



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIAS FÍSICAS

*ÁTOMO DE HIDRÓGENO EN UN CAMPO MAGNÉTICO UNIFORME:
ESTADO BASE*

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS (FÍSICA)

PRESENTA:

JUAN CARLOS DEL VALLE ROSALES

TUTOR PRINCIPAL:

DR. ALEXANDER TURBINER ROSENBAUM (ICN-UNAM)

COMITÉ TUTOR:

DR. JUAN CARLOS LÓPEZ VIEYRA (ICN-UNAM)

DR. DANY PIERRE PAGE ROLLINET (IA-UNAM)

MÉXICO, D. F. JULIO 2016



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.

Agradecimientos

- Primeramente quisiera agradecer al director de esta tesis y mi tutor principal, el Dr. Alexander Turbiner, especialmente por haberme ofrecido el tema de la presente tesis, así como por su guía constante y gran disposición durante el desarrollo de este trabajo. También le agradezco por orientarme académicamente durante todo el tiempo que ha formado parte de mi comité tutor.
- Al Dr. Juan Carlos López Vieyra por el apoyo brindado durante mis estudios de maestría que va más allá del ámbito académico. En particular, sus enseñanzas sobre los aspectos computacionales fueron de vital importancia para el desarrollo de la tesis.
- Al Dr. Dany Pierre Page por atender de la manera más atenta y responsable los requerimientos del comité tutor.
- A mis sinodales, cuyos comentarios y observaciones enriquecieron el contenido de la presente tesis.
- Al Dr. Adrián Escobar Ruiz por las discusiones entabladas en las primeras etapas esta tesis que sin duda ayudaron al desarrollo de la misma.
- Al Instituto de Ciencias Nucleares, por haberme brindado un lugar de trabajo de primer nivel para desarrollar mis actividades académicas.

Índice general

| | |
|---|-----------|
| Resumen | 7 |
| Introducción | 9 |
| 1. El Átomo de Hidrógeno en Campo Magnético Uniforme | 11 |
| 1.1. Unidades Atómicas | 11 |
| 1.2. El Hamiltoniano | 12 |
| 1.3. Régimen de Coulomb y Régimen de Landau | 13 |
| 2. El Método de no-Linealización: Estado Base | 15 |
| 2.1. El Método | 15 |
| 2.2. No-Linealización para el Átomo de Hidrógeno en Campo Magnético: Estado Base | 17 |
| 2.2.1. Primera Corrección | 18 |
| 2.2.2. Segunda Corrección | 19 |
| 2.2.3. Tercera Corrección | 20 |
| 2.3. Teoría no Convergente | 22 |
| 2.4. Estructura de la fase | 24 |
| 3. Cálculos Variacionales | 27 |
| 3.1. El Método Variacional | 27 |
| 3.2. Función de Prueba | 29 |
| 3.2.1. Análisis asintótico | 30 |
| 3.2.2. Interpolación | 30 |
| 3.3. Implementación Computacional | 31 |
| 3.3.1. Integración Numérica | 31 |
| 3.3.2. Proceso de Minimización | 32 |
| 3.4. Resultados | 33 |
| 3.4.1. Energía | 33 |
| 3.4.2. Momento Cuadrupolar | 39 |
| 4. Subseries Convergentes | 43 |
| 4.1. Estructura de la n -ésima Corrección a Mayor Orden | 43 |
| 4.1.1. Ecuación efectiva | 44 |
| 4.1.2. Funciones Generatrices | 44 |

| | |
|--|-----------|
| 4.1.3. Función Generatriz g_0 | 46 |
| 4.1.4. Función Generatriz g_1 | 47 |
| 4.2. Ecuación Generadora de Generatrices | 48 |
| 4.2.1. Conexión con Funciones Generatrices | 49 |
| 5. Conclusiones | 51 |
| Apéndices | 53 |
| A. Orbital de Landau: Estado Base | 55 |
| B. Sistemas de Ecuaciones | 57 |
| B.1. Primera Corrección | 57 |
| B.2. Segunda Corrección | 57 |
| B.3. Tercera Corrección | 58 |
| C. Aspectos Generales acerca de las Correcciones | 61 |
| C.1. Estrategia para Construcción de la n -ésima Corrección. | 61 |
| D. Parámetros Variacionales | 63 |
| E. Cambio de Coordenadas | 73 |
| F. Ecuaciones para Generatrices | 75 |
| F.1. Productos de Cauchy | 75 |
| F.2. Ecuación (4.23) | 76 |
| F.3. Ecuación (4.29) | 76 |
| F.4. Ecuación (4.35) | 78 |
| Bibliografía | 80 |

Resumen

Se presenta un estudio cuántico para el estado base del átomo de hidrógeno en presencia de un campo magnético uniforme en la aproximación Born-Oppenheimer. La presente tesis consta de dos estudios principales:

- Se emplea el método variacional para estimar la energía del estado base para el rango de intensidades de campo magnético $\gamma = 0 - 10\,000$ a.u. para el cual la aproximación no-relativista está justificada. La función de prueba utilizada consta únicamente de 6 parámetros variacionales, su construcción se efectúa por medio una interpolación de la teoría perturbativa de no-linealización para la ecuación de Schrödinger y una solución asintótica de la misma para el caso de grandes distancias, resultando ser una función *compacta*. Los resultados obtenidos presentan una precisión relativa en todo el rango del campo magnético $\sim 10^{-5}$ con respecto a otros cálculos realizados por diferentes autores. En adición, se evaluó el momento cuadrupolar eléctrico como función del campo magnético en el mismo rango de intensidades.
- Se analiza la estructura de las correcciones perturbativas para la fase de la función de onda construidas por el método de no-linealización, a pesar de generar una teoría perturbativa no convergente se logran extraer subseries convergentes para la fase.

Introducción

El estudio del comportamiento de átomos en presencia de campos magnéticos se inicia en 1896 con Zeeman al efectuar observaciones del desdoblamiento de las líneas espectrales de una fuente de luz. En particular, la descripción del átomo de hidrógeno en presencia de un campo magnético uniforme es uno de los problemas más antiguos de la mecánica cuántica no-relativista que hasta el día de hoy no se ha resuelto. Su entendimiento es un pilar para el estudio cualitativo del comportamiento de materia en presencia de campos magnéticos, tal como lo es el átomo de hidrógeno en ausencia de campos externos para la comprensión cualitativa de la estructura atómica, capaz de explicar la tabla periódica. Desde este punto de vista, el conocimiento de su espectro y las correspondientes funciones de onda es fundamental.

En este trabajo se considera el sistema formado por un átomo de hidrógeno en presencia de un campo magnético uniforme en las aproximaciones no-relativista y de Born-Oppenheimer, siendo de interés para la presente tesis su estado base: energía y función de onda.

Diferentes estudios para las aproximaciones anteriormente mencionadas se han llevado a cabo para estimar de manera precisa la energía del estado base, sin embargo debido a la imposibilidad de la resolución de la ecuación de Schrödinger, esta energía se puede evaluar por diversos métodos, mencionando algunos: método variacional [1, 2], aproximación adiabática [3], método de elemento finito [4], método de Rayleigh-Ritz [5, 6], teoría de perturbaciones [7] y métodos algebraicos [8]. Algunos de estos trabajos apelan al poder de cálculo numérico de las computadoras de hoy en día, obteniendo resultados de alta precisión, sin embargo son muy limitados al momento de intentar proporcionar información sobre la función de onda. Es necesario mencionar que se ha encontrado un desarrollo particular en las variables esféricas usuales (r, θ, ϕ) que permite obtener la función de onda de manera exacta [9], solamente se presenta la solución en forma de serie infinita y su convergencia aun no está totalmente demostrada ¹.

En el estudio presentado tratamos al problema por medio del método variacional, se busca una función de prueba compacta para el estado base de unos cuantos parámetros variacionales que se sea justificable con aspectos físicos y que genere resultados de alta precisión para un rango amplio de campos magnéticos.

La importancia de este problema ha sido renovada en las últimas décadas gracias al descubrimiento de enanas blancas y estrellas de neutrones con atmósferas de hidrógeno inmersas en campos magnéticos intensos inalcanzables en laboratorio:

¹Existen indicios numéricos.

$B \sim 10^8$ G y $B \sim 10^{12}$ G respectivamente. Para tener una idea de la magnitud de estos campos magnéticos se proporciona la siguiente tabla comparativa.

| Fuente | Campo Magnético (G) |
|------------------------|---------------------|
| Tierra | 0.25 – 0.65 |
| Manchas Solares | $10 - 10^2$ |
| Imán de tierras raras | $\sim 10^4$ |
| Laboratorio (continuo) | $\sim 10^5$ |
| Laboratorio (pulsos) | $\sim 10^6$ |
| Enana Blanca | $\sim 10^8$ |
| Estrella de Neutrones | $\sim 10^{12}$ |

La astrofísica no es la única rama que propicia encontrar este tipo de sistema en presencia de campos magnéticos intensos, por ejemplo en física de semiconductores el sistema formado por hueco-electrón en un medio material se comporta como el átomo de hidrógeno, incluyendo un campo magnético externo este sistema puede experimentar efectos de campo magnético intenso.

La organización de la tesis es la siguiente:

- En el capítulo 1 se discuten los aspectos básicos del problema de un átomo de hidrógeno en presencia de un campo magnético uniforme.
- En el capítulo 2 se presenta la teoría perturbativa de no-linealización. Se calculan las tres primeras correcciones perturbativas para la energía y la fase de la función de onda del estado base.
- En el capítulo 3 se presenta un estudio variacional sobre el átomo de hidrógeno en un campo magnético uniforme, la función de prueba se construye a partir de los resultados perturbativos para la fase de la función de onda provenientes del método de no-linealización interpolados con la fase resultante al efectuar un análisis asintótico de grandes distancias para la ecuación de Schrödinger. La energía del estado base es evaluada para el rango de campo magnético $\gamma = 0 - 10\,000$ a.u. y se compara con diferentes trabajos. Además se presentan los resultados obtenidos para el momento cuadrupolar eléctrico como función del campo magnético utilizando la función de prueba como amplitud de densidad de carga electrónica.
- Finalmente en el capítulo 4 se analiza la estructura de las correcciones perturbativas para la fase de la función de onda, a pesar de ser una teoría perturbativa no convergente, se extraen subseries convergentes para la función del estado base.

Capítulo 1

El Átomo de Hidrógeno en Campo Magnético Uniforme

El átomo de hidrógeno es el sistema atómico más simple que existe, compuesto de un protón y un electrón, su ecuación de Schrödinger fue resuelta desde los inicios de la mecánica cuántica en 1926 (ver referencia [10]). La resolución de este sistema es de interés fundamental ya que permite explicar en gran medida la estructura atómica, en particular la tabla periódica. Sin embargo, la situación del átomo de hidrógeno en presencia de un campo magnético uniforme es un poco diferente, a pesar de ser un problema que también data desde los comienzos de la mecánica cuántica (ver [3]) fue hasta los años 70 cuando se pudieron realizar los primeros estudios numéricos para la obtención de su espectro gracias al desarrollo computacional.

1.1. Unidades Atómicas

Las constantes físicas que aparecen en el desarrollo del problema tienen un papel secundario, por lo tanto los valores numéricos de las siguientes constantes fundamentales toman un valor unitario

- Masa del electrón m_e .
- Carga elemental e del electrón.
- Constante de Planck \hbar .
- Velocidad de la luz c .

esta elección específica genera las llamadas *unidades atómicas* (*a.u.*) En unidades atómicas un Hamiltoniano \hat{H} genérico, es fundamentalmente de la forma ¹

$$\hat{H} = -\Delta + V. \tag{1.1}$$

Con estas selecciones la unidad atómica de energía se denomina Rydberg (Ry) y tiene un valor de 13.6 eV. De igual importancia para la tesis se encuentra la unidad atómica

¹Redefiniendo el término de potencial.

de campo magnético que puede ser obtenida fácilmente considerando expresiones que relacionen el campo magnético y la energía, así el valor de la unidad atómica de campo magnético resulta ser 1 a.u. = 2.35×10^9 G. A lo largo de este trabajo se usa únicamente el sistema de unidades atómicas y Hamiltonianos de la forma (1.1).

1.2. El Hamiltoniano

Un átomo de hidrógeno en presencia de un campo magnético uniforme \mathbf{B} , sin considerar efectos de espín y efectos relativistas, utilizando la aproximación de Born-Oppenheimer ² es descrito por el Hamiltoniano

$$\hat{H} = (\hat{\mathbf{p}} - \mathbf{A})^2 - \frac{2}{r}, \quad (1.2)$$

donde $\hat{\mathbf{p}}$ corresponde al momento lineal, $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ y \mathbf{A} es el vector potencial que satisface $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$. En la presente tesis el campo magnético se considera a lo largo de la dirección z (ver Fig. 1.1).

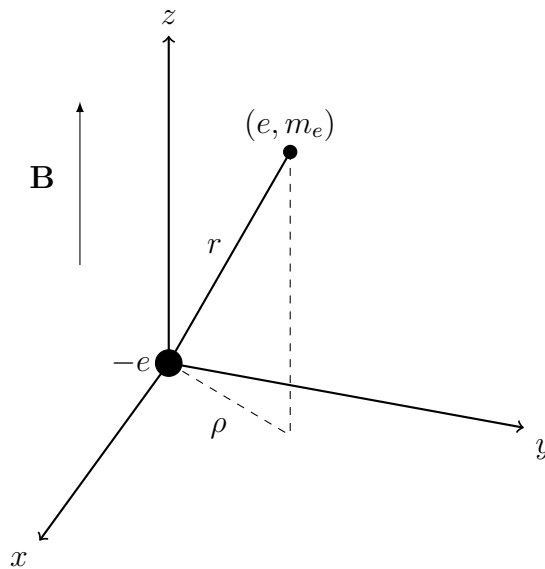


Figura 1.1: Átomo de hidrógeno en presencia de un campo magnético uniforme. El electrón está caracterizado por carga e y masa m_e localizado a una distancia r del protón situado en el origen de coordenadas.

La selección particular del vector potencial durante todo el trabajo es

$$\mathbf{A} = \frac{1}{2} \mathbf{B} \times \mathbf{r}. \quad (1.3)$$

² Se considera masa infinita del protón.

Introduciendo explícitamente (1.3) en el Hamiltoniano (1.2) se obtiene

$$\hat{H} = -\Delta - \frac{2}{r} - \gamma \hat{L}_z + \frac{\gamma^2}{4} \rho^2, \quad (1.4)$$

donde $\gamma = |\mathbf{B}|$, $\rho = \sqrt{x^2 + y^2}$ y \hat{L}_z es el operador de momento angular proyectado a lo largo del eje z , se debe notar la simetría ante rotaciones con respecto a este eje, no es sorpresa que m , el número cuántico magnético esté bien definido ($m = 0, \pm 1, \dots$), esto significa que el término $\gamma \hat{L}_z$, es simplemente una constante aditiva para la energía de cada estado, por lo cual se omite en (1.4), así, el Hamiltoniano ³ relevante es

$$\hat{H} = -\Delta - \frac{2}{r} + \frac{\gamma^2}{4} \rho^2. \quad (1.5)$$

Otra simetría adicional es aquella ante reflexiones con respecto del plano $z = 0$, como consecuencia las funciones de onda tienen paridad bien definida ante el intercambio $z \rightarrow -z$.

1.3. Régimen de Coulomb y Régimen de Landau

El Hamiltoniano (1.5) contiene dos términos en calidad de potenciales: un término de origen eléctrico $V_0 = -2/r$ y uno de origen magnético ⁴ $\gamma^2 V_1 = \gamma^2 \rho^2/4$. El régimen de Coulomb se presenta cuando el término eléctrico es dominante sobre el término magnético y por el contrario, el régimen de Landau se presenta si el término magnético es dominante sobre el eléctrico. Cuantitativamente se puede evaluar aproximadamente un valor *crítico* de γ que separa ambos regímenes, con este objetivo se toma el valor esperado del potencial presente en la ecuación (1.5) y se busca su anulación

$$-2 \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle + \frac{\gamma^2}{4} \langle \rho^2 \rangle = 0, \quad (1.6)$$

tomando en particular la función de onda del estado base del átomo de hidrógeno en ausencia de campos externos, se evalúan los valores esperados, resultando $\gamma = 2$ a.u. De esta manera $\gamma < 2$ a.u. corresponde al régimen de Coulomb, el caso contrario $\gamma > 2$ a.u. al de Landau, para este último en primera aproximación se espera de manera cualitativa que la energía sea lineal ⁵ en términos del campo magnético ⁶.

³ La ecuación de Schrödinger asociada $\hat{H}\Psi = E\Psi$ no puede ser resuelta de manera exacta, en particular no admite una separación de variables.

⁴Usualmente conocido como el término diamagnético.

⁵ Adicionalmente la primera corrección de este comportamiento resulta ser $-\log^2 \gamma$, ver [11].

⁶Ver apéndice A.

Capítulo 2

El Método de no-Linealización: Estado Base

La ecuación de Schrödinger puede ser resuelta de manera exacta para un número reducido de problemas, la necesidad de desarrollar métodos de aproximación para su tratamiento es evidente, dentro de los principales métodos para la obtención de soluciones aproximadas para la energía y la función de onda se encuentra la teoría de perturbaciones de Rayleigh-Schödinger (RS), su principal desventaja al construirla es el conocimiento previo de una solución completa: espectro y estados propios de un Hamiltoniano no perturbado. En contraste, una aproximación alternativa a la teoría de perturbaciones RS es el método perturbativo de no-linealización [12], a continuación tratamos un caso particular del método: el estado base de un átomo de hidrógeno en presencia de un campo magnético uniforme siendo de principal interés la estructura funcional de la fase. El desarrollo subsecuente toma como término perturbativo aquel potencial generado por el campo magnético externo, es decir, la situación se estudia a partir del régimen de Coulomb.

2.1. El Método

Para un Hamiltoniano de la forma

$$\hat{H} = -\Delta + V, \tag{2.1}$$

su ecuación asociada de Schrödinger es

$$-\Delta\Psi + V\Psi = E\Psi, \tag{2.2}$$

la función de onda del estado base se propone de la forma ¹

$$\Psi = e^{-\Phi}, \tag{2.3}$$

¹Para potenciales suficientemente suaves la función del estado base no se anula en todo su dominio de definición.

introduciendo (2.3) en (2.2) se obtiene una ecuación no lineal tipo Ricatti multidimensional para $\nabla\Phi$

$$\Delta\Phi - (\nabla\Phi)^2 + V = E. \quad (2.4)$$

Ahora se divide el potencial original como la suma de un potencial no perturbado ² y uno perturbativo

$$V = V_0 + \lambda V_1, \quad (2.5)$$

donde λ es un parámetro formal. Ahora se considera el desarrollo perturbativo usual de la energía en términos de este parámetro

$$E = \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n E_n, \quad (2.6)$$

por otro lado, de manera semejante se desarrolla la fase

$$\Phi = \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n \Phi_n, \quad (2.7)$$

a continuación se introducen (2.6) y (2.7) en (2.4) para obtener

$$\sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n \left(\Delta\Phi_n - \sum_{i=0}^n \nabla\Phi_i \cdot \nabla\Phi_{n-i} \right) + V_0 + \lambda V_1 = \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n E_n, \quad (2.8)$$

para esta última expresión se extraen los términos de igual grado respecto al parámetro λ para obtener un conjunto de ecuaciones perturbativas a resolver para la obtención de correcciones a diferentes órdenes:

a orden λ^0 la ecuación obtenida corresponde a la ecuación de Schrödinger del problema no perturbado con solución conocida

$$\Delta\Phi_0 - (\nabla\Phi_0)^2 + V_0 = E_0, \quad (2.9)$$

para órdenes λ^n con $n \geq 1$ se obtiene

$$\Delta\Phi_n - 2\nabla\Phi_0 \cdot \nabla\Phi_n = E_n - Q_n, \quad (2.10)$$

con

$$Q_1 = V_1, \quad Q_n = - \sum_{i=1}^{n-1} \nabla\Phi_i \cdot \nabla\Phi_{n-i}. \quad (2.11)$$

Existe una condición de frontera para la ecuación (2.10), en particular si los estados ligados son de interés, la condición

$$|\nabla\Phi_n e^{-2\Phi_0}| \rightarrow 0 \text{ si } r \rightarrow \infty, \quad (2.12)$$

debe ser considerada [13].

²Se elige V_0 de tal manera que la solución del estado base para su ecuación de Schrödinger sea conocida.

2.2. No-Linealización para el Átomo de Hidrógeno en Campo Magnético: Estado Base

En el caso particular de un átomo de hidrógeno en presencia de un campo magnético uniforme \mathbf{B} en la norma simétrica asociamos ³

$$V_0 = -\frac{2}{r}, \quad V_1 = \frac{1}{4}(x^2 + y^2), \quad (2.13)$$

y además elegimos como parámetro perturbativo $\lambda = \gamma^2$, de esta manera la solución de la ecuación (2.9) es conocida

$$\Phi_0 = r, \quad (2.14)$$

con $E_0 = -1$. En este punto es necesario remarcar que la simetría agular ante rotaciones a lo largo del eje z del Hamiltoniano se hereda al buscar correcciones para el estado base $\Phi_n = \Phi_n(r, \theta)$ para el estado base en coordenadas esféricas usuales. Se toma (2.14) y se introduce en (2.10) para dar como resultado ⁴

$$\tilde{\Delta}\Phi_n - 2\partial_r\Phi_n = E_n - \tilde{Q}_n, \quad (2.15)$$

para la cual se definen

$$\tilde{\Delta} = \frac{1}{r^2}\partial_r(r^2\partial_r) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\partial_\theta(\sin\theta\partial_\theta), \quad (2.16)$$

$$\tilde{Q}_1 = V_1, \quad \tilde{Q}_n = -\sum_{i=1}^{n-1} \tilde{\nabla}\Phi_i \cdot \tilde{\nabla}\Phi_{n-i}, \quad (2.17)$$

con

$$\tilde{\nabla} = \mathbf{e}_r \partial_r + \frac{\mathbf{e}_\theta}{r} \partial_\theta, \quad (2.18)$$

donde \mathbf{e}_r y \mathbf{e}_θ son los vectores unitarios que forman la base esférica de coordenadas, con estas definiciones se elimina por completo y de manera explícita la coordenada azimutal de las correcciones perturbativas para la fase.

La obtención de correcciones a diferentes órdenes se traduce en la solución de ecuaciones diferenciales parciales. Una pregunta natural: ¿Qué ventajas tiene este método perturbativo de no-linealización? Como primera observación no se necesita conocer todo el espectro de energías del problema no perturbado ni tampoco todas sus funciones propias, basta conocer el estado que se desea perturbar. Como se discute en la sección (2.2.1) el método de no-linearización aplicado al átomo de hidrógeno en presencia de un campo magnético, se traduce en la solución de sistemas de ecuaciones lineales, es decir, se transforma en un problema meramente algebraico (véase [14] y también [15]).

Se debe notar que el comportamiento asintótico para el caso $r \rightarrow 0$, es calculado por medio de esta teoría de perturbaciones dado que para distancias *pequeñas* el término dominante es el potencial de Coulomb y nuevamente el potencial perturbativo es el generado por el término de origen magnético $V_1 = (x^2 + y^2)/4$.

³Extraídos de (1.5).

⁴En coordenadas esféricas $\nabla\Phi_0 \cdot \nabla = \partial_r$.

2.2.1. Primera Corrección

El potencial perturbativo V_1 puede ser reescrito en coordenadas esféricas, en particular en términos de los armónicos esféricos usuales ⁵ de la siguiente manera

$$V_1 = \frac{1}{4}(x^2 + y^2) = \frac{\sqrt{\pi}}{3}r^2 \left(Y_{0,0} - \frac{1}{\sqrt{5}}Y_{2,0} \right), \quad (2.19)$$

entonces la ecuación (2.15) para el caso $n = 1$ es

$$\frac{1}{r^2}\partial_r(r^2\partial_r\Phi_1) - 2\partial_r\Phi_1 - \frac{1}{r^2} \left[\frac{1}{\sin\theta}\partial_\theta(\sin\theta\partial_\theta\Phi_1) \right] = E_1 - \frac{\sqrt{\pi}}{3}r^2 \left(Y_{0,0} - \frac{1}{\sqrt{5}}Y_{2,0} \right). \quad (2.20)$$

Para la resolución de (2.20) se propone una solución particular Φ_1 de la forma

$$\Phi_1 = \sum_{i=0}^1 R_{1,2i}(r)Y_{2i,0}(\theta, \phi), \quad (2.21)$$

donde $R_{1,2i}(r)$ es alguna función por determinar de la variable r , se introduce (2.21) en (2.20) utilizando la independendencia lineal de los armónicos esféricos se obtiene el par de ecuaciones diferenciales

$$R''_{1,0} + 2 \left(\frac{1}{r} - 1 \right) R'_{1,0} = 2\sqrt{\pi}E_1 - \frac{\sqrt{\pi}}{3}r^2, \quad (2.22)$$

$$R''_{1,2} + 2 \left(\frac{1}{r} - 1 \right) R'_{1,2} - \frac{6}{r^2}R_{1,2} = \frac{1}{3}\sqrt{\frac{\pi}{5}}r^2, \quad (2.23)$$

para la resolución de estas, se proponen soluciones polinomiales ⁶ particulares respectivamente

$$R_{1,2i}(r) = \sum_{k=\text{máx}[2,2i]}^3 a_{1,2i,k} r^k, \quad (2.24)$$

donde $a_{1,2i,k}$ son coeficientes constantes. Introduciendo (2.24) en (2.22) y en (2.23) respectivamente, se obtienen un par de sistemas lineales de ecuaciones ⁷ algebraicas que son resueltos trivialmente, así

$$R_{1,0} = \frac{\sqrt{\pi}}{3} \left(\frac{1}{6}r^3 + \frac{1}{2}r^2 \right), \quad (2.25)$$

donde $E_1 = 1/2$ y además

$$R_{1,2} = -\frac{1}{6}\sqrt{\frac{\pi}{5}} \left(\frac{1}{3}r^3 + \frac{1}{2}r^2 \right), \quad (2.26)$$

⁵Se denota $Y_{l,m}(\theta, \phi) = Y_{l,m}$

⁶La elección de soluciones polinomiales en la variable r para esta corrección y las sucesivas, está totalmente justificada, ver [16, 17].

⁷Mostradas en el Apéndice (B.1).

por lo tanto (2.21) resulta ⁸

$$\Phi_1 = \frac{\sqrt{\pi}}{6} \left(\frac{1}{3}r^3 + r^2 \right) Y_{0,0}(\theta, \phi) - \frac{1}{6} \sqrt{\frac{\pi}{5}} \left(\frac{1}{3}r^3 + \frac{1}{2}r^2 \right) Y_{2,0}(\theta, \phi). \quad (2.27)$$

La primera corrección para la fase Φ_1 , puede ser reescrita en términos de nuevas variables (ρ, r) definidas por las expresiones

$$\begin{aligned} \rho &= \sqrt{x^2 + y^2}, \\ r &= \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}, \end{aligned} \quad (2.28)$$

entonces en estas nuevas variables (2.27) se reescribe

$$\Phi_1 = \frac{1}{24}\rho^2 r + \frac{1}{16}\rho^2 + \frac{1}{24}r^2. \quad (2.29)$$

2.2.2. Segunda Corrección

El término (2.17) para $n = 2$

$$\tilde{Q}_2 = -(\tilde{\nabla}\Phi_1)^2, \quad (2.30)$$

utilizando (2.27) se evalúa

$$\begin{aligned} \tilde{Q}_2 &= -\frac{\sqrt{\pi}}{2160}r^2 (40r^2 + 144r + 135) Y_{0,0} + \frac{1}{3024}\sqrt{\frac{\pi}{5}}r^2 (68r^2 + 216r + 147) Y_{2,0} \\ &\quad - \frac{1}{3780}\sqrt{\pi}r^3(5r + 6)Y_{4,0}, \end{aligned} \quad (2.31)$$

Para la resolución de (2.15) para el caso $n = 2$ el procedimiento es totalmente análogo al presentado en la sección precedente, se propone una solución particular Φ_2 de la forma

$$\Phi_2 = \sum_{i=0}^2 R_{2,2i}(r)Y_{2i,0}(\theta, \phi), \quad (2.32)$$

donde $R_{2,2i}(r)$ son algunas funciones por determinar de la variable r pero que satisfacen las ecuaciones diferenciales

$$R''_{2,0} + 2 \left(\frac{1}{r} - 1 \right) R'_{2,0} = 2\sqrt{\pi}E_1 + \frac{\sqrt{\pi}}{2160}r^2 (40r^2 + 144r + 135), \quad (2.33)$$

$$R''_{2,2} + 2 \left(\frac{1}{r} - 1 \right) R'_{2,2} - \frac{6}{r^2}R_{2,2} = -\frac{1}{3024}\sqrt{\frac{\pi}{5}}r^2 (68r^2 + 216r + 147), \quad (2.34)$$

$$R''_{2,4} + 2 \left(\frac{1}{r} - 1 \right) R'_{2,4} - \frac{20}{r^2}R_{2,4} = \frac{1}{3780}\sqrt{\pi}r^3(5r + 6), \quad (2.35)$$

⁸Claramente satisface la condición de frontera (2.12).

para la resolución de cada ecuación se proponen soluciones polinomiales en r de la forma

$$R_{2,2i}(r) = \sum_{k=\text{máx}[2,2i]}^5 a_{2,2i,k} r^k, \quad (2.36)$$

donde $a_{2,2i,k}$ son coeficientes constantes por determinar. Introduciendo (2.36) en (2.33), (2.34) y (2.35) respectivamente, obtenemos tres de sistemas lineales de ecuaciones⁹ algebraicas que son resueltos trivialmente, así

$$R_{2,0} = -\frac{\sqrt{\pi}}{4} \left(\frac{1}{135} r^5 + \frac{11}{180} r^4 + \frac{53}{216} r^3 + \frac{53}{72} r^2 \right), \quad (2.37)$$

la segunda corrección para la energía¹⁰ $E_2 = -53/96$,

$$R_{2,2} = \frac{1}{360} \sqrt{\frac{\pi}{5}} \left(\frac{17}{21} r^5 + \frac{79}{14} r^4 + \frac{193}{12} r^3 + \frac{193}{8} r^2 \right), \quad (2.38)$$

$$R_{2,4} = -\frac{\sqrt{\pi}}{7560} \left(r^5 + \frac{11}{4} r^4 \right), \quad (2.39)$$

de esta manera la segunda corrección Φ_2 resulta

$$\begin{aligned} \Phi_2 = & -\frac{\sqrt{\pi}}{4} \left(\frac{1}{135} r^5 + \frac{11}{180} r^4 + \frac{53}{216} r^3 + \frac{53}{72} r^2 \right) Y_{0,0} \\ & + \frac{1}{360} \sqrt{\frac{\pi}{5}} \left(\frac{17}{21} r^5 + \frac{79}{14} r^4 + \frac{193}{12} r^3 + \frac{193}{8} r^2 \right) Y_{2,0} \\ & - \frac{\sqrt{\pi}}{7560} \left(r^5 + \frac{11}{4} r^4 \right) Y_{4,0}, \end{aligned} \quad (2.40)$$

finalmente en términos de r y ρ resulta

$$\begin{aligned} \Phi_2 = & -\frac{1}{1152} \rho^4 r - \frac{1}{1440} \rho^2 r^3 - \frac{11}{4608} \rho^4 - \frac{13}{1440} \rho^2 r^2 - \frac{1}{2880} r^4 \\ & - \frac{193}{5760} \rho^2 r - \frac{1}{120} r^3 - \frac{193}{3840} \rho^2 - \frac{337}{5760} r^2. \end{aligned} \quad (2.41)$$

2.2.3. Tercera Corrección

El término (2.17) para $n = 3$

$$\tilde{Q}_3 = -2\tilde{\nabla}\Phi_1 \cdot \tilde{\nabla}\Phi_2, \quad (2.42)$$

⁹Mostradas en el Apéndice (B.2).

¹⁰Observamos que la segunda corrección para la energía del estado base es negativa, tal y como debe ser siguiendo la teoría de perturbaciones Rayleigh-Schrödinger

se evalúa utilizando (2.27) y (2.40) y por lo tanto resulta

$$\begin{aligned}\tilde{Q}_3 &= \frac{\sqrt{\pi}}{259200} r^2 (536r^4 + 4408r^3 + 16108r^2 + 36432r + 34695) Y_{0,0} \\ &\quad - \frac{1}{362880} \sqrt{\frac{\pi}{5}} r^2 (1064r^4 + 8008r^3 + 26108r^2 + 50760r + 34419) Y_{2,0} \\ &\quad + \frac{\sqrt{\pi}}{2494800} r^3 (777r^3 + 4326r^2 + 8536r + 6369) Y_{4,0} \\ &\quad - \frac{1}{14256} \sqrt{\frac{\pi}{13}} r^5 (r + 2) Y_{6,0},\end{aligned}\tag{2.43}$$

con esta expresión, la solución para la ecuación (2.15) con $n = 3$ se propone de la siguiente manera

$$\Phi_3 = \sum_{i=0}^3 R_{3,2i}(r) Y_{2i,0}(\theta, \phi),\tag{2.44}$$

con $R_{3,2i}(r)$ funciones por determinar que satisfacen las siguientes ecuaciones diferenciales

$$R''_{3,0} + 2 \left(\frac{1}{r} - 1 \right) R'_{3,0} = 2\sqrt{\pi} E_3 - \frac{\sqrt{\pi}}{259200} r^2 (536r^4 + 4408r^3 + 16108r^2 + 36432r + 34695),\tag{2.45}$$

$$R''_{3,2} + 2 \left(\frac{1}{r} - 1 \right) R'_{3,2} - \frac{6}{r^2} R_{3,2} = \frac{1}{362880} \sqrt{\frac{\pi}{5}} r^2 (1064r^4 + 8008r^3 + 26108r^2 + 50760r + 34419),\tag{2.46}$$

$$R''_{3,4} + 2 \left(\frac{1}{r} - 1 \right) R'_{3,4} - \frac{20}{r^2} R_{3,4} = - \frac{\sqrt{\pi}}{2494800} r^3 (777r^3 + 4326r^2 + 8536r + 6369),\tag{2.47}$$

$$R''_{3,6} + 2 \left(\frac{1}{r} - 1 \right) R'_{3,6} - \frac{42}{r^2} R_{3,6} = \frac{1}{14256} \sqrt{\frac{\pi}{13}} r^5 (r + 2),\tag{2.48}$$

para la resolución de cada ecuación se proponen soluciones polinomiales en r de la forma

$$R_{3,2i}(r) = \sum_{k=\text{máx}[2,2i]}^7 a_{3,2i,k} r^k,\tag{2.49}$$

donde $a_{3,2i,k}$ son coeficientes constantes por determinar. Introduciendo (2.49) en (2.45), (2.46), (2.47) y (2.48) respectivamente, resultan cinco de sistemas lineales de ecuaciones ¹¹ algebraicas que son resueltos trivialmente, así

$$R_{3,0} = \frac{\sqrt{\pi}}{54} \left(\frac{67}{8400} r^7 + \frac{91}{800} r^6 + \frac{61}{75} r^5 + \frac{3199}{800} r^4 + \frac{5581}{384} r^3 + \frac{5581}{128} r^2 \right),\tag{2.50}$$

¹¹Mostradas en el Apéndice (B.3).

donde $E_3 = 5581/2304$, además

$$R_{3,2} = -\frac{1}{2160} \sqrt{\frac{\pi}{5}} \left(\frac{19}{42} r^7 + \frac{41}{7} r^6 + \frac{15383}{420} r^5 + \frac{41341}{280} r^4 + \frac{90877}{240} r^3 + \frac{90877}{160} r^2 \right), \quad (2.51)$$

$$R_{3,4} = \frac{\sqrt{\pi}}{75600} \left(\frac{37}{22} r^7 + \frac{527}{33} r^6 + 61 r^5 + \frac{803}{8} r^4 \right), \quad (2.52)$$

$$R_{3,6} = -\frac{1}{28512} \sqrt{\frac{\pi}{13}} \left(\frac{1}{7} r^7 + \frac{1}{2} r^6 \right), \quad (2.53)$$

por lo tanto

$$\begin{aligned} \Phi_3 = & \frac{\sqrt{\pi}}{54} \left(\frac{67}{8400} r^7 + \frac{91}{800} r^6 + \frac{61}{75} r^5 + \frac{3199}{800} r^4 + \frac{5581}{384} r^3 + \frac{5581}{128} r^2 \right) Y_{0,0} \\ & - \frac{1}{2160} \sqrt{\frac{\pi}{5}} \left(\frac{19}{42} r^7 + \frac{41}{7} r^6 + \frac{15383}{420} r^5 + \frac{41341}{280} r^4 + \frac{90877}{240} r^3 + \frac{90877}{160} r^2 \right) Y_{2,0} \\ & + \frac{\sqrt{\pi}}{75600} \left(\frac{37}{22} r^7 + \frac{527}{33} r^6 + 61 r^5 + \frac{803}{8} r^4 \right) Y_{4,0} \\ & - \frac{1}{28512} \sqrt{\frac{\pi}{13}} \left(\frac{1}{7} r^7 + \frac{1}{2} r^6 \right) Y_{6,0}, \end{aligned} \quad (2.54)$$

en términos de ρ y r

$$\begin{aligned} \Phi_3 = & \frac{1}{27648} \rho^6 r + \frac{1}{11520} \rho^4 r^3 + \frac{1}{60480} \rho^2 r^5 + \frac{7}{55296} \rho^6 \\ & + \frac{163}{138240} \rho^4 r^2 + \frac{131}{241920} \rho^2 r^4 + \frac{1}{181440} r^6 + \frac{61}{11520} \rho^4 r \\ & + \frac{8063}{1209600} \rho^2 r^3 + \frac{53}{201600} r^5 + \frac{803}{92160} \rho^4 + \frac{33311}{806400} \rho^2 r^2 \\ & + \frac{2927}{604800} r^4 + \frac{90877}{691200} \rho^2 r + \frac{2027}{43200} r^3 + \frac{90877}{460800} \rho^2 \\ & + \frac{188173}{691200} r^2. \end{aligned} \quad (2.55)$$

Operacionalmente el procedimiento para calcular estas tres primeras correcciones es totalmente algebraico, por otra parte, el conocimiento del estado que se desea perturbar es suficiente para construir los correspondientes desarrollos perturbativos para la fase y la energía, además la ausencia de sumas infinitas facilita la evaluación de las correcciones, siendo en este sentido superior a la teoría RS. En el apéndice C.1 se condensa de manera general la obtención de la n -ésima corrección perturbativa para la energía y la función de onda.

2.3. Teoría no Convergente

Con los resultados anteriores, hasta tercer orden en teoría de perturbaciones la energía del estado base de un átomo de hidrógeno en presencia de un campo magnético

tiene el desarrollo en γ^2 siguiente

$$E = -1 + \frac{1}{2}\gamma^2 - \frac{53}{96}\gamma^4 + \frac{5581}{2304}\gamma^6 + \mathcal{O}(\gamma^8), \quad (2.56)$$

naturalmente este desarrollo es único y por lo tanto independiente del método ¹². Al observar estas primeras correcciones, no es sorpresa sospechar que estamos tratando con un desarrollo no convergente, de radio de convergencia nulo. Esta observación es correcta, como se presenta en [18], donde se demuestra que el n -ésimo coeficiente de la expansión perturbativa $E_n \sim (2n + 1/2)! + \mathcal{O}(1/n)$, evidentemente no convergente.

Intuitivamente es fácil de entender la aparición del radio de convergencia nulo. Cuando el parámetro perturbativo $\lambda = \gamma^2$ es negativo ¹³, el comportamiento del potencial

$$V = -\frac{2}{r} + \frac{\lambda}{4}\rho^2, \quad (2.57)$$

cambia radicalmente: no soporta estados ligados (ver Fig. 2.1).

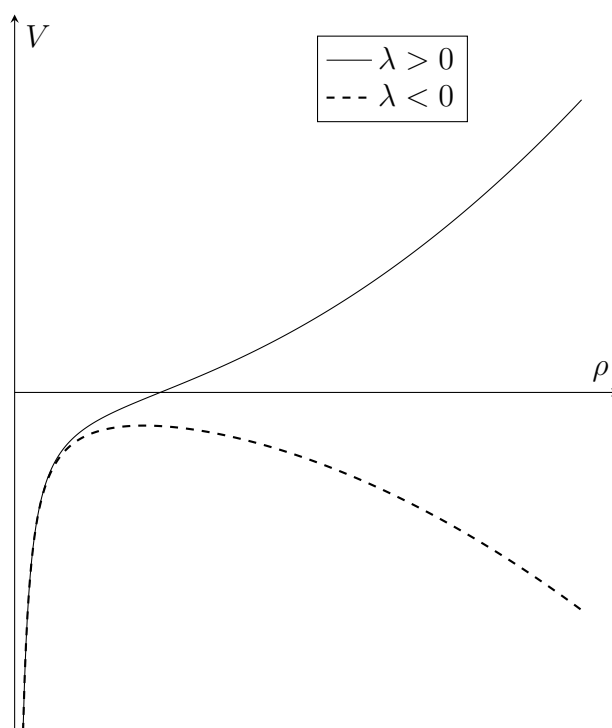


Figura 2.1: Comparación de los potenciales asociados a (2.57) en $z = 0$, un comportamiento similar ocurre si $z = cte \neq 0$, sin embargo para este caso la singularidad en el origen desaparece.

Este cambio de comportamiento del sistema para valores *cercanos* a $\lambda = 0$ es el responsable de la no convergencia de la teoría perturbativa. A continuación se

¹²Otros métodos para encontrar este desarrollo se han efectuado [7].

¹³Formalmente aceptable.

presentan algunas predicciones de la teoría perturbativa para la energía del estado base:

| γ | E_0 (Ry) |
|----------|------------|
| 0.1 | -0.995 052 |
| 0.2 | -0.980 728 |
| 0.3 | -0.957 706 |
| 0.4 | -0.924 211 |
| 0.5 | -0.871 656 |
| 0.6 | -0.778 534 |
| 1.0 | 1.370 225 |

Tabla 2.1: Energía del estado base para el átomo de hidrógeno en presencia de un campo magnético uniforme γ , predichas por la teoría de perturbaciones hasta tercer orden.

Esta teoría perturbativa para la energía del estado base diverge rápidamente, y solamente para valores de γ cercanos a cero las energías predichas se aproximan a las *reales* como se presenta en el siguiente capítulo.

2.4. Estructura de la fase

En base a las primeras correcciones ya calculadas algunas conjeturas pueden ser establecidas con respecto a la fase de la función de onda. En general la n -ésima corrección es un polinomio en las variables (r, ρ) de grado $2n + 1$ de la forma

$$\Phi_n = \sum_{j=0}^{n-1} \sum_{k=j}^n \left\{ A_k^{(j)}(n)r + B_k^{(j)}(n) \right\} \rho^{2(n-k)} r^{2(k-j)}, \quad (2.58)$$

con $n \geq 1$ y $A_n^{(0)}(n) = 0$. Es interesante notar que estructura de la n -ésima corrección puede esquematizarse utilizando un diagrama de Newton ¹⁴ para monomios de tipo $\rho^{2q}r^s$ que aparecen en la corrección (2.58), específicamente para el conjunto de números enteros positivos s y q que satisfacen

$$\{(s, q) \mid 2 \leq 2q + s \leq 2n + 1, s < 2n + 1\}. \quad (2.59)$$

Para la n -ésima corrección su diagrama de Newton contiene $n(n + 3) - 1$ puntos, misma cantidad que corresponde al número total de monomios que aparecen en cada corrección polinomial (Ver Fig. 2.2).

¹⁴En inglés se conoce como Newton polygon.

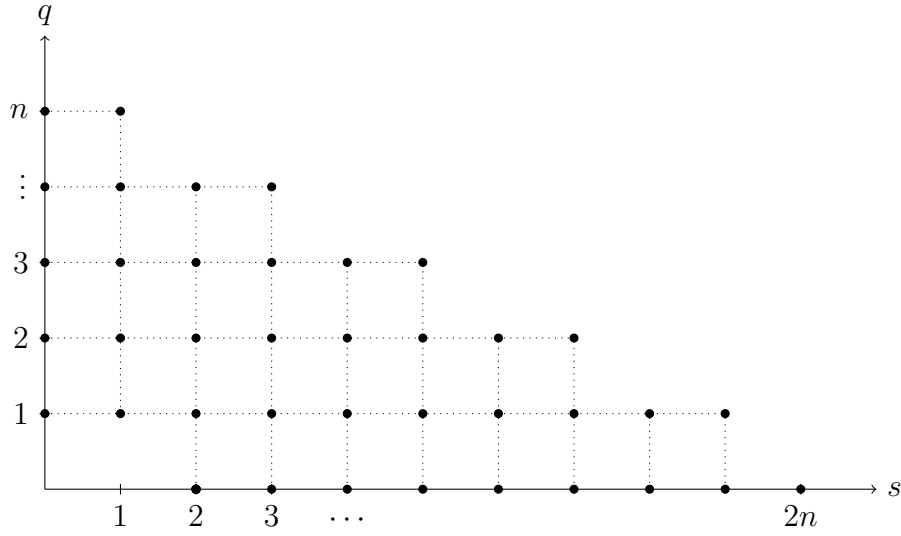


Figura 2.2: Diagrama de Newton para monomios de la forma $\rho^{2q}r^s$ correspondiente a la n -ésima corrección Φ_n .

Al conocer la estructura de la n -ésima corrección, se obtiene que el desarrollo perturbativo de la fase (2.7) en términos generales genera una fase para la función de onda de la forma

$$\Phi = r + c_{1,0}(\gamma, E)\rho^2 + c_{0,2}(\gamma, E)r^2 + c_{1,1}(\gamma, E)\rho^2 r + c_{0,3}(\gamma, E)r^3 + \dots + c_{n,k}(\gamma, E)\rho^{2n}r^k + \dots, \quad (2.60)$$

donde $c_{n,k}(\gamma, E)$ son funciones desarrolladas en términos de la variable γ^2 y con dependencia en la energía, por ejemplo

$$c_{1,0}(\gamma, E) = \sum_{n=1}^{\infty} B_{n-1}^{(n-1)}(n)\gamma^{2n}, \quad (2.61)$$

$$c_{0,2}(\gamma, E) = \sum_{n=1}^{\infty} B_n^{(n-1)}(n)\gamma^{2n}, \quad (2.62)$$

con esta dependencia, al momento de desarrollar perturbativamente la energía se hereda la no convergencia para la fase.

Capítulo 3

Cálculos Variacionales

Para sistemas atómicos y moleculares el método variacional es extensamente utilizado, en particular proporciona una estimación para la energía del estado base del sistema de interés, en el caso de la presente tesis, el átomo de hidrógeno en presencia de campo magnético uniforme. En este capítulo se presentan sus aspectos generales, su implementación numérica y los resultados obtenidos.

3.1. El Método Variacional

Se considera un sistema físico descrito por el Hamiltoniano \hat{H} , se construye el funcional de energía variacional asociado a \hat{H} para una función $\psi(\mathbf{x})$ arbitraria pero normalizable ¹

$$E[\psi(\mathbf{x})] = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi d^3x}{\int \psi^* \psi d^3x} . \quad (3.1)$$

La relevancia de este funcional es establecida por medio del Principio Variacional que a continuación se enuncia y se demuestra.

Teorema

Considere un sistema descrito por el Hamiltoniano \hat{H} con energía del estado base E_0 , entonces el funcional de energía variacional satisface la desigualdad

$$E[\psi(\mathbf{x})] \geq E_0, \quad (3.2)$$

para toda $\psi(\mathbf{x})$ función arbitraria normalizable, además la igualdad se verifica si $\psi(\mathbf{x})$ es la función propia exacta del estado base del sistema.

Prueba

Se considera el conjunto de funciones propias $\{\phi_n\}$ del Hamiltoniano \hat{H} , junto con sus respectivos valores propios ordenados $E_0 \leq E_1 \leq E_2 \dots$, satisfacen

$$\hat{H}\phi_n = E_n\phi_n, \quad n = 0, 1, \dots, \quad (3.3)$$

¹Referida usualmente como función de prueba.

en particular la función ψ puede ser desarrollada en esta base ortogonal $\{\phi_n\}$, es decir

$$\psi = \sum_n c_n \phi_n, \quad (3.4)$$

con c_n coeficientes constantes. Con este desarrollo el funcional (3.1) resulta

$$E[\psi(\mathbf{x})] = \frac{\sum_n |c_n|^2 E_n}{\sum_n |c_n|^2}, \quad (3.5)$$

además se tiene la desigualdad

$$\sum_n |c_n|^2 E_n \geq E_0 \sum_n |c_n|^2, \quad (3.6)$$

y entonces se sigue que

$$E[\psi(\mathbf{x})] \geq E_0, \quad (3.7)$$

por otro lado la igualdad se satisface sí y sólo sí la función de prueba corresponde a la solución exacta del Hamiltoniano como se observa de la definición del funcional de energía variacional. ■

El teorema demostrado es una herramienta útil para la estimación de cotas superiores de la energía del estado base, el método variacional consiste precisamente en la obtención de las menores cotas superiores. Se debe notar que el principio variacional no provee *per se* de información acerca de la selección una buena función de prueba. En la práctica una función de prueba se caracteriza por uno o más parámetros *variacionales* $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$, de esta manera ψ tiene la dependencia $\psi = \psi(\mathbf{x}, \lambda_1, \dots, \lambda_n)$, y por lo tanto esta dependencia paramétrica se hereda a su correspondiente funcional de energía, usualmente referido como energía variacional, es decir

$$E[\psi(\mathbf{x}, \lambda_1, \dots, \lambda_n)] = E(\lambda_1, \lambda_2, \dots), \quad (3.8)$$

las menores cotas superiores para la energía del estado base se obtienen para una selección particular de los parámetros variacionales λ por medio de un proceso de minimización, de esta manera

$$\min\{E(\lambda_1, \lambda_2, \dots)\} \geq E_0. \quad (3.9)$$

En ciertos casos simples, se puede llevar a cabo una minimización analítica, sin embargo, en la mayoría de los casos una minimización numérica es necesaria. Para concluir esta sección se presenta un enfoque diferente para la interpretación de la energía variacional. Se considera el Hamiltoniano del sistema físico de interés

$$\hat{H} = -\Delta + V, \quad (3.10)$$

entonces el funcional de energía para alguna función de prueba ψ se escribe de la siguiente manera ²

$$E[\psi(\mathbf{x})] = \frac{\int \psi^*(-\Delta + V)\psi d^3x}{\int \psi^*\psi d^3x}, \quad (3.11)$$

además toda función de prueba ψ tiene una ecuación de Schrödinger particular para la cual es solución exacta con energía E_p , el potencial *asociado* V_p de esta ecuación se obtiene evaluando

$$V_p = E_p + \frac{\Delta\psi}{\psi}, \quad (3.12)$$

por lo cual (3.11)

$$E[\psi(\mathbf{x})] = E_p + \frac{\int \psi^*(V - V_p)\psi d^3x}{\int \psi^*\psi d^3x}, \quad (3.13)$$

esta expresión sugiere interpretar la energía variacional como los primeros dos términos de una teoría de perturbaciones RS donde el potencial no perturbado es V_p y el término de potencial perturbativo es $V - V_p$. Desde este punto de vista una elección adecuada es aquella donde la función de prueba genera un potencial asociado parecido al potencial original.

3.2. Función de Prueba

La elección de la función de prueba es crucial para el éxito de los cálculos variacionales, en principio cualquier función normalizable puede ser tomada como una función de prueba, pero no todas generan cotas superiores cercanas al valor real de la energía del estado base. La construcción de una función de prueba puede resultar ser un trabajo en cierto sentido *artesanal*, no hay criterios totalmente establecidos ni recetas infalibles que seguir. En la práctica se recurre a la intuición física codificando simetrías, información del régimen a tratar, términos de mayor relevancia física, entre otros, además de recurrir a métodos aproximados aplicados a la función de onda, por ejemplo, teoría de perturbaciones, método WKB, comportamiento asintótico, etc. Con respecto a los parámetros variacionales la situación es parecida, no hay prescripciones para la elección de la cantidad de parámetros variacionales ni para su inclusión en la función de prueba, pero es necesario mencionar que una función de prueba con pocos parámetros variacionales facilita el proceso de minimización.

Con este panorama general, la función de prueba propuesta en esta tesis fue construida con dos ingredientes, la estructura funcional obtenida para la fase desde el régimen de Coulomb y desde el régimen de Landau ³, buscando una función de prueba con la menor cantidad de parámetros variacionales posibles que proporcione valores para la energía del estado base de alta precisión dentro de las aproximaciones consideradas.

²De manera compacta $E[\psi(\mathbf{x})] = E_{num}/E_{den}$, donde se definen $E_{num} = \int \psi^*(-\Delta + V)\psi d^3x$, $E_{den} = \int \psi^*\psi d^3x$.

³Como a continuación se presenta.

3.2.1. Análisis asintótico

En el capítulo anterior se descifró la estructura funcional de la función de onda partiendo desde el régimen de Coulomb, ahora se estudia desde el régimen de Landau. Partiendo de la Schrödinger (2.4) reescrita como una ecuación de Ricatti multidimensional para $\nabla\Phi$ en el caso del estado base de un átomo de hidrógeno en presencia de un campo magnético uniforme ⁴ es

$$\Delta\Phi - (\nabla\Phi)^2 + \frac{2}{r} + \frac{\gamma^2}{4}\rho^2 = E,$$

su comportamiento para el límite asintótico ⁵ $r \rightarrow \infty$ es

$$\Delta\Phi - (\nabla\Phi)^2 + \frac{\gamma^2}{4}\rho^2 = E, \quad (3.14)$$

esta ecuación coincide con la ecuación de Schrödinger asociada al problema de un electrón en presencia de un campo magnético uniforme \mathbf{B} , la solución para el estado base es

$$\Phi = \frac{1}{4}\rho^2, \quad (3.15)$$

correspondiente al orbital de Landau ⁶ para el estado base con valor de la energía $E_0 = \gamma$.

3.2.2. Interpolación

La elección de una función de prueba se efectuó en base a la reproducción de los comportamientos asintóticos para los casos $r \rightarrow 0$ y $r \rightarrow \infty$ para las fases respectivas. La teoría perturbativa de no-linealización desarrollada en el capítulo anterior indica el desarrollo particular en las variables (ρ, r) para la fase en el límite $r \rightarrow 0$

$$\Phi = r + c_{1,0}\rho^2 + c_{0,2}r^2 + c_{1,1}\rho^2r + c_{0,3}r^3 + \dots + c_{n,k}\rho^{2n}r^k + \dots,$$

siguiendo (2.58). Por otra parte para el caso $r \rightarrow \infty$ la fase tiene el comportamiento

$$\Phi = \frac{1}{4}\rho^2. \quad (3.16)$$

La construcción de la función de prueba se basa en la interpolación de las fases en los casos límite (2.58) y (3.16), en otras palabras, se interpolan los resultados sobre la fase obtenidos para el régimen de Coulomb y el régimen de Landau, con el objetivo de reproducir ambos comportamientos asintóticos en sus respectivos límites. La fase para la función de prueba utilizada en la presente tesis es

$$\Phi = \frac{ar + c\gamma^2\rho^2 + h\gamma^2r^2 + d\gamma^2\rho^2r}{\sqrt{1 + \alpha\gamma^2\rho^2 + \beta\gamma^2r^2}}, \quad (3.17)$$

⁴ $|\mathbf{B}| = \gamma$.

⁵Compatible con el límite $\gamma \rightarrow \infty$: régimen de Landau.

⁶Para más detalle ver apéndice A.

donde a , c , h , d , α y β son parámetros variacionales, 6 en total. Para esta fase, un desarrollo de Taylor verifica la reproducción de la estructura funcional (2.58) proveniente del régimen de Coulomb, por otra parte si se toman los límites simultáneos $\gamma, \rho \rightarrow \infty$ con $z = cte$ verifica la reproducción del orbital de Landau. Finalmente se presenta la función de prueba propuesta es

$$\psi_t = \exp \left[-\frac{ar + c\gamma^2\rho^2 + h\gamma^2r^2 + d\gamma^2\rho^2r}{\sqrt{1 + \alpha\gamma^2\rho^2 + \beta\gamma^2r^2}} \right]. \quad (3.18)$$

3.3. Implementación Computacional

Las integrales involucradas para el cálculo de la energía variacional asociadas a la función de prueba propuesta (3.18) para el problema de un átomo de hidrógeno en presencia de un campo magnético uniforme no se pueden efectuar de manera analítica, por lo cual se recurre a métodos numéricos de integración y posteriormente a un proceso de minimización también numérico. El programa de cómputo utilizado fue diseñado para el lenguaje de programación FORTRAN llamado hinb.f. En las siguientes secciones se describen los aspectos generales de la implementación numérica para el cálculo de la energía variacional.

3.3.1. Integración Numérica

Las integraciones numéricas asociadas a la función de onda propuesta para el cálculo de la energía variacional en su forma (3.13) fueron evaluadas en coordenadas cilíndricas usuales (ρ, z) relevantes del problema, para ello se utiliza la rutina D01FCF de la biblioteca NAG-LIB por medio de algoritmos descritos en las referencias [19] y [20]. Esta rutina particiona el dominio de integración recursivamente en subdominios más pequeños, aplicando la misma regla de cuadratura multidimensional a cada uno de los subdominios hasta que se obtiene la convergencia en la integración. En teoría, la integración numérica se debe llevar a cabo sobre todo el dominio de configuración, en nuestro caso infinito, sin embargo, numéricamente trabajar con dominios infinitos se efectúa comúnmente mediante una transformación para llevarlos a dominios finitos, sin embargo usualmente esto involucra una pérdida significativa en la precisión de los cálculos. En la práctica se integra sobre dominios finitos suficientemente grandes, en el caso del programa relevante hinb.f, este trabaja con coordenadas cilíndricas usuales restringidas a dominios finitos.

La elección de los límites de integración no es arbitraria, los límites se eligen de acuerdo al siguiente criterio: deben ser tales que al duplicar el dominio de integración, la diferencia entre las integrales relevantes de (3.13) debe ser $\sim 10^{-10}$ comparado con el resultado en el intervalo elegido. La rutina D01FCF dispone de una bandera llamada ifail que indica si la convergencia de la integración fue alcanzada con la precisión requerida.

Otro indicador es la precisión relativa, la cual se determina comparando las contribuciones a las integrales provenientes de los intervalos adyacentes de integración

definidos por los dominios $[0, z_{max}] \times [\rho_{max}, 2\rho_{max}]$ para la coordenada ρ y el dominio $[z_{max}, 2z_{max}] \times [0, \rho_{max}]$ para la coordenada z por medio de la siguiente expresión

$$\frac{E_{num/den}(\text{dominio de integración adyacente})}{E_{num/den}(\text{dominio de integración original})} \sim 10^{-10},$$

los límites de integración se eligen de tal manera que la precisión relativa sea siempre de este orden, alcanzar el orden 10^{-10} en la precisión relativa es crucial para la obtención de dígitos confiables para la energía variacional.

Para asegurar la precisión numérica de las integrales involucradas, el dominio de integración se particiona, en particular para este trabajo se divide en 3 subintervalos para ρ y 2 subintervalos para z , generando un total de 6 subdominios. Los subdominios se eligen de tal manera que las contribuciones a la integral total satisfagan una relación 3 a 1, esta prescripción genera una partición adecuada que conduce a la estabilidad en la precisión de los cálculos numéricos.

Los cálculos efectuados por medio del programa `hinb.f` utilizando el compilador `gnu-fortran` (`gfor`).

3.3.2. Proceso de Minimización

La minimización de las energías variacionales se lleva a cabo por medio de la rutina MINUIT [21] de la biblioteca CERN-LIB, el método utilizado en el presente trabajo fue por medio de MIGRAD, un método basado en gradientes. MINUIT actúa sobre una función a minimizar, llamada genéricamente FCN, que resulta de la integración numérica para una selección de parámetros variacionales de entrada. La rutina de minimización se encarga de buscar la configuración de parámetros óptima para la cual la energía es mínima.

Para iniciar los cálculos se introduce una semilla: una selección apropiada de parámetros variacionales iniciales, en este caso obtenidos de la teoría de perturbaciones para la fase a primer orden. Es remarcable mencionar que el proceso de minimización es en cierto sentido *manual*, una minimización directa no lleva a los mejores resultados, MINUIT cuenta con la opción de minimizar fijando y liberando ciertos parámetros en un orden particular elegido por el usuario, este proceso se denomina *estrategia de minimización*, bastante utilizada al efectuar los cálculos numéricos.

Los valores de los parámetros variacionales resultantes de la minimización para un campo magnético específico γ se utilizan como parámetros semilla de un campo magnético cercano, debido a la suposición acerca de la suavidad de las curvas de los parámetros variacionales como funciones de γ . Además de pedir la suavidad de los parámetros variacionales en cada minimización se efectúa un chequeo de consistencia, para cada campo magnético se toman sus parámetros finales como semilla para la minimización de los campos magnéticos contiguos, si el proceso de minimización conlleva a la obtención de los parámetros variacionales asociados a los campos contiguos y no hay mejora en la energía, los parámetros del campo original se toman por buenos. Este proceso se efectúa con la finalidad de poder salir de mínimos locales de la energía variacional y así la obtención de mejores resultados.

3.4. Resultados

3.4.1. Energía

Como resultados principales de esta tesis se presenta un estudio extenso sobre la energía del estado base de un átomo de hidrógeno en presencia de un campo magnético uniforme, el rango de campo magnético $0.1 - 10\,000.0$ a.u. bajo la aproximación Born-Oppenheimer para el átomo de hidrógeno en ausencia de campo magnético, los niveles de energía calculados por medio de la ecuación de Schrödinger sufren correcciones por efectos relativistas, en general a partir del sexto dígito, a pesar de tener una precisión relativa del orden 10^{-10} , se considera pertinente incluir únicamente seis dígitos siendo el último redondeado. A continuación se presentan tablas comparativas de los resultados para la energía del estado base obtenidos ⁷ por medio de la función de prueba propuesta y otros trabajos realizados por diferentes autores.

⁷Los parámetros variacionales óptimos se presentan en el apéndice D.

| γ | Trabajo Presente | Referencia [9] | Referencia [22] | Referencia [4] | Referencia [23] |
|----------|------------------|--------------------|-----------------------|----------------|-----------------|
| 0.1 | -0.995 052 | -0.995 052 960 802 | -0.995 052 960 802 18 | -0.995 054 | - |
| 0.2 | -0.980 763 | -0.980 763 130 070 | - | - | -0.980 763 103 |
| 0.3 | -0.958 373 | -0.958 373 105 802 | - | - | - |
| 0.4 | -0.929 210 | -0.929 210 759 736 | - | - | - |
| 0.5 | -0.894 421 | -0.894 421 076 916 | - | - | - |
| 0.6 | -0.854 924 | -0.854 924 575 514 | -0.854 924 557 551 0 | - | - |
| 0.7 | -0.811 447 | - | - | - | - |
| 0.8 | -0.764 566 | -0.764 566 787 538 | - | - | - |
| 0.9 | -0.714 738 | - | - | - | - |
| 1.0 | -0.662 336 | -0.662 337 793 466 | -0.662 337 793 3 | -0.662 337 | -0.662 337 780 |
| 1.25 | -0.521 931 | -0.521 933 822 901 | - | - | - |
| 1.5 | -0.370 710 | -0.370 714 501 186 | - | - | - |
| 1.75 | -0.211 000 | - | - | - | - |
| 2.0 | -0.044 420 | -0.044 427 815 330 | -0.044 427 815 | -0.044 427 4 | -0.044 427 7 |
| 3.0 | 0.670 951 | 0.670 934 021 302 | 0.670 934 02 | 0.670 934 4 | 0.670 934 1 |
| 4.0 | 1.438 43 | 1.438 403 967 896 | - | - | 1.438 404 2 |
| 5.0 | 2.239 24 | 2.239 202 267 146 | - | - | 2.239 204 6 |
| 6.0 | 3.063 56 | 3.063 508 022 288 | - | - | 3.063 508 2 |
| 7.0 | 3.905 52 | - | - | - | 3.905 456 9 |
| 8.0 | 4.761 31 | 3.905 520 588 264 | - | - | 4.761 230 3 |
| 9.0 | 5.628 28 | - | - | - | 5.628 185 1 |

Tabla 3.1: Energías (unidades atómicas) del estado base para el átomo de hidrógeno en presencia de un campo magnético uniforme γ , en el rango 0.1 – 9.0.

| γ | Trabajo Presente | Referencia [9] | Referencia [22] | Referencia [4] | Referencia [23] |
|----------|------------------|---------------------|-----------------|----------------|-----------------|
| 10.0 | 6.504 51 | 6.504 405 672 572 | 6.504405 | - | 6.504 406 1 |
| 15.0 | 10.984 1 | - | - | - | 10.983 872 2 |
| 20.0 | 15.569 4 | 15.569 202 969 134 | 15.569 209 | 15.569 203 | 15.569 203 3 |
| 30.0 | 24.915 6 | 24.915 156 663 362 | - | 24.915 203 | 24.915 166 |
| 40.0 | 34.398 5 | 34.397 940 350 444 | - | 34.397 946 | 34.397 940 4 |
| 50.0 | 43.965 1 | 43.964 278 585 906 | - | - | - |
| 60.0 | 53.588 8 | 53.587 836 611 332 | - | 53.587 84 | - |
| 70.0 | 63.254 6 | - | - | - | - |
| 80.0 | 72.952 9 | 72.951 445 693 386 | - | - | - |
| 90.0 | 82.677 1 | - | - | - | - |
| 100.0 | 92.422 4 | 92.420 391 347 390 | - | 92.420 420 | 92.420 39 |
| 125.0 | 116.858 | 116.855 063 723 118 | - | - | - |
| 150.0 | 141.370 | 141.366 706 574 760 | - | - | - |
| 175.0 | 165.939 | - | - | - | - |
| 200.0 | 190.551 | 190.545 709 778 626 | 190.57 | 190.545 77 | 190.545 68 |
| 250.0 | 239.872 | 239.864 652 347 548 | - | - | - |
| 300.0 | 289.288 | 289.278 370 631 702 | - | 289.278 43 | - |
| 400.0 | 388.311 | 388.296 697 674 336 | - | 388.296 76 | 388.296 4 |
| 500.0 | 487.504 | 487.485 824 650 637 | - | - | - |
| 600.0 | 586.813 | 586.790 127 800 295 | - | 586.790 24 | - |
| 700.0 | 686.205 | - | - | - | - |
| 800.0 | 785.661 | 785.629 730 954 430 | - | - | - |
| 900.0 | 885.168 | - | - | - | - |

Tabla 3.2: Energías (unidades atómicas) del estado base para el átomo de hidrógeno en presencia de un campo magnético uniforme γ , en el rango 10.0 – 900.0.

| γ | Trabajo Presente | Referencia [9] |
|----------|------------------|----------------------|
| 1000.0 | 984.715 | 984.675 153 504 490 |
| 1250.0 | 1233.72 | - |
| 1500.0 | 1482.87 | - |
| 2000.0 | 1981.47 | 1981.390 469 834 460 |
| 3000.0 | 2979.34 | - |
| 4000.0 | 3977.72 | 3977.591 709 598 679 |
| 5000.0 | 4976.41 | - |
| 6000.0 | 5975.29 | - |
| 7000.0 | 6974.31 | - |
| 8000.0 | 7973.44 | - |
| 9000.0 | 8972.66 | - |
| 10000.0 | 9971.95 | - |

Tabla 3.3: Energías (unidades atómicas) del estado base para el átomo de hidrógeno en presencia de un campo magnético uniforme γ , en el rango 1000.0 – 10000.0 .

Es sobresaliente observar que el error relativo obtenido para la energía del estado base por medio de cálculos variacionales efectuados por medio de la función de onda propuesta en esta tesis no es mayor $\sim 10^{-5}$, con 5 dígitos de confianza en promedio para todos los campos magnéticos que se trabajaron. Siendo una función de prueba compacta (no se presenta como una solución en serie) que consta únicamente de 6 parámetros variacionales, es un éxito obtener resultados de esta índole dentro del marco las aproximaciones realizadas: no-relativista, Born-Oppenheimer y sin efectos de espín, donde al relajar estas aproximaciones se generan correcciones a partir del dígito 5-6.

A continuación se presenta la gráfica correspondiente a los cálculos variacionales efectuados y posteriormente una comparación con diferentes autores de la energía del átomo de hidrógeno en presencia de campo magnético para algunos valores del campo magnético representativos donde se describe brevemente procedimiento utilizado.

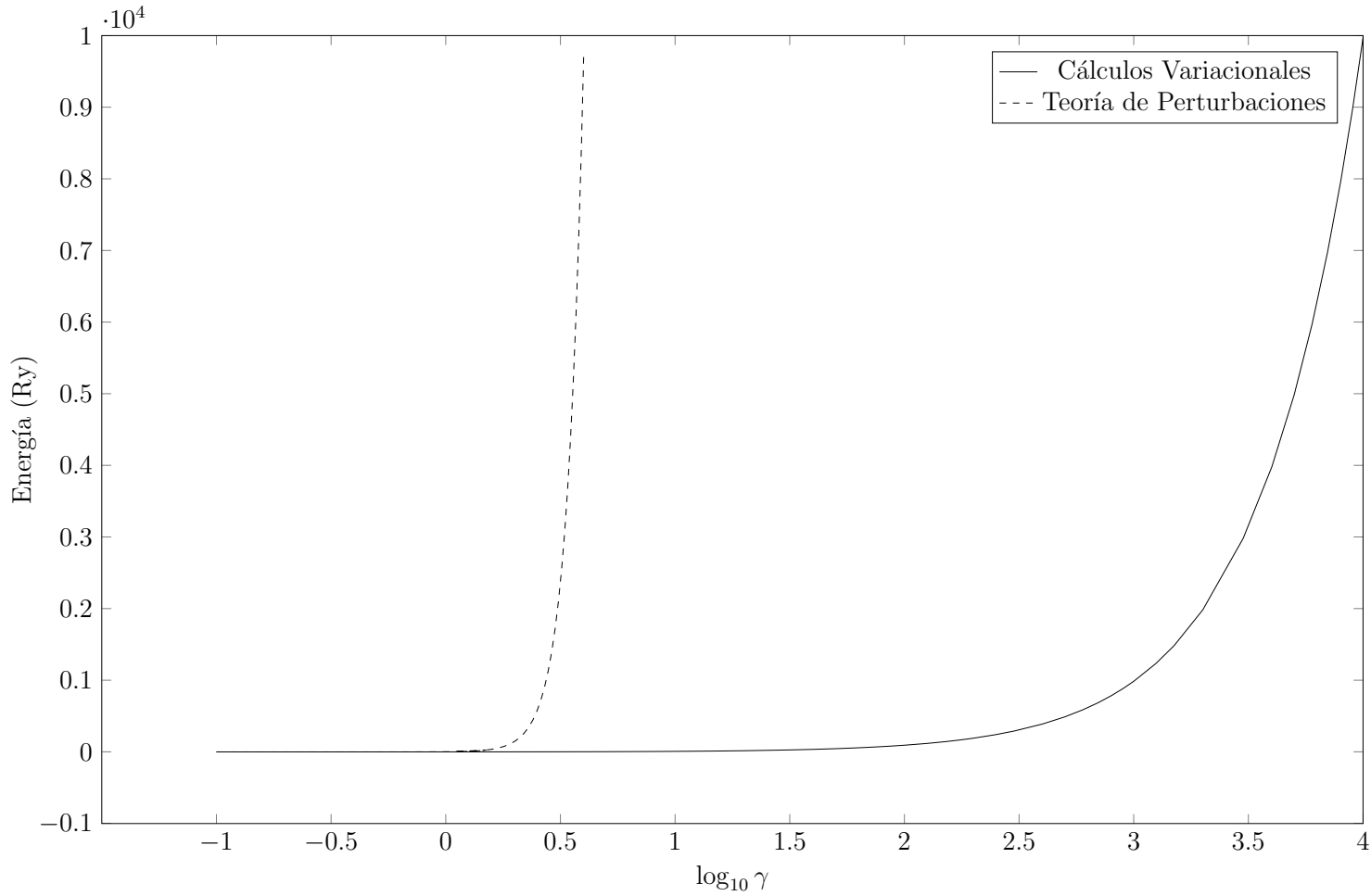


Figura 3.1: Energía del estado base como función de $\log_{10} \gamma$, en el rango $0 - 10000$ a.u. los resultados variacionales se comparan con aquellos provenientes de la teoría de perturbaciones. Se observa que a partir de $\gamma = 0.5$, los resultados predichos por la teoría de perturbaciones dejan de ser compatibles con aquellos obtenidos por cálculos variacionales, reflejando la no convergencia de la teoría perturbativa.

| | $\gamma = 0.1$ | $\gamma = 1.0$ | $\gamma = 1000.0$ | $\gamma = 10000.0$ |
|------------------------------|-----------------------|--------------------|---------------------|--------------------|
| Trabajo Presente | -0.995 052 960 5 | -0.662 336 | 984.715 | 9971.95 |
| Referencia [6] ^a | -0.995 052 960 8 | -0.662 337 793 46 | - | - |
| Referencia [22] ^b | -0.995 052 960 802 18 | -0.662 337 793 3 | - | - |
| Referencia [4] ^c | -0.904 945 6 | -0.662 337 4 | 984.675 27 | - |
| Referencia [9] ^d | -0.995 052 960 802 | -0.662 337 793 466 | 984.675 153 504 490 | - |
| Referencia [2] ^e | - | -0.662 337 793 466 | - | - |
| Referencia [8] ^f | -0.995 05 | -0.662 33 | - | - |
| Referencia [5] ^g | -0.995 052 960 802 18 | -0.662 337 793 466 | - | - |
| Referencia [23] ^h | - | -0.662 337 78 | 984.675 9 | - |
| Referencia [1] ⁱ | - | -0.662 332 | 984.773 | 9972.0 |

Tabla 3.4: Tabla comparativa de la energía (unidades atómicas) del estado base para el átomo de hidrógeno en presencia de un campo magnético uniforme $\gamma = 1.0$ calculada por diferentes autores.

^aCálculos variacionales Raleigh-Ritz, base finita, combinación de orbitales de Landau y orbitales tipo Slater.

^bMétodo variacional implementado en coordenadas semiparabólicas, funciones de prueba escritas en una base de oscilador armónico.

^cMétodo de diferencias finitas para la ecuación de Schrödinger y extrapolación para la energía.

^dCálculos por medio de la solución *exacta*.

^eCálculos variacionales: la función de prueba es una combinación lineal de funciones producidas de la aplicación sucesiva del Hamiltoniano \hat{H} a una función inicial: orbital de Landau multiplicado por un orbital de Slater.

^fExpansión de la función de onda en polinomios de Laguerre en la variable ρ^2 , método algebraico.

^gCálculos variacionales Raleigh-Ritz, base finita en coordenadas parabólicas,

^hFunción de prueba construida en una base de B-splines, diagonalización del Hamiltoniano: método algebraico.

ⁱCálculos variacionales, función de prueba compacta.

3.4.2. Momento Cuadrupolar

Una de las ventajas de tener una expresión compacta para la función de prueba y que además genere buenos resultados es la extracción de información adicional sobre el sistema en cuestión, por ejemplo, un problema poco abordado relacionado con el sistema de un átomo de hidrógeno en presencia campo magnético uniforme, es el cálculo de su momento cuadrupolar eléctrico inducido por la presencia del campo magnético externo. El módulo al cuadrado de la función de prueba propuesta (3.18), contiene la información de la distribución electrónica de carga una vez que se seleccionan los parámetros variacionales óptimos que resultan del cálculo de la energía variacional. Esta distribución puede ser usada como una densidad de carga. El momento cuadrupolar se define por medio de la siguiente expresión

$$Q_{\alpha\beta} = \frac{\int \psi_t^2 (3x_\alpha x_\beta - r^2 \delta_{\alpha\beta}) d^3x}{\int \psi_t^2 d^3x}, \quad \alpha, \beta = x, y, z. \quad (3.19)$$

Debido a la simetría axial con respecto al eje z de la densidad de carga se verifica

$$Q_{xy} = Q_{yz} = Q_{zx} = 0, \quad (3.20)$$

y además

$$Q_{xx} = Q_{yy} = -\frac{1}{2}Q_{zz} \quad (3.21)$$

por lo tanto solo una componente del tensor es independiente, se elige Q_{zz} , siguiendo (3.19)

$$Q_{zz} = \frac{\int \psi_t^2 (3z^2 - r^2) d^3x}{\int \psi_t^2 d^3x}. \quad (3.22)$$

No es sorpresa que las integrales relevantes para el cálculo del momento cuadrupolar eléctrico tampoco se puedan evaluar analíticamente, por esta razón su integración se hace numéricamente por medio del integrador D01FCF. A continuación se muestran los resultados obtenidos por medio del método variacional, y se comparan con otra referencia.

Tabla 3.5: Momentos cuadrupolares (unidades atómicas) del estado base del átomo de hidrógeno en presencia de un campo magnético uniforme, con γ dentro del rango 0.1 – 900.0.

| γ (a.u) | Q_{zz} | Referencia [24] |
|----------------|----------|-----------------|
| 0.1 | 0.023 3 | 0.023 5 |
| 0.2 | 0.078 3 | - |
| 0.3 | 0.142 4 | - |
| 0.4 | 0.203 1 | - |
| 0.5 | 0.256 2 | - |
| 0.6 | 0.301 1 | - |
| 0.7 | 0.338 7 | - |
| 0.8 | 0.369 9 | - |
| 0.9 | 0.396 0 | - |
| 1.0 | 0.417 8 | 0.415 5 |
| 1.25 | 0.457 9 | - |
| 1.5 | 0.483 9 | - |
| 1.75 | 0.500 8 | - |
| 2.0 | 0.511 7 | - |
| 3.0 | 0.524 9 | - |
| 4.0 | 0.518 7 | - |
| 5.0 | 0.506 9 | - |
| 6.0 | 0.493 8 | - |
| 7.0 | 0.480 8 | - |
| 8.0 | 0.468 4 | - |
| 9.0 | 0.456 8 | - |

Tabla 3.6: Rango de 0.1 – 9.0 a.u.

| γ (a.u) | Q_{zz} | Referencia [24] |
|----------------|----------|-----------------|
| 10.0 | 0.446 0 | 0.437 0 |
| 15.0 | 0.402 1 | - |
| 20.0 | 0.370 4 | - |
| 30.0 | 0.326 9 | - |
| 40.0 | 0.297 7 | - |
| 50.0 | 0.276 2 | - |
| 60.0 | 0.259 5 | - |
| 70.0 | 0.246 1 | - |
| 80.0 | 0.234 9 | - |
| 90.0 | 0.225 3 | - |
| 100.0 | 0.217 1 | 0.207 1 |
| 125.0 | 0.200 5 | - |
| 150.0 | 0.187 8 | - |
| 175.0 | 0.177 7 | - |
| 200.0 | 0.169 3 | - |
| 250.0 | 0.156 1 | - |
| 300.0 | 0.148 3 | - |
| 400.0 | 0.131 6 | - |
| 500.0 | 0.121 4 | - |
| 600.0 | 0.113 8 | - |
| 700.0 | 0.107 6 | - |
| 800.0 | 0.102 7 | - |
| 900.0 | 0.098 5 | - |

Tabla 3.7: Rango 10.0 – 900.0 a.u.

| γ (a.u.) | Q_{zz} | Referencia [24] |
|-----------------|----------|-----------------|
| 1 000.0 | 0.094 9 | 0.0915 |
| 1 250.0 | 0.087 2 | - |
| 1 500.0 | 0.082 5 | - |
| 2 000.0 | 0.074 9 | - |
| 3 000.0 | 0.065 5 | - |
| 4 000.0 | 0.059 8 | - |
| 5 000.0 | 0.055 7 | - |
| 6 000.0 | 0.052 7 | - |
| 7 000.0 | 0.050 3 | - |
| 8 000.0 | 0.048 4 | - |
| 9 000.0 | 0.046 7 | - |
| 10 000.0 | 0.045 3 | - |

Tabla 3.8: Momentos cuadrupolares (unidades atómicas) del estado base en el rango de γ 1000.0 – 10000.0 a.u.

La correspondiente gráfica se muestra en la siguiente figura.

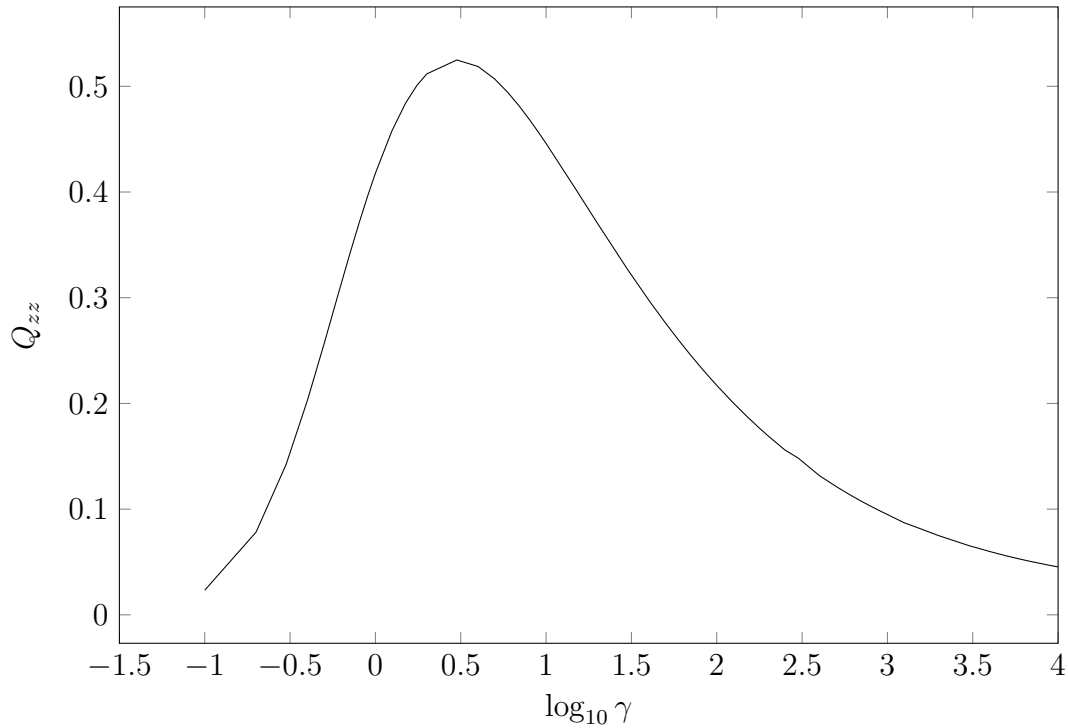


Figura 3.2: Valor absoluto del momento cuadrupolar (unidades atómicas) del estado base como función de $\log_{10} \gamma$.

Cualitativamente estos resultados pueden explicarse en términos de la distribución de probabilidad electrónica que puede ser obtenida de manera trivial por medio de la función de prueba con una selección de parámetros variacionales óptimos (ver Fig. 3.3).

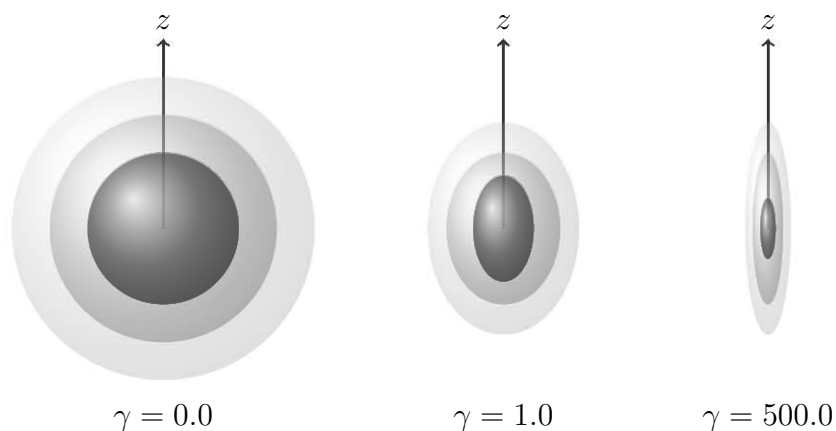


Figura 3.3: Distribuciones cualitativas de probabilidad (carga) para configuraciones representativas de cada régimen (Coulomb o Landau), las regiones más oscuras representan las zonas más probables de encontrar al electrón.

En términos generales, el efecto del campo magnético es comprimir la distribución inicialmente esférica en la dirección transversal al campo magnético y como consecuencia se origina un momento cuadrupolar eléctrico.

Capítulo 4

Subseries Convergentes

En este capítulo se presenta un estudio para la obtención de algunas subseries convergentes a partir del desarrollo perturbativo para la fase de la función de onda del estado base asociada a un átomo de hidrógeno en presencia de un campo magnético uniforme estudiando los resultados la teoría perturbativa presentada en el capítulo 2.

4.1. Estructura de la n -ésima Corrección a Mayor Orden

La correcciones obtenidas para la fase en términos de las coordenadas (ρ, r) hasta tercer orden son ¹

$$\begin{aligned}\Phi_1 &= \frac{1}{24}\rho^2 r + \mathcal{O}(\rho^2), \\ \Phi_2 &= -\frac{1}{1152}\rho^4 r - \frac{1}{1440}\rho^2 r^3 + \mathcal{O}(\rho^4), \\ \Phi_3 &= \frac{1}{27648}\rho^6 r + \frac{1}{11520}\rho^4 r^3 + \frac{1}{60480}\rho^2 r^5 + \mathcal{O}(\rho^6).\end{aligned}\tag{4.1}$$

En general la n -ésima corrección de la fase a orden $2n + 1$ en las variables (ρ, r) es de la forma siguiente

$$\Phi_n = \sum_{k=0}^n A_k^{(0)}(n) \rho^{2(n-k)} r^{2k+1},\tag{4.2}$$

donde $A_k^{(0)}(n)$ son coeficientes constantes ², el valor de estos coeficientes puede ser obtenido para cualquier valor de n y k por medio de un método que se presenta a continuación.

¹Se han omitido monomios de grado menor que $2n + 1$ en cada corrección.

²Siguiendo (2.58).

4.1.1. Ecuación efectiva

La estructura de las correcciones sugiere introducir las nuevas variables (ρ, r) en la ecuación (2.15), así ³

$$\left[\partial_\rho^2 + \frac{2\rho}{r} \partial_{\rho r} + \partial_r^2 + \left(\frac{1}{\rho} - \frac{2\rho}{r} \right) \partial_\rho + 2 \left(\frac{1}{r} - 1 \right) \partial_r \right] \Phi_n = E_n - \tilde{Q}_n, \quad (4.3)$$

donde $\tilde{Q}_1 = \frac{1}{4}\rho^2$, para $n \geq 2$

$$\tilde{Q}_n = - \sum_{i=1}^{n-1} \left(\partial_\rho \Phi_i \partial_\rho \Phi_{n-i} + \partial_r \Phi_i \partial_r \Phi_{n-i} + \frac{\rho}{r} \{ \partial_\rho \Phi_i \partial_r \Phi_{n-i} + \partial_r \Phi_i \partial_\rho \Phi_{n-i} \} \right). \quad (4.4)$$

Para determinar los coeficientes $A_k^{(0)}(n)$ basta estudiar la acción de la ecuación (4.3) sobre el monomio de mayor grado de Φ_n de grado $2n + 1$ en las variables (ρ, r) , se observa

$$\underbrace{\left[\partial_\rho^2 + \frac{2\rho}{r} \partial_{\rho r} + \partial_r^2 + \frac{1}{\rho} \partial_\rho + \frac{2}{r} \partial_r \right] \Phi_n}_{\text{Grado } 2n-1} - 2 \underbrace{\left(\frac{\rho}{r} \partial_\rho + \partial_r \right) \Phi_n}_{\text{Grado } 2n} = E_n - \tilde{Q}_n, \quad (4.5)$$

un análisis semejante para (4.4) término a término resulta

$$\tilde{Q}_n = - \sum_{i=1}^{n-1} \left(\underbrace{\partial_\rho \Phi_i \partial_\rho \Phi_{n-i}}_{\text{Grado } 2n} + \underbrace{\partial_r \Phi_i \partial_r \Phi_{n-i}}_{\text{Grado } 2n} + \underbrace{\frac{\rho}{r} \{ \partial_\rho \Phi_i \partial_r \Phi_{n-i} + \partial_r \Phi_i \partial_\rho \Phi_{n-i} \}}_{\text{Grado } 2n} \right), \quad (4.6)$$

por lo tanto se obtiene que la ecuación (4.3) a orden $2n$ es la ecuación que determina la solución polinomial a mayor grado $(2n + 1)$, esta es

$$2 \left(\frac{\rho}{r} \partial_\rho + \partial_r \right) \Phi_n = \tilde{Q}_n, \quad (4.7)$$

en este sentido, esta ecuación funge como una *ecuación efectiva* en las variables (ρ, r) que permite determinar $A_k^{(0)}(n)$.

4.1.2. Funciones Generatrices

La estructura de la n -ésima corrección a orden $2n + 1$ para la fase presentada en (4.2) sugieren efectuar el cambio de Φ_n por una nueva función, se define ϕ_n que satisface

$$\Phi_n = r \phi_n, \quad (4.8)$$

de esta manera (4.7) se transforma en

$$2(\rho \partial_\rho + r \partial_r + 1) \phi_n = \tilde{q}_n, \quad (4.9)$$

³Ver apéndice E para una descripción detallada de estas coordenadas.

donde

$$\begin{aligned} \tilde{q}_n = - \sum_{i=1}^{n-1} & [\phi_i \{ \phi_{n-i} + \rho \partial_\rho \phi_{n-i} + r \partial_r \phi_{n-i} \} + \partial_\rho \phi_i \{ \rho \phi_{n-i} + r^2 \partial_\rho \phi_{n-i} + \rho r \partial_r \phi_{n-i} \} \\ & + \partial_r \phi_i \{ r \phi_{n-i} + r^2 \partial_r \phi_{n-i} + \rho r \partial_\rho \phi_{n-i} \}]. \end{aligned} \quad (4.10)$$

Finalmente (4.2) se introducen las nuevas variables (u, v) definidas a continuación

$$u = \rho^2 \quad v = r^2, \quad (4.11)$$

por lo cual para (4.9) se tiene

$$2(2u\partial_u + 2v\partial_v + 1)\phi_n = q_n, \quad (4.12)$$

con

$$\begin{aligned} q_n = - \sum_{i=1}^{n-1} & [(\phi_i + 2u\partial_u \phi_i + 2v\partial_v \phi_i)(\phi_{n-i} + 2u\partial_u \phi_{n-i} + 2v\partial_v \phi_{n-i}) \\ & + 4u(v-u)\partial_u \phi_i \partial_u \phi_{n-i}]. \end{aligned} \quad (4.13)$$

La ecuación (4.12) junto con (4.13) forman la *ecuación efectiva* en las variables (u, v) para determinar los monomios de grado $2n + 1$ de cada corrección perturbativa para la fase. Para la ecuación efectiva (4.12) en las variables (u, v) se propone una solución de la forma siguiente ⁴

$$\phi_n = \sum_{k=0}^n A_k^{(0)}(n) v^k u^{n-k}, \quad (4.14)$$

para la cual ya se conocen algunos coeficientes

$$A_0^{(0)}(1) = \frac{1}{24}, \quad A_1^{(0)}(1) = 0, \quad (4.15)$$

$$A_0^{(0)}(2) = -\frac{1}{1152}, \quad A_1^{(0)}(2) = -\frac{1}{1440}, \quad A_2^{(0)}(2) = 0, \quad (4.16)$$

$$A_0^{(0)}(3) = \frac{1}{27648}, \quad A_1^{(0)}(3) = \frac{1}{11520}, \quad A_2(3) = \frac{1}{60480}, \quad A_3^{(0)}(3) = 0, \quad (4.17)$$

extraídos de (4.1). Introduciendo (4.14) en (4.12) se obtiene la relación de recurrencia para ϕ_n

$$2(2n+1)\phi_n = - \sum_{i=1}^{n-1} \{ [2i+1][2(n-i)+1]\phi_i \phi_{n-i} + 4u(v-u)\partial_u \phi_i \partial_u \phi_{n-i} \}, \quad (4.18)$$

utilizando la independencia lineal de los monomios $v^k u^{n-k}$, para una selección de n y k particulares se da origen a ecuaciones de recurrencia algebraicas no lineales para los coeficientes $A_k^{(0)}(n)$. La obtención de cada $A_k^{(0)}(n)$ se logra por medio de *funciones generatrices* como se muestra en la siguiente sección, donde en particular, se estudia el caso $n = 0$ y $n = 1$ con k arbitraria.

⁴ Siguiendo (4.2).

4.1.3. Función Generatriz g_0

Se considera la ecuación (4.18), para la cual se extraen únicamente los términos correspondientes a u^n , de esta manera se obtiene en la siguiente relación de recurrencia para los coeficientes $A_0^{(0)}(n)$

$$2A_0^{(0)}(n) = - \sum_{i=1}^{n-1} A_0^{(0)}(i)A_0^{(0)}(n-i), \quad (4.19)$$

se define la función generatriz $g_0(x)$

$$g_0(x) = \sum_{n=1}^{\infty} A_0^{(0)}(n)x^n, \quad (4.20)$$

con x una variable auxiliar. Se toma (4.19) se multiplica por x^n y se toma la suma sobre n con $n \geq 2$

$$2 \sum_{n=2}^{\infty} A_0^{(0)}(n)x^n = - \sum_{n=2}^{\infty} \sum_{i=1}^{n-1} A_0^{(0)}(i)A_0^{(0)}(n-i)x^n, \quad (4.21)$$

en términos de $g_0(x)$ esta ecuación se traduce en la siguiente ecuación cuadrática ⁵

$$2 \left(g_0(x) - \frac{x}{24} \right) = -g_0(x)^2, \quad (4.22)$$

con solución ⁶

$$g_0(x) = -1 + \sqrt{1 + \frac{x}{12}}, \quad (4.23)$$

además, su serie de Taylor alrededor de $x = 0$, provee obviamente los coeficientes $A_0^{(0)}(n)$

$$g_0(x) = \frac{x}{24} - \frac{x^2}{1152} + \frac{x^3}{27648} - \frac{5x^4}{2654208} + \dots \quad (4.24)$$

Conociendo estos coeficientes es posible obtener una subserie convergente para el desarrollo perturbativo de la fase (ver Fig. 4.1)

$$r \sum_{n=1}^{\infty} A_0^{(0)}(n) \gamma^{2n} \rho^{2n} = -r + r \sqrt{1 + \frac{\gamma^2 \rho^2}{12}}. \quad (4.25)$$

Para esta subserie convergente asociada a la fase de la función de onda, se observa que al incluir la corrección de orden cero obtenemos

$$r \sqrt{1 + \frac{\gamma^2 \rho^2}{12}}, \quad (4.26)$$

es sobresaliente observar que esta función reproduce el caso particular del sistema en ausencia de campo magnético donde recuperamos la fase para la función de onda exacta del átomo de hidrógeno, por otro lado si se considera el caso donde $z = 0$ con $\gamma \rightarrow \infty$ se reproduce de manera funcional el orbital de Landau para el estado base.

⁵Para más detalle ver apéndice F.2.

⁶Se toma la raíz positiva pues $g_0'(0) = A_0^{(0)}(1) = 1/24$.

4.1.4. Función Generatriz g_1

Se considera la ecuación (4.18), se extraen únicamente los términos correspondientes a vu^{n-1} , de esta manera se obtiene la relación de recurrencia siguiente para los coeficientes $A_0^{(0)}(n)$ ya conocidos y los coeficientes $A_1^{(0)}(n)$

$$2(2n+1)A_1^{(0)}(n) = - \sum_{i=1}^{n-1} \left\{ (6n-4i+1)A_1^{(0)}(i)A_0^{(0)}(n-i) + (2n+4i+1)A_0^{(0)}(i)A_1^{(0)}(n-i) + 4i(n-i)A_0^{(0)}(i)A_0^{(0)}(n-i) \right\}, \quad (4.27)$$

análogamente al caso de $g_0(x)$, se define la función generatriz $g_1(x)$

$$g_1(x) = \sum_{n=2}^{\infty} A_1^{(0)}(n)x^n, \quad (4.28)$$

con x una variable auxiliar. Se toma (4.27) se multiplica por x^n y se toma la suma sobre n con $n \geq 2$, para finalmente obtener la ecuación diferencial lineal de primer orden ⁷ que satisface $g_1(x)$

$$g_1'(x) + \frac{2}{x} \left(\frac{x+3}{x+12} \right) g_1(x) = - \frac{x}{576 \left(1 + \frac{x}{12} \right)^{3/2}}, \quad (4.29)$$

se emplea la condición extraída de (4.16) $g_1(0) = 0$, la única solución de esta ecuación se encuentra por medio de métodos elementales y resulta

$$g_1(x) = - \frac{x^2}{1440 \left(1 + \frac{x}{12} \right)^{3/2}}, \quad (4.30)$$

con serie de Taylor alrededor de $x = 0$

$$g_1(x) = - \frac{x^2}{1440} + \frac{x^3}{11520} - \frac{x^4}{110592} + \frac{7x^5}{7962624} + \dots, \quad (4.31)$$

provee los coeficientes $A_1^{(0)}(n)$. De esta manera una subserie extraída de fase resulta ser (Ver Fig. 4.1)

$$r^2 \sum_{n=2}^{\infty} A_1^{(0)}(n) \gamma^{2n} \rho^{2(n-1)} = - \frac{\gamma^4 \rho^2 r^3}{1440 \left(1 + \frac{\gamma^2 \rho^2}{12} \right)^{3/2}}. \quad (4.32)$$

⁷Para más detalle ver apéndice F.3.

$$\begin{aligned}
\Phi &= r \\
&+ \underbrace{\left[\gamma^2 A_0^{(0)}(1) \rho^2 r + \gamma^4 A_0^{(0)}(2) \rho^4 r + \gamma^6 A_0^{(0)}(3) \rho^6 r + \gamma^8 A_0^{(0)}(4) \rho^6 r + \dots \right]}_{r g_0(\gamma^2 \rho^2)} \\
&+ \underbrace{\left[\mathcal{O}(\rho^2) + \gamma^4 A_1^{(0)}(2) \rho^2 r^2 + \gamma^6 A_1^{(0)}(3) \rho^4 r^3 + \gamma^8 A_1^{(0)}(4) \rho^6 r^3 + \dots \right]}_{\frac{r^3 g_1(\gamma^2 \rho^2)}{\rho^2}} \\
&+ \gamma^6 A_2^{(0)}(3) \rho^2 r^5 + \mathcal{O}(\rho^6) \\
&+ \dots
\end{aligned}$$

Figura 4.1: Extracción de subseries convergentes de la teoría perturbativa de no-linealización. Los términos encerrados por los rectángulos son sumados, los resultados correspondientes se presentan en términos de las funciones generatrices calculadas.

4.2. Ecuación Generadora de Generatrices

Existe un procedimiento simplificado para la obtención de las funciones generatrices $g_0(x)$, $g_1(x)$, ..., este procedimiento se presenta en esta sección. Se parte de la ecuación (4.18)

$$2(2n+1)\phi_n = - \sum_{i=1}^{n-1} \{ [2i+1][2(n-i)+1] \phi_i \phi_{n-i} + 4u(v-u) \partial_u \phi_i \partial_u \phi_{n-i} \},$$

esta ecuación puede ser interpretada como una relación de recurrencia para las diferentes funciones ϕ_n de la forma (4.14), de esta manera es natural introducir una nueva función generatriz G , donde se define

$$G(\epsilon, u, v) = \sum_{n=1}^{\infty} \phi_n \epsilon^n, \quad (4.33)$$

con ϵ una variable auxiliar, explícitamente

$$G(\epsilon, u, v) = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{k=0}^n A_k(n) v^k u^{n-k} \epsilon^n. \quad (4.34)$$

Para la construcción de la ecuación que satisface G , se toma la ecuación (4.18) se multiplica por ϵ^n y se toma la suma sobre n para $n \geq 2$, así se obtiene una ecuación

diferencial parcial de primer orden no lineal ⁸ para G

$$4u(u-v)(\partial_u G)^2 - (2\epsilon \partial_\epsilon G + G)(2 + 2\epsilon \partial_\epsilon G + G) + \frac{\epsilon u}{4} = 0, \quad (4.35)$$

el dominio de esta ecuación está definido por el semiplano $u \geq 0$ en el espacio (u, ϵ) , se debe notar que v aparece solamente paramétricamente. Su condición de frontera

$$\partial_\epsilon G(0, u, v) = \frac{u}{24}. \quad (4.36)$$

extraída directamente de (4.1). Se debe notar que la función generatriz G contiene toda las correcciones perturbativas de mayor orden provenientes de las funciones ϕ_n por medio de su serie de Taylor en ϵ , por lo tanto la resolución de (4.35) sin embargo para la resolución de ecuaciones diferenciales parciales no lineales como es el caso de no existen métodos establecidos salvo en algunos casos simples. A continuación se discute un primer acercamiento para su resolución.

4.2.1. Conexión con Funciones Generatrices

Para extraer información de la solución de la ecuación (4.35), se considera su desarrollo ⁹ de Taylor con respecto a v

$$G(\epsilon, u, v) = G(\epsilon, u, 0) + v \partial_v G(\epsilon, u, 0) + \frac{v^2}{2!} \partial_v^2 G(\epsilon, u, 0) + \dots, \quad (4.37)$$

la conexión con las funciones generatrices

$$g_k(x) = \sum_{n=k+1}^{\infty} A_k^{(0)}(n) x^n, \quad (4.38)$$

con $k = 0, 1, 2, \dots$, se sigue de (4.34), primero se observa que

$$G(\epsilon, u, 0) = g_0(\epsilon u), \quad (4.39)$$

$$\partial_v G(\epsilon, u, 0) = \frac{g_1(\epsilon u)}{u}, \quad (4.40)$$

$$\partial_v^2 G(\epsilon, u, 0) = \frac{2! g_2(\epsilon u)}{u^2}, \quad (4.41)$$

en general

$$\partial_v^{(m)} G(\epsilon, u, 0) = \frac{m! g_m(\epsilon u)}{u^m}, \quad (4.42)$$

y por lo tanto la solución de la ecuación (4.35) es de la forma

$$G(\epsilon, u, v) = \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{v}{u}\right)^n g_n(\epsilon u), \quad (4.43)$$

⁸Ver Apéndice F.4.

⁹De esta manera la condición inicial es empleada de manera natural en $\Phi(\epsilon, u, 0)$.

esta expresión se puede interpretar como un desarrollo perturbativo en el parámetro v para la función G , introduciendo este desarrollo en la ecuación (4.35) y juntando potencias en v a diferentes órdenes, obtenemos las siguientes ecuaciones diferenciales ordinarias de primer orden a resolver para las funciones $g_n(x)$ ¹⁰ que: para el orden v^0 se obtiene la ecuación¹¹

$$4x g'_0(g_0 + 1) + g_0(g_0 + 2) - \frac{x}{4} = 0, \quad (4.44)$$

y en general para v^n con $n \geq 1$

$$p_n(x)g'_n(x) + s_n(x)g_n(x) = r_n(x) + w_n(x), \quad (4.45)$$

donde

$$p_n(x) = -4x(g_0 + 1), \quad (4.46)$$

$$s_n(x) = 2(2(2n + 1)xg'_0 + g_0 + 1), \quad (4.47)$$

$$r_n(x) = 4xg'_0(xg'_{n-1} - (n - 1)g_{n-1}), \quad (4.48)$$

$$w_n(x) = - \sum_{k=1}^{n-1} \{4[xg'_n - kg_n][x(g'_{n-k} - g'_{n-k-1}) - (n - k)(g_{n-k} - g_{n-k-1})] - g_{n-k-1}(x) - [2xg'_k + g_k] - [2xg'_{n-k} + g_{n-k}]\}. \quad (4.49)$$

Las condiciones que completan el problema de la resolución de ecuaciones diferenciales son

$$g'_0(0) = 1/24, \quad g'_n = 0 \quad n \geq 2, \quad (4.50)$$

La ecuación (4.44) se puede resolver por el método del factor integrante, pero en realidad ya conocemos su solución: (4.23). Para la obtención de más funciones generatrices, y por lo tanto más subseries convergentes es necesario resolver la ecuación (4.45), es gratificante observar que se trata precisamente de una ecuación diferencial lineal ordinaria de primer orden, que es exactamente soluble, de esta manera la obtención de subseries convergentes se simplifica, desde este punto de vista se pueden extraer tantas subseries convergentes como se deseen.

¹⁰Se ha introducido la variable $x = \epsilon u$.

¹¹Se denota $g_n(x) = g_n$

Capítulo 5

Conclusiones

Se realizó un estudio del estado del base átomo de hidrógeno en presencia de un campo magnético uniforme en la aproximación de Born-Oppenheimer bajo el marco de consideraciones no-relativistas, donde la ecuación de Schrödinger describe el sistema. Se empleó el método variacional para la estimación de la energía, utilizando una función de prueba construida por medio de una interpolación para la fase por medio del método perturbativo no convergente de no-linealización y un análisis asintótico de grandes distancias. En adición, se efectuó un análisis estructural del desarrollo perturbativo. A partir de los resultados generados llegamos a las siguientes conclusiones:

- La teoría perturbativa de no-linealización en el parámetro γ^2 para la energía y la fase de la función de onda, resultó ser un procedimiento meramente algebraico de simple evaluación.
- Los resultados variacionales obtenidos para la energía para todo el rango de campo magnético $\gamma = 0.1 - 10\,000.0$ a.u. presentan un error relativo $\sim 10^{-5}$ en comparación con diferentes trabajos, sin precedente para una función de prueba compacta de tan pocos parámetros.
- La teoría perturbativa para la fase, a pesar de ser un desarrollo en γ^2 no convergente, contiene información física del sistema al ser implementada como función de prueba y generar *buenos* resultados.
- El campo magnético comprime transversalmente ¹ la distribución de probabilidad del electrón originalmente esférica (en ausencia de campo) originando un momento cuadrupolar del sistema.
- Se ha evaluado el momento cuadrupolar eléctrico como función del campo magnético en el rango de campo magnético $\gamma = 0.1 - 10\,000.0$ a.u, estos resultados podrán ser utilizados como referencias para trabajos futuros.
- Es posible obtener una infinidad de subseries convergentes extraídas del desarrollo perturbativo no convergente para la fase.

¹ Con respecto del campo magnético.

Trabajo a futuro Existen diferentes preguntas abiertas para este problema:

- Relajar la aproximación de Born-Oppenheimer (considerar masa finita para el protón), la pregunta natural ¿Es posible construir una función de prueba de pocos parámetros que sea en cierto sentido parecida a la presentada en esta tesis y que genere resultados de alta precisión?
- ¿Es posible sistematizar la obtención de funciones generatrices? ¿Cuáles son las correcciones para estas funciones provenientes de órdenes menores?
- ¿Es posible implementar una nueva función de prueba compacta y de pocos parámetros que genere resultados de alta precisión en base a funciones generatrices?
- ¿Solución exacta de la ecuación (4.35)?
- Estudiar estados excitados por medio de los mecanismos presentados: ¿Funciones de prueba correspondientes?

Apéndices

Apéndice A

Orbital de Landau: Estado Base

El Hamiltoniano de una partícula cargada en presencia de un campo magnético uniforme es

$$\hat{H} = (\hat{\mathbf{p}} - \mathbf{A})^2, \quad (\text{A.1})$$

el campo magnético $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$ se considera orientado a lo largo de la dirección z , una posible elección del potencial vectorial \mathbf{A} es

$$\mathbf{A} = \frac{1}{2} \mathbf{B} \times \mathbf{r}, \quad (\text{A.2})$$

con esta selección particular (A.1) toma la forma

$$\hat{H} = -\Delta - \hat{L}_z + \frac{\gamma^2}{4}(x^2 + y^2), \quad (\text{A.3})$$

donde $\gamma = |\mathbf{B}|$. Es fácil notar que $[\hat{L}_z, \hat{H}] = [p_z, \hat{H}] = 0$, reflejado en la invariancia ante rotaciones con eje z del sistema y la invariancia traslacional a lo largo de z , por lo tanto se tienen *buenos* números cuánticos: número cuántico magnético $m = 0, \pm 1, \dots$, y $-\infty \leq p_z \leq \infty$ para las funciones de onda de la forma correspondientes a la ecuación de Schrödinger $\hat{H}\Psi = E\Psi$, y son de la forma

$$\Psi(\rho, \phi, z) = e^{ip_z z} e^{im\phi} R(\rho), \quad (\text{A.4})$$

en coordenadas cilíndricas usuales. Por lo cual es posible reducir el Hamiltoniano (A.3) en

$$\hat{H} = -\partial_x^2 + \partial_y^2 + \frac{\gamma^2}{4}(x^2 + y^2), \quad (\text{A.5})$$

precisamente el Hamiltoniano de un oscilador armónico bidimensional, problema exactamente soluble. En especial su función de onda del estado base es

$$R(\rho) = e^{-\frac{\gamma}{4}\rho^2}, \quad (\text{A.6})$$

entonces la función

$$\Psi(\rho, \phi, z) = e^{ip_z z} e^{-\frac{\gamma}{4}\rho^2}, \quad (\text{A.7})$$

es función propia para el estado base del Hamiltoniano (A.3) con energía ¹

$$E = \gamma. \tag{A.8}$$

Es importante notar que en unidades atómicas el campo magnético tiene unidades de energía. En particular la unidad atómica de campo magnético corresponde a $B_0 = 2.35 \times 10^9 G = 1.0 a.u.$

¹Donde se ha omitido el término cinético constante $p_z^2/2m$.

Apéndice B

Sistemas de Ecuaciones

Se presentan los sistemas de ecuaciones algebraicos asociados a la teoría de perturbaciones de no-linealización, escritos en forma matricial junto con sus soluciones correspondientes.

B.1. Primera Corrección

- $R_{1,0}$

$$\begin{bmatrix} -1 & 0 & \sqrt{\pi}/3 \\ -4 & 12 & 0 \\ 0 & 6 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_{1,0,2} \\ a_{1,0,3} \\ E_1 \end{bmatrix} = \sqrt{\pi} \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1/3 \end{bmatrix}, \quad (\text{B.1})$$

con solución

$$\begin{bmatrix} a_{1,0,2} \\ a_{1,0,3} \\ E_1 \end{bmatrix} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} \sqrt{\pi}/3 \\ \sqrt{\pi}/9 \\ 1 \end{bmatrix}. \quad (\text{B.2})$$

- $R_{1,2}$

$$\begin{bmatrix} -4 & 6 \\ 0 & -6 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_{1,2,2} \\ a_{1,2,3} \end{bmatrix} = \frac{1}{3} \begin{bmatrix} 0 \\ \sqrt{\pi/5} \end{bmatrix}, \quad (\text{B.3})$$

con solución

$$\begin{bmatrix} a_{1,2,2} \\ a_{1,2,3} \end{bmatrix} = -\frac{\sqrt{\pi/5}}{6} \begin{bmatrix} 1/2 \\ 1/3 \end{bmatrix}. \quad (\text{B.4})$$

B.2. Segunda Corrección

- $R_{2,0}$

$$\begin{bmatrix} 6 & 0 & 0 & 0 & -2\sqrt{\pi} \\ -4 & 12 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -6 & 20 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -8 & 30 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -10 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_{2,0,2} \\ a_{2,0,3} \\ a_{2,0,4} \\ a_{2,0,5} \\ E_2 \end{bmatrix} = \sqrt{\pi} \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1/16 \\ 1/15 \\ 1/54 \end{bmatrix}, \quad (\text{B.5})$$

con solución

$$\begin{bmatrix} a_{2,0,2} \\ a_{2,0,3} \\ a_{2,0,4} \\ a_{2,0,5} \\ E_2 \end{bmatrix} = -\frac{\sqrt{\pi}}{4} \begin{bmatrix} 53/72 \\ 53/216 \\ 11/180 \\ 1/135 \\ 53/(24\sqrt{\pi}) \end{bmatrix}. \quad (\text{B.6})$$

■ $R_{2,2}$

$$\begin{bmatrix} -4 & 6 & 0 & 0 \\ 0 & -6 & 14 & 0 \\ 0 & 0 & -8 & 24 \\ 0 & 0 & 0 & -10 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_{2,2,2} \\ a_{2,2,3} \\ a_{2,2,4} \\ a_{2,2,5} \end{bmatrix} = -\sqrt{\frac{\pi}{5}} \begin{bmatrix} 0 \\ 7/144 \\ 1/14 \\ 17/756 \end{bmatrix}, \quad (\text{B.7})$$

con solución

$$\begin{bmatrix} a_{2,2,2} \\ a_{2,2,3} \\ a_{2,2,4} \\ a_{2,2,5} \end{bmatrix} = \sqrt{\frac{\pi}{5}} \begin{bmatrix} 193/2880 \\ 193/4320 \\ 79/5040 \\ 17/7560 \end{bmatrix}. \quad (\text{B.8})$$

■ $R_{2,4}$

$$\begin{bmatrix} -8 & 10 \\ 0 & -10 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_{2,4,4} \\ a_{2,4,5} \end{bmatrix} = \frac{\sqrt{\pi}}{126} \begin{bmatrix} 1/5 \\ 1/6 \end{bmatrix}, \quad (\text{B.9})$$

con solución

$$\begin{bmatrix} a_{2,4,4} \\ a_{2,4,5} \end{bmatrix} = -\frac{\sqrt{\pi}}{7560} \begin{bmatrix} 11/4 \\ 1 \end{bmatrix}. \quad (\text{B.10})$$

B.3. Tercera Corrección

■ $R_{3,0}$

$$\begin{bmatrix} 6 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -2\sqrt{\pi} \\ -4 & 12 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -6 & 20 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -8 & 30 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -10 & 42 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -12 & 56 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -14 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_{3,0,2} \\ a_{3,0,3} \\ a_{3,0,4} \\ a_{3,0,5} \\ a_{3,0,6} \\ a_{3,0,7} \\ E_2 \end{bmatrix} = -\frac{\sqrt{\pi}}{120} \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 257/96 \\ 253/15 \\ 4027/540 \\ 551/270 \\ 67/270 \end{bmatrix}, \quad (\text{B.11})$$

con solución

$$\begin{bmatrix} a_{3,0,2} \\ a_{3,0,3} \\ a_{3,0,4} \\ a_{3,0,5} \\ a_{3,0,6} \\ a_{3,0,7} \\ E_3 \end{bmatrix} = \frac{\sqrt{\pi}}{54} \begin{bmatrix} 5581/128 \\ 5581/384 \\ 3199/800 \\ 61/75 \\ 91/800 \\ 67/8400 \\ 301374/(2304\sqrt{\pi}) \end{bmatrix}. \quad (\text{B.12})$$

■ $R_{3,2}$

$$\begin{bmatrix} -4 & 6 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -6 & 14 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -8 & 24 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -10 & 36 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -12 & 50 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -14 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_{3,2,2} \\ a_{3,2,3} \\ a_{3,2,4} \\ a_{3,2,5} \\ a_{3,2,6} \\ a_{3,2,7} \end{bmatrix} = \frac{1}{48} \sqrt{\frac{\pi}{5}} \begin{bmatrix} 0 \\ 1639/360 \\ 47/7 \\ 6527/1890 \\ 143/135 \\ 19/135 \end{bmatrix}, \quad (\text{B.13})$$

con solución

$$\begin{bmatrix} a_{3,2,2} \\ a_{3,2,3} \\ a_{3,2,4} \\ a_{3,2,5} \\ a_{3,2,6} \\ a_{3,2,7} \end{bmatrix} = -\frac{1}{2160} \sqrt{\frac{\pi}{5}} \begin{bmatrix} 90877/160 \\ 90877/240 \\ 41341/280 \\ 15383/420 \\ 41/7 \\ 19/42 \end{bmatrix}. \quad (\text{B.14})$$

■ $R_{3,4}$

$$\begin{bmatrix} -8 & 10 & 0 & 0 \\ 0 & -10 & 22 & 0 \\ 0 & 0 & -12 & 36 \\ 0 & 0 & 0 & -14 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_{3,4,4} \\ a_{3,4,5} \\ a_{3,4,6} \\ a_{3,4,7} \end{bmatrix} = -\frac{\sqrt{\pi}}{10} \begin{bmatrix} 193/7560 \\ 97/2835 \\ 103/5940 \\ 37/11880 \end{bmatrix}, \quad (\text{B.15})$$

con solución

$$\begin{bmatrix} a_{3,4,4} \\ a_{3,4,5} \\ a_{3,4,6} \\ a_{3,4,7} \end{bmatrix} = -\frac{\sqrt{\pi}}{75600} \begin{bmatrix} 803/8 \\ 61 \\ 527/33 \\ 37/22 \end{bmatrix}. \quad (\text{B.16})$$

■ $R_{3,6}$

$$\begin{bmatrix} -12 & 14 \\ 0 & -14 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_{3,6,6} \\ a_{3,6,7} \end{bmatrix} = \frac{1}{7128} \sqrt{\frac{\pi}{13}} \begin{bmatrix} 1 \\ 1/2 \end{bmatrix}, \quad (\text{B.17})$$

con solución

$$\begin{bmatrix} a_{3,6,6} \\ a_{3,6,7} \end{bmatrix} = -\frac{1}{28512} \sqrt{\frac{\pi}{13}} \begin{bmatrix} 1/2 \\ 1/7 \end{bmatrix}. \quad (\text{B.18})$$

Apéndice C

Aspectos Generales acerca de las Correcciones

C.1. Estrategia para Construcción de la n -ésima Corrección.

La obtención de la corrección de n -ésimo orden tanto para la energía como para la función de onda se centra en resolver la ecuación (2.15)

$$\tilde{\Delta}\Phi_n - 2\partial_r\Phi_n = E_n - \tilde{Q}_n,$$

donde

$$\tilde{Q}_1 = V_1, \quad \tilde{Q}_n = - \sum_{i=1}^{n-1} \tilde{\nabla}\Phi_i \cdot \tilde{\nabla}\Phi_{n-i},$$

en base al cálculo de las primeras tres correcciones la estrategia de resolución de (2.15) se resume:

1. Se construye \tilde{Q}_n en base a las $n - 1$ correcciones anteriores ya calculadas en términos armónicos esféricos $Y_{2i,0}$.
2. Para la ecuación (2.15) se propone una solución del tipo

$$\Phi_n = \sum_{i=0}^n R_{n,2i}(r)Y_{2i,0}(\theta, \phi). \quad (\text{C.1})$$

3. Se sustituye (C.1) en (2.15), se utiliza la independencia lineal de los armónicos esféricos $Y_{2i,0}$ para obtener $n - 1$ ecuaciones diferenciales lineales ordinarias de segundo orden para las funciones $R_{n,2i}$ de la forma

$$R''_{n,2i} + 2\left(\frac{1}{r} - 1\right)R'_{n,2i} - \frac{2i(2i+1)}{r^2}R_{n,2i} = \underbrace{[E_n - \tilde{Q}_n]}_{\text{Extracción del coeficiente polinomial de } Y_{2i,0}}\{Y_{2i,0}\} \quad (\text{C.2})$$

4. Se proponen $R_{n,2i}(r)$ funciones polinomiales en r de la forma

$$R_{n,2i}(r) = \sum_{k=\text{máx}[2,2i]}^{2n+1} a_{n,2i,k} r^k, \quad (\text{C.3})$$

donde $a_{n,2i,k}$ son coeficientes constantes ¹ por determinar. Se sustituye (C.3) en cada ecuación diferencial.

5. Se resuelve algebraicamente para los coeficientes $a_{n,2i,k}$ y para la n -ésima corrección para la energía E_n .
6. Se construye la corrección de orden n .

¹Observación: n denota el orden de la corrección, $2i$ el armónico esférico asociado y k indica la potencia de r correspondiente al coeficiente.

Apéndice D

Parámetros Variacionales

Se presentan los valores obtenidos de los parámetros variacionales para la función de prueba (3.18) después del proceso de minimización, junto con sus correspondientes gráfica, en el rango de campo magnético $0.1 - 10000.0$ a.u. Es necesario mencionar que a partir de $\gamma = 2000.0$ la energía variacional es *insensitiva* con respecto al parámetro variacional β , en particular a partir de este campo se toma $\beta = 0$,

| γ | a | c | h | d | α | β |
|----------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 0.1 | 0.999 962 174 | 0.006 389 808 | 0.004 350 635 | 0.004 754 539 | 0.000 147 018 | 0.000 083 941 |
| 0.2 | 0.999 790 462 | 0.012 648 011 | 0.008 682 254 | 0.016 480 245 | 0.003 489 825 | 0.000 386 299 |
| 0.3 | 0.999 454 387 | 0.018 709 058 | 0.012 720 519 | 0.022 448 561 | 0.006 857 659 | 0.000 877 086 |
| 0.4 | 0.999 031 672 | 0.024 389 789 | 0.016 226 847 | 0.025 960 453 | 0.009 688 436 | 0.001 433 457 |
| 0.5 | 0.998 531 677 | 0.029 776 867 | 0.019 260 184 | 0.027 700 257 | 0.011 491 313 | 0.001 999 739 |
| 0.6 | 0.997 996 756 | 0.034 835 880 | 0.021 846 885 | 0.028 913 071 | 0.012 863 199 | 0.002 540 762 |
| 0.7 | 0.997 474 930 | 0.039 536 508 | 0.024 022 916 | 0.029 948 604 | 0.014 061 244 | 0.003 039 542 |
| 0.8 | 0.996 997 380 | 0.043 887 183 | 0.025 845 050 | 0.030 883 558 | 0.015 158 781 | 0.003 491 896 |
| 0.9 | 0.996 577 650 | 0.047 912 478 | 0.027 370 808 | 0.031 746 245 | 0.016 187 228 | 0.003 899 439 |
| 1.0 | 0.996 221 348 | 0.051 641 924 | 0.028 650 693 | 0.032 552 303 | 0.017 164 776 | 0.004 265 848 |
| 1.25 | 0.995 604 093 | 0.059 859 923 | 0.031 034 683 | 0.034 378 866 | 0.019 453 173 | 0.005 030 189 |
| 1.5 | 0.995 331 877 | 0.066 805 160 | 0.032 604 449 | 0.036 002 282 | 0.021 589 051 | 0.005 625 583 |
| 1.75 | 0.995 335 488 | 0.072 774 250 | 0.033 646 743 | 0.037 472 372 | 0.023 617 977 | 0.006 097 889 |
| 2.0 | 0.995 552 991 | 0.077 981 256 | 0.034 336 430 | 0.038 819 823 | 0.025 563 245 | 0.006 479 029 |
| 3.0 | 0.997 733 397 | 0.093 755 803 | 0.035 277 271 | 0.043 336 126 | 0.032 726 347 | 0.007 451 211 |
| 4.0 | 1.000 938 926 | 0.104 711 183 | 0.035 014 420 | 0.046 924 429 | 0.039 167 763 | 0.007 958 145 |
| 5.0 | 1.004 516 954 | 0.112 978 622 | 0.034 374 225 | 0.049 922 402 | 0.045 089 522 | 0.008 244 832 |
| 6.0 | 1.008 211 658 | 0.119 551 636 | 0.033 616 807 | 0.052 509 176 | 0.050 613 430 | 0.008 411 232 |
| 7.0 | 1.011 912 535 | 0.124 967 662 | 0.032 838 318 | 0.054 790 757 | 0.055 819 873 | 0.008 505 612 |
| 8.0 | 1.015 569 819 | 0.129 547 953 | 0.032 076 944 | 0.056 835 989 | 0.060 766 524 | 0.008 554 042 |
| 9.0 | 1.019 161 176 | 0.133 498 907 | 0.031 347 792 | 0.058 691 929 | 0.065 494 737 | 0.008 571 818 |

Tabla D.1: Parámetros variacionales.

| γ | a | c | h | d | α | β |
|----------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 10.0 | 1.022 677 418 | 0.136 960 579 | 0.030 655 966 | 0.060 392 260 | 0.070 035 728 | 0.008 568 428 |
| 15.0 | 1.039 133 206 | 0.149 624 819 | 0.027 730 146 | 0.067 266 261 | 0.090 636 174 | 0.008 394 285 |
| 20.0 | 1.053 997 145 | 0.157 969 084 | 0.025 490 658 | 0.072 415 745 | 0.108 771 967 | 0.008 127 059 |
| 30.0 | 1.080 382 951 | 0.168 838 644 | 0.022 245 934 | 0.079 908 894 | 0.140 330 039 | 0.007 571 981 |
| 40.0 | 1.103 738 308 | 0.175 942 662 | 0.019 951 729 | 0.085 242 325 | 0.167 542 536 | 0.007 068 955 |
| 50.0 | 1.125 004 990 | 0.181 123 743 | 0.018 207 346 | 0.089 277 483 | 0.191 562 032 | 0.006 627 068 |
| 60.0 | 1.144 705 407 | 0.185 154 015 | 0.016 817 344 | 0.092 439 463 | 0.213 028 594 | 0.006 238 556 |
| 70.0 | 1.163 162 832 | 0.188 425 481 | 0.015 673 012 | 0.094 973 155 | 0.232 357 067 | 0.005 894 625 |
| 80.0 | 1.180 595 172 | 0.191 162 487 | 0.014 708 045 | 0.097 034 283 | 0.249 848 120 | 0.005 587 834 |
| 90.0 | 1.197 156 668 | 0.193 504 612 | 0.013 879 224 | 0.098 728 402 | 0.265 730 481 | 0.005 312 215 |
| 100.0 | 1.212 961 634 | 0.195 544 105 | 0.013 156 925 | 0.100 130 995 | 0.280 189 539 | 0.005 063 043 |
| 125.0 | 1.249 711 468 | 0.199 696 466 | 0.011 691 275 | 0.102 692 166 | 0.311 028 443 | 0.004 532 385 |
| 150.0 | 1.283 234 716 | 0.202 926 836 | 0.010 563 188 | 0.104 311 992 | 0.335 643 367 | 0.004 102 172 |
| 175.0 | 1.314 157 909 | 0.205 548 204 | 0.009 661 145 | 0.105 308 748 | 0.355 278 236 | 0.003 745 532 |
| 200.0 | 1.342 912 323 | 0.207 739 415 | 0.008 919 642 | 0.105 877 317 | 0.370 874 797 | 0.003 444 736 |
| 250.0 | 1.395 127 508 | 0.211 239 543 | 0.007 765 435 | 0.106 187 305 | 0.392 585 684 | 0.002 964 672 |
| 300.0 | 1.441 679 379 | 0.213 951 203 | 0.006 902 574 | 0.105 837 712 | 0.404 823 371 | 0.002 598 326 |
| 400.0 | 1.522 153 261 | 0.217 961 403 | 0.005 687 585 | 0.104 213 991 | 0.410 441 692 | 0.002 076 174 |
| 500.0 | 1.590 287 036 | 0.220 846 824 | 0.004 865 609 | 0.102 120 848 | 0.400 225 812 | 0.001 722 431 |
| 600.0 | 1.649 468 333 | 0.223 059 328 | 0.004 268 485 | 0.099 936 808 | 0.380 556 530 | 0.001 467 462 |
| 700.0 | 1.701 839 922 | 0.224 829 184 | 0.003 813 064 | 0.097 802 984 | 0.355 010 317 | 0.001 275 317 |
| 800.0 | 1.748 849 132 | 0.226 288 549 | 0.003 453 141 | 0.095 771 747 | 0.325 708 083 | 0.001 125 558 |
| 900.0 | 1.791 524 926 | 0.227 519 812 | 0.003 160 837 | 0.093 858 946 | 0.293 997 374 | 0.001 005 704 |

Tabla D.2: Parámetros variacionales.

| γ | a | c | h | d | α | β |
|----------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 1000.0 | 1.830 622 336 | 0.228 577 462 | 0.002 918 286 | 0.092 065 168 | 0.260 742 751 | 0.000 907 716 |
| 1250.0 | 1.916 156 008 | 0.230 684 253 | 0.002 459 336 | 0.088 058 783 | 0.174 249 858 | 0.000 726 808 |
| 1500.0 | 1.988 641 585 | 0.232 275 679 | 0.002 134 656 | 0.084 629 487 | 0.086 518 834 | 0.000 603 231 |
| 2000.0 | 2.106 536 103 | 0.234 587 567 | 0.001 704 529 | 0.079 267 677 | 0.0 | 0.000 447 248 |
| 3000.0 | 2.280 535 253 | 0.237 443 724 | 0.001 236 261 | 0.071 704 343 | 0.0 | 0.000 289 654 |
| 4000.0 | 2.410 186 815 | 0.239 179 416 | 0.000 980 846 | 0.066 238 999 | 0.0 | 0.000 210 515 |
| 5000.0 | 2.514 034 101 | 0.240 375 036 | 0.000 818 344 | 0.062 033 868 | 0.0 | 0.000 163 461 |
| 6000.0 | 2.600 915 038 | 0.241 262 073 | 0.000 705 131 | 0.058 653 655 | 0.0 | 0.000 132 507 |
| 7000.0 | 2.675 746 319 | 0.241 953 436 | 0.000 621 373 | 0.055 849 848 | 0.0 | 0.000 110 721 |
| 8000.0 | 2.741 565 489 | 0.242 511 575 | 0.000 556 690 | 0.053 468 598 | 0.0 | 0.000 094 624 |
| 9000.0 | 2.800 378 811 | 0.242 974 239 | 0.000 505 110 | 0.051 408 905 | 0.0 | 0.000 082 287 |
| 10000.0 | 2.853 582 614 | 0.243 365 714 | 0.000 462 937 | 0.049 601 340 | 0.0 | 0.000 072 559 |

Tabla D.3: Parámetros variacionales.

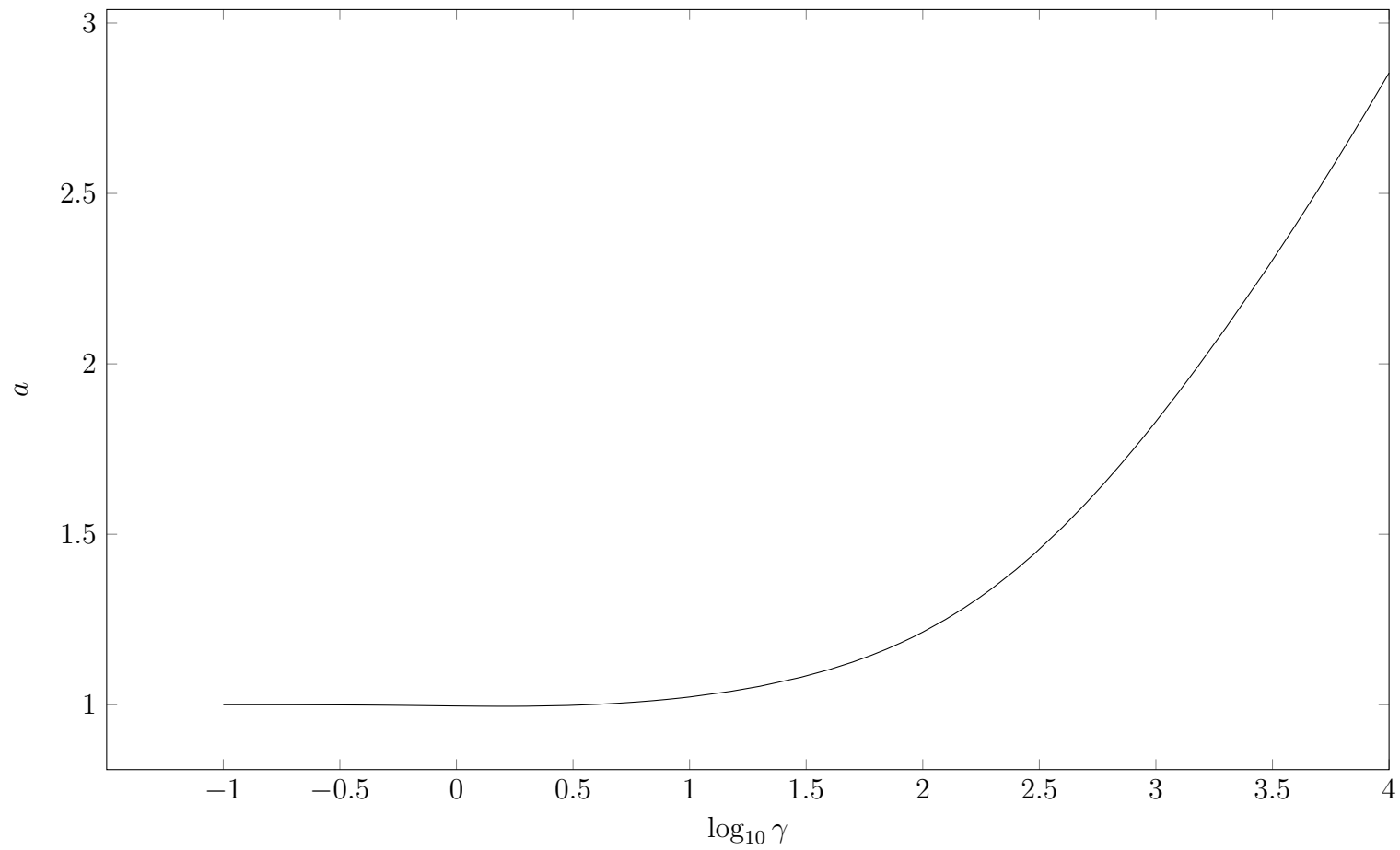


Figura D.1: Parámetro variacional a como función de $\log_{10} \gamma$.

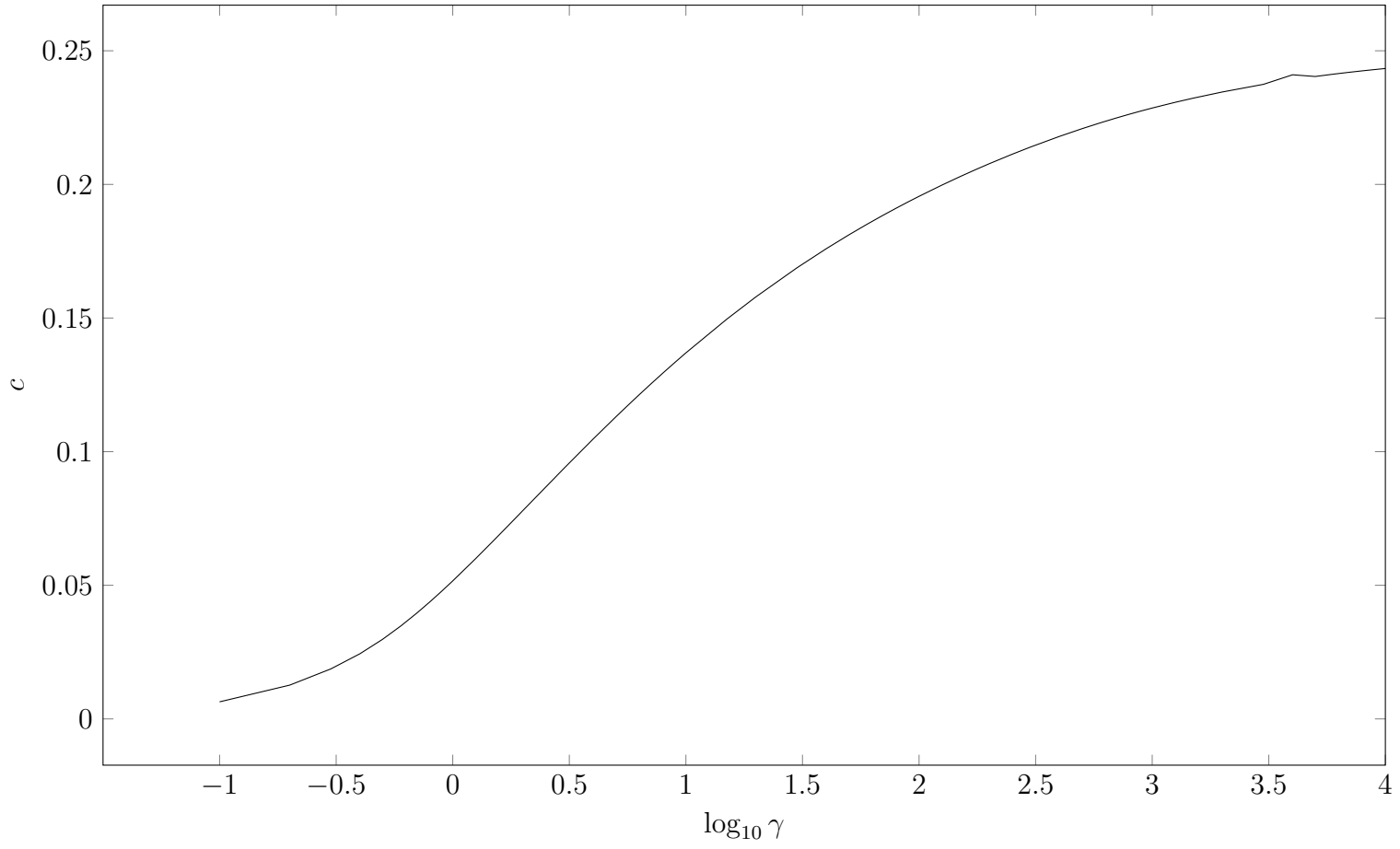


Figura D.2: Parámetro variacional c como función de $\log_{10} \gamma$.

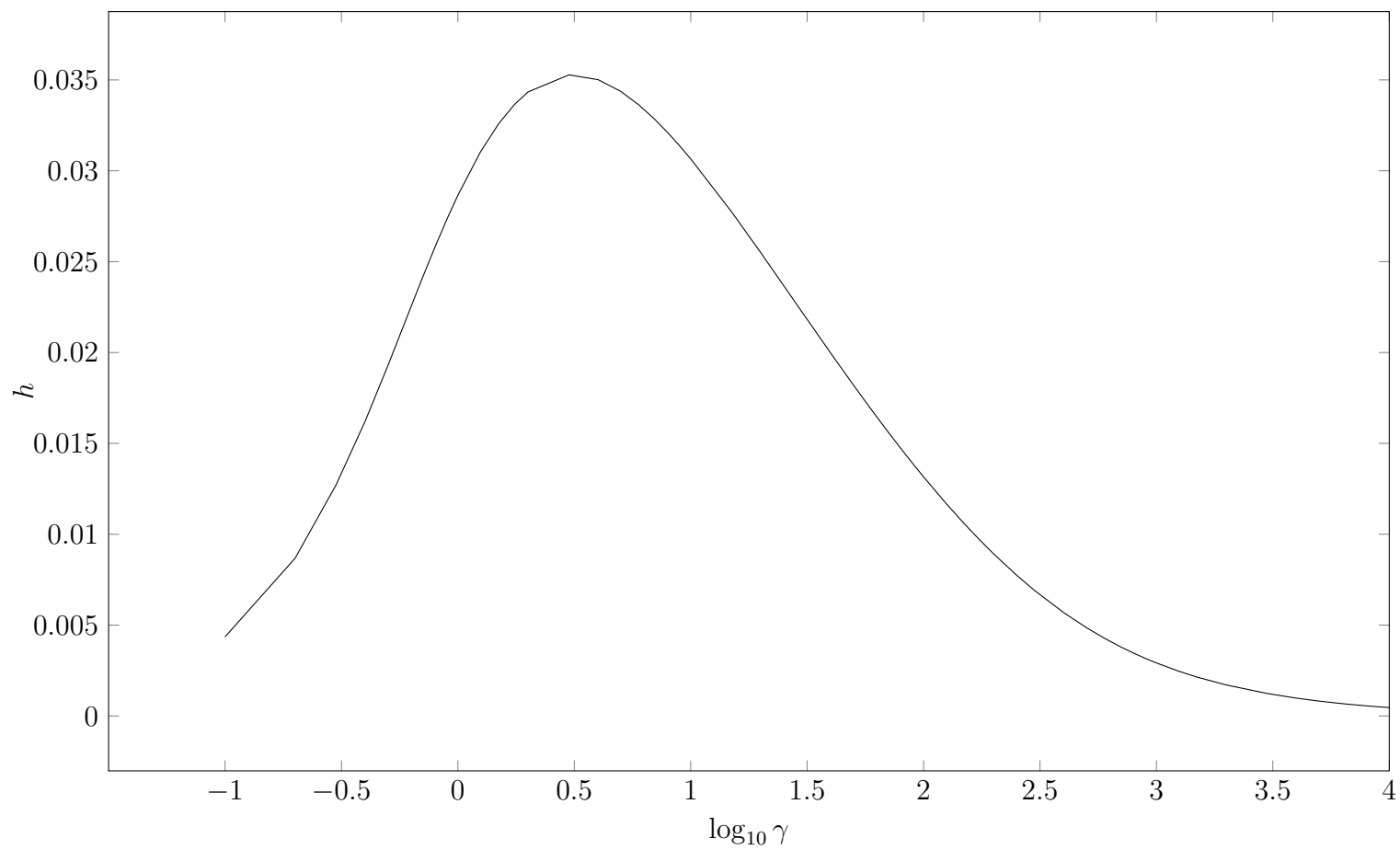


Figura D.3: Parámetro variacional h como función de $\log_{10} \gamma$.

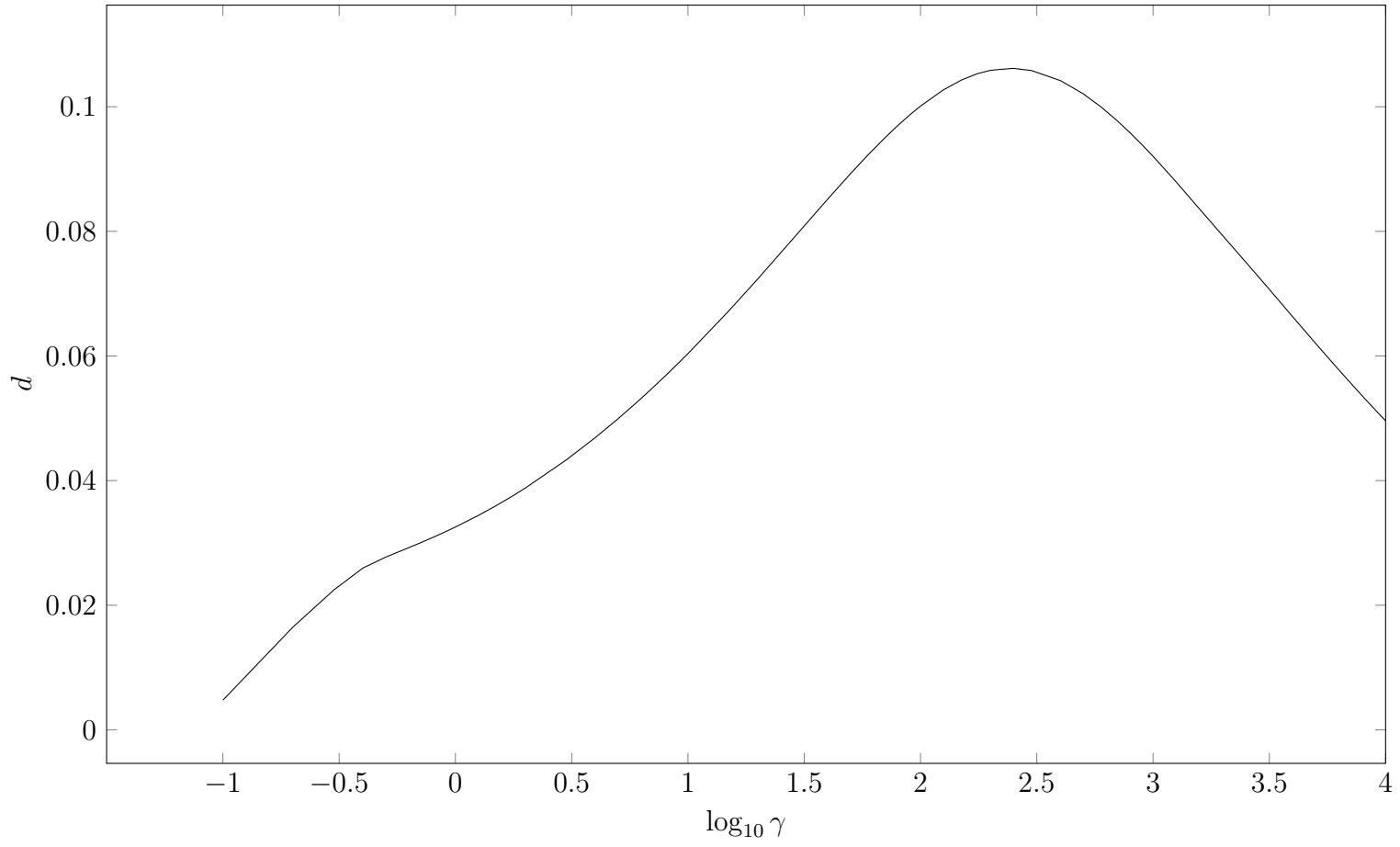


Figura D.4: Parámetro variacional d como función de $\log_{10} \gamma$.

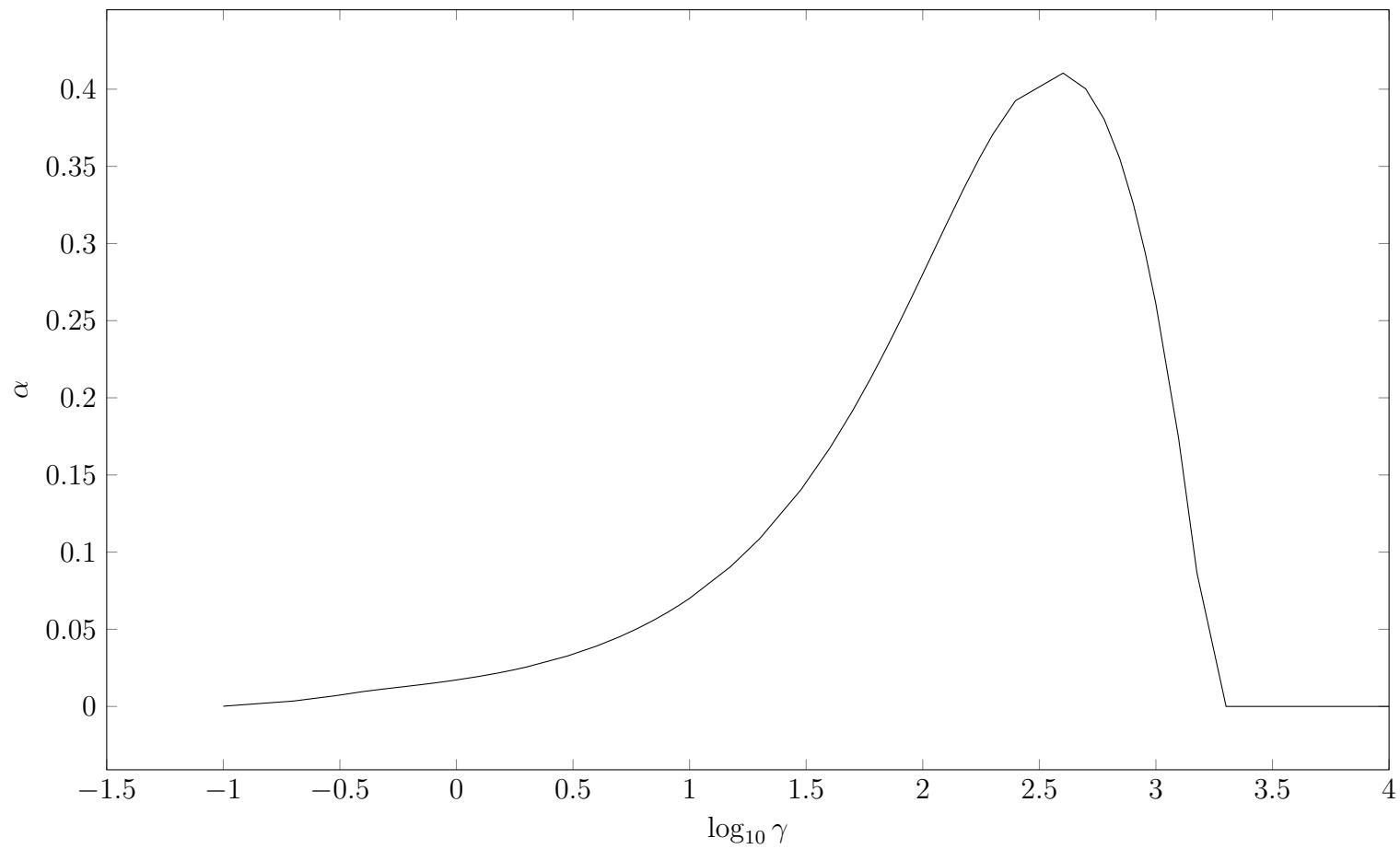


Figura D.5: Parámetro variacional α como función de $\log_{10} \gamma$.

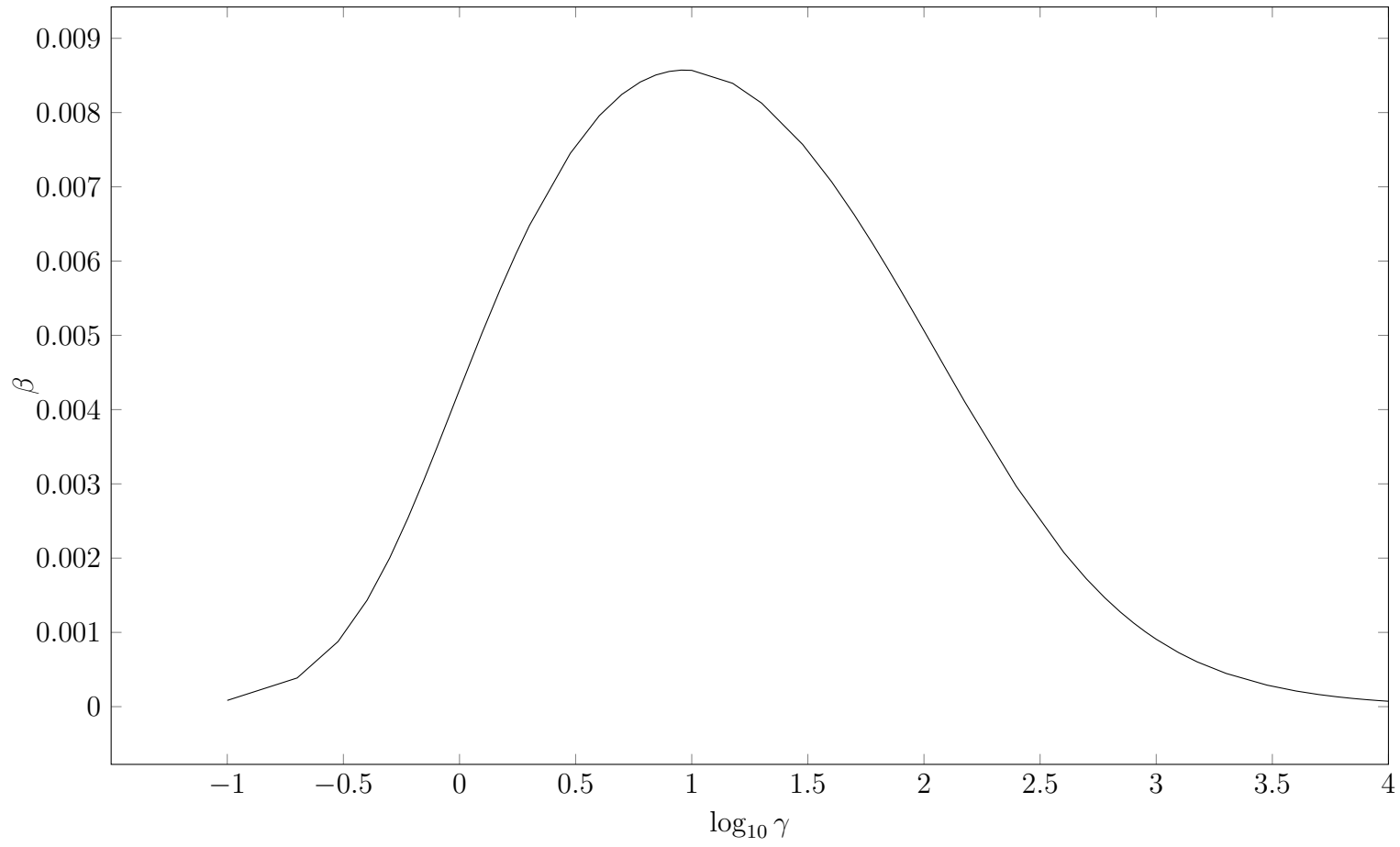


Figura D.6: Parámetro variacional β como función de $\log_{10} \gamma$.

Apéndice E

Cambio de Coordenadas

Se considera el cambio de variables

$$\begin{aligned}\rho &= \sqrt{x^2 + y^2}, \\ r &= \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}, \\ \phi &= \arctan\left(\frac{y}{x}\right),\end{aligned}\tag{E.1}$$

donde $r \in [0, \infty)$, $\rho \leq r$ y $\phi \in [0, 2\pi)$, además la tangente inversa se debe definir correctamente dependiendo el cuadrante (x, y) de esta manera

$$\phi = \begin{cases} \arctan\left(\frac{y}{x}\right) & x > 0, y > 0 \\ 2\pi + \arctan\left(\frac{y}{x}\right) & x > 0, y < 0 \\ \frac{\pi}{2} \operatorname{sgn}(y) & x = 0 \\ \pi + \arctan\left(\frac{y}{x}\right) & x < 0 \end{cases}\tag{E.2}$$

Este cambio de variables define un cambio de coordenadas (Fig. E.1). Se debe observar que el cambio de coordenadas está correctamente definido para la región $z \geq 0$, o para la región $z \leq 0$, esto no representa ningún problema para todo el desarrollo presentado, pues el Hamiltoniano del átomo de hidrógeno en presencia de un campo magnético (1.4) tiene simetría ante el cambio $z \rightarrow -z$.

Derivadas Parciales

Un cálculo directo por medio de la regla de la cadena indica

$$\begin{bmatrix} \partial_x \\ \partial_y \\ \partial_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \phi & \frac{\rho \cos \phi}{r} & -\frac{\sin \phi}{\rho} \\ \sin \phi & \frac{\rho \sin \phi}{r} & \frac{\cos \phi}{\rho} \\ 0 & \frac{\sqrt{r^2 - \rho^2}}{r} & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \partial_\rho \\ \partial_r \\ \partial_\phi \end{bmatrix}.\tag{E.3}$$

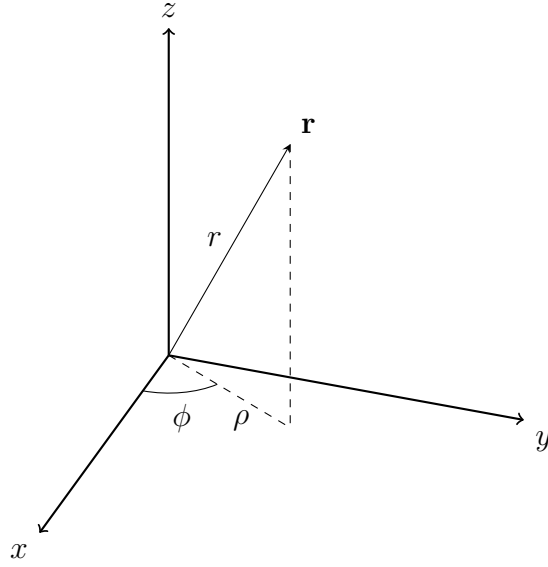


Figura E.1: Identificación geométrica de las coordenadas (ρ, r, ϕ) en el espacio (x, y, z) .

Derivada en la Dirección Radial

En términos de la base canónica usual se puede evaluar la derivada en dirección radial $\frac{\mathbf{r}}{r} \cdot \nabla$, donde

$$\mathbf{r} = (\rho \cos \phi, \rho \sin \phi, \sqrt{r^2 - \rho^2}), \quad (\text{E.4})$$

con estas definiciones, evaluando la derivada en la dirección radial resulta

$$\frac{\mathbf{r}}{r} \cdot \nabla = \frac{\rho}{r} \partial_\rho + \partial_r. \quad (\text{E.5})$$

Producto de Gradientes

Sean dos funciones arbitrarias $f(\rho, r, \phi)$ y $g(\rho, r, \phi)$. Con ayuda de las ecuaciones (E.3) se obtiene el siguiente resultado para el producto de gradientes

$$\nabla f \cdot \nabla g = \partial_\rho f \partial_\rho g + \partial_r f \partial_r g + \frac{\rho}{r} \{ \partial_r f \partial_\rho g + \partial_\rho f \partial_r g \} + \frac{1}{\rho^2} \partial_\phi f \partial_\phi g. \quad (\text{E.6})$$

Laplaciano

Un cálculo directo indica

$$\nabla^2 = \partial_\rho^2 + \frac{1}{\rho} \partial_\rho + \frac{2\rho}{r} \partial_{\rho r} + \partial_r^2 + \frac{2}{r} \partial_r + \frac{1}{\rho^2} \partial_\phi^2. \quad (\text{E.7})$$

Apéndice F

Ecuaciones para Generatrices

F.1. Productos de Cauchy

Para la obtención de las ecuaciones que satisfacen las funciones generatrices $g_0(x)$, $g_1(x)$, $g_2(x)$ etc., es necesario deducir una expresión equivalente pero de mayor utilidad para la siguiente suma

$$\sum_{n=2}^{\infty} \sum_{i=1}^{n-1} c_i d_{n-i}, \quad (\text{F.1})$$

donde c_i y d_i son constantes, la manera de proceder es precisamente abriendo las sumas involucradas en (F.1)

$$\begin{aligned} \sum_{n=2}^{\infty} \sum_{i=1}^{n-1} c_i d_{n-i} &= \sum_{i=1}^1 c_i d_{2-i} + \sum_{i=1}^2 c_i d_{3-i} + \sum_{i=1}^3 c_i d_{4-i} + \dots + \sum_{i=1}^{N-1} c_i d_{N-i} + \dots, \\ &= c_1 d_1 + c_1 d_2 + c_2 d_1 + c_1 d_3 + c_2 d_2 + c_3 d_1 + \dots, \\ &= c_1(d_1 + d_2 + \dots) + c_2(d_1 + d_2 + \dots) + \dots + c_N(d_1 + d_2 + \dots) + \dots, \\ &= (c_1 + c_2 + c_3 + \dots)(d_1 + d_2 + d_3 + \dots), \\ &= \left(\sum_{n=1}^{\infty} c_n \right) \left(\sum_{i=1}^{\infty} d_i \right), \end{aligned} \quad (\text{F.2})$$

en suma se ha verificado la igualdad

$$\left(\sum_{n=1}^{\infty} c_n \right) \left(\sum_{i=1}^{\infty} d_i \right) = \sum_{n=2}^{\infty} \sum_{i=1}^{n-1} c_i d_{n-i}. \quad (\text{F.3})$$

Este producto *formal*¹ de dos series infinitas se conoce usualmente como Producto de Cauchy. La expresión (F.3) se utiliza frecuentemente, como veremos en las siguientes secciones.

¹Sin tomar en cuenta la convergencia o no convergencia de la serie resultante.

F.2. Ecuación (4.23)

Se considera la ecuación

$$2A_0(n) = - \sum_{i=1}^{n-1} A_0(i)A_0(n-i), \quad (\text{F.4})$$

con los valores *semilla* $A_0(0) = 0$ y $A_0(1) = 1/24$. Se define la función generatriz $g_0(x)$

$$g_0(x) = \sum_{n=0}^{\infty} A_0(n)x^n, \quad (\text{F.5})$$

se toma (F.4) y se multiplica por x^n y se toma la suma sobre n con $n \geq 2$

$$2 \sum_{n=2}^{\infty} A_0(n)x^n = - \sum_{n=2}^{\infty} \sum_{i=1}^{n-1} A_0(i)A_0(n-i)x^n, \quad (\text{F.6})$$

el lado izquierdo de (F.6) se evalúa trivialmente

$$2 \sum_{n=2}^{\infty} A_0(n)x^n = 2 \left(g_0(x) - \frac{x}{24} \right). \quad (\text{F.7})$$

El lado izquierdo de (F.6) se reescribe apropiadamente

$$- \sum_{n=2}^{\infty} \sum_{i=1}^{n-1} A_0(i)A_0(n-i)x^n = - \sum_{n=2}^{\infty} \sum_{i=1}^{n-1} A_0(i)x^i A_0(n-i)x^{n-i}, \quad (\text{F.8})$$

se observa que este término es precisamente un Producto de Cauchy, así, utilizando (F.3)

$$- \sum_{n=2}^{\infty} \sum_{i=1}^{n-1} A_0(i)A_0(n-i)x^n = -g_0(x)^2, \quad (\text{F.9})$$

de esta manera utilizando (F.7) y (F.9) la ecuación (F.6) se traduce en la ecuación

$$2 \left(g_0(x) - \frac{x}{24} \right) = -g_0(x)^2,$$

que es precisamente (4.23).

F.3. Ecuación (4.29)

Se considera la ecuación

$$2(2n+1)A_1(n) = - \sum_{i=1}^{n-1} \{ (6n-4i+1)A_1(i)A_0(n-i) + (2n+4i+1)A_0(i)A_1(n-i) \\ + 4i(n-i)A_0(i)A_0(n-i) \}, \quad (\text{F.10})$$

con valores *semilla* $A_1(0) = A_1(1)$. Se define la función generatriz $g_1(x)$

$$g_1(x) = \sum_{n=0}^{\infty} A_1(n)x^n, \quad (\text{F.11})$$

se toma (F.4) y se multiplica por x^n y se toma la suma sobre n con $n \geq 2$

$$\begin{aligned} 2 \sum_{n=2}^{\infty} (2n+1)A_1(n)x^n = & - \sum_{n=2}^{\infty} \sum_{i=1}^{n-1} \{ (6n-4i+1)A_1(i)A_0(n-i) \\ & + (2n+4i+1)A_0(i)A_1(n-i) \\ & + 4i(n-i)A_0(i)A_0(n-i) \} x^n, \end{aligned} \quad (\text{F.12})$$

cada miembro de esta expresión se analiza por separado. El lado izquierdo de (F.12) se evalúa de manera trivial ²

$$2 \sum_{n=2}^{\infty} (2n+1)A_1(n)x^n = 2(2xg_1'(x) + g_1(x)), \quad (\text{F.13})$$

para el lado derecho cada miembro se reescribe de manera adecuada para la cual se pueda utilizar (F.3)

$$(6n-4i+1)A_1(i)A_0(n-i)x^n = (6(n-i)+2i+1)A_1(i)x^i A_0(n-i)x^{n-i}, \quad (\text{F.14})$$

y por lo tanto

$$\sum_{n=2}^{\infty} \sum_{i=1}^{n-1} (6n-4i+1)A_1(i)A_0(n-i)x^n = 6xg_1(x)g_0'(x) + (2xg_1'(x) + g_1(x))g_0(x), \quad (\text{F.15})$$

de igual manera se procede para el miembro

$$(2n+4i+1)A_0(i)A_1(n-i)x^n = (2(n-i)+6i+1)A_0(i)x^i A_1(n-i)x^{n-i}, \quad (\text{F.16})$$

entonces

$$\sum_{n=2}^{\infty} \sum_{i=1}^{n-1} (2n+4i+1)A_0(i)A_1(n-i)x^n = 2xg_0(x)g_1'(x) + (6xg_0'(x) + g_0(x))g_1(x) \quad (\text{F.17})$$

y finalmente

$$\sum_{n=2}^{\infty} \sum_{i=1}^{n-1} 4i(n-i)A_0(i)A_0(n-i)x^n = 4x^2g_0'(x)^2. \quad (\text{F.18})$$

Utilizando (F.13-18), la ecuación (F.12) corresponde a la ecuación diferencial lineal de primer orden ³

$$g_1'(x) = - \left(\frac{1}{2x} + \frac{3g_0'(x)}{1+g_0(x)} \right) g_1(x) - \frac{xg_0'(x)^2}{1+g_0(x)},$$

precisamente (4.29).

²Es útil notar que $g_1'(x) = \sum_{n=0}^{\infty} nA_1(n)x^{n-1}$.

³Se sustituye explícitamente $g_0(x)$.

F.4. Ecuación (4.35)

Se considera la ecuación

$$2(2n+1)\phi_n = - \sum_{i=1}^{n-1} \{ [2i+1][2(n-i)+1]\phi_i \phi_{n-i} + 4u(v-u)\partial_u \phi_i \partial_u \phi_{n-i} \}, \quad (\text{F.19})$$

se define la función generatriz $G(\lambda, u, v)$

$$G(\lambda, u, v) = \sum_{n=0}^{\infty} \phi_n \lambda^n, \quad (\text{F.20})$$

se toma (F.19) y se multiplica por λ^n y se toma la suma sobre n con $n \geq 2$

$$2 \sum_{n=2}^{\infty} (2n+1)\phi_n \lambda^n = - \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{i=1}^{n-1} \{ [2i+1][2(n-i)+1]\phi_i \phi_{n-i} + 4u(v-u)\partial_u \phi_i \partial_u \phi_{n-i} \} \lambda^n, \quad (\text{F.21})$$

para el lado derecho se tiene

$$2 \sum_{n=2}^{\infty} (2n+1)\phi_n \lambda^n = 2(2\lambda \partial_\lambda G + G - 3\lambda \phi_1), \quad (\text{F.22})$$

por otro lado, identificando los productos de Cauchy el lado derecho se evalúa fácilmente, el primer miembro resulta

$$\sum_{i=1}^{n-1} [2i+1][2(n-i)+1]\phi_i \phi_{n-i} \lambda^n = (2\lambda \partial_\lambda G + G)^2 \quad (\text{F.23})$$

mientras el segundo

$$4u(v-u) \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{i=1}^{n-1} \partial_u \phi_i \partial_u \phi_{n-i} \lambda^n = 4u(v-u)(\partial_u G)^2, \quad (\text{F.24})$$

de esta manera la ecuación (F.21) corresponde a la siguiente ecuación diferencial parcial no lineal de primer orden

$$4u(u-v)(\partial_u G)^2 - (2\lambda \partial_\lambda G + G)(2 + 2\lambda \partial_\lambda G + G) + 6\lambda \phi_1 = 0, \quad (\text{F.25})$$

en este caso $\phi_0 = 0$ y $\phi_1 = u/24$ son funciones *semilla*, con esta información, (F.25) resulta

$$4u(u-v)(\partial_u G)^2 - (2\lambda \partial_\lambda G + G)(2 + 2\lambda \partial_\lambda G + G) + \frac{\lambda u}{4} = 0, \quad (\text{F.26})$$

precisamente la ecuación (4.35).

Bibliografía

- [1] J.C. Vieyra and H.O. Pilón. Hydrogen atom in a magnetic field: electromagnetic transitions of the lowest states. *Revista Mexicana de Física*, 54:49 – 57, Feb 2008.
- [2] H. Nakashima and H. Nakatsuji. Solving the Schrödinger and Dirac equations for a hydrogen atom in the universe's strongest magnetic fields with the free complement method. *The Astrophysical Journal*, 725(1):528, 2010.
- [3] L. I. Schiff and H. Snyder. Theory of the Quadratic Zeeman Effect. *Phys. Rev.*, 55:59–63, Jan 1939.
- [4] M. V. Ivanov. The hydrogen atom in a magnetic field of intermediate strength. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 21(3):447, 1988.
- [5] C. Stubbins, K. Das, and Y. Shiferaw. Low-lying energy levels of the hydrogen atom in a strong magnetic field. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 37(10):2201, 2004.
- [6] Z. Chen and S. P. Goldman. Relativistic and nonrelativistic finite-basis-set calculations of low-lying levels of hydrogenic atoms in intense magnetic fields. *Phys. Rev. A*, 45:1722–1731, Feb 1992.
- [7] J. E. Avron, B. G. Adams, J. Čížek, M. Clay, M. L. Glasser, P. Otto, J. Paldus, and E. Vrscay. Bender-Wu Formula, the $SO(4,2)$ Dynamical Group, and the Zeeman Effect in Hydrogen. *Phys. Rev. Lett.*, 43:691–693, Sep 1979.
- [8] H. C. Praddaude. Energy levels of hydrogenlike atoms in a magnetic field. *Phys. Rev. A*, 6:1321–1324, Oct 1972.
- [9] Y. P. Kravchenko, M. A. Liberman, and B. Johansson. Exact solution for a hydrogen atom in a magnetic field of arbitrary strength. *Phys. Rev. A*, 54:287–305, Jul 1996.
- [10] E. Schrödinger. An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules. *Phys. Rev.*, 28:1049–1070, Dec 1926.
- [11] L. D. Landau and E. M. Lifshitz. *Quantum Mechanics, Non-Relativistic Theory*. Pergamon Press, 1977.

-
- [12] A. V. Turbiner. A new approach to the eigenvalue problem in quantum mechanics: convergent perturbation theory for rising potentials. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, 14(7):1641, 1981.
- [13] A. V. Turbiner. Perturbation theory and variation principle in quantum mechanics. *Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, 79:868–876, Nov 1980.
- [14] A. V. Turbiner. Zeeman effect in hydrogen: new outlook on old perturbation theory. *Zeitschrift für Physik A Atoms and Nuclei*, 308(2):111–113.
- [15] N. L. Khvingia and A. V. Turbiner. The Zeeman effect revisited. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 25(2):343, 1992.
- [16] A. V. Turbiner. The hydrogen atom in an external magnetic field. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, 17(4):859, 1984.
- [17] A. V. Turbiner. Algebraization of the perturbation theory in quantum chromodynamics. *Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, 33:181–185, Feb 1981.
- [18] J. Avron, I. Herbst, and B. Simon. The Zeeman effect revisited. *Physics Letters A*, 62:214–216, Aug 1977.
- [19] A. C. Genz and A. A. Malik. Remarks on algorithm 006: An adaptive algorithm for numerical integration over an n-dimensional rectangular region. *Journal of Computational and Applied Mathematics*, 6(4):295 – 302, 1980.
- [20] J. Berntsen, T. O. Espelid, and A. Genz. An adaptive algorithm for the approximate calculation of multiple integrals. *ACM Trans. Math. Softw.*, 17(4):437–451, Dec 1991.
- [21] F. James and M. Roos. Minuit - a system for function minimization and analysis of the parameter errors and correlations. *Computer Physics Communications*, 10:343–367, Dec 1975.
- [22] P. Falsaperla and G. Fonte. Erratum: Quadratic Zeeman effect in hydrogen Rydberg states: Rigorous error estimates for energy eigenvalues, energy eigenfunctions, and oscillator strengths. *Phys. Rev. A*, 52:885–888, Jul 1995.
- [23] Jinhua Xi, Xinghong He, and Baiwen Li. Energy levels of the hydrogen atom in arbitrary magnetic fields obtained by using B -spline basis sets. *Phys. Rev. A*, 46:5806–5811, Nov 1992.
- [24] A. Y. Potekhin and A. V. Turbiner. Hydrogen atom in a magnetic field: The quadrupole moment. *Phys. Rev. A*, 63:065402, May 2001.