiciones de las generatrices $\text{sn}(\chi_2|\sigma) = \pm 1, 0$. Los valores que se muestran es cuando la frontera confinante se encuentra arriba, $\text{sn}(\chi_{10}|\sigma) = 1/\sqrt{2}$, y la función de onda está *dentro* del cono elíptico.

En la Figura 3.6 se presentan las gráficas de la distribución de presión como función del radio sobre las generatrices de los ejes mayor y menor del cono elíptico en correspondencia con las Tablas 3.4 y 3.5. En la parte de la izquierda se muestran las gráficas para el confinamiento con el cono elíptico por debajo del plano xy , y a la derecha cuando éste se ubica por encima. Es de llamar la atención, al igual que en las tablas anteriores, que se tiene una diferencia de tres órdenes de magnitud en el máximo de la presión dependiendo de la ubicación de la frontera. El principal responsable de esta diferencia es el rápido cambio de la energía en el hemisferio sur respecto al cambio más lento en el hemisferio norte como se puede ver en el primer renglón de la Figura 3.4. Otra diferencia importante es la ubicación de los máximos de la distribución de presión, ya que el factor r^λ en la función de onda, Ec. (3.9), y que elevado al cuadrado al momento de calcular la distribución de presión, Ec. (3.18), se traduce en un corrimiento hacia la derecha de dicho máximo cuando se toman valores cada vez mayores de λ para conos confinantes en el hemisferio norte.

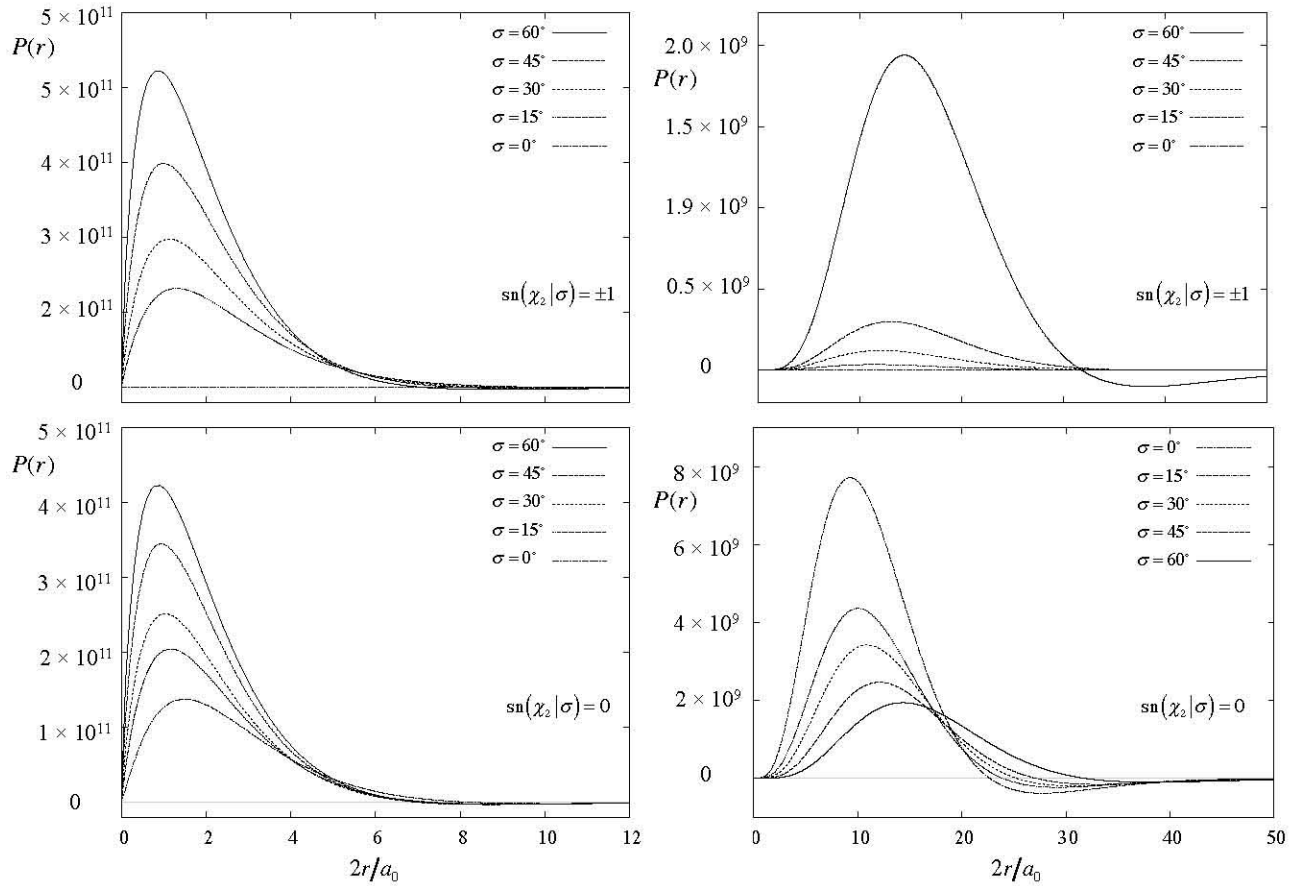


Figura 3.6: Distribución de presión como función de la coordenada radial a lo largo de las generatrices del cono elíptico y en las posiciones del semieje mayor, $\text{sn}(\chi_2|\sigma) = \pm 1$, y menor, $\text{sn}(\chi_2|\sigma) = 0$. En la columna izquierda se muestra el caso representativo de conos elípticos debajo del ecuador, $\text{sn}(\chi_{10}|\sigma) = -1/\sqrt{2}$, y en la columna derecha el caso de conos elípticos por arriba del ecuador, $\text{sn}(\chi_{10}|\sigma) = 1/\sqrt{2}$, para valores de $\sigma = 60^\circ, 45^\circ, 30^\circ, 15^\circ, 0^\circ$.

Finalmente hay que notar que en las entradas para el caso de conos circulares, $\sigma = 60^\circ$, la distribución de presión es la misma para todas las generatrices, y para $\sigma < 60^\circ$ la distribución de presión es diferente para las generatrices sobre el semieje mayor, $\text{sn}(\chi_2|\sigma) = \pm 1$, y el semieje menor, $\text{sn}(\chi_2|\sigma) = 0$ de los conos elípticos. En general se obtiene que para conos elípticos por debajo del plano ecuatorial la presión sobre el semieje mayor es más pequeña que en el semieje menor, y viceversa para cuando los conos elípticos están por arriba del plano ecuatorial. En particular se tiene que para ángulos diédros la distribución de presión sobre lo que sería el semieje mayor es cero debido a que en esa dirección no hay confinamiento. Otro punto a destacar es que en general cuando $r \rightarrow \infty$ la distribución de presión tiende asintóticamente a cero, pero para confinamiento en conos elípticos ubicados sobre el plano xy se encuentra un cero, ρ_0 , después la distribución de presión es ligeramente negativa y posteriormente la distribución tiende asintóticamente a cero⁶.

⁶En la literatura no se tienen reportados casos en los que se encuentre presión negativa para sistemas cuánticos confinados a excepción del reportado aquí, [5].

3.4. Discusión.

El estudio del átomo de Hidrógeno confinado en cono elíptico permitió desarrollar muchas de las herramientas que se utilizan en la presente investigación. Ello se debe a que su Hamiltoniano es invariante ante rotaciones, y a que las soluciones para el caso de confinamiento en conos circulares [39] y planos [36] son bien conocidos y representaron un buen punto de referencia para poder contrastar los resultados. En este sentido los dos casos anteriores se convierten en particularidades de este trabajo.

Un punto crucial para poder encontrar las soluciones completas fue poder obtener las funciones de Lamé cuasi-periódicas, que antes del trabajo en la referencia [5] no se tenía una forma eficiente para calcularlas. La forma funcional de la funciones de Lamé en la Ec. (3.7) es original del trabajo en la referencia [5], y como se puede observar el término importante en la serie de potencias es $1 - \text{sn}(\chi|\sigma)$. Ésta se puede interpretar como la asimetría de la función medida desde el semieje positivo z , y fue inspirada de la forma que tiene el argumento de la función hipergeométrica que se utiliza en las coordenadas esféricas, $1 - \cos \theta$.

Hay que destacar que las soluciones exactas obtenidas para los armónicos esferoconales y posteriormente utilizadas en la construcción de la función de onda completa permiten hacer cálculos eficientes, pero sobre todo se pueden hacer cálculos de propiedades del sistema como el momento dipolar eléctrico y la distribución de presión sobre la frontera. Los resultados numéricos en la sección anterior son específicos para el átomo de Hidrógeno confinado en conos elípticos. Sin embargo, muchos de los resultados que se obtienen se pueden utilizar para otros sistemas. En particular los valores del momento angular λ en función de la frontera confinante en las Tabla 3.1 y 3.2 se pueden utilizar para cualquier sistema con potencial central confinado en un cono elíptico, y en el siguiente capítulo se presentan algunos ejemplos como aplicación directa de lo que se ha desarrollado.

Capítulo 4

Sistemas cuánticos con campo central confinados en cono elíptico.

Si no conozco una cosa, la investigaré.

Louis Pasteur.

Las ecuaciones de Laplace, Helmholtz, y Schrödinger para cualquier potencial central son separables [23,47]. Sus soluciones comparten los armónicos esferoconales como eigenfunciones del cuadrado del momento angular y de una combinación lineal de las componentes cartesianas del momento angular. Estos operadores se utilizan para encontrar las eigenfunciones de las rotaciones de moléculas asimétricas desde el sistema de referencia de ejes principales fijo en el cuerpo como se mostró en el Capítulo 2. Mientras los armónicos esféricos son ampliamente conocidos y utilizados, la familiaridad y aplicaciones de los armónicos esferoconales ha sido limitada. La referencia [4], que se presentó en el 50th Sanibel Symposium, tiene como motivación principal mostrar que las funciones de Lamé y los armónicos esferoconales son fáciles de utilizar y evaluar para diferentes sistemas físicos, así como exhibir sus ventajas sobre sus contrapartes en coordenadas esféricas. En particular se presentan los problemas relacionados con una partícula libre confinada en un cono elíptico con tapa esférica, y el oscilador armónico confinado en cono elíptico. En la Sección 4.2 de este capítulo se exponen los dos sistemas anteriores adaptados al contexto de este trabajo.

Además en este Capítulo se hace énfasis en las propiedades que tiene la parte angular de las funciones de onda de los dos capítulos previos y su aplicabilidad universal que tienen a otros sistemas. Se destacan las propiedades de paridad de los armónicos esferoconales para hacer su clasificación, y las propiedades de periodicidad y cuasi-periodicidad de las funciones de Lamé. También se hace notar que las funciones que utilizan armónicos esferoconales son soluciones exactas proporcionando una muy amplia aplicabilidad a diferentes campos de la Física.

El Hamiltoniano del sistema toma diferentes formas dependiendo del problema que se esté estudiando. La ecuación de Schrödinger tiene la siguiente forma genérica en coordenadas esferoconales

$$\hat{H}\psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \psi \right) + \left(\frac{\hat{L}^2(\chi_1, \chi_2)}{2mr^2} + U(r) \right) \psi = E\psi \quad , \quad (4.1)$$

donde se ha utilizado el hecho de que la coordenada radial está separada del resto, y que $U(r)$ es un potencial que sólo depende de dicha coordenada. Al ser un problema de campo central, uno de los

operadores clave es el cuadrado de momento angular, que escrito en coordenadas esferoconales toma la siguiente forma

$$\hat{L}^2(\chi_1, \chi_2) = -\frac{\hbar^2}{1 - k_1^2 \text{sn}^2(\chi_1|k_1) - k_2^2 \text{sn}^2(\chi_2|k_2)} \left(\frac{\partial^2}{\partial \chi_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial \chi_2^2} \right). \quad (4.2)$$

Finalmente el tercer operador necesario es \hat{G} , Ec. (3.5), que se utilizó en el capítulo anterior para el átomo de Hidrógeno confinado en cono elíptico. Hay que recordar que este operador es una generalización del operador \hat{L}_z que típicamente se utiliza, pero cuando se tienen situaciones de confinamiento en conos elípticos el operador adecuado es \hat{G} . Éste, escrito en coordenadas esferoconales, toma la forma

$$\hat{G} = -\frac{\hbar^2}{2(1 - k_1^2 \text{sn}^2(\chi_1|k_1) - k_2^2 \text{sn}^2(\chi_2|k_2))} \left((e_1 - (e_1 - e_2) \text{sn}^2(\chi_2|k_2)) \frac{\partial^2}{\partial \chi_1^2} + (e_3 + (e_2 - e_3) \text{sn}^2(\chi_1|k_1)) \frac{\partial^2}{\partial \chi_2^2} \right). \quad (4.3)$$

Cabe recordar que las relaciones de conmutación entre los operadores anteriores son $[\hat{H}, \hat{L}^2] = 0$, $[\hat{H}, \hat{G}] = 0$, y $[\hat{G}, \hat{L}^2] = 0$, lo cual permite encontrar eigenfunciones comunes a ellos.

4.1. Armónicos esferoconales para diferentes sistemas.

Como se mencionó al principio de este capítulo, existen muchos sistemas en los cuales la dependencia angular es común. El cuadrado del momento angular es una cantidad muy importante debido a que es una cantidad conservada para sistemas invariantes ante rotaciones y por ello sus soluciones merecen tener un lugar especial dentro de este trabajo. En muchos de los sistemas que en este trabajo se estudian, las soluciones al cuadrado del momento angular forman parte de la solución general al problema, en particular se les llama funciones armónicas por estar involucrada en la parte angular de la Ecuación de Laplace.

En la referencia [2] se hace la construcción de los armónicos esferoconales para las rotaciones libres de moléculas asimétricas. En dicho trabajo se encuentra que estas funciones armónicas son el producto de polinomios de Lamé y se pueden clasificar dependiendo del tipo de singularidad factorizada en la ecuación de Lamé y a su paridad a lo largo de cada uno de los ejes coordenados. Las funciones de Lamé se dividen en dos tipos de funciones cada una con cuatro especies dependiendo de su paridad. Hay que destacar que en ese trabajo los polinomios son finitos y el número cuántico del momento angular ℓ es entero contando el grado de excitación angular. De hecho, como se ha mencionado en el Capítulo 2 las relaciones de recurrencia para estos polinomios son de tres términos y se asocian con matrices tridiagonales para su evaluación. Dichas matrices determinan que si ℓ es par las especies para la primera coordenada son $A = 1, sc, sd, cd$ y cuando ℓ es impar las especies correspondientes son $A = s, c, d, scd$. Lo anterior se puede ver en la Tabla 2.3 del Capítulo 2 donde se encuentran los tipos de polinomios de Lamé acomodados de acuerdo a su paridad y a la singularidad factorizada para cada una de las coordenadas. En la tabla se pueden tomar verticalmente polinomios de tal forma que se forman los armónicos esferoconales con paridad bien definida a lo largo de cada uno de los ejes coordenados. Dichas combinaciones forman los siguientes armónicos esferoconales

$$\Psi_{n_1 n_2}^{(+++)}(\chi_1, \chi_2) = \Lambda_{n_1}^1(\chi_1, k_1) \Lambda_{n_2}^1(\chi_2, k_2), \quad (4.4)$$

$$\Psi_{n_1 n_2}^{(-++)}(\chi_1, \chi_2) = \Lambda_{n_1}^d(\chi_1, k_1) \Lambda_{n_2}^s(\chi_2, k_2) \quad , \quad (4.5)$$

$$\Psi_{n_1 n_2}^{(+--)}(\chi_1, \chi_2) = \Lambda_{n_1}^c(\chi_1, k_1) \Lambda_{n_2}^c(\chi_2, k_2) \quad , \quad (4.6)$$

$$\Psi_{n_1 n_2}^{(++-)}(\chi_1, \chi_2) = \Lambda_{n_1}^s(\chi_1, k_1) \Lambda_{n_2}^d(\chi_2, k_2) \quad , \quad (4.7)$$

$$\Psi_{n_1 n_2}^{(--+)}(\chi_1, \chi_2) = \Lambda_{n_1}^{dc}(\chi_1, k_1) \Lambda_{n_2}^{sc}(\chi_2, k_2) \quad , \quad (4.8)$$

$$\Psi_{n_1 n_2}^{(-+-)}(\chi_1, \chi_2) = \Lambda_{n_1}^{ds}(\chi_1, k_1) \Lambda_{n_2}^{sd}(\chi_2, k_2) \quad , \quad (4.9)$$

$$\Psi_{n_1 n_2}^{(+--)}(\chi_1, \chi_2) = \Lambda_{n_1}^{cs}(\chi_1, k_1) \Lambda_{n_2}^{cd}(\chi_2, k_2) \quad , \quad (4.10)$$

$$\Psi_{n_1 n_2}^{(---)}(\chi_1, \chi_2) = \Lambda_{n_1}^{dcs}(\chi_1, k_1) \Lambda_{n_2}^{scd}(\chi_2, k_2) \quad , \quad (4.11)$$

donde los signos en los superíndices indican la paridad a lo largo de los ejes coordenados $x \rightarrow -x$, $y \rightarrow -y$ y $z \rightarrow -z$; n_1 y n_2 son los números de nodos respectivos en las coordenadas χ_1 y χ_2 que cumplen con la condición $n_1 + n_2 = \ell$. Cabe recordar que aunque en las Ecs. (4.4)-(4.11) aparecen ocho armónicos esferoconales, sólo se utilizan cuatro dependiendo de la paridad de ℓ . Estas funciones angulares se parecen mucho a los armónicos esféricos, con la diferencia que hacen separable e integrable al Hamiltoniano de las rotaciones de moléculas asimétricas, ya que incorporan los parámetros dinámicos de la molécula dentro del sistema de coordenadas.

Si las condiciones a la frontera son tales que la función de onda se anula sobre un cono caracterizado por $\chi_1 = \chi_{10}$ se rompe la paridad en z , pero en x y en y se conserva. Las funciones cuasi-periódicas que cumplen con lo anterior son las que se expresan por un relación de recurrencia de cuatro términos como se expuso en el Capítulo 2, y para complementarla se toma una función periódica de acuerdo con la Tabla 2.3 que tiene tres términos en su relación de recurrencia. De hecho los armónicos esferoconales que sirven para lo anterior son los que no tienen la función $\text{sn}(\chi|k)$ como factor de singularidad en la primera coordenada¹. Con ello, los armónicos esferoconales sin simetría en el eje z son

$$\Psi_{n_1 n_2}^1(\chi_1, \chi_2) = \Lambda_{n_1}^1(\chi_1, k_1) \Lambda_{n_2}^1(\chi_2, k_2) \quad , \quad (4.12)$$

$$\Psi_{n_1 n_2}^x(\chi_1, \chi_2) = \Lambda_{n_1}^d(\chi_1, k_1) \Lambda_{n_2}^s(\chi_2, k_2) \quad , \quad (4.13)$$

$$\Psi_{n_1 n_2}^y(\chi_1, \chi_2) = \Lambda_{n_1}^c(\chi_1, k_1) \Lambda_{n_2}^c(\chi_2, k_2) \quad , \quad (4.14)$$

$$\Psi_{n_1 n_2}^{xy}(\chi_1, \chi_2) = \Lambda_{n_1}^{dc}(\chi_1, k_1) \Lambda_{n_2}^{sc}(\chi_2, k_2) \quad , \quad (4.15)$$

donde se han utilizado los superíndices que indican las coordenadas sobre las que todavía se conserva la paridad. Cuando la condición a la frontera requiere que sobre la segunda coordenada la función de onda sea cero y el confinamiento está caracterizado por $\chi_2 = \chi_{20}$ perdiendo paridad en el eje x y conservádola en y y z . Siguiendo un razonamiento análogo al caso anterior, los armónicos esferoconales para esta situación de confinamiento son

$$\Psi_{n_1 n_2}^1(\chi_1, \chi_2) = \Lambda_{n_1}^1(\chi_1, k_1) \Lambda_{n_2}^1(\chi_2, k_2) \quad , \quad (4.16)$$

$$\Psi_{n_1 n_2}^y(\chi_1, \chi_2) = \Lambda_{n_1}^c(\chi_1, k_1) \Lambda_{n_2}^c(\chi_2, k_2) \quad , \quad (4.17)$$

$$\Psi_{n_1 n_2}^z(\chi_1, \chi_2) = \Lambda_{n_1}^s(\chi_1, k_1) \Lambda_{n_2}^d(\chi_2, k_2) \quad , \quad (4.18)$$

¹Cabe recordar que se le llama factor de singularidad a la función factorizada en la serie de potencias en las Ecs. (2.37) y (2.46) que sirve para clasificar a las funciones de Lamé de acuerdo a su paridad. Dichos factores pueden ser las funciones elípticas de Jacobi $\text{sn}(\chi|k)$, $\text{cn}(\chi|k)$, $\text{dn}(\chi|k)$ y productos entre ellas como se explica en el Capítulo 2. Además están asociados a las singularidades en la ecuación diferencial de Lamé escrita en términos de dichas funciones [22, 23].

$$\Psi_{n_1 n_2}^{yz}(\chi_1, \chi_2) = \Lambda_{n_1}^{cs}(\chi_1, k_1) \Lambda_{n_2}^{cd}(\chi_2, k_2) \quad , \quad (4.19)$$

donde puede observarse que la singularidad asociada a la función $\text{sn}(\chi|k)$ está ausente en la segunda coordenada.

Un punto a destacar es que los armónicos esferoconales en su versión cuasi-periódica tienen λ no entero, pero se siguen manteniendo algunas propiedades de paridad y la forma en la que se contabiliza su grado de excitación es contando el número de nodos que tienen excluyendo el que produce el confinamiento. Es decir, si el confinamiento es en la coordenada χ_1 el estado con menor excitación es el que no tiene nodos aparte del de la frontera. El primer estado excitado está compuesto por tres funciones, una con un nodo en x , otra con un nodo en y , y otra con un nodo en z . El segundo estado excitado tiene cinco funciones, y así sucesivamente de tal forma que se tienen $2n_\lambda + 1$ estados, donde $n_\lambda = 0, 1, 2, 3, \dots$ denota el estado de excitación. Es por ello que cuando λ es un entero ℓ , se recuperan los $2\ell + 1$ estados que comúnmente se conocen.

En la Figura 4.1 se muestra un ejemplo del armónico esferoconal para el estado con menor excitación, $\Psi_{00}^1(\chi_1, \chi_2) = \Lambda_0^1(\chi_1) \Lambda_0^1(\chi_2)$. En ella se muestra la intersección del cono elíptico con la esfera para valores de $0 < \lambda < 1$. Se puede observar que conforme λ disminuye, la frontera se va cerrando alrededor del eje z negativo sin que exista otro nodo sobre la esfera. En la Figura 3.3 del capítulo anterior se muestra una proyección de las intersecciones anteriores para diferentes valores de σ vistas desde el hemisferio sur.

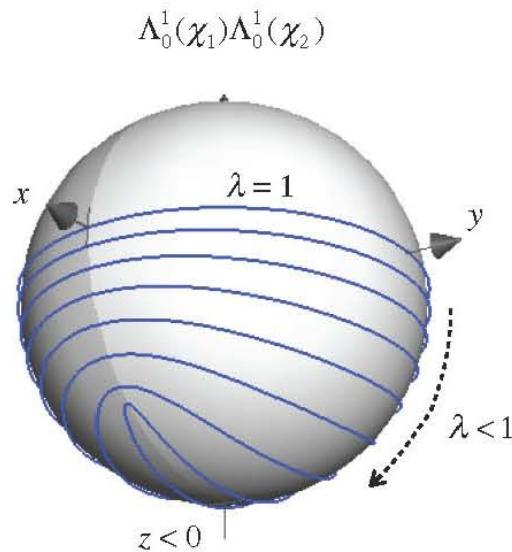


Figura 4.1: Ejemplo del estado base de los armónicos esferoconales con $\sigma = 30^\circ$. Se muestran las líneas de intersección entre la esfera y la frontera de cono elíptico confinante para diferentes valores de λ . La frontera que está en el ecuador o plano xy representa el estado con $\lambda = 1$ y las líneas que están por debajo tienen $\lambda < 1$.

Ejemplos del primer estado excitado para los armónicos esferoconales se muestra en la Figura 4.2, y se observa que son tres funciones que no tienen paridad a lo largo del eje z . En la primera y segunda columna se muestran eigenfunciones que tienen paridad bien definida a lo largo de los ejes x y y , y en la tercera columna se muestra la eigenfunción que tiene un nodo a lo largo del eje z . Para las tres eigenfunciones la frontera confinante está en la misma posición, pero se puede ver que los valores de λ asociados a estas funciones son diferentes. De hecho para las dos primeras eigenfunciones, columnas

uno y dos, los valores de λ son ligeramente distintos, mientras que para la tercera eigenfunción la diferencia de λ es mayor. Lo anterior exhibe que la degeneración del primer estado se rompe, pero el número de funciones asociadas al primer estado excitado se conserva como se menciona en el párrafo anterior. Las proyecciones vistas desde el eje negativo en z se muestran en el segundo renglón de la figura. Se puede observar que en el caso de la tercera eigenfunción los nodos no son equidistantes al plano xy exhibiendo que el armónico esferoconal no es simétrico a lo largo de esa dirección, y por lo tanto no tiene paridad bien definida en z . En cambio las primeras dos eigenfunciones tienen nodos en el eje y y en el eje x , respectivamente, y siguen conservando su paridad en esas direcciones. Las líneas punteadas señalan los nodos para cada una de las eigenfunciones y la línea sólida señala el nodo de la frontera confinante que en este caso es $\text{sn}(\chi_{10}|30^\circ) = -0.45$.

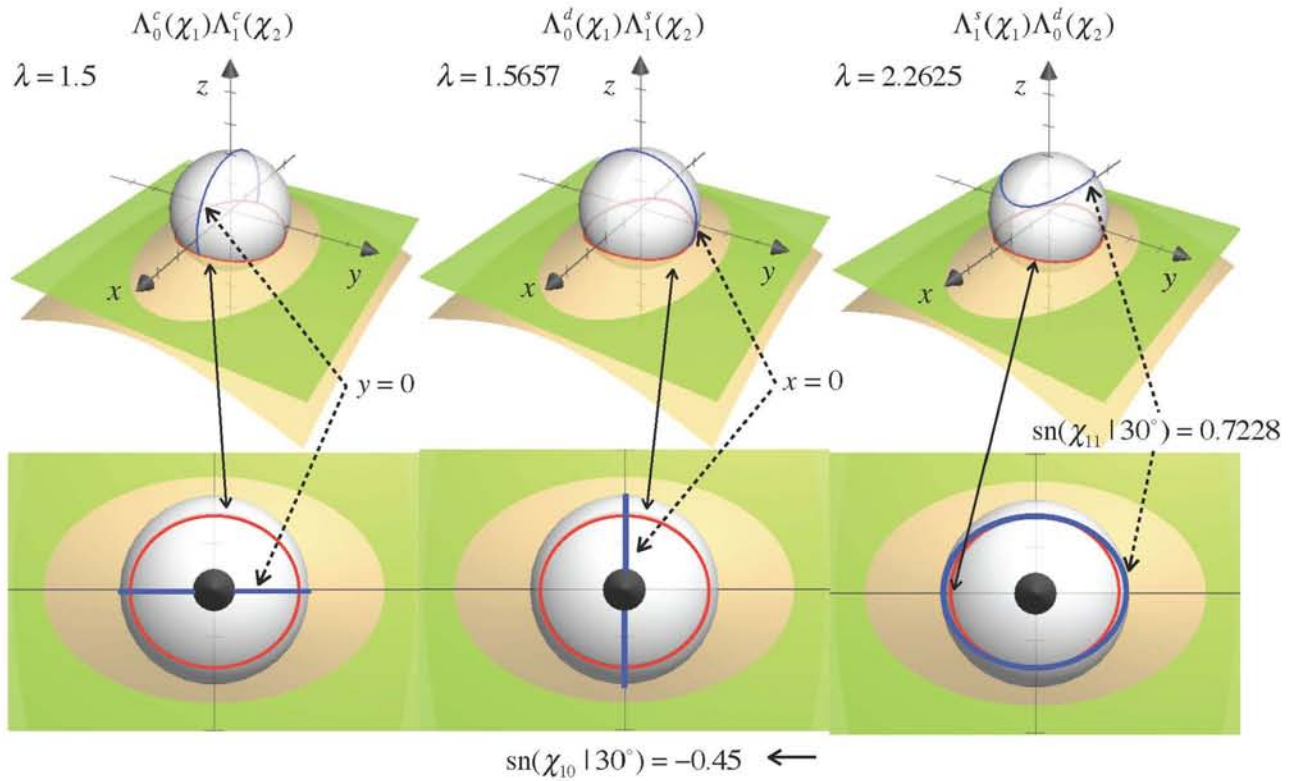


Figura 4.2: Ejemplos de eigenfunciones para el primer estado excitado en la parte angular con $\sigma = 30^\circ$. La frontera de confinamiento está localizada a $\text{sn}(\chi_{10}|30^\circ) = -0.45$ y señalizada con una flecha sólida, y los nodos para cada una de las funciones están señalados con una flecha punteada.

Las eigenfunciones de momento angular correspondientes al primer estado excitado que se presentan en la Figura 4.2 muestran las intersecciones de las superficies nodales con la esfera. En particular con una frontera de confinamiento como se menciona en el párrafo anterior, la función $\Psi_{01}^y(\chi_1, \chi_2) = \Lambda_0^c(\chi_1)\Lambda_1^c(\chi_2)$ tiene un nodo en $y = 0$ con un valor de $\lambda = 1.5$; análogamente para la función $\Psi_{01}^x(\chi_1, \chi_2) = \Lambda_0^d(\chi_1)\Lambda_1^s(\chi_2)$ el nodo está en $x = 0$ con un valor de $\lambda = 1.5657$; y finalmente la función $\Psi_{10}^{xy}(\chi_1, \chi_2) = \Lambda_1^s(\chi_1)\Lambda_0^d(\chi_2)$ tiene un nodo en $\text{sn}(\chi_{11}|30^\circ) = 0.7228$ que no es simétrico con el de la frontera confinante. Las etiquetas en los subíndices de las funciones que se utilizan para denotar los nodos está en concordancia con la notación introducida para los armónicos esferoconales. Cabe señalar que las paridades positivas y negativas a lo largo de cada uno de los ejes se pueden entender

con las ilustraciones en la figura, ya que en la primera columna la función cambia de signo cuando se pasa por $y = 0$, en la segunda columna la función cambia de signo cuando se pasa por $x = 0$, y en la tercera columna la función no cambia de signo cuando se pasa por los ejes x y y . Nótese, que en correspondencia con los párrafos anteriores se han utilizado los superíndices x , y y xy como notación de las eigenfunciones de momento angular.

4.2. Partícula libre confinada en cono elíptico con tapa esférica y oscilador armónico.

Tal vez uno de los problemas inmediatos a resolver utilizando coordenadas esferoconales es la partícula libre. Sin embargo, la línea de investigación con la que se empezó a realizar la investigación fue en el contexto de las rotaciones de moléculas asimétricas. En esta sección se presenta la forma de obtener las soluciones para la partícula libre confinada en cono elíptico con tapa esférica y su contraparte para el modelo del oscilador armónico.

A diferencia de los otros sistemas que sólo tienen como frontera confinante al cono elíptico, en el caso de la partícula libre se tiene que poner una tapa con forma esférica para evitar que la partícula se escape. De esta manera el Hamiltoniano del sistema está descrito por la Ec. (4.1) con potencial $U(r) = 0$, y condición a la frontera $\psi(r = a, \chi = \chi_{10}, \chi_2) = 0$. Utilizando que esta ecuación es separable en coordenadas esferoconales, $\psi(r, \chi_1, \chi_2) = R(r)\Lambda(\chi_1)\Lambda(\chi_2)$, la ecuación para la coordenada radial es

$$-\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{\lambda(\lambda+1)}{r^2} R = \frac{2mE}{\hbar^2} R \quad , \quad (4.20)$$

con la condición a la frontera $R(r = a) = 0$. Para la parte angular se tiene que ambas coordenadas satisfacen la ecuación diferencial de Lamé, Ec. (2.28) y (2.29), con condiciones a la frontera $\Lambda(\chi_1 = \chi_{10}) = 0$ y periodicidad para la coordenada χ_2 . La Ec. (4.20) es conocida como la ecuación esférica de Bessel de orden λ

$$r^2 \frac{d^2 R}{dr^2} + 2r \frac{dR}{dr} + (\varepsilon r^2 - \lambda(\lambda+1)) R = 0 \quad , \quad (4.21)$$

donde $\varepsilon = \frac{2mE}{\hbar^2}$. Incorporando la condición a la frontera para la coordenada radial se obtiene que las soluciones a la Ec. (4.21) son las funciones esféricas de Bessel de orden λ , que en general no es entero. De esta manera las soluciones y la energía para la partícula libre en cono elíptico caracterizado por χ_{10} y tapa esférica de radio a son

$$\psi_{n_r n_1 n_2}^{PL}(r, \chi_1, \chi_2) = N_{n_r \lambda} j_\lambda \left(\frac{x_{n_r \lambda} r}{a} \right) \Psi_{n_1 n_2}^{AB}(\chi_1, \chi_2) \quad , \quad (4.22)$$

$$E_{n_r \lambda}^{PL} = \frac{\hbar^2 x_{n_r \lambda}^2}{2ma^2} \quad , \quad (4.23)$$

donde el superíndice PL significa partícula libre; los subíndices n_r, n_1, n_2 enumeran los nodos en cada una de las coordenadas; $N_{n_r \lambda}$ es la constante de normalización; $x_{n_r \lambda}$ son los ceros de la función esférica de Bessel j_λ ; y $\Psi_{n_1 n_2}^{AB}$ es un armónico esferoconal compatible con la condición a la frontera, Ecs. (4.12) - (4.15). También se ha omitido la otra solución linealmente independiente debido a que diverge en el origen que la hace físicamente inconsistente con este problema. Cuando el confinamiento sea únicamente por una esfera de radio $r = a$, en las soluciones de las Ecs. (4.22)-(4.23) se hace el cambio de λ por ℓ entero. En consecuencia los armónicos esferoconales son periódicos y se utilizan cuatro de las funciones en las Ecs. (4.4)-(4.11) dependiendo de la paridad de ℓ .

En el oscilador armónico se tiene que el potencial es $U(r) = \frac{1}{2}m\omega^2 r^2$, y no se requiere de una tapa como el caso anterior debido a que el potencial es atractivo evitando que la partícula escape. Con este potencial la Ec. (4.1) toma la forma

$$-\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left(\frac{\lambda(\lambda+1)}{r^2} + \frac{m^2 \omega^2}{\hbar^2} r^2 \right) R = \frac{2mE}{\hbar^2} R \quad , \quad (4.24)$$

y las soluciones de ésta son los polinomios generalizados de Laguerre en términos de la función hipergeométrica confluyente. Con ello la solución completa es

$$\psi_{n_r n_1 n_2}^{OA}(r, \chi_1, \chi_2) = N_{n_r \lambda} r^\lambda e^{-\frac{m\omega r^2}{2\hbar}} {}_1F_1\left(-n_r, \lambda + \frac{3}{2}, \frac{m\omega r^2}{\hbar}\right) \Psi_{n_1 n_2}^{AB}(\chi_1, \chi_2) \quad , \quad (4.25)$$

$$E_{n_r \lambda}^{OA} = \hbar\omega \left(2n_r + \lambda + \frac{3}{2} \right) \quad , \quad (4.26)$$

donde el supeíndice OA significa oscilador armónico, y al igual que en el caso de la partícula libre, los armónicos esferoconales involucrados son cuasi-periódicos cuando el oscilador está confinado en un cono elíptico. También, al igual que en el sistema anterior, la segunda solución linealmente independiente no se toma en cuenta porque diverge en el origen.

Como se puede observar, las soluciones para ambos sistemas consiste en simplemente tomar las soluciones que se conocen sin confinamiento, pero con los cambios de ℓ por λ y sustituyendo los armónicos esféricos por los armónicos esferoconales compatibles con las condiciones a la frontera. En todo caso para las funciones radiales se toma su extensión para λ no entero que son bien conocidas en la literatura como se muestra en la referencia [53].

4.3. Resultados.

En esta sección se presentan los espectros de energía para los dos sistemas que se expusieron en la Sec. 4.2 haciendo énfasis en las características generales que comparten con otros sistemas y exhibiendo las diferencias que los caracterizan en lo particular. Todos los resultados se presentan como función de la frontera confinante $-1 < \text{sn}(\chi_{10}|\sigma) < 1$, común para todos los sistemas y para el caso de la partícula libre se considera $r = a$ en la parte radial. Los estados se presentan en términos de los números cuánticos (n_r, n_1, n_2) que cuentan las excitaciones o superficies nodales en cada una de las coordenadas excluyendo la frontera confinante. Los resultados que se presentan tienen como puntos de referencia, para comparar con los otros sistemas, los casos de confinamiento por conos circulares, $\sigma = 60^\circ$, en la columna de extrema izquierda, y confinamiento por ángulos diédros, $\sigma = 0^\circ$, en la columna de extrema derecha en las Figuras 4.3 y 4.4.

4.3.1. Partícula libre confinada.

La energía de la partícula libre encerrada en un cono elíptico con tapa esférica se obtiene a partir de la Ec. (4.23) para diferentes familias de conos elípticos caracterizados por σ . En la Figura 4.3 se presentan los niveles de energía para los primeros tres estados del sistema como función de la frontera confinante y para diferentes familias de conos confinantes $\sigma = 60^\circ, 45^\circ, 30^\circ, 15^\circ, 0^\circ$. Los estados que se presentan están acomodados en renglones que tienen $n_2 = 0, 1, 2$ de arriba hacia abajo para que se pueda hacer una comparación con los otros espectros de energía en este trabajo. El estado base, $(0, 0^1, 0^1)$, se encuentra la primera fila junto con estados que tienen en sus otros números cuánticos una excitación de a lo más dos. En la segunda y tercera fila se puede identificar el caso para $\sigma = 60^\circ$ en el

que el confinamiento es por conos circulares dando como resultado estados degenerados por pares, y conforme σ disminuye se puede observar que éstos se van desdoblando. También se pueden identificar los cruces de los niveles de energía cuando la frontera pasa por el plano de Levine y finalmente la energía crece infinitamente cuando la frontera se cierra en el hemisferio norte.

A diferencia de los otros sistemas, en éste se tiene una frontera extra para el confinamiento ya que no hay una energía potencial que lo haga. La consecuencia de tener la tapa esférica es que una vez que se ha dado λ es necesario calcular las raíces de las funciones de Bessel correspondientes. Ello hace que los niveles de energía para $\text{sn}(\chi_{10}|\sigma) < 0$ tengan muy poca separación cuando se pierde la degeneración respecto a los que están por encima del plano $z = 0$, $\text{sn}(\chi_{10}|\sigma) > 0$. Ello debido a que las raíces de las funciones de Bessel son poco sensibles a pequeños cambios en el orden de la función relacionado con λ , $j_\lambda\left(\frac{x_{nr}\lambda r}{a}\right)$, para el confinamiento en la coordenada radial.

4.3.2. Oscilador armónico confinado

La energía del oscilador armónico confinado en un cono elíptico se obtiene a partir de la Ec. (4.26) para diferentes familias de conos elípticos. En la Figura 4.4 se presentan los niveles de energía en el mismo formato que en los otros sistemas presentados en este trabajo. Los estados que se muestran están acomodados de acuerdo a la excitación en $n_2 = 0, 1, 2$ de arriba hacia abajo. En este caso se observa una mayor regularidad de los niveles de energía debido al potencial que se hereda del oscilador armónico libre. En el caso de confinamiento por conos circulares, $\sigma = 60^\circ$, los estados excitados están degenerados por pares como se muestra en la primera columna del lado izquierdo. Cuando σ disminuye, los estados pierden la degeneración, pero sólo conservan la correspondiente a la del plano de Levine cuando $\text{sn}(\chi_{10}|\sigma) = 0$. De hecho, al igual que en los otros sistemas, estos niveles de energía intercambian el orden cuando la frontera pasa de un hemisferio a otro. Otro cambio importante respecto al anterior es la escala de energía respecto al caso anterior y el número de degeneraciones para el plano de Levine. Lo anterior se deriva del hecho que la única frontera confinante es el cono elíptico, y ello preserva muchas simetrías provenientes del oscilador armónico libre.

Finalmente se hace la observación que para los sistemas presentados en este capítulo la energía diverge, $E \rightarrow \infty$, cuando la frontera se cierra alrededor del eje positivo z , $\text{sn}(\chi_{10}|k_1) \rightarrow 1$. Esto debido a la forma del potencial y del confinamiento, que posteriormente en las conclusiones se contrastará con los otros sistemas en este trabajo de investigación.

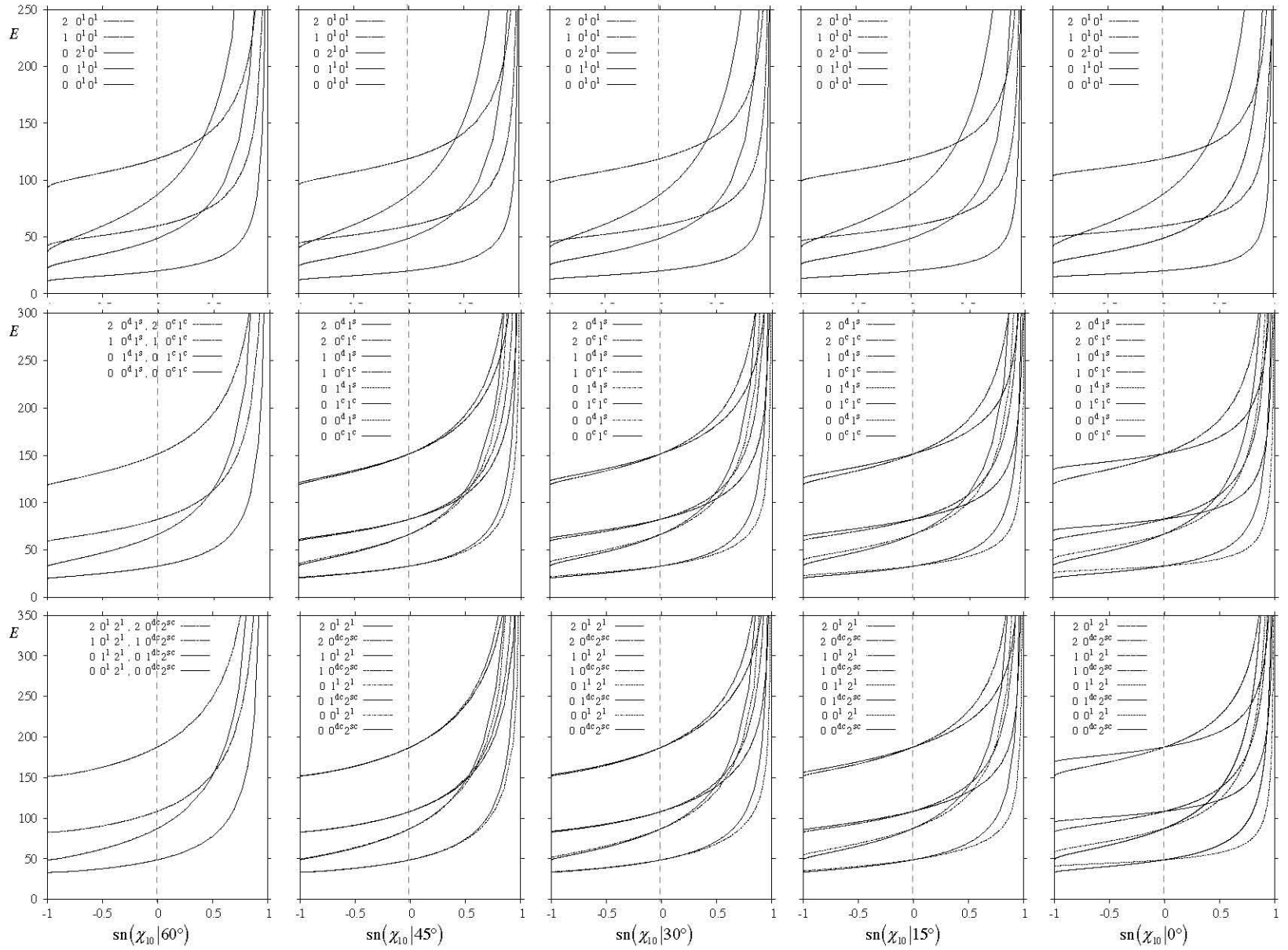


Figura 4.3: Espectros de energía, $E_{n_1, n_2}(\sigma, \chi_{10})$, en unidades de $\hbar^2/2ma^2$ para la partícula libre confinada por diferentes familias de conos elípticos, $\sigma = 60^\circ, 45^\circ, 30^\circ, 15^\circ, 0^\circ$, y una tapa esférica de radio $r = a$. Los resultados se presentan como función de la frontera confinante $-1 < \text{sn}(\chi_{10} | k_1) < 1$.

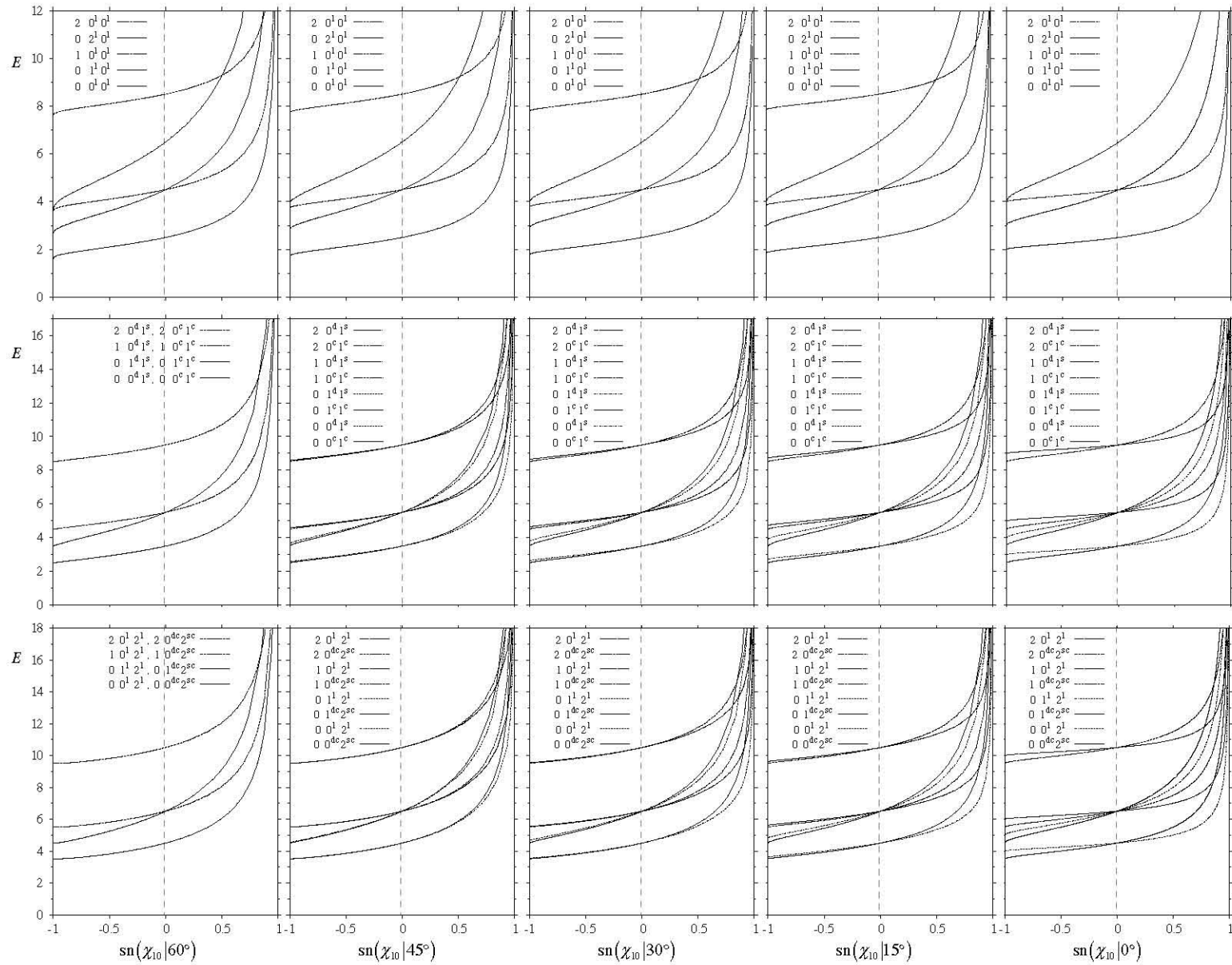


Figura 4.4: Espectros de energía, $E_{n_1 n_2}(\sigma, \chi_{10})$, en unidades de $\hbar\omega$ del oscilador armónico confinado por diferentes familias de conos elípticos, $\sigma = 60^\circ, 45^\circ, 30^\circ, 15^\circ, 0^\circ$. Los resultados se presentan como función de la frontera confinante $-1 < \text{sn}(\chi_{10}|k_1) < 1$.

4.4. Discusión.

En este capítulo se han presentado aplicaciones de las herramientas desarrolladas en esta investigación orientadas a otros sistemas que pueden tener confinamiento por conos elípticos. Para ello se hace uso de que la ecuación de Schrödinger es separable utilizando coordenadas esferoconales para sistemas con potencial central, y en consecuencia para la parte angular se utilizan los armónicos esferoconales. Éstos se pueden utilizar en su versión polinomial para sistemas libres, o en su versión cuasi-periódica para sistemas con confinamiento como se expuso en la Sección 4.1. La extensión de las soluciones conocidas para la partícula libre y el oscilador armónico se hace de manera natural utilizando el formalismo introducido en los capítulos anteriores haciendo el cambio de ℓ por λ para los sistemas que aquí se presentaron.

La aplicabilidad de los armónicos esferoconales para construir las funciones de onda para sistemas con potencial central y confinados en conos elípticos demuestra la universalidad de estas funciones y que se pueden adaptar fácilmente a otros sistemas. La caracterización de los armónicos esferoconales que se hace en la Sección 4.1 es la principal aportación de este capítulo ya que proporciona la forma de utilizarlos en otros sistemas. Los resultados y el formalismo de como calcular los armónicos esferoconales en sus diferentes versiones se publicaron en la referencia [4], y se han expuesto a lo largo de este trabajo en la medida que se han requerido.

Finalmente hay que recordar que los diferentes sistemas físicos en los que se ha presentado un confinamiento por cono elíptico ha requerido el uso de todos los desarrollos hechos en este trabajo de investigación. Hay que destacar el hecho de que se han presentado soluciones exactas que permiten un mejor entendimiento y además permiten hacer cálculos de algunas de sus propiedades.

Capítulo 5

Discusión global de los resultados y conclusiones.

Que algo no funcione como
tú esperabas no quiere decir que sea
inútil.

Thomas A. Edison.

A lo largo de los Capítulos 2, 3 y 4 se han expuesto diferentes sistemas físicos confinados en espacios semi infinitos por conos elípticos. En ellos se hace el énfasis de contar con soluciones exactas que se puedan evaluar en forma eficiente. Se destaca el hecho de que tiene una forma precisa y eficiente de evaluar las funciones de Lamé para poder realizar los cálculos, misma que había quedado pendiente por cerca de 80 años desde el trabajo de Kramers e Ittmann [3]. La forma en la que dichas funciones se empezaron a estudiar fue en el contexto de las rotaciones de moléculas asimétricas en conexión con los trabajos de E. Piña [24], y Valdéz y Piña [25]. Sin embargo, en esos trabajos se abordan casos particulares de las funciones de Lamé y se propone hacer teoría de perturbaciones a partir de ellos. En el trabajo de E. Ley-Koo y R. Méndez-Fragoso [2] sobre las rotaciones libres de moléculas asimétricas se expone una forma de evaluar los polinomios de Lamé en forma matricial y para cualquier distribución de asimetría de la molécula. Ello hace que se puedan obtener los espectros con precisión y en forma eficiente sin la utilización de la teoría de perturbaciones. En dicho trabajo también se hace una caracterización de los armónicos esferoconales en términos de las simetrías que presentan y también se destaca que los polinomios de Lamé, con sus diferentes singularidades, se pueden obtener diagonalizando matrices tridiagonales de tamaño finito.

Fue hasta la publicación del átomo de Hidrógeno confinado en espacio semi-infinito por un cono elíptico [5] que se empezaron a estudiar los armónicos esferoconales con condiciones a la frontera distintas a las periódicas. Sin embargo, la aplicación directa sobre la línea de investigación original sobre las rotaciones de moléculas asimétricas confinadas en cono elíptico no se había implementado, ya que la invariancia ante rotaciones del átomo de Hidrógeno simplifica algunos de los cálculos. Posteriormente se hizo la aplicación en sistemas confinados con campo central con el objetivo de hacer más familiar el tratamiento de las herramientas recientemente desarrolladas, y para ello se presentaron en el 50th Sanibel Symposium [4] las aplicaciones que se explicaron en el Capítulo 4.

Hay que recordar que esta tesis está escrita en términos de una secuencia lógica y de como se fueron desarrollando las diferentes líneas de investigación. Por ello que en este capítulo se discuten en la Sección 5.1 las propiedades que tienen en común los diferentes sistemas abordados, y en la Sección

5.2 se proyectan las perspectivas que este trabajo puede tener a futuro. De hecho se mencionan algunas aplicaciones que se realizaron en torno a la presente investigación pero que todavía no se publican debido a que aún están en desarrollo o requieren de un mayor análisis para seguir adelante.

5.1. Simetrías comunes entre los diferentes sistemas y sus consecuencias.

La principal motivación que ha tenido este trabajo son las las rotaciones de moléculas asimétricas en sus diferentes variantes. Recordemos que desde sus inicios en el trabajo de Kramers e Ittmann [3] se trató de encontrar una solución a las rotaciones de moléculas asimétricas, pero no prosperó demasiado básicamente por dos cuestiones:

1. La parametrización del Hamiltoniano no fue la más adecuada debido a que los momentos de inercia involucrados hace que éstos funcionen como tres parámetros libres, y no permite sistematizar los cálculos.
2. No se tenía una forma precisa y eficiente de evaluar las funciones de Lamé para construir los armónicos esferoconales.

El primer punto se soluciona fácilmente utilizando la parametrización introducida por E. Piña [41], ya que ésta separa la parte simétrica de la parte asimétrica y esta última utiliza un sólo parámetro para barrer todas la posibles distribuciones de asimetría. Sin embargo, persistía el problema de obtener soluciones en forma precisa y eficiente. Lo anterior derivó en que se tomara la ruta de hacer teoría de perturbaciones sobre las moléculas con forma oblata y prolata que tienen una solución sencilla en términos de armónicos esféricos, e incluso en el trabajo de M. T. Valdéz y E. Piña [24] se propone hacer teoría de perturbaciones a partir del caso de la molécula más asimétrica. Sin embargo, en el trabajo de E. Ley-Koo y R. Méndez-Fragoso [2] se obtienen las soluciones para las rotaciones de moléculas asimétricas en términos de productos de polinomios de Lamé para cualquier distribución asimétrica en la molécula. Lo anterior fue la punta de lanza para el trabajo de las rotaciones de moléculas asimétricas confinadas en conos elípticos y sus aplicaciones a diferentes sistemas.

En el Capítulo 2 se estudió el confinamiento de las rotaciones de moléculas asimétricas en cono elíptico y se obtuvieron soluciones exactas. Para ello se hizo una extensión de los resultados de la referencia [2] para obtener armónicos esferoconales cuando se rompe la simetría espacial. Las soluciones quedan en términos de productos de funciones de Lamé cuasi-periódicas, y éstas juegan un papel similar a la función hipergeométrica que se tienen en los armónicos esféricos cuando se rompe la simetría de paridad en los polinomios de Legendre. De hecho, como puede observarse en la Ec. (2.46) el argumento de la serie, $1 - \operatorname{sn}(\chi|k)$, es muy parecido al de la función hipergeométrica. La diferencia radica principalmente en la forma de evaluar la función de Lamé que es por medio de una relación de recurrencia de cuatro términos que se transforma en una matriz de rango infinito a diagonalizar debido a que el valor de λ en general no es entero para satisfacer las condiciones a la frontera. Una vez hecho lo anterior, se obtienen los coeficientes de la serie y los eigenvalores respectivos para la ecuación diferencial de Lamé. Otra diferencia es que se tienen cuatro relaciones de recurrencia, Ecs (2.47) - (2.50), debido a que se factorizan las singularidades tomando en cuenta el rompimiento de simetría. Adicionalmente, se hizo la extensión del método propuesto en la referencia [2] para las funciones de Lamé periódicas, pero tomando en cuenta que λ no es un entero, y en consecuencia su evaluación matricial de tres términos también involucra matrices de rango infinito. De esta manera, y con ayuda

de la Tabla 2.3 y las condiciones en las Ecs. (2.33) se construyen los armónicos esferoconales como productos de funciones de Lamé. Estas funciones armónicas tienen una parte periódica y otra cuasi-periódica que garantizan que la función de onda deba anularse sobre una frontera específica con forma de cono elíptico. A lo largo de los desarrollos hechos para encontrar las soluciones se identificaron varias simetrías que simplificaron los cálculos y que permitieron tener un mejor entendimiento del sistema. Las simetrías más importantes que se identificaron son:

1. La relación en la Ec. (2.30) que conecta los parámetros geométricos del sistema de coordenadas, k_1^2 y k_2^2 , con el parámetro de distribución de asimetría de la molécula, σ , permite construir un sistema de coordenadas para cada tipo de molécula en el cuál se tiene separabilidad e integrabilidad de los operadores asociados al Hamiltoniano y al cuadrado del momento angular.
2. Al utilizar la separabilidad para las coordenadas χ_1 y χ_2 , se obtiene que éstas tienen la misma forma que la ecuación diferencial de Lamé. Ello es el reflejo de que al intercambiar dichas variables en la transformación de coordenadas es equivalente a intercambiar los ejes x y z .¹
3. El parámetro de distribución asimétrica tiene una simetría cuando pasa por 30° , ya que las moléculas con $0^\circ < \sigma < 30^\circ$ tienen un espectro, en \hat{H}^* , parecido al de las moléculas con $30^\circ < \sigma < 60^\circ$. Esta simetría se expresa en la Ec. (2.60) y constituye un punto muy importante en la elaboración de los cálculos.

Con relación al punto uno, cabe mencionar que conforme se fue realizando la investigación se fueron localizando moléculas con diferente distribución asimétrica para hacer evidente que la parametrización utilizada tiene más ventajas respecto de las que tradicionalmente se utilizan. De hecho, como se muestra en la Tabla 2.1, se muestran diferentes moléculas que barren todo el intervalo de σ , y se puede observar que bajo este esquema es más fácil clasificar las moléculas de acuerdo a su cercanía con las moléculas prolata, oblata o más asimétrica. Inclusive se encontró que la molécula *ciclopropeno* C_3H_4 , es más cercana al tipo de molécula más asimétrica $\sigma = 30^\circ$, que el *acetaldehído deuterizado* CD_3CDO reportada en la referencia [25]. La importancia de la combinación de los puntos dos y tres radica en que al intercambiar la coordenada de confinamiento para una molécula basta con cambiar $\sigma \rightarrow 60^\circ - \sigma$ y el signo de E^* . Ello simplifica los cálculos dependiendo del confinamiento de la molécula y además permite identificar las conexiones entre moléculas cercanas a las prolatas con moléculas cercanas a las oblatas. De hecho, al momento de realizar los cálculos esta simetría se explota para obtener resultados en E^* en forma más eficiente, ya que únicamente se reutilizan los datos previamente obtenidos.

En el Capítulo 3 se estudió el átomo de Hidrógeno en situaciones de confinamiento por un cono elíptico y su importancia radica en que es un modelo de un sistema atómico en la superficie de un semiconductor para el que se obtienen soluciones exactas. Como se mostró en dicho apartado, es posible calcular propiedades del sistema como el momento dipolar eléctrico y la distribución de presión en la pared del cono confinante. Una parte fundamental de este trabajo es que es posible calcular las cantidades anteriores a partir de las soluciones exactas sin la necesidad de hacer uso de la teoría de perturbaciones. Además el modelo que se presenta exhibe el rompimiento de la simetría en torno al eje z , y muestra como caso límite la situación particular del confinamiento por conos circulares que se presenta en la referencia [39]. A lo largo de dicho capítulo se hace evidente que las simetrías que se preservan asociadas a la paridad de los armónicos esferoconales son muy importantes para clasificar y obtener los estados del sistema.

¹En este sentido las coordenadas esferoconales son, por paradójico que parezca, más simétricas que las coordenadas esféricas, y como se ha mencionado anteriormente estas últimas constituyen un caso particular de las esferoconales.

Finalmente, el Capítulo 4 toma mucha importancia debido a que conecta varios sistemas con el formalismo desarrollado en los dos capítulos previos. Además proporciona los puntos clave que caracterizan a los armónicos esferoconales en términos de funciones de Lamé para situaciones en las que no se tiene confinamiento y las que si lo hay. Los desarrollos presentados en dicho capítulo se publicaron como parte de las memorias del 50th Sanibel Symposium [4] con el objetivo de dar a conocer a la comunidad en forma detallada las herramientas desarrolladas al rededor de los armónicos esferoconales como una base alternativa de funciones familiares de momento angular. También se describen las ventajas de contar con estas funciones, ya que se exhiben en forma clara las simetrías que el sistema preserva a pesar de que se rompen algunas de ellas en situaciones de confinamiento. Dentro de las aplicaciones que se muestran para la partícula libre y el oscilador armónico se describen las diferencias y similitudes que tienen los espectros de energía en relación con los otros sistemas estudiados en la presente investigación, y se destacan las características universales que presentan los sistemas confinados en conos elípticos a partir del análisis de las eigenfunciones.

A lo largo de este trabajo para sistemas confinados en conos elípticos se han reconocido las diferencias y similitudes entre los espectros de energía de los diferentes sistemas. En todos ellos se encuentra que hay degeneraciones por pares cuando el cono elíptico tiende al cono circular. También se tienen como referencia las degeneraciones que se producen cuando el confinamiento pasa del hemisferio sur al hemisferio norte en el que se presenta el plano xy , y que concuerda con el trabajo de Levine [36] como punto de comparación en los resultados. Aunado a esto se identificó el entre cruzamiento de los niveles de energía cuando pasan por dicho plano, ya que estos cambian de orden. Lo anterior se explica debido a que en situaciones en las que el cono elíptico esta abajo del plano xy la función de onda tiene menor espacio a lo largo del eje x que sobre el eje y . En cambio cuando en la situación anterior se tiene el cono por arriba del plano xy se tiene menor espacio en el eje y que en el eje x . Este efecto sobre la posición del cono elíptico le da mayor o menor peso a los eigenvalores de las funciones de Lamé asociados a los armónicos esferoconales dependiendo de su paridad a lo largo de los ejes x y y . Para finalizar esta sección, hay que recalcar el hecho de que las soluciones que se obtienen para los diferentes sistemas son exactas y se pueden evaluar en forma eficiente y con la precisión que uno quiera.²

5.2. Futuras investigaciones y aplicaciones.

El estudio de funciones de momento angular para sistemas asimétricos con condiciones a la frontera periódicas y no periódicas involucró el desarrollo de muchas herramientas. En particular se desarrolló la teoría de momento angular con armónicos esferoconales que conectan parámetros geométricos con sus correspondientes dinámicos del sistema. Las soluciones que se obtienen son muy útiles ya que eliminan la necesidad de utilizar teoría de perturbaciones para los sistemas descritos en este trabajo, y proporciona los primeros pasos para su utilización en otro tipo de sistemas como los que se mencionarán en esta sección.

Por ejemplo, gran parte de los resultados que se obtienen en el estudio de las rotaciones de moléculas asimétricas se pueden utilizar en el estudio de una molécula con momento dipolar eléctrico, \vec{p} , interactuando con campo eléctrico uniforme. El modelo para este sistema consiste en la energía cinética de rotación en la Ec. (2.15) más la energía potencial asociada al campo eléctrico. En el sistema de ejes principales fijo en la molécula el campo eléctrico se transforma de acuerdo a los ángulos de Euler

²Cuando se habla de evaluación en forma eficiente y precisa en este trabajo, se refiere a que evaluaciones se hacen con diagonalizaciones de matrices finitas con los tamaños necesarios para obtener la precisión deseada.

por lo que en general sus tres componentes son distintas de cero. Con ello el Hamiltoniano del sistema toma la forma general

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \frac{1}{2}Q\hat{L}^2 + \frac{1}{2}P \left[e_1\hat{L}_x^2 + e_2\hat{L}_y^2 + e_3\hat{L}_z^2 \right] - \vec{p} \cdot \vec{E} = \\ & \frac{1}{2}Q\hat{L}^2 + \frac{1}{2}P \left[e_1\hat{L}_x^2 + e_2\hat{L}_y^2 + e_3\hat{L}_z^2 \right] - E(-p_x \cos \alpha \sin \beta + p_y \sin \alpha \sin \beta + p_z \cos \beta) \quad , \quad (5.1) \end{aligned}$$

donde E es la magnitud del campo eléctrico, p_x , p_y y p_z son las componentes del momento dipolar eléctrico, y los ángulos α y β corresponden a la transformación de coordenadas del sistema fijo en el laboratorio al sistema fijo en el cuerpo que se utilizó en Capítulo 1. Cabe mencionar que por tratarse de un campo eléctrico uniforme, el ángulo γ es ignorable. Bajo este esquema el Hamiltoniano ya no es separable. Sin embargo, se pueden utilizar las soluciones para las rotaciones libres como una base de eigenfunciones para resolver el Hamiltoniano utilizando teoría de perturbaciones. En este caso, la estrategia a seguir es calcular los elementos de matriz del Hamiltoniano utilizando integrales parecidas a las que se utilizaron para calcular el momento dipolar del átomo de Hidrógeno confinado en cono elíptico del Capítulo 3. Parte de este trabajo ya se ha realizado utilizando los armónicos esféricos como base de eigenfunciones, y se presentó en el 1^{er} Taller de dinámica y estructura atómica, molecular y óptica 2010 [48]. La experiencia que se obtuvo de hacer este primer ejercicio dio los primeros resultados para algunos casos especiales. El siguiente paso será utilizar la base de armónicos esferoconales para contrastar dichos resultados y poder aprovechar algunas simetrías y propiedades que en este trabajo se han expuesto para realizar cálculos de manera eficiente y precisa.

El modelo anterior permitiría explicar claramente la forma en la que el espectro de las moléculas asimétricas se comporta cuando interactúa con un campo eléctrico externo, ya que permite hacer un seguimiento de cada nivel de energía con la ventaja de que sus propiedades en ausencia de dicho campo están bien caracterizadas por soluciones exactas. El análogo clásico de este sistema es el trompo asimétrico en campo gravitacional uniforme en el que el trabajo de Kovalévskaya [49, 50] ha sido muy importante³. En dicho trabajo se muestra una solución exacta para un caso particular del trompo asimétrico en campo uniforme, y las herramientas que aquí se han desarrollado se pueden adaptar para extender dichos resultados en el ámbito de la mecánica clásica.

Un siguiente paso en las aplicaciones que tienen las investigaciones que se han presentando consiste en estudiar sistemas que pueden ser modelados con dos conos elípticos. Por ejemplo, uno de ellos en el hemisferio norte y el otro en el sur con apertura diferente. Este tipo de configuraciones son un buen modelo para materiales conductores que funcionan como electrodos [51], y para obtener los estados permitidos en este sistema se necesitan las eigenfunciones que puedan estar entre los conos elípticos. Para ello es necesario tener soluciones singulares en los polos norte y sur, es decir, se necesita tener el equivalente a las funciones de Legendre de segunda especie cuando se tienen coordenadas esféricas. En este caso las funciones de Lamé asociadas tendrían que diverger en los extremos de evaluación, $\text{sn}(\chi|\sigma) = \pm 1$ de la coordenada correspondiente⁴. Con lo anterior y condiciones a la frontera apropiadas para que sobre ambos conos la función de onda se anule se podrían obtener los primeros resultados. Una ventaja del anterior sistema es que no se limita a conos circulares, ya que la forma de los conos elípticos estaría asociada a las propiedades de confinamiento del material empleado.

Por otro lado, como es bien conocido, la teoría de momento angular se ha desarrollado utilizando la base de los armónicos esféricos como eigenfunciones del momento angular. Sin embargo, como se

³Kovalévskaya, fue estudiante de Weierstrass y no es de extrañar que la forma de escribir las funciones elípticas de Jacobi, como este último lo hace, aparezca recurrentemente.

⁴Al igual como se hizo con las funciones de Lamé, se tiene que hacer un tratamiento similar con cada una de las singularidades de la ecuación diferencial de Lamé para obtener los diferentes tipos de funciones.

ha mostrado en este trabajo, los armónicos esferoconales son una generalización de dichas funciones sobre las cuales hay muchas cosas que explorar y explotar. En el capítulo que nos invitaron a escribir (Ricardo Méndez-Fragoso y Eugenio Ley-Koo) para *Advances in Quantum Chemistry* Vol. 62 [6] sobre los trabajos que hemos realizado [1, 2, 4, 5], se expone un panorama general sobre la descripción común entre las rotaciones de moléculas asimétricas y el átomo de Hidrógeno en situaciones libre y de confinamiento. La última sección de dicho trabajo está dedicada a identificar las bases para desarrollar la teoría del momento angular utilizando únicamente la base de los armónicos esferoconales. Para ello es necesario identificar los operadores de ascenso y descenso asociados a los armónicos esferoconales, y los correspondientes para las funciones de Lamé. Ello permitiría darle un enfoque algebraico al formalismo desarrollándolo de tal forma que la obtención de resultados sea más sencilla. Como referencia de lo anterior en el trabajo de G. H. Sun y S. H. Dong [52] se hace lo propio para la partícula libre en un potencial circular, es decir, en dos dimensiones. Para efectos de la investigación en curso se ha identificado al operador

$$\hat{\mathbf{p}} = \hat{\mathbf{r}} \left(\hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{p}} \right) - \hat{\mathbf{r}} \times \frac{\hat{\mathbf{L}}}{r} = \hat{\mathbf{i}} \left[\frac{x}{r} \hat{p}_r - \frac{1}{r^2} (y \hat{L}_z - z \hat{L}_y) \right] + \hat{\mathbf{j}} \left[\frac{y}{r} \hat{p}_r - \frac{1}{r^2} (z \hat{L}_x - x \hat{L}_z) \right] + \hat{\mathbf{k}} \left[\frac{z}{r} \hat{p}_r - \frac{1}{r^2} (x \hat{L}_y - y \hat{L}_x) \right] .$$

como el responsable de subir y bajar el momento angular ℓ en una unidad para las funciones de onda completas. Hasta el momento se ha implementado para los primeros niveles de energía de una partícula libre sin obtener una generalización para cualquier estado. Sin embargo, los primeros pasos en la búsqueda para identificar los operadores de ascenso y descenso correspondientes ya se han dado, y el desarrollo completo de la teoría del momento angular en la que sólo se ocupen los armónicos esferoconales es una línea de investigación que todavía sigue en proceso.

Quiero terminar el presente trabajo con la siguiente reflexión: Es muy importante tener soluciones exactas de los modelos que se utilizan para describir a la naturaleza, ya que permiten tener un mejor *entendimiento* de sus simetrías y en consecuencia de sus constantes de movimiento. En esta tesis se hacen aportaciones importantes, no sólo en los sistemas aquí expuestos, sino que las soluciones obtenidas se extienden fácilmente a otros campos del conocimiento como por ejemplo mecánica clásica, física-matemática y electromagnetismo. Si desde los trabajos de Krammers e Ittmann se hubiese seguido la línea aquí expuesta en lugar de hacer teoría de perturbaciones, la espectroscopía hubiese tomado un camino muy distinto al que actualmente se conoce, ya que el cálculo de los momentos de inercia para las moléculas asimétricas a partir de resultados experimentales se hace utilizando modelos que no son exactos. Por ejemplo, el cálculo de los momentos de inercia de las moléculas asimétricas se hace con aproximaciones utilizando teoría de perturbaciones, mientras que con las herramientas desarrolladas en esta investigación se podrían hacer de manera exacta. De hecho, una de las líneas de investigación que actualmente está en curso es el cálculo de dichos momentos de inercia a partir de los datos experimentales y compararlos con los que reportan, utilizando métodos perturbativos, el NIST y el JPL. También en relación con ello, la crítica personal que hago es que actualmente la mayoría de dichos cálculos involucran recursos computacionales que en muchas ocasiones son innecesarios y que a la larga dejan fuera el entendimiento claro del fenómeno.

Apéndice A

Coordenadas esféricas y esferoconales.

El verdadero matemático es poeta.

Karl Weierstrass.

A lo largo de esta tesis se hace referencia a las coordenadas esféricas y esferoconales para encontrar los espectros de rotaciones de moléculas asimétricas, átomo de Hidrógeno y otros sistemas cuánticos confinados. Aquí se muestran algunas propiedades de los sistemas de coordenadas necesarios para hacer las descripciones de dichos modelos.

Las coordenadas esféricas se expresan en términos de funciones trigonométricas, mientras que las coordenadas esferoconales quedan en términos de funciones elípticas de Jacobi. Por ello en la Sección A.2.1 se proporciona información sobre dichas funciones y posteriormente se construye el sistema de coordenadas asociado con ellas.

A.1. coordenadas esféricas.

Las coordenadas esféricas se obtienen mediante la siguiente transformación de coordenadas:

$$\begin{aligned}x &= r \sin \theta \cos \phi \\y &= r \sin \theta \sin \phi , \\z &= r \cos \theta\end{aligned}\tag{A.1}$$

donde $r \in (0, \infty)$, $\theta \in (0, \pi)$ y $\phi \in (0, 2\pi)$ como se observa en la Figura A.1. Este sistema de coordenadas determina esferas concéntricas con centro en el origen cuando r se mantiene fija, conos circulares con vértice en el origen y eje a lo largo z cuando θ se mantiene fija, y planos que pasan por el origen con vectores normales contenidos en el plano xy cuando ϕ se mantiene fija. Las anteriores superficies se muestran en la Figura B.3 del Apéndice B.

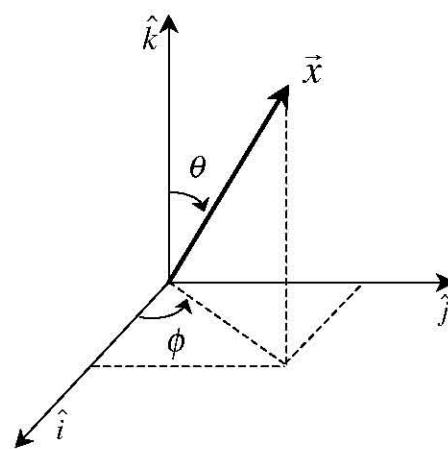


Figura A.1: En el esquema se muestra la relación entre las coordenadas cartesianas y las coordenadas esféricas.

Bajo este sistema de coordenadas la ecuación de Laplace toma la siguiente forma:

$$\nabla^2 \Psi = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r\Psi) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \phi^2} = 0 . \quad (\text{A.2})$$

Al aplicar el método de separación de variables se puede identificar el operador de cuadrado de momento angular que concentra únicamente la dependencia angular del Laplaciano:

$$\hat{L}^2 Y = -\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) - \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \phi^2} = \ell(\ell + 1) Y . \quad (\text{A.3})$$

Las eigenfunciones de este operador son los armónicos esféricos que toman la siguiente forma cuando son normalizados a la unidad:

$$Y_\ell^m(\theta, \phi) \equiv \sqrt{\frac{2\ell + 1}{4\pi} \frac{(\ell - m)!}{(\ell + m)!}} P_\ell^m(\cos \theta) e^{im\phi} , \quad (\text{A.4})$$

donde $P_\ell^m(\cos \theta)$ son los polinomios asociados de Legendre. Los armónicos esféricos forman un conjunto completo de funciones para el espacio de Hilbert asociado y cumplen con la siguiente relación de ortogonalización:

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_{\ell'}^{m'}(\theta, \phi) Y_\ell^m(\theta, \phi) \sin \theta d\theta d\phi = \delta_{m',m} \delta_{\ell',\ell} . \quad (\text{A.5})$$

A.2. coordenadas esferoconales.

En el Apéndice B se exponen las coordenadas esferoconales como generalización de las coordenadas esféricas. Ello se debe fundamentalmente a que las funciones trigonométricas son un caso particular de las funciones elípticas de Jacobi.

A.2.1. Funciones elípticas de Jacobi.

Las funciones elípticas de Jacobi se definen a través de la integral de primer orden:

$$u = f(\varphi, k) = \int_0^\varphi \frac{d\alpha}{\sqrt{1 - k^2 \sin^2 \alpha}} , \quad (\text{A.6})$$

donde $k^2 \in [0, 1]$. Se define la amplitud de u como la función inversa de la ecuación anterior $f^{-1}(u, k) = \text{am}(u, k) = \varphi$. Con ello las funciones elípticas de Jacobi se definen de la siguiente manera:

$$\text{sn}(u|k) = \sin \varphi , \quad (\text{A.7})$$

$$\text{cn}(u|k) = \cos \varphi = \sqrt{1 - \text{sn}^2(u|k)} , \quad (\text{A.8})$$

$$\text{dn}(u|k) = \sqrt{1 - k^2 \text{sn}^2(u|k)} = \sqrt{1 - k^2 \sin^2 \varphi} . \quad (\text{A.9})$$

Estas funciones son llamadas bi-periódicas módulo $4\mathbf{K}$, donde $\mathbf{K} = u(\pi/2, k)$. Las funciones elípticas de Jacobi se reducen a las funciones trigonométricas o hiperbólicas para valores extremos de k^1 :

$$\begin{aligned} \operatorname{sn}(u|0) &= \sin u , & \operatorname{sn}(u|1) &= \tanh u , \\ \operatorname{cn}(u|0) &= \cos u , & \operatorname{cn}(u|1) &= \operatorname{sech} u , \\ \operatorname{dn}(u|0) &= 1 , & \operatorname{dn}(u|1) &= \operatorname{sech} u . \end{aligned} \tag{A.10}$$

En la Figura A.2 se muestran las funciones $\operatorname{sn}(u|k)$, $\operatorname{cn}(u|k)$ y $\operatorname{dn}(u|k)$ para distintos valores de k . Como puede observarse son muy parecidas a las funciones trigonométricas pero con periodo distinto, incluso el caso con $k^2 = 1$ puede verse como una función trigonométrica con periodo infinito.

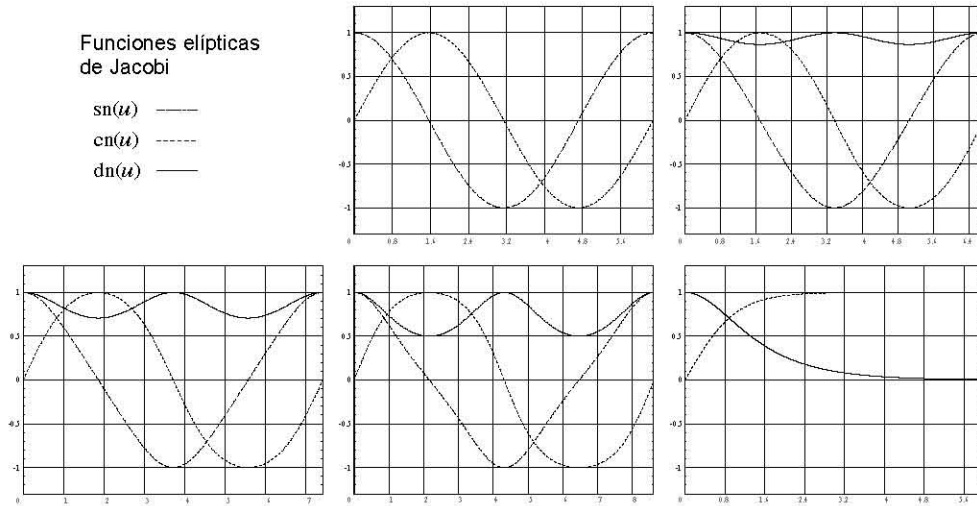


Figura A.2: Funciones elípticas de Jacobi para diferentes valores de k^2 . Arriba a la izquierda funciones con $k^2 = 0$, y abajo a la derecha con $k^2 = 1$.

De las Ecs. (A.8) y (A.9) se reconocen las siguientes propiedades:

$$\begin{aligned} \operatorname{sn}^2(u|k) + \operatorname{cn}^2(u|k) &= 1 , \\ \operatorname{dn}^2(u|k) + k^2 \operatorname{sn}^2(u|k) &= 1 . \end{aligned} \tag{A.11}$$

Finalmente las derivadas de las funciones elípticas de Jacobi son:

$$\begin{aligned} \frac{d}{du} \operatorname{sn}(u|k) &= \operatorname{cn}(u|k) \operatorname{dn}(u|k) , \\ \frac{d}{du} \operatorname{cn}(u|k) &= -\operatorname{sn}(u|k) \operatorname{dn}(u|k) , \\ \frac{d}{du} \operatorname{dn}(u|k) &= -k^2 \operatorname{sn}(u|k) \operatorname{cn}(u|k) . \end{aligned} \tag{A.12}$$

¹Algunos autores utilizan la notación en las funciones elípticas en términos de $m = k^2$, [53]. Una forma práctica de evaluar estas funciones se encuentra en la referencia [54]

Con las definiciones anteriores de las funciones elípticas de Jacobi, las coordenadas esferoconales se obtienen mediante la siguiente transformación de coordenadas:

$$\begin{aligned} x &= r \operatorname{dn}(\chi_1|k_1) \operatorname{sn}(\chi_2|k_2) \\ y &= r \operatorname{cn}(\chi_1|k_1) \operatorname{cn}(\chi_2|k_2) \quad , \\ z &= r \operatorname{sn}(\chi_1|k_1) \operatorname{dn}(\chi_2|k_2) \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

con la restricción para k_1^2 y k_2^2 :

$$k_1^2 + k_2^2 = 1. \quad (\text{A.14})$$

Las superficies que caracterizan a este sistema de coordenadas se obtienen al sumar los cuadrados de las Ecs. (A.13)

$$x^2 + y^2 + z^2 = r^2, \quad (\text{A.15})$$

obteniéndose familias de esferas concéntricas de radio r para este sistema de coordenadas. La eliminación de las coordenadas χ_1 y χ_2 de las Ecs. (A.13) utilizando las relaciones en (A.11) nos proporciona las siguientes ecuaciones:

$$\frac{x^2}{r^2 \operatorname{dn}^2(\chi_1|k_1)} + \frac{y^2}{r^2 \operatorname{cn}^2(\chi_1|k_1)} = 1, \quad (\text{A.16})$$

$$\frac{y^2}{r^2 \operatorname{cn}^2(\chi_2|k_2)} + \frac{z^2}{r^2 \operatorname{dn}^2(\chi_2|k_2)} = 1, \quad (\text{A.17})$$

las cuales describen las intersecciones con la esfera de radio r y las superficies definidas por χ_1 y χ_2 . Para r fija estas ecuaciones forman curvas sobre la esfera, algunas de las cuales se muestran en la Figura B.2 en el Apéndice B. Utilizando la Ec. (A.15) en combinación con las Ecs. (A.16) y (A.17) obtenemos relaciones que únicamente involucran a las variables χ_1 y χ_2 :

$$\frac{x^2 k_1^2 \operatorname{sn}^2(\chi_1|k_1)}{z^2 \operatorname{dn}^2(\chi_1|k_1)} + \frac{y^2 \operatorname{sn}^2(\chi_1|k_1)}{z^2 \operatorname{cn}^2(\chi_1|k_1)} = 1, \quad (\text{A.18})$$

$$\frac{y^2 \operatorname{sn}^2(\chi_2|k_2)}{x^2 \operatorname{cn}^2(\chi_2|k_2)} + \frac{z^2 k_2^2 \operatorname{sn}^2(\chi_2|k_2)}{x^2 \operatorname{dn}^2(\chi_2|k_2)} = 1. \quad (\text{A.19})$$

Estas dos ecuaciones definen conos elípticos con vértice en el origen para valores fijos de χ_1 y χ_2 . La Ec. (A.18) define un cono elíptico que se abre a lo largo del eje z , con semi eje mayor $z[\operatorname{dn}(\chi_1|k_1)/k_1 \operatorname{sn}(\chi_1|k_1)]$ en la dirección x y semi eje menor $z[\operatorname{cn}(\chi_1|k_1)/\operatorname{sn}(\chi_1|k_1)]$ en la dirección y . La Ec. (A.19) define un cono elíptico que abre a lo largo del eje x con semi eje mayor $x[\operatorname{dn}(\chi_2|k_2)/k_2 \operatorname{sn}(\chi_2|k_2)]$ en la dirección z y semi eje menor $x[\operatorname{cn}(\chi_2|k_2)/\operatorname{sn}(\chi_2|k_2)]$ en la dirección y . Las superficies que definen este sistema de coordenadas se ilustran en la Figura B.1 del Apéndice B.

El operador que nos interesa estudiar en este sistema de coordenadas es el Laplaciano, el cual con el desarrollo anterior toma la siguiente forma:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 (1 - k_1^2 \operatorname{sn}^2(\chi_1|k_1) - k_2^2 \operatorname{sn}^2(\chi_2|k_2))} \left(\frac{\partial^2}{\partial \chi_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial \chi_2^2} \right). \quad (\text{A.20})$$

Si comparamos con el mismo operador en coordenadas esféricas en la Ec. (A.2) reconocemos el operador cuadrado de momento angular en estas coordenadas:

$$\hat{L}^2 = -\frac{\hbar^2}{1 - k_1^2 \operatorname{sn}^2(\chi_1|k_1) - k_2^2 \operatorname{sn}^2(\chi_2|k_2)} \left(\frac{\partial^2}{\partial \chi_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial \chi_2^2} \right). \quad (\text{A.21})$$

Nótese que este operador resulta más simétrico en las coordenadas χ_1 y χ_2 en comparación con el mismo escrito en coordenadas esféricas. Otros operadores importantes son los asociados a las rotaciones al rededor de cada uno de los ejes coordenados:

$$\hat{L}_x = -i\hbar \left(\frac{\text{cn}(\chi_2|k_2)\text{dn}(\chi_1|k_1)\text{dn}(\chi_2|k_2)}{1 - k_1^2\text{sn}^2(\chi_1|k_1) - k_2^2\text{sn}^2(\chi_2|k_2)} \frac{\partial}{\partial\chi_1} + \frac{k_1^2\text{sn}(\chi_1|k_1)\text{sn}(\chi_2|k_2)\text{cn}(\chi_1|k_1)}{1 - k_1^2\text{sn}^2(\chi_1|k_1) - k_2^2\text{sn}^2(\chi_2|k_2)} \frac{\partial}{\partial\chi_2} \right), \quad (\text{A.22})$$

$$\hat{L}_y = -i\hbar \left(\frac{\text{sn}(\chi_1|k_1)\text{cn}(\chi_2|k_2)\text{dn}(\chi_1|k_1)}{1 - k_1^2\text{sn}^2(\chi_1|k_1) - k_2^2\text{sn}^2(\chi_2|k_2)} \frac{\partial}{\partial\chi_2} - \frac{\text{cn}(\chi_1|k_1)\text{sn}(\chi_2|k_2)\text{dn}(\chi_2|k_2)}{1 - k_1^2\text{sn}^2(\chi_1|k_1) - k_2^2\text{sn}^2(\chi_2|k_2)} \frac{\partial}{\partial\chi_1} \right), \quad (\text{A.23})$$

$$\hat{L}_z = i\hbar \left(\frac{k_2^2\text{sn}(\chi_1|k_1)\text{sn}(\chi_2|k_2)\text{cn}(\chi_2|k_2)}{1 - k_1^2\text{sn}^2(\chi_1|k_1) - k_2^2\text{sn}^2(\chi_2|k_2)} \frac{\partial}{\partial\chi_1} + \frac{\text{cn}(\chi_1|k_1)\text{dn}(\chi_1|k_1)\text{dn}(\chi_2|k_2)}{1 - k_1^2\text{sn}^2(\chi_1|k_1) - k_2^2\text{sn}^2(\chi_2|k_2)} \frac{\partial}{\partial\chi_2} \right). \quad (\text{A.24})$$

Obsérvese que a diferencia de los mismos operadores en coordenadas esféricas, éstos presentan una mayor simetría bajo el intercambio de las variables $\chi_1 \rightarrow \chi_2$ y $k_1 \rightarrow k_2$. Con ello los operadores se intercambian de la siguiente manera: $\hat{L}_x \rightarrow -\hat{L}_z$, $\hat{L}_y \rightarrow -\hat{L}_y$, y $\hat{L}_z \rightarrow -\hat{L}_x$.

Rotaciones libres de moléculas asimétricas.

No sé tanto como sabe Dios, pero
sé tanto como Él sabía a mi edad.

Wolfgang Pauli.

Las rotaciones libres de moléculas asimétricas tienen como modelo el Hamiltoniano dado en la Ec. (1.1), y como se había mencionado, éste conmuta con el operador de cuadrado de momento angular. Los operadores involucrados son \hat{H} , \hat{L}^2 y \hat{H}^* parametrizados de la misma forma como se expone en el Capítulo 2. Estos operadores forman un conjunto completo de operadores para el modelo de las rotaciones libres de moléculas asimétricas, ya que éstos conmutan entre sí. En este Apéndice se presenta un resumen de la referencia [2] para complementar algunos resultados del Capítulo 2. También se dan algunos detalles sobre las coordenadas esferoconales en el contexto del problema de las rotaciones de moléculas asimétricas.

B.1. Solución a la parte angular de la ecuación de Laplace.

El operador correspondiente a la parte angular de la ecuación de Laplace es el cuadrado de momento angular. Nótese que éste es el mismo que aparece en la parte simétrica del Hamiltoniano en la Ec. (2.15). Para obtener las soluciones del sistema debemos tener una buena representación de las eigenfunciones comunes de \hat{H} , \hat{L}^2 y \hat{H}^* . Una posible base de eigenfunciones son los armónicos esféricos Y_ℓ^m , pero éstos no son eigenfunciones de \hat{H}^* . Por esta razón que se introducen las coordenadas esferoconales, ya que éstas resultan ser una generalización de las coordenadas esféricas.

B.1.1. De los armónicos esféricos a los armónicos esferoconales.

La mejor forma de encontrar soluciones para nuestro conjunto completo de operadores es encontrando las eigenfunciones de \hat{H}^* y para ello escribimos los operadores en coordenadas esferoconales. Este sistema de coordenadas resulta de intersectar esferas concéntricas de radio r y conos elípticos que abren en la dirección del eje x y el eje z como se muestra en la Figura B.1. La transformación de coordenadas que produce este sistema es la siguiente:

$$x = r \operatorname{dn}(\chi_1 | k_1) \operatorname{sn}(\chi_2 | k_2)$$

$$y = r \operatorname{cn}(\chi_1|k_1) \operatorname{cn}(\chi_2|k_2) \quad , \quad (\text{B.1})$$

$$z = r \operatorname{sn}(\chi_1|k_1) \operatorname{dn}(\chi_2|k_2)$$

donde $\operatorname{sn}(\chi|k)$, $\operatorname{cn}(\chi|k)$ y $\operatorname{dn}(\chi|k)$ son las funciones elípticas de Jacobi definidas en el Apéndice A. Para r fijo se obtiene un reticulado sobre la esfera que se muestra en la Figura B.2. Nótese que esta malla es una parametrización de la esfera parecida a la que obtiene con coordenadas esféricas.

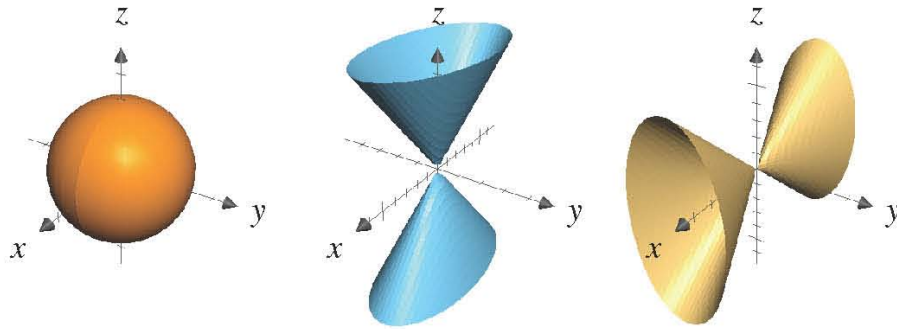


Figura B.1: Superficies que constituyen el sistema de coordenadas esferoconales.

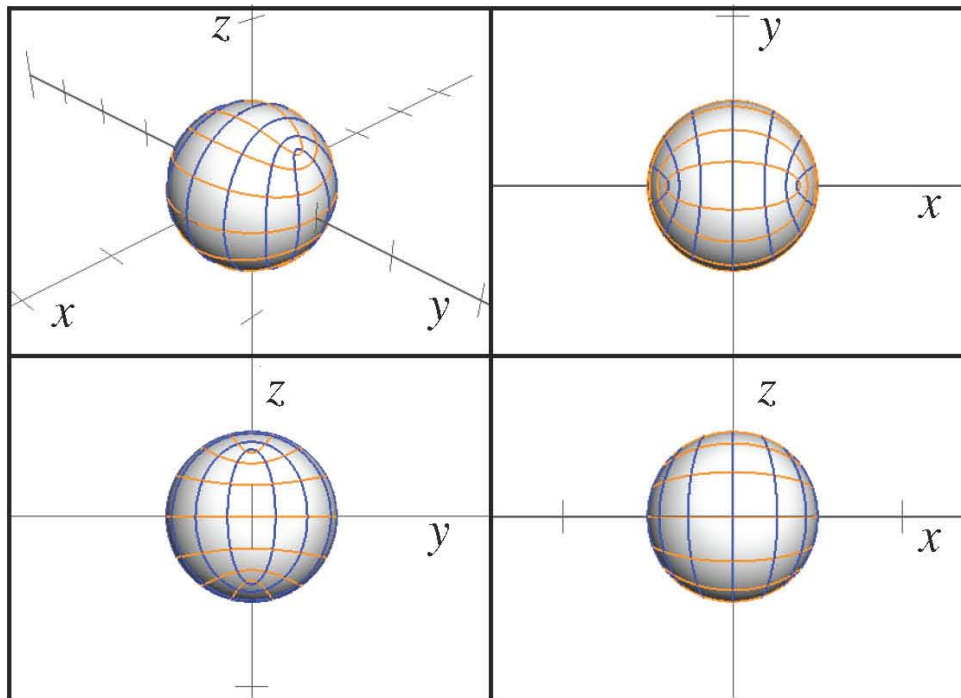


Figura B.2: Curvas que determinan las variables χ_1 y χ_2 sobre la esfera. En la ilustración se utilizó $k_1^2 = k_2^2 = 1/2$.

B.1.2. Coordenadas esféricas como caso particular de coordenadas esferoconales.

En el caso particular de $k_1^2 = 1$ en las Ecs. (B.1) se recuperan las coordenadas esféricas. En dicho caso el cono elíptico que abre en la dirección del eje z degenera en un cono circular con vértice en el origen, y el cono elíptico que abre en la dirección del eje x degenera en planos que pasan por el origen como se muestra en la Figura B.3. La malla que se obtiene es la que tradicionalmente se conoce y se muestra en la Figura B.4. De manera análoga con el valor $k_1^2 = 0$ también se recuperan las coordenadas esféricas pero orientadas en la dirección del eje x .

Hay que notar que el Hamiltoniano en la Ec. (2.15) es una forma cuadrática de los generadores de rotaciones en tres dimensiones. Ello implica que este Hamiltoniano es invariante ante la transformación $\vec{x} \mapsto -\vec{x}$. Esto determina que las eigenfunciones que se obtengan tienen paridad bien definida a lo largo de cada uno de los ejes coordenados y permite en la Sección B.2.1 hacer una clasificación de estas eigenfunciones.

Con este sistema de coordenadas estamos ya en posición de resolver el problema del rotor cuántico asimétrico. Pero desde este momento podemos anticipar que si en el caso del rotor cuántico simétrico las soluciones son los armónicos esféricos, las soluciones que se obtengan al utilizar este nuevo sistema de coordenadas se llamarán armónicos esferoconales, ya que éstos son también solución a la parte angular de la ecuación de Laplace.

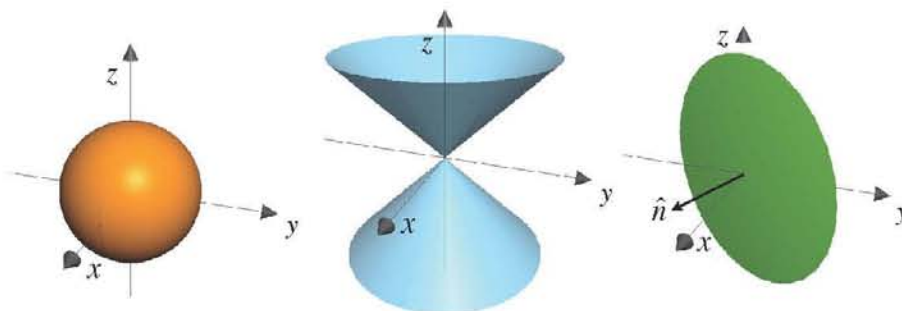


Figura B.3: Superficies que constituyen el sistema de coordenadas esféricas.

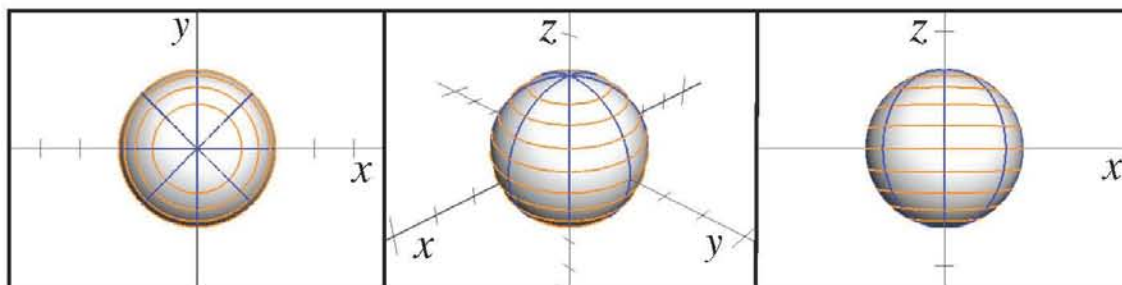


Figura B.4: Curvas sobre la esfera que determina el sistema de coordenadas esféricas orientado a lo largo del eje z .

B.2. Armónicos esferoconales en términos de polinomios de Lamé.

Al escribir los operadores \hat{H}^* y \hat{L}^2 con ayuda de las Ecs. (A.22)-(A.24) en el Apéndice A, éstos toman respectivamente la siguiente forma:

$$-\frac{\hbar^2}{2(1 - k_1^2 \text{sn}^2(\chi_1|k_1) - k_2^2 \text{sn}^2(\chi_2|k_2))} \left((e_1 - (e_1 - e_2) \text{sn}^2(\chi_2|k_2)) \frac{\partial^2}{\partial \chi_1^2} + (e_3 + (e_2 - e_3) \text{sn}^2(\chi_1|k_1)) \frac{\partial^2}{\partial \chi_2^2} \right) \Psi = E^* \Psi , \quad (\text{B.2})$$

$$-\frac{\hbar^2}{1 - k_1^2 \text{sn}^2(\chi_1|k_1) - k_2^2 \text{sn}^2(\chi_2|k_2)} \left(\frac{\partial^2}{\partial \chi_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial \chi_2^2} \right) \Psi = \hbar^2 \ell(\ell + 1) \Psi . \quad (\text{B.3})$$

donde se hace la identificación

$$k_1^2 = \frac{e_2 - e_3}{e_1 - e_3} , \quad k_2^2 = \frac{e_1 - e_2}{e_1 - e_3} . \quad (\text{B.4})$$

De esta manera los parámetros k_1^2 y k_2^2 toman significados geométricos y físicos conectados. Es decir, mientras geoméricamente estos parámetros determinan la excentricidad de los conos elípticos, también determinan por otro lado la asimetría de la molécula. Esto quiere decir que para cada molécula con su asimetría específica existe un sistema de coordenadas esferoconal en el que este sistema vive.

Al resolver las Ecs. (B.2) y (B.3) como un sistema de ecuaciones lineales acopladas y aplicando el método de separación de variables obtenemos el siguiente par de ecuaciones:

$$\frac{d^2 \Lambda_1}{d\chi_1^2} - \left(\ell(\ell + 1) k_1^2 \text{sn}^2(\chi_1|k_1) + \frac{\ell(\ell + 1) e_3}{e_1 - e_3} - \frac{2E^*}{\hbar^2(e_1 - e_3)} \right) \Lambda_1 = 0 , \quad (\text{B.5})$$

$$\frac{d^2 \Lambda_2}{d\chi_2^2} - \left(\ell(\ell + 1) k_2^2 \text{sn}^2(\chi_2|k_2) - \frac{\ell(\ell + 1) e_1}{e_1 - e_3} + \frac{2E^*}{\hbar^2(e_1 - e_3)} \right) \Lambda_2 = 0 . \quad (\text{B.6})$$

Ambas ecuaciones tienen la forma de la ecuación diferencial de Lamé [22]:

$$\frac{d^2 \Lambda_i}{d\chi_i^2} - (\ell(\ell + 1) k_i^2 \text{sn}^2(\chi_i|k_i) + h_i) \Lambda_i = 0 , \quad (\text{B.7})$$

con sus respectivos eigenvalores:

$$h_1 = \frac{\ell(\ell + 1) e_3}{e_1 - e_3} - \frac{2E^*}{\hbar^2(e_1 - e_3)} , \quad h_2 = -\frac{\ell(\ell + 1) e_1}{e_1 - e_3} + \frac{2E^*}{\hbar^2(e_1 - e_3)} . \quad (\text{B.8})$$

Las combinaciones de estos dos eigenvalores nos proporcionan los correspondientes para las Ecs. (B.2) y (B.3):

$$h_1 + h_2 = -\ell(\ell + 1) , \quad e_1 h_1 + e_3 h_2 = -\frac{2E^*}{\hbar^2} . \quad (\text{B.9})$$

B.2.1. Evaluación matricial de polinomios de Lamé y clasificación de los armónicos esferoconales de acuerdo a su paridad.

Para encontrar la solución a la ecuación diferencial de Lamé se utiliza una evaluación matricial descrita en la referencia [2]. Esta solución consiste en sustituir polinomios con potencias pares de la función elíptica de Jacobi $\text{sn}(\chi|k)$ ¹:

$$\Lambda^1 = \sum_p a_p^1 \text{sn}^{2p}(\chi|k) . \quad (\text{B.10})$$

Al sustituir la serie anterior se obtiene una relación de recurrencia finita para los coeficientes a_p^1 . Lo anterior debido a que ℓ debe ser entero para garantizar periodicidad en las soluciones. Esta relación de recurrencia puede ser identificada como una matriz y ser diagonalizada con métodos matriciales de álgebra lineal para obtener los eigenvectores y eigenvalores de forma eficiente. La relación de recurrencia que resulta de la función en la Ec. (B.10) es:

$$\begin{aligned} (2N+1)(2N+2)a_{N+1}^1 & - [(1+k^2)(2N)^2 + h] a_N^1 \\ & + k^2 [(2N-2)(2N-1) - \ell(\ell+1)] a_{N-1}^1 = 0 , \end{aligned} \quad (\text{B.11})$$

donde se puede observar que la relación de recurrencia se corta cuando $N_{\text{máx}}^1 = \frac{\ell}{2} + 1$, que equivale a una matriz de dimensión $\frac{\ell}{2} + 1$. Ello quiere decir que esta función es válida para valores pares de ℓ . Si se consideran las singularidades de la ecuación diferencial de Lamé, denotadas por las derivadas de las funciones elípticas de Jacobi, se obtienen los diferentes tipos de polinomios de Lamé. Para ℓ par se tienen los siguientes tipos de polinomios:

$$\begin{aligned} \Lambda^{sc} &= \text{cn}(\chi|k)\text{sn}(\chi|k) \sum_p a_p^{sc} \text{sn}^{2p}(\chi|k), \quad \Lambda^{sd} = \text{dn}(\chi|k)\text{sn}(\chi|k) \sum_p a_p^{sd} \text{sn}^{2p}(\chi|k), \\ \Lambda^{cd} &= \text{dn}(\chi|k)\text{cn}(\chi|k) \sum_p a_p^{cd} \text{sn}^{2p}(\chi|k). \end{aligned} \quad (\text{B.12})$$

Las relaciones de recurrencia que se obtienen a partir de las funciones anteriores tienen matrices asociadas de dimensiones $N_{\text{máx}}^{sc} = N_{\text{máx}}^{sd} = N_{\text{máx}}^{cd} = \frac{\ell}{2}$. De manera análoga se obtienen las relaciones de recurrencia para ℓ impar utilizando los siguientes polinomios:

$$\begin{aligned} \Lambda^s &= \text{sn}(\chi|k) \sum_p a_p^s \text{sn}^{2p}(\chi|k), \quad \Lambda^c = \text{cn}(\chi|k) \sum_p a_p^c \text{sn}^{2p}(\chi|k), \\ \Lambda^d &= \text{dn}(\chi|k) \sum_p a_p^d \text{sn}^{2p}(\chi|k), \quad \Lambda^{scd} = \text{dn}(\chi|k)\text{cn}(\chi|k)\text{sn}(\chi|k) \sum_p a_p^{scd} \text{sn}^{2p}(\chi|k), \end{aligned} \quad (\text{B.13})$$

con matrices asociadas de dimensiones $N_{\text{máx}}^s = N_{\text{máx}}^c = N_{\text{máx}}^d = \frac{\ell+1}{2}$ y $N_{\text{máx}}^{scd} = \frac{\ell-1}{2}$ respectivamente. Nótese que para ℓ par o impar el conjunto de funciones es $2\ell + 1$. La distinción entre ℓ par e impar es una propiedad heredada de la paridad del Hamiltoniano de la Ec. (2.15) y permite clasificar a los polinomios de Lamé en dos tipos cada uno con cuatro especies de funciones como lo ilustran las Ecs. (B.10), (B.12) y (B.13).

¹Un tratado amplio sobre la ecuación diferencial de Lamé se puede encontrar en el libro de análisis de Whittaker y Watson [22].

Una vez que se han obtenido los polinomios de Lamé se construyen los armónicos esferoconales a partir de las combinaciones de los eigenvalores h^A , donde el superíndice denota la especie del polinomio al que está asociado. La forma de hacer esta construcción es tal que los eigenvalores de la ecuación diferencial de Lamé cumplan con la relaciones en la Ec. (B.9). Con ello las combinaciones para los polinomios de Lamé en las variables χ_1 y χ_2 se pueden agrupar de acuerdo a la Tabla B.1.

χ_1	1	cs	ds	dc	d	c	s	des
χ_2	1	cd	sd	sc	s	c	d	scd
	1	yz	xz	xy	x	y	z	xyz

Tabla B.1: Combinaciones entre los polinomios de Lamé dependiendo de su paridad a lo largo de cada uno de los ejes coordenados indicados en el tercer renglón.

En el último renglón de la Tabla B.1 se puede observar una clasificación de acuerdo con la transformación de coordenadas y a la singularidad factorizada en el polinomio de Lamé. Ello nos indica que dicha combinación tiene un nodo a lo largo de dicho eje coordenado y hace posible clasificar las combinaciones de polinomios de Lamé para formar los armónicos esferoconales. Para ℓ par se obtienen los siguientes:

$$\Psi^1 = \Psi_{t_1 t_2}^{++++}(\chi_1, \chi_2) = \Lambda_{t_1}^1(\chi_1) \Lambda_{t_2}^1(\chi_2), \quad \Psi^{yz} = \Psi_{t_1 t_2}^{+--}(\chi_1, \chi_2) = \Lambda_{t_1}^{cs}(\chi_1) \Lambda_{t_2}^{cd}(\chi_2), \quad (\text{B.14})$$

$$\Psi^{xz} = \Psi_{t_1 t_2}^{-+-}(\chi_1, \chi_2) = \Lambda_{t_1}^{ds}(\chi_1) \Lambda_{t_2}^{sd}(\chi_2), \quad \Psi^{xy} = \Psi_{t_1 t_2}^{--}(\chi_1, \chi_2) = \Lambda_{t_1}^{dc}(\chi_1) \Lambda_{t_2}^{sc}(\chi_2),$$

donde los signos $+$ ó $-$ indican la paridad de Ψ a lo largo de cada uno de los ejes x , y y z respectivamente. De manera similar se tienen los armónicos esferoconales para ℓ impar:

$$\Psi^x = \Psi_{t_1 t_2}^{-++}(\chi_1, \chi_2) = \Lambda_{t_1}^d(\chi_1) \Lambda_{t_2}^s(\chi_2), \quad \Psi^y = \Psi_{t_1 t_2}^{+-+}(\chi_1, \chi_2) = \Lambda_{t_1}^c(\chi_1) \Lambda_{t_2}^c(\chi_2), \quad (\text{B.15})$$

$$\Psi^z = \Psi_{t_1 t_2}^{+--}(\chi_1, \chi_2) = \Lambda_{t_1}^s(\chi_1) \Lambda_{t_2}^d(\chi_2), \quad \Psi^{xyz} = \Psi_{t_1 t_2}^{---}(\chi_1, \chi_2) = \Lambda_{t_1}^{dcs}(\chi_1) \Lambda_{t_2}^{scd}(\chi_2).$$

Los resultados mostrados en el presente Apéndice contemplan únicamente condiciones a la frontera periódicas en las variables χ_1 y χ_2 . Resultados más detallados se pueden ver en las referencias [1, 2, 26]. También hay que destacar el hecho de que en ningún momento se ha hecho uso de la teoría de perturbaciones como normalmente se hace. Ello permite un mejor entendimiento del problema y tener precisión en los cálculos. En el Capítulo 2 se aborda una línea de investigación cuando se rompe la simetría de periodicidad al imponer condiciones a la frontera que eliminan la paridad de los polinomios de Lamé produciendo resultados novedosos e interesantes para sistemas cuánticos confinados.

Trabajos desarrollados.

No necesito conocer la respuesta. No siento miedo de no saber cosas, de estar perdido en un universo misterioso sin propósito alguno, que es la forma como veo las cosas hasta el momento. No me asusta.

Richard Feynman (1918-1988)

Los trabajos que se realizaron en esta investigación se mencionan en las secciones subsecuentes separadas en artículos publicados, conferencias y trabajos en congresos. En resumen se escribieron 5 artículos en revistas indexadas y arbitradas a nivel internacional, se impartieron 13 conferencias y se presentaron 15 trabajos en congresos a nivel nacional e internacional. En particular los artículos publicados no se ponen en extenso debido a los derechos de autor. Si el lector está interesado en obtener la tesis junto con los artículos, los puede descargar de la página web www.fisica.unam.mx/personales/rich o mandar un correo electrónico a rich@ciencias.unam.mx solicitando una copia en PDF¹.

C.1. Artículos publicados

1. **R. Méndez-Fragoso** and E. Ley-Koo. “*Rotations of asymmetric molecules and the Hydrogen atom in free and confined configurations*”. Adv. Quantum Chem. **62** Chap. 4, 137 (2010).
2. **R. Méndez-Fragoso** and E. Ley-Koo. “*The Hydrogen atom in a semi-infinite space with an elliptical cone boundary*”. Int. J. Quantum Chem. **111** (12) 2882 (2011).
3. **R. Méndez-Fragoso** and E. Ley-Koo. “*Lamé sphericoonal harmonics in atoms and molecules*”. Int. J. Quantum Chem. **110** (15) 2765 (2010).
4. E. Ley-Koo and **R. Méndez-Fragoso**. “*Rotational states of asymmetric molecules revisited: Matrix evaluation and generating function of Lamé functions*”, Rev. Mex. Fís. **54** (2) 162 (2008).

¹En la tesis impresa entregada al jurado y al posgrado se incluyen los artículos al final de la tesis.

5. E. Ley-Koo and **R. Méndez-Fragoso**. “*Properties of the spectra of asymmetric molecules: matrix evaluation in bases of spherical harmonics and common generating function*”, Rev. Mex. Fís. **54** (1) 69 (2008).

C.2. Conferencias

1. **R. Méndez-Fragoso**. “*Quantum systems in a semi-infinite space confined by elliptical cones*”. Canadian-American-Mexican graduate student physics conference. Washington D.C., EU. 28 de septiembre al 1 octubre de 2011.
2. **R. Méndez-Fragoso** y Eugenio Ley-Koo. “*Quantum systems in a semi-infinite space confined by elliptical cones*”. First international workshop on studies of confined quantum systems. Universidad Autónoma Metropolitana. 7 al 9 de septiembre de 2011.
3. **R. Méndez-Fragoso**. “*Determinación de la dinámica en algunos sistemas cuánticos confinados por conos elípticos*”. VIII Congreso de Estudiantes del Posgrado en Ciencias Físicas, UNAM. 2 y 3 de diciembre de 2010.
4. **R. Méndez-Fragoso**. “*Geometría y dinámica de sistemas cuánticos confinados en conos elípticos*”. Escuela Superior de Física y Matemáticas. Instituto Politécnico Nacional. 10 de noviembre de 2010.
5. **R. Méndez-Fragoso**. “*Rotaciones de moléculas polares asimétricas en presencia de campo eléctrico uniforme*”. VII Congreso de Estudiantes del Posgrado en Ciencias Físicas, UNAM. 20 de noviembre de 2009.
6. **R. Méndez-Fragoso** y E. Ley-Koo. “*Rotaciones de moléculas asimétricas confinadas por conos elípticos*”. LII Congreso Nacional de Física. Sociedad Mexicana de Física. 30 de octubre de 2009.
7. **R. Méndez-Fragoso**. “*Symmetry breaking in the Hydrogen atom by confinement of elliptical cones*”. 4th Canadian - American - Mexican Graduate Students Physics Conference 2009. CAP, APS, SMF. 24 de octubre de 2009.
8. **R. Méndez-Fragoso**. “*Una mirada a las coordenadas esferoconales: armónicos esferoconales y funciones de Lamé*”. II Coloquio de Matemáticas 2009. Facultad de Ciencias, UNAM. 15 de octubre de 2009.
9. **R. Méndez-Fragoso** y E. Ley-Koo. “*Átomo de Hidrógeno confinado por conos elípticos: Armónicos esferoconales productos de funciones de Lamé cuasiperiódicas*”. Coloquio de Matemáticas Aplicadas del IIMAS - UNAM. 4 de marzo de 2009.
10. E. Ley-Koo y **R. Méndez-Fragoso**. “*Átomo de Hidrógeno confinado en espacios con fronteras conoidales*”. Coloquio de Matemáticas Aplicadas del IIMAS - UNAM. 25 de febrero de 2009.
11. **R. Méndez-Fragoso**. “*Átomo de Hidrógeno confinado en un cono elíptico*”. VI Congreso de Estudiantes del Posgrado en Ciencias Físicas, UNAM. 18 de noviembre de 2008.
12. E. Ley Koo y **R. Méndez-Fragoso**. “*Rompimiento de simetría por confinamiento en el átomo de Hidrógeno*”. Seminario Sandoval Vallarta, Instituto de Física, UNAM. 14 de noviembre de 2008.

13. **R. Méndez-Fragoso**. “*Moléculas asimétricas y el trompo cuántico asimétrico*”. V Congreso de Estudiantes del Posgrado en Ciencias Físicas, UNAM. Noviembre 2007.

C.3. Trabajos en Congresos

1. **R. Méndez-Fragoso**. “*Descripción común entre sistemas cuánticos confinados por un cono elíptico*”. 2do Taller de Dinámica y Estructura de la Materia. Instituto de Ciencias Físicas, UNAM. México. Mayo de 2011.
2. **R. Méndez-Fragoso** y E. Ley-Koo. “*Simetrías y asimetrías en sistemas cuánticos confinados usando Armónicos Esferoconales*”. Encuentro Río-México de óptica e información cuántica. Ciudad Universitaria, UNAM. México. Noviembre de 2010.
3. E. Ley-Koo y **R. Méndez-Fragoso**. “*Armónicos ultrasferoconales en 4 dimensiones*”. LIII Congreso Nacional de Física. Sociedad Mexicana de Física. México. Octubre de 2010.
4. **R. Méndez-Fragoso** y E. Ley-Koo. “*Symmetries and asymmetries in quantum confined systems using Spheroconal Harmonics*”. XL Escuela Latinoamericana de Física 2010. Colegio Nacional. México. Julio - Agosto de 2010.
5. **R. Méndez-Fragoso** y E. Ley-Koo. “*Molécula polar con momento dipolar eléctrico en presencia de campo eléctrico uniforme*”. 1^{er} Taller de Dinámica y Estructura Atómica, Molecular y Óptica. Instituto de Química, UNAM. Mayo 20 y 21, 2010.
6. **R. Méndez-Fragoso** y E. Ley-Koo. “*Lamé spheroconal harmonics in atoms and molecules*”. 50th Sanibel Symposium. Quantum Theory Project. 24 de Febrero - 2 de Marzo de 2010.
7. **R. Méndez-Fragoso** y E. Ley-Koo. “*Moléculas polares asimétricas en presencia de campo eléctrico uniforme*”. LII Congreso Nacional de Física. Sociedad Mexicana de Física. Octubre de 2009.
8. **R. Méndez-Fragoso**. “*Rompimiento de simetría en el átomo de Hidrógeno por efecto de confinamiento en un cono elíptico*”. II Reunión de la División de Información Cuántica. Sociedad Mexicana de Física. Mayo de 2009.
9. **R. Méndez-Fragoso** y E. Ley-Koo. “*Átomo de Hidrógeno confinado en un cono elíptico*”. LI Congreso Nacional de Física. Sociedad Mexicana de Física. Octubre de 2008.
10. **R. Méndez-Fragoso** y E. Ley-Koo. “*Sistemas cuánticos con campo central confinados en conos elípticos*”. Congreso Anual Interno, Instituto de Física, UNAM. Septiembre de 2008.
11. E. Ley-Koo y **R. Méndez-Fragoso**. “*Función generadora común de estados rotacionales de moléculas asimétricas descritos por armónicos esferoconales o armónicos esféricos*”. XLIX Congreso Nacional de Física. Sociedad Mexicana de Física. Octubre de 2006.
12. **R. Méndez-Fragoso** y E. Ley-Koo. “*Evaluación matricial de funciones de Lamé*”. XLIX Congreso Nacional de Física. Sociedad Mexicana de Física. Octubre de 2006.
13. E. Ley-Koo y **R. Méndez-Fragoso**. “*Función generadora común de estados rotacionales de moléculas asimétricas descritos por armónicos esferoconales o armónicos esféricos*”. Instituto de Física. Congreso Anual Interno. Octubre de 2006.

14. E. Ley-Koo y **R. Méndez-Fragoso**. "*Espectros rotacionales de moléculas asimétricas: Evaluación Matricial de funciones de Lamé*". Instituto de Física. Congreso Anual Interno 2006. Octubre de 2006.
15. E. Ley-Koo, **R. Méndez-Fragoso** y G. Villa-Torres. "*Trompo cuántico asimétrico: Funciones de Lamé y Funciones de momento angular*". XLVIII Congreso Nacional de Física. Sociedad Mexicana de Física. Octubre de 2005.

Bibliografía

- [1] E. Ley-Koo, R. Méndez-Fragoso, *Rotational states of asymmetric molecules revisited: Matrix evaluation and generating function of Lamé functions*, Rev. Mex. Fís. **54** (2) 162 (2008).
- [2] E. Ley-Koo, R. Méndez-Fragoso, *Properties of the spectra of asymmetric molecules: matrix evaluation in bases of spherical harmonics and common generating function*, Rev. Mex. Fís. **54** (1) 69 (2008).
- [3] H. A. Kramers, G. P. Ittmann, *Zur quantelung des asymmetrischen kreisels*. Zeitschrift für Physik, **53** 553 (1929).
- [4] R. Mendez-Fragoso, E. Ley-Koo, *Lamé sphericoonal harmonics in atoms and molecules* Int. J. Quant. Chem. **110** 2765 (2010).
- [5] R. Méndez-Fragoso, E. Ley-Koo, *The Hydrogen atom in a semi-infinite space with an elliptical cone boundary*. Int. J. Quant. Chem. **111**, 2882 (2010).
- [6] R. Méndez-Fragoso, E. Ley-Koo, *Rotations of asymmetric molecules and the Hydrogen atom in free and confined configurations*. Adv. Quantum Chem. **62**. Cap. 4, 137 (2011).
- [7] V.I. Arnold, et . al. *Mathematical Methods of Classical Mechanics*. Springer. E. U. A. 1989.
- [8] E. E. Witmer, *The Rotational Energy of the Polyatomic Molecule as an Explicit Function of the Quantum Numbers*. Proc. Nat. Acad. Amer. **12** 602(1926).
- [9] F. Lütgemeier, *Zur Quantentheorie des drei- und mehratomigen Moleküls* Zeits. Phys. **38** 251 (1926) .
- [10] Gilber W. King, R.M. Hainer, Paul C. Cross, *The asymmetric rotor. I. Calculation and symmetry classification of energy levels*. J. Chem. Phys. **11** 27 (1943).
- [11] Gilber W. King, R. M. Hainer, Paul C. Cross, *The asymmetric rotor. II. Calculation of dipole intensities and line classification*. J. Chem. Phys. **12** 210 (1944).
- [12] Gilber W. King, R. M. Hainer, Paul C. Cross, *The asymmetric rotor. VI. Calculation of higher energy levels by means of correspondence principle*. J. Chem. Phys. **15** 820 (1947).
- [13] Clasine Van Winter, *The asymmetric rotator in quantum mechanics*. Physica **XX** 274 (1954).

- [14] F. Kneubühl, T. Gäumann, Hs. H. Günthard, *Program for automatic digital computation of transition frequencies and analysis of microwave rotational spectra of rigid tops*. J. Mol. Spect. **3** 349 (1959).
- [15] N. Jannuzzi, Sergio P. S. Porto, *Table of energy levels of a slightly asymmetrical top rotor*. J. Mol Spect. **4** 359 (1960).
- [16] J. M. Bennett, I. G. Ross, E. J. Wells, *Asymmetric rotor energy levels: An improved computational procedure*. J. Mol. Spect. **4** 342 (1960).
- [17] Donald G. Burkhard, E. Wesley Brittin, *The asymmetric top-An analytical treatment*. J. Mol. Spect. **18** (1) 87 (1965).
- [18] James D. Louck, *Trace formulas for a rigid asymmetric rotator-type Hamiltonian*. J. Mol. Spect. **10** 167 (1963).
- [19] James D. Louck, *Eigenvectors of a slightly asymmetric rotator*. J. Mol. Spect. **15** 83 (1965).
- [20] H. W. Kroto, *Molecular Rotation Spectra*. John Wiley & Sons. Great Britain. 1975.
- [21] C. H. Townes, A. L. Schawlow, *Microwave spectroscopy*, Dover, New York, 1975.
- [22] E. T. Whittaker, G. N. Watson, *A Course of Modern Analysis*. Cambridge University Press, Reino Unido, 1927.
- [23] P. M. Morse, H. Feshbach, *Methods of Theoretical Physics*. McGraw Hill, New York, U.S.A. 1953.
- [24] E. Piña, *Some properties of the spectra of asymmetric molecules*. J. Mol. Struct. (Theochem) **493** 159 (1999).
- [25] M. T. Valdés, E. Piña, *The rotational spectra of the most asymmetric molecules*. Rev. Mex. Fis. **52** 220 (2006).
- [26] R. Méndez Fragoso, *Armónicos esferoconales, funciones de Lamé y rotaciones moleculares*. Tesis para obtener el título de Matemático, Facultad de Ciencias, UNAM. 2007.
- [27] E. Ley Koo, R. Méndez Fragoso, G. Villa Torres, *Trompo cuántico asimétrico: Funciones de Lamé y Funciones de momento angular*. XLVIII Congreso Nacional de Física. Sociedad Mexicana de Física. Octubre de 2005.
- [28] R. Méndez Fragoso, E. Ley Koo, *Evaluación matricial de funciones de Lamé*. XLIX Congreso Nacional de Física. Sociedad Mexicana de Física. Octubre de 2006.
- [29] E. Ley Koo, R. Méndez Fragoso, *Función generadora común de estados rotacionales de moléculas asimétricas descritos por armónicos esferoconales o armónicos esféricos*. XLIX Congreso Nacional de Física. Sociedad Mexicana de Física. Octubre de 2006.
- [30] E. Ley-Koo, *The Hydrogen atom confined in semi-infinite spaces limited by conoidal boundaries*. Adv. Quantum Chem. **57** Cap. 3, 79 (2009).
- [31] E. Ley-Koo, A. Góngora-T, *Generalized spheroidal wave equations from an image-potential method for surface effects on impurity states*. Int. J. Quantum Chem. **109** 790 (2009).

-
- [32] R. Méndez-Fragoso, E. Ley-Koo, *Átomo de Hidrógeno confinado en un cono elíptico*. LI Congreso Nacional de Física. Sociedad Mexicana de Física. Octubre de 2008.
- [33] A. Michels, J. de Boer, A. Nijl, *Physica* **4** 981 (1937).
- [34] D. Suryanarayana, J. A. Weil, *On the hyperfine splitting of the hydrogen atom in a spherical box*. *J. Chem. Phys.* **64** 510(1976).
- [35] J. A. Weil, *Hydrogen atom in a spherical box. II. Effect on hyperfine energy of excited state admixture* *J. Chem. Phys.* **71** 2803 (1979).
- [36] J. D. Levine, *Nodal Hydrogenic Wave Functions of Donors on Semiconductor Surfaces*. *Phys. Rev.* **140** A586 (1965).
- [37] Z. Q. Guo, E. Ley-Koo, J. J. You, X. J. Shih y Diqiu. *Wuli Xuebao* **31** 566 (1988).
- [38] E. Ley-Koo, Z. Q. Guo, J. H. You, X. J. Shih, *Acta Geophys. Sin.* **32** 105 (1989).
- [39] E. Ley-Koo y S. Mateos-Cortés *The Hydrogen atom in a semi-infinite space limited by conical boundary*. *Am. J. Phys.* **61** (3) 246 (1993).
- [40] L. Chaos-Cador, E. Ley-Koo, *Two-dimensional Hydrogen atom confined in circles, angles, and circular sectors*. *Int. J. Quantum Chem.* **103** 369 (2005).
- [41] E. Piña, *A new parametrization of the rotation matrix*. *Am. J. Phys.* **51** 375 (1983).
- [42] NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database, NIST Standard Reference Database Number 101 Release 15a, April 2010, Editor: Russell D. Johnson III <http://cccbdb.nist.gov/>
- [43] B. S. Ray, *Über die Eigenwerte des asymmetrischen Kreisels*. *Zeitschrift für Physik* **78** 74 (1932).
- [44] E. Ley-Koo, R.M.G. García-Castelán, *The hydrogen atom in a semi-infinite space limited by a paraboloidal boundary*. *J. Phys. A* **24** 1481 (1991).
- [45] E. Ley-Koo, S. Mateos-Cortés, *The hydrogen atom in a semi-infinite space limited by a hyperboloidal boundary* *Int. J. Quantum Chem.* **46** 609 (1993).
- [46] J. O. Hirschfelder, *Quantum mechanical equations of change. I*. *J. Chem. Phys.* **68** 5151 (1978).
- [47] E. Kalnins, W. Miller, P. Winternitz, *The Group $O(4)$, Separation of Variables and the Hydrogen Atom*, SIAM, *J. Appl. Math.* **30** 360 (1976).
- [48] R. Méndez-Fragoso, E. Ley-Koo, *Molécula polar con momento dipolar eléctrico en presencia de un campo eléctrico uniforme*. 1^{er} Taller de dinámica y estructura atómica, molecular y óptica. Mayo, 2010.
- [49] S. Kowalevskaya, *Sur le probleme de la rotation d'un corps solide autour d'un point fixe*, *Acta Mathematica* **12** (1) 177 (1889).
- [50] S. Kowalevskaya, *Sur une propriété du système d'équations différentielles qui définit la rotation d'un corps solide autour d'un point fixe*, *Acta Mathematica* **14** (1) 81 (1890).
-

BIBLIOGRAFÍA

- [51] R. Méndez Fragoso, *Modos normales acústicos, electrónicos y electromagnéticos entre fronteras cilíndricas hiperbólicas*. Tesis para obtener el título de Físico, Facultad de Ciencias, UNAM. 2006.
- [52] G. H. Sun, S. H. Dong, *A new type of shift operators for circular well in two dimensions*. Phys. Lett. A **374** 4112 (2010).
- [53] M. Abramowitz, I. A. Stegun, *Handbook of Mathematical Functions*. Ed. Dover, New York, 1965.
- [54] Press, William H., et. al., *Numerical Recipes*. Cambridge University Press, 1992. Vol. 1.