

BIBLIOTECA
C. I. F. - U. S.
UNIVERSIDAD DE SONORA

UNIVERSIDAD DE SONORA

División de Ciencias Exactas y Naturales
Departamento de Investigación en Física

El método variacional directo aplicado a sistemas cuánticos
confinados en regiones con frontera cilíndrica



Adalberto Corella Madueño

7M055

Hermosillo, Sonora

Diciembre de 1996

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

A Nora

Agradecimientos:

A María Elena González, por su ayuda en la preparación de la presentación impresa de este trabajo y el ánimo mostrado para ver esta obra terminada.

A Angelina Uribe, quien de una u otra forma me ha impulsado hacia la conclusión de mis metas.

A Rodrigo Rosas, por sus valiosos comentarios que en buena medida ayudaron a resolver los problemas que fueron surgiendo durante el desarrollo de este estudio, y quien además, no escatimó en tiempo para realizar una buena cantidad de los cálculos necesarios presentados en este trabajo.

A José Luis Marín, por su apoyo, paciencia y atinada dirección de esta tesis, y de quien quiero recordar la pregunta que un día me formuló: ¿Corella, qué vas a hacer ahora?...

Al ST AUS y CONACYT por su apoyo económico.

Contenido

1	Sistemas cuánticos confinados.	5
1.1	Introducción.	5
1.2	Propiedades de sistemas confinados.	5
1.3	Alambres cuánticos.	6
1.4	Métodos de cálculo.	8
1.4.1	Tratamiento exacto.	8
1.4.2	Método perturbativo.	11
1.4.3	Método autoconsistente de Hartree-Fock.	15
1.4.4	Método del teorema del virial.	19
1.4.5	Método de perturbaciones de frontera.	21
1.4.6	Método variacional directo.	23
2	Sistemas cuánticos confinados en regiones con simetría cilíndrica: alambres cuánticos.	30
2.1	Introducción	30
2.2	El átomo de Hidrógeno libre.	33
2.3	El átomo de Hidrógeno confinado en un alambre cuántico impenetrable.	34
2.3.1	El átomo de Hidrógeno en un cilindro impenetrable con el núcleo en el eje.	35
2.3.2	El átomo de Hidrógeno en un cilindro impenetrable con el núcleo fuera del eje.	38
2.4	El átomo de Hidrógeno confinado en un alambre cuántico penetrable.	43
2.4.1	El átomo de Hidrógeno en un cilindro penetrable con el núcleo en el eje.	43

2.4.2	El átomo de Hidrógeno en un cilindro penetrable con el núcleo fuera del eje.	48
3	Propiedades ópticas.	54
3.1	Introducción.	54
3.2	Estados tipo $2p$	55
3.3	El átomo de Hidrógeno confinado en un alambre cuántico impenetrable.	56
3.3.1	El átomo de Hidrógeno en un cilindro impenetrable con el núcleo en el eje.	56
3.3.2	El átomo de Hidrógeno en un cilindro impenetrable con el núcleo fuera del eje.	60
3.4	El átomo de Hidrógeno confinado en un alambre cuántico penetrable.	61
3.4.1	El átomo de Hidrógeno en un cilindro penetrable con el núcleo en el eje. .	62
3.4.2	El átomo de Hidrógeno en un cilindro penetrable con el núcleo fuera del eje.	67
3.5	Intensidades de oscilador $1s - 2p$ del átomo de Hidrógeno libre.	73
3.6	Intensidades de oscilador $1s - 2p$ del átomo de Hidrógeno confinado en un alambre cuántico impenetrable.	75
3.6.1	Intensidades de oscilador del átomo de Hidrógeno en un cilindro impenetrable con el núcleo en el eje.	75
3.6.2	Intensidades de oscilador del átomo de Hidrógeno en un cilindro impenetrable con el núcleo fuera del eje.	80
3.7	Intensidades de oscilador $1s - 2p$ del átomo de Hidrógeno confinado en un alambre cuántico penetrable.	82
3.7.1	Intensidades de oscilador del átomo de Hidrógeno en un cilindro penetrable con el núcleo en el eje.	83
3.7.2	Intensidades de oscilador del átomo de Hidrógeno en un cilindro penetrable con el núcleo fuera del eje.	87
4	Conclusiones.	93

INTRODUCCION

Durante la última década la tecnología de semiconductores ha avanzado en forma impresionante en cuanto a miniaturización se refiere. Actualmente es posible fabricar estructuras artificiales cuya composición química y estructural se controlan con aproximación de nanómetros. La fabricación de estas nanoestructuras de semiconductores provee un nuevo campo para investigar el comportamiento de la materia condensada en condiciones en las que la reducción de las dimensiones hace surgir nuevas propiedades que están revolucionando la tecnología optoelectrónica.

La capacidad de la tecnología moderna para construir estos sistemas confinados abre nuevas oportunidades para la investigación en materia condensada en dos, una o cero dimensiones, donde los efectos cuánticos se ponen de manifiesto; en particular, las propiedades ópticas resultan ser muy sensibles a la reducción de la dimensionalidad.

Dentro del marco teórico, los principios básicos de la Mecánica Cuántica indican que cuando el tamaño de un sistema es comparable con la escala de longitud característica que determina la coherencia de las funciones de onda, aparecen efectos de tamaño cuántico, esto es, las propiedades físicas del sistema se vuelven dependientes del tamaño y de la forma.

La información sobre las propiedades microscópicas de un sistema cuántico está contenida, en gran parte, en la función de onda por lo que su conocimiento es fundamental para la descripción del sistema cuántico. Para obtener la solución de la ecuación de Schrödinger se han ideado varias técnicas cuya aplicación depende del grado de complejidad del sistema en cuestión. Así, por ejemplo, podemos mencionar la solución exacta de la ecuación de Schrödinger, el método autoconsistente de Hartree-Fock y la teoría de perturbaciones, entre otras. En todos los casos anteriores, el modelo que se utiliza para el estudio de un sistema cuántico confinado, consiste en considerar que el efecto de los alrededores del sistema se puede tomar en cuenta, en promedio, a través de una barrera de potencial finita o infinita, según sea el caso.

El objetivo principal de este trabajo consiste en presentar el método variacional directo como una técnica útil de cálculo para el estudio de algunas propiedades físicas de sistemas cuánticos confinados en regiones con fronteras tanto impenetrables como penetrables, en particular, se

estudian sistemas cuánticos confinados en regiones con simetría cilíndrica, los denominados alambres cuánticos.

Los resultados que se presentan en este trabajo son cualitativos ya que solo se intenta resaltar la flexibilidad del método en el estudio de estos sistemas. Un estudio cuantitativo de las propiedades físicas de algún sistema en particular puede obtenerse casi de inmediato utilizando valores conocidos de las masas efectivas de los componentes del sistema en cuestión y de la constante dieléctrica del material confinador.

En el capítulo 1 se discute de manera general lo que se considera un sistema cuántico confinado así como algunas de sus propiedades y varias técnicas experimentales para la preparación de estos sistemas. También se describen los métodos más utilizados en su estudio, poniendo énfasis en la parte central de este trabajo que es el método variacional directo.

En el capítulo 2 se describe la aplicación del método variacional directo al caso del átomo de Hidrógeno confinado en una región cilíndrica con fronteras tanto impenetrables como penetrables. Se obtiene aquí la energía del estado base y la energía de amarre como una función del tamaño de la región de confinamiento y de la penetrabilidad de la frontera.

En el capítulo 3 se extiende la aplicación del método variacional directo al cálculo de las energías del primer estado excitado del mismo sistema. Se obtienen las energías de transición entre este estado y el estado base y se calculan las intensidades de transición.

Finalmente, en el capítulo 4 se presentan las conclusiones de este trabajo.

Capítulo 1

Sistemas cuánticos confinados.

1.1 Introducción.

En la Física del Estado Sólido existe una diversidad de sistemas que se pueden clasificar como sistemas cuánticos confinados en virtud de que su dimensión característica es del orden de las dimensiones atómicas ($\sim 10^{-10}$ m). Podemos mencionar por ejemplo: electrones y excitones en pozos y puntos cuánticos, electrones en nanoestructuras, centros de color, etc.

Para estudiar y describir algunas propiedades de estos sistemas se han utilizado enfoques que van desde el tratamiento exacto hasta la teoría de perturbaciones. El objetivo fundamental de este capítulo es presentar dichos enfoques para compararlos con el método variacional directo que es el que aplicaremos en el estudio de algunos de estos sistemas.

1.2 Propiedades de sistemas confinados.

Podemos considerar un sistema cuántico confinado como aquél cuyos alrededores lo restringen a existir espacialmente en dimensiones del orden de 10^{-10} m.

Esta restricción espacial se puede dar como consecuencia de la presencia de átomos o moléculas vecinos, campos eléctricos o magnéticos externos, por la reducción en las dimensiones del medio que lo rodea, etc.

Es de esperarse que en esas condiciones las propiedades del sistema considerado se vean modificadas con respecto a aquéllas que tiene de manera aislada, esto es, cuando no hay ninguna

perturbación presente. Desde luego, esta modificación dependerá del grado y del tipo de confinamiento. Así, si por ejemplo, consideramos que en base a algún argumento físico podemos reemplazar a los alrededores del sistema por una barrera infinita de potencial, entonces una de las propiedades que inmediatamente se ve afectada es la energía. Al reducir las dimensiones del confinamiento la energía cinética crece, de acuerdo con el principio de incertidumbre.

Un modelo físicamente más realista es desde luego aquél en el cual las fronteras del confinamiento son penetrables, en tal caso la probabilidad de escape del sistema aumenta al disminuir el grado de confinamiento asociado a la barrera finita de potencial considerada.

El confinamiento claramente afecta a la función de onda y por lo tanto a todas las propiedades del sistema. Cantidades físicas como la polarizabilidad, intensidad de transición entre estados, propiedades magnéticas, etc., que están directamente vinculadas con la función de onda, dependen ahora del grado y del tipo de confinamiento.

1.3 Alambres cuánticos.

El interés en los nuevos efectos cuánticos presentes en estructuras de baja dimensionalidad ha sido motivado primeramente por el hecho de que las propiedades ópticas y electrónicas de estas estructuras se modifican por la reducción de la dimensionalidad. En particular, el estudio de estas propiedades en estructuras cuasi-unidimensionales conocidas como alambres cuánticos [quantum wires (QW's)] ha llamado la atención de varios grupos de investigación debido a los importantes cambios en las propiedades ópticas que presenta un alambre cuántico respecto a las que tiene el volumen del mismo material.

Se han publicado estudios teóricos sobre propiedades ópticas, estructura electrónica, niveles de impureza y estados excitónicos de alambres cuánticos que toman en cuenta la dependencia de estas propiedades respecto al tamaño de la estructura y al tipo de confinamiento.

El conocimiento de los estados excitónicos en estructuras semiconductoras de alambres cuánticos es un problema importante en Física de semiconductores por varias razones: la reducción de la dimensionalidad en alambres cuánticos puede controlarse cambiando el radio del alambre. Un excitón en un alambre muy ancho se comporta como un sistema de 3D en GaAs, en una estructura de GaAs-Al_xGa_{1-x}As. Para tamaños de alambre intermedios (del orden del

o nanolitografía que de manera similar a las técnicas de microfabricación se emplea para el crecimiento de heteroestructuras cuánticas semiconductoras.

radio de Bohr excitónico) el confinamiento del electrón y el hueco debido a la barrera de potencial puede ser mayor que el confinamiento debido a la interacción coulombiana, y el excitón se comporta como un sistema cuasi-unidimensional. Para alambres muy delgados, las barreras de potencial finitas no pueden confinar efectivamente a los electrones y a los huecos y se comportan como sistemas de 3D en $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, y son perturbados débilmente por la pared del potencial, mientras que para un modelo de barrera infinita, los electrones y los huecos permanecen dentro del alambre, lo que incrementa la energía de amarre del excitón respecto a su valor en el volumen. Además, es bien conocido que la reducción de la dimensionalidad incrementa la intensidad de la interacción de Coulomb. La energía de amarre del estado base para sistemas cuasi-unidimensionales crece enormemente y la interacción de Coulomb efectiva es considerablemente más intensa. Esto puede entenderse por el siguiente argumento: un electrón y un hueco en un sistema de dimensionalidad reducida pueden moverse solamente en un espacio más pequeño, y pasan la mayoría del tiempo cercanos entre sí. Por lo tanto, el amarre del excitón deberá ser más grande en bajas dimensiones.

Por otra parte, en los últimos años, ha sido posible la fabricación de estructuras de alambres cuánticos por métodos de microfabricación tales como la técnica epitaxial por haces moleculares (MBE) y la técnica de deposición por vapores químicos metal-orgánicos (MOCVD), que han permitido la incorporación de impurezas en ambos lados de una capa base muy delgada de material semiconductor; se ha usado principalmente una película muy delgada de GaAs creciendo, mediante alguna de estas técnicas, AlGaAs en sus alrededores. La diferencia en la composición química de la estructura permite modular el potencial que confina electrones, excitones u otras excitaciones en estas estructuras. Este confinamiento da lugar a propiedades que pueden ser útiles en la fabricación de dispositivos electro-ópticos.

Más recientemente, se han desarrollado otras técnicas que permiten reducir en un orden de magnitud el radio de los alambres cuánticos, esto es, de $1\ \mu\text{m}$ a $100\ \text{nm}$. Entre estas técnicas, conocidas como técnicas de nanofabricación, se encuentra la técnica de litografía holográfica o nanolitografía que de manera similar a las técnicas de microfabricación se emplea para el crecimiento de heteroestructuras cuánticas semiconductoras.

1.4 Métodos de cálculo.

En esta sección se describen brevemente algunos de los métodos más utilizados en el estudio de sistemas cuánticos confinados [1]. Se pone mayor énfasis en los tratamientos exacto, perturbativo y de Hartree-Fock, ya que consideramos que son los enfoques que se utilizan con mayor frecuencia. La última parte de esta sección está dedicada al método variacional directo que constituye la base de este trabajo, razón por la cual se discute con más detalle.

1.4.1 Tratamiento exacto.

Consideremos un sistema confinado para el cual el hamiltoniano se puede escribir como:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}' \quad (1.1)$$

donde \hat{H}_0 es el hamiltoniano del sistema libre y \hat{H}' representa la modificación debida al confinamiento. Una manera de simplificar la descripción de un sistema de muchos cuerpos es considerar \hat{H}' como una barrera de potencial que represente de manera aproximada las interacciones de nuestro sistema con el medio que lo rodea, esto es,

$$\hat{H}' = \left\{ \begin{array}{ll} 0 & \text{dentro de D} \\ V_0 & \text{fuera de D} \end{array} \right\} \quad (1.2)$$

aquí, D representa la región de confinamiento, V_0 la altura de la barrera. Esta puede ser finita o infinita, de acuerdo a la realidad física presente en el sistema.

En cualquier caso, para hacer una descripción del sistema, es necesario resolver la ecuación de Schrödinger:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1.3)$$

bajo las condiciones:

$$\Psi = 0 \quad \text{en S, si } V_0 \text{ es infinito} \quad (1.4)$$

o bien,

$$\left\{ \begin{array}{l} \Psi_i = \Psi_e \\ \frac{1}{\Psi_i} \frac{\partial \Psi_i}{\partial r} = \frac{1}{\Psi_e} \frac{\partial \Psi_e}{\partial r} \end{array} \right\} \text{ en } S, \text{ si } V_0 \text{ es finito} \quad (1.5)$$

donde S representa la frontera de la región de confinamiento D , Ψ_i y Ψ_e son las funciones de onda interna y externa, respectivamente.

Las Ecs. (1.4) ó (1.5), según el caso, nos permiten encontrar la energía asociada al sistema. Si la ecuación de Schrödinger es separable, una parte de la solución Ψ es, en general, una serie infinita ya que, como consecuencia del confinamiento, el o los números cuánticos asociados a la energía del sistema libre dejan de ser buenos números cuánticos en la descripción del nuevo sistema.

Al utilizar esta técnica se implica que en general, como ya hemos mencionado, es necesario construir como parte de la solución una serie infinita en potencias de la(s) coordenada(s) que contenga(n) tanto la energía como cualquier otra constante producto de la separación de la ecuación de Schrödinger correspondiente. Para satisfacer las Ecs. (1.4) ó (1.5) se requiere encontrar las raíces de la serie infinita en la coordenada separada que contenga la energía y el tamaño de la región de confinamiento.

Con el objeto de dar una idea de la aplicación del formalismo exacto a continuación se describe, a manera de ejemplo, el caso de un átomo de Hidrógeno confinado en una caja esférica impenetrable. El hamiltoniano para este sistema, en unidades atómicas, se puede escribir como:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r} + \hat{H}'(r) \quad (1.6)$$

donde

$$\hat{H}'(r) = \left\{ \begin{array}{ll} 0 & 0 \leq r \leq r_0 \\ \infty & r_0 \leq r < \infty \end{array} \right\} \quad (1.7)$$

La ecuación de Schrödinger correspondiente a la Ec. (1.6) es separable en coordenadas esféricas y la función de onda está dada por:

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = AR(r)Y_\ell^m(\theta, \varphi) \quad (1.8)$$

donde $Y_\ell^m(\theta, \varphi)$ son los armónicos esféricos, A es una constante de normalización y $R(r)$ satisface la ecuación:

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + \frac{2}{r} + 2E \right\} R(r) = 0 \quad (1.9)$$

donde E es la energía del sistema.

Dada la forma del potencial de confinamiento \hat{H}' , la función debe satisfacer la condición en la frontera:

$$\Psi(r = r_0, \theta, \varphi) = 0 \quad (1.10)$$

o bien se debe cumplir que:

$$R(r_0) = 0 \quad (1.11)$$

Haciendo el cambio $R(r) = r^\ell f(r)$, la Ec. (1.9) se puede escribir como:

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2\ell(\ell+1)}{r^2} \frac{d}{dr} + \frac{2}{r} + 2E \right\} f(r) = 0 \quad (1.12)$$

Suponiendo para $f(r)$ una representación en serie de potencias de la forma:

$$f(r) = \sum_k a_k r^k \quad -\infty \leq k \leq \infty \quad (1.13)$$

en donde $a_k = 0$ cuando $k < 0$. La sustitución de la Ec. (1.13) en la Ec. (1.12) permite encontrar una relación de recurrencia para los coeficientes a_k , que es de la forma:

$$a_{k+2} = -\frac{2(Ea_k + a_{k-1})}{(k+2)(k+2\ell+3)} \quad (1.14)$$

Así, la función de onda total se puede escribir:

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = Ar^\ell Y_\ell^m(\theta, \varphi) \sum_k a_k r^k \quad (1.15)$$

y la condición en la frontera dada por la Ec. (1.11) se reduce a que:

$$R(r_0) = \sum_k a_k r_0^k = 0 \quad (1.16)$$

La solución para este problema consiste en encontrar las raíces de la Ec. (1.16). En la práctica, se toma un número finito de términos para generar la serie, dependiendo de la precisión con la que se deseen encontrar las raíces. Así, dados E y ℓ , se encuentran los tamaños de caja r_0 que son consistentes con la Ec. (1.16). Para la evaluación de cualquier cantidad física que involucre a la función de onda es necesario generar los coeficientes a_k para cada valor de r_0 y los elementos de matriz correspondientes aparecen como una doble sumatoria. Cabe señalar que la primera solución completa al caso que acabamos de describir fue desarrollada por Ley-Koo y Rubinstein [2].

Desde luego que la forma particular de \widehat{H}' puede ser otra, más o menos complicada que la utilizada en el ejemplo anterior; sin embargo, la parte central del método sería esencialmente la misma.

Este enfoque ha sido utilizado para estudiar diversos sistemas que, entre otros, incluyen al Hidrógeno en cajas esféricas impenetrables [3], el Hidrógeno y también a algunos iones moleculares en cajas con diversas geometrías [3]. También se han modelado en este contexto algunos sistemas realistas como centros F en halogenuros alcalinos [4], excitones de Wannier cerca de superficies semiconductoras [5], electrones balísticos en nanoestructuras [6], o simplemente algunos problemas de interés académico como el del oscilador armónico en una y tres dimensiones confinado por dos planos paralelos impenetrables [7].

1.4.2 Método perturbativo.

Como es bien conocido, la solución exacta de la ecuación de Schrödinger se puede encontrar solo en casos muy especiales, si a esto se añade la complicación adicional que representa el confinamiento, a veces es conveniente recurrir a métodos aproximados que permitan, por ejemplo, encontrar las energías y las funciones de onda del sistema cuántico confinado. Un método de aproximación muy utilizado en la Mecánica Cuántica es el de la Teoría de Perturbaciones, en particular, el de perturbaciones independientes del tiempo. En esta sección se discutirán de manera general sus fundamentos, así como las condiciones bajo las cuales se puede aplicar tanto a sistemas libres como a confinados.

Supongamos un sistema cuántico tal que su hamiltoniano \widehat{H}_0 , permite la solución de la ecuación de Schrödinger correspondiente y que como resultado de esto se conoce el espectro de

energía discreto $\{E_n\}$ no degenerado y el conjunto de funciones de onda asociado a éste, $\{\varphi_n\}$. Si como consecuencia de algún agente externo este sistema se ve modificado, el hamiltoniano asociado será ahora de la forma:

$$\widehat{H} = \widehat{H}_0 + \widehat{W} \quad (1.17)$$

donde el operador \widehat{W} puede representar una parte del hamiltoniano real que ha sido despreciado en el sistema idealizado caracterizado por \widehat{H}_0 , o bien puede asociarse a la energía potencial debida a la presencia de un campo externo de interacción. En cualquier caso, podemos redefinir $\widehat{W} = \lambda \widehat{V}$ (λ es una medida de la intensidad de \widehat{W}) y la ecuación de Schrödinger correspondiente toma la forma:

$$(\widehat{H}_0 + \lambda \widehat{V})\Psi = E\Psi \quad (1.18)$$

Dado que el conjunto $\{\varphi_n\}$ es linealmente independiente y en general ortogonal (en el peor de los casos es solo linealmente independiente, pero dada esta propiedad es posible construir un conjunto ortonormal) cualquier función de cuadrado integrable, en particular Ψ , se puede expresar como:

$$\Psi = \sum_n a_n \varphi_n \quad (1.19)$$

donde $a_m = \int \varphi_m^* \Psi d\tau$ es uno de los coeficientes del desarrollo.

Sustituyendo la Ec. (1.19) en la Ec. (1.18) se puede obtener el sistema de ecuaciones algebraicas:

$$(E - E_m)a_m = \lambda \sum_n V_{mn} a_n \quad ; \quad m, n = 1, 2, \dots \quad (1.20)$$

donde $V_{mn} = \int \varphi_m^* \widehat{V} \varphi_n d\tau$ es el elemento de matriz de la perturbación en la base $\{\varphi_n\}$ y E_m es la energía del sistema no perturbado. Con el fin de obtener las correcciones que sufren la energía y la función de onda de un estado dado, digamos el representado por m , podemos considerar que:

$$E = E_m + \lambda E_m^{(1)} + \lambda^2 E_m^{(2)} + \dots \quad (1.21)$$

y

$$a_m = 1 + \lambda a_m^{(1)} + \lambda^2 a_m^{(2)} + \dots \quad (1.22)$$

donde los índices superiores indican las correcciones a primer y segundo orden para las energías y

funciones de onda, respectivamente. Sustituyendo estas expresiones en la Ec. (1.20) e igualando términos del mismo orden en λ , se puede demostrar que:

$$E = E_m + W_{mm} + \sum'_n \frac{|W_{mn}|^2}{(E_m - E_n)} \quad (1.23)$$

y

$$\Psi = \varphi_m + \sum'_n \frac{W_{mn}}{(E_m - E_n)} \varphi_n \quad (1.24)$$

donde $W_{mn} = \lambda V_{mn} = \lambda \int \varphi_m^* \widehat{V} \varphi_n d\tau$ y la prima en la sumatoria indica que el término $m = n$ se debe excluir. Las Ecs. (1.23) y (1.24) representan las correcciones a segundo orden en la energía y a primer orden en la función de onda, que es lo que comúnmente se utiliza en las aplicaciones prácticas, aunque en situaciones especiales, es necesario tomar términos de orden mayor.

La aplicación de la teoría de perturbaciones se justifica cuando las series que aparecen en las Ecs. (1.23) y (1.24) son convergentes, con lo que la condición de aplicabilidad de este método puede escribirse como:

$$|W_{mn}| = |\lambda V_{mn}| \ll |E_m - E_n| \quad ; \quad \forall m \neq n \quad (1.25)$$

esto es, cuando los términos no diagonales del operador \widehat{W} en la base φ_n son pequeños en comparación con la diferencia de energía de cualesquiera dos niveles del sistema no-perturbado.

Para aplicar este procedimiento al caso de un sistema cuántico confinado es necesario que las funciones Ψ y φ_n satisfagan:

$$\Psi = 0 \quad ; \quad \varphi_n = 0 \quad \text{en } S \quad (1.26)$$

donde S representa la frontera de la región de confinamiento D y hemos supuesto, por simplicidad, que esta frontera es impenetrable.

Dada la limitación que impone la Ec. (1.25) para la intensidad de la perturbación, en estos sistemas, en general, solo es posible aplicar este método en situaciones extremas, esto es, cuando la región D es muy pequeña o muy grande. En el primer caso, como ya se había mencionado, la energía cinética es mucho más grande que la energía potencial debida a las

interacciones internas del sistema de tal manera que podemos utilizar como base de funciones no-perturbadas la de una partícula en una caja y como perturbación el potencial debido a las interacciones internas. En este caso la Ec. (1.25) se satisface y las correcciones a las energías y funciones de onda estarán dadas por expresiones similares a las Ecs. (1.23) y (1.24). En el otro caso extremo, cuando la región de confinamiento D es muy grande, la variación de la energía con respecto al sistema libre es muy pequeña y el cambio introducido por el confinamiento puede tratarse como una perturbación utilizando como base de funciones no-perturbadas las del sistema libre adaptadas para que satisfagan la Ec. (1.26).

Así, para un átomo de Hidrógeno confinado en una caja esférica impenetrable cuyo radio r_0 es pequeño, las funciones de onda no perturbadas son las correspondientes a una partícula confinada en una caja esférica similar, esto es, son de la forma:

$$\Psi_{s\ell m}(r, \theta, \varphi) = A_{s\ell} j_\ell \left(\alpha_{s\ell} \frac{r}{r_0} \right) Y_\ell^m(\theta, \varphi) \quad , \quad s = 0, 1, 2 \dots \quad (1.27)$$

donde $A_{s\ell}$ es una constante de normalización, j_ℓ las funciones de Bessel esféricas y $\alpha_{s\ell}$ es la s -ésima raíz de j_ℓ .

La energía no-perturbada queda definida a través de la condición en la frontera:

$$j_\ell(\alpha_{s\ell}) = 0 \quad (1.28)$$

y se puede escribir como:

$$E_{s\ell} = \frac{1}{2} \frac{\alpha_{s\ell}^2}{r_0^2} \quad (1.29)$$

Si consideramos que, para r_0 pequeño, el potencial coulombiano se puede tratar como una perturbación a esta partícula, las correcciones a la energía a primero y segundo orden están dadas por:

$$E_{s\ell}^{(1)} = \langle s\ell m \left| -\frac{1}{r} \right| s\ell m \rangle \quad (1.30)$$

y

$$E_{s\ell}^{(2)} = \sum_{s'}' \frac{\left| \langle s\ell m \left| -\frac{1}{r} \right| s'\ell m \rangle \right|^2}{(E_{s\ell} - E_{s'\ell})} \quad (1.31)$$

donde la prima en la sumatoria indica que se debe excluir el término $s = s'$.

La función de onda perturbada, a primer orden, es de la forma:

$$\Psi_{s\ell m}^{(1)} = \Psi_{s\ell m} + \sum_{s'}' \frac{\langle s\ell m | -\frac{1}{r} | s'\ell m \rangle}{(E_{s\ell} - E_{s'\ell})} \Psi_{s'\ell m} \quad (1.32)$$

Es pertinente mencionar que Wigner fue el primero en señalar la posibilidad de estudiar este tipo de problemas utilizando la teoría de perturbaciones [8].

Cuando r_0 es pequeño, se puede demostrar que la energía se puede obtener de manera correcta a segundo orden. Sin embargo, para que las funciones de onda tengan sentido físico es necesario que la serie perturbativa sea infinita.

Este procedimiento ha sido utilizado para estudiar algunas propiedades del Hidrógeno a altas presiones, modelando este sistema como un átomo encerrado en una caja esférica impenetrable [9]. También se ha utilizado para estudiar los niveles de energía de excitones en esferas semiconductoras (Quantum Dots) [10], así como para estimar el efecto de la no-esfericidad del núcleo atómico en los estados de energía, dentro del modelo colectivo [11].

1.4.3 Método autoconsistente de Hartree-Fock.

En el caso de un sistema de más de un electrón, la ecuación de Schrödinger no es separable por lo que el estudio de este tipo de sistemas necesariamente involucra el uso de métodos numéricos aproximados. En esta sección se dará un panorama general de uno de estos métodos: el método autoconsistente de Hartree-Fock.

Con el fin de presentar una descripción de este enfoque, consideremos un sistema atómico de N electrones cuyo hamiltoniano, en la aproximación no-relativista, está dado por:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}} - N \sum_i \frac{1}{r_i} \quad , \quad i, j = 1, 2, \dots, N \quad (1.33)$$

en donde hemos supuesto que $\hbar = m_e = e = 1$ y que $\frac{m_e}{M_h} \ll 1$, r_i es la posición del electrón i con respecto al núcleo, r_{ij} es la separación entre los electrones i y j , m_e y M_h son las masas del electrón y del núcleo, respectivamente. Esta ecuación la podemos escribir de la siguiente manera:

$$\hat{H} = \sum_i \hat{H}_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j}' V_{ij} \quad , \quad i, j = 1, 2, \dots, N \quad (1.34)$$

con

$$\hat{H}_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \frac{N}{r_i} \quad , \quad V_{ij} = \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.35)$$

la prima en la sumatoria indica que se debe excluir el término $i = j$. La función de onda aproximada Ψ dependerá en general, de las coordenadas de cada electrón, esto es, $\Psi = \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ y además esta función debe satisfacer requisitos de antisimetría ante el intercambio de electrones.

Una manera de calcular el valor aproximado de la energía es minimizando la funcional definida por:

$$J = \int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau \quad (1.36)$$

con la condición $\int \Psi^* \Psi d\tau = 1$, la integración se realiza sobre todas las coordenadas electrónicas. Como primera aproximación, supongamos que podemos escribir Ψ como:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \varphi_1(\mathbf{r}_1) \varphi_2(\mathbf{r}_2) \cdots \varphi_N(\mathbf{r}_N) \quad (1.37)$$

lo que supone que cada electrón se mueve independientemente de los otros y queda representado a través de φ_i . Esta forma no satisface el requisito de antisimetría ante el intercambio de electrones, sin embargo, es útil para hacer una descripción del método. Posteriormente se señalarán los efectos de incluir con un poco más de cuidado los requisitos antes mencionados.

Sustituyendo la Ec. (1.37) en la Ec. (1.36) y utilizando la redefinición de \hat{H} dada por la Ec. (1.34), se puede llegar a:

$$J = \sum_i \int \varphi_i^* \hat{H}_i \varphi_i d\tau + \frac{1}{2} \sum'_{ij} \int \varphi_i^* \varphi_j^* V_{ij} \varphi_i \varphi_j d\tau_i d\tau_j \quad (1.38)$$

con $\int \varphi_i^* \varphi_i d\tau = 1$ y donde se ha utilizado el hecho de que \hat{H}_i solo actúa sobre φ_i . Haciendo una variación de J con respecto a φ_i^* , para que esta funcional tenga un valor extremo se obtiene que:

$$\delta J = \sum_i \int \delta \varphi_i^* \left\{ \hat{H}_i + \sum_j' \int \varphi_j^* V_{ij} \varphi_j d\tau_j \right\} \varphi_i d\tau_i = 0 \quad (1.39)$$

donde las variaciones $\delta\varphi_i^*$ cumplen con:

$$\int \delta\varphi_i^* \varphi_i d\tau_i = 0 \quad (1.40)$$

Multiplicando cada una de las N Ecs. (1.40) por el multiplicador indeterminado de Lagrange $-\epsilon_i$ y sumando el resultado a las Ecs. (1.39), se obtiene:

$$\sum_i \int \delta\varphi_i^* \left\{ \hat{\mathbf{H}}_i + \sum_j' \int \varphi_j^* V_{ij} \varphi_j d\tau_j - \epsilon_i \right\} \varphi_i d\tau_i = 0 \quad (1.41)$$

Dado que el conjunto de variaciones $\{\delta\varphi_i^*\}$ es independiente, la Ec. (1.41) se satisface si:

$$\left\{ \hat{\mathbf{H}}_i + \sum_j' \int \varphi_j^* V_{ij} \varphi_j d\tau_j - \epsilon_i \right\} \varphi_i = 0 \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (1.42)$$

El conjunto de Ecs. (1.42) representa un sistema lineal de ecuaciones integro-diferenciales para las funciones de un electrón φ_i ($i = 1, 2, \dots, N$). Este método para encontrar φ_i y ϵ_i fue propuesto por Hartree en 1928. Para resolver el sistema de Ecs. (1.42), Hartree usó una estrategia de aproximaciones sucesivas, esto es, si se parte de funciones hidrogenoides $\varphi_i^{(0)}$ como aproximaciones a orden cero, se puede calcular:

$$V_i^{(0)}(\mathbf{r}_i) = \sum_j' \int \varphi_j^{(0)*} V_{ij} \varphi_j^{(0)} d\tau_j \quad (1.43)$$

que representa la interacción promedio del electrón i con los demás en los estados descritos por $\varphi_j^{(0)}$. Sustituyendo la Ec. (1.43) en la Ec. (1.42) se tiene que:

$$\left\{ \hat{\mathbf{H}}_i + V_i^{(0)} - \epsilon_i^{(0)} \right\} \varphi_i^{(1)} = 0 \quad (1.44)$$

donde ahora $\varphi_i^{(1)}$ representa la primera aproximación a φ_i . De esta manera al obtener $\varphi_i^{(1)}$, podemos calcular a su vez:

$$V_i^{(1)} = \sum_j' \int \varphi_i^{(1)*} V_{ij} \varphi_i^{(1)} d\tau_i \quad (1.45)$$

término que una vez introducido en la Ec. (1.44), nos permite encontrar $\varphi_i^{(2)}$ y así sucesivamente

hasta que después de la n -ésima iteración la función resultante difiera muy poco de la anterior.

Al potencial (promedio) resultante de este procedimiento se conoce como campo autoconsistente de Hartree.

Como se mencionó al principio, la función utilizada por Hartree no toma en cuenta las propiedades de antisimetría que debe tener la función de onda total. Fock, en 1930, utilizando una función de prueba con la debida simetría, tanto en las coordenadas espaciales como de spín, completó el trabajo de Hartree en lo que ahora se conoce como campo autoconsistente de Hartree-Fock.

Este método se puede extender para estudiar sistemas cuánticos confinados tal como lo hizo por primera vez Ludeña [12] para un sistema atómico dentro de una caja esférica impenetrable de radio r_0 , esto es, con un potencial de confinamiento similar al de la Ec. (1.7). En este trabajo, un orbital atómico se construye como un desarrollo de orbitales tipo Slater $\chi_{\lambda\rho\alpha}$, que en el contexto del formalismo de Roothaan-Bagus son de la forma:

$$\Psi_{i\lambda\rho} = \sum_{\rho} C_{i\lambda\rho} \chi_{\lambda\rho\alpha}(r, \theta, \varphi) \quad (1.46)$$

con

$$\chi_{\lambda\rho\alpha} = R_{\lambda\rho}(r) Y_{\lambda}^{\alpha}(\theta, \varphi) f_{\lambda\rho}(r; r_0) \quad (1.47)$$

donde $Y_{\lambda}^{\alpha}(\theta, \varphi)$ son los armónicos esféricos usuales y $f_{\lambda\rho}(r; r_0)$ es una función de corte que permite satisfacer la condición de que la función de onda total se anule en $r = r_0$. Los orbitales tipo Slater se pueden escribir como:

$$R_{\alpha\rho} = [(2n_{\lambda\rho})!]^{\frac{1}{2}} (2z_{\lambda\rho})^{n_{\lambda\rho} + \frac{1}{2}} r^{n_{\lambda\rho} - 1} \exp(-z_{\lambda\rho}r) \quad (1.48)$$

y la función de corte como:

$$f_{\lambda\rho}(r; r_0) = \left\{ \begin{array}{ll} \left(1 - \frac{r}{r_0}\right)^{k_{\lambda\rho}} & r \leq r_0 \\ 0 & r > r_0 \end{array} \right\} \quad (1.49)$$

donde $k_{\lambda\rho}$ es un entero y $z_{\lambda\rho}$ es un parámetro.

Para encontrar la energía del sistema utilizando este método es necesario optimizar tanto el

conjunto de coeficientes $C_{i\lambda\rho}$ como el conjunto de parámetros $z_{\lambda\rho}$ para cada valor de r_0 . Esto último se realiza mediante un procedimiento autoconsistente similar al descrito anteriormente.

Hasta ahora solo se ha utilizado este formalismo para estudiar sistemas atómicos confinados en regiones impenetrables como es el caso de los átomos de H, He, Li, Be, B, C y Ne [13] o los iones Li^+ y Be^{2+} en cajas esféricas [14].

Los resultados que se pueden obtener con estos cálculos son muy precisos pero requieren de una gran cantidad de cómputo.

1.4.4 Método del teorema del virial.

Si se analiza el cambio en el tiempo del valor promedio de un operador $\hat{\mathbf{A}}$, se puede demostrar que si este no depende del tiempo entonces:

$$\frac{d\langle\hat{\mathbf{A}}\rangle}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \langle[\hat{\mathbf{A}}, \hat{\mathbf{H}}]\rangle \quad (1.50)$$

donde $\hat{\mathbf{H}}$ es el operador hamiltoniano asociado al sistema en estudio y el promedio se realiza sobre cualquier estado arbitrario Ψ del sistema. En particular, en el caso del operador $\mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{p}}$, se encuentra que:

$$\frac{d\langle\mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{p}}\rangle}{dt} = 0 \quad (1.51)$$

y que además, si

$$\hat{\mathbf{H}} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \quad (1.52)$$

entonces

$$2\langle\hat{\mathbf{T}}\rangle = \langle\mathbf{r} \cdot \nabla V(\mathbf{r})\rangle \quad (1.53)$$

donde $\hat{\mathbf{T}}$ es el operador asociado a la energía cinética del sistema. La relación dada por la Ec. (1.53) se conoce como el Teorema Cuántico del Virial dada su similitud con el Teorema del Virial Clásico que relaciona los promedios temporales de las energías cinética y potencial de un sistema mecánico.

Para un sistema cuyo potencial es de la forma $V(r) = Ar^n$, la relación entre ambas energías es de la forma:

$$2\langle\hat{\mathbf{T}}\rangle = nA\langle V\rangle \quad (1.54)$$

En particular, para los casos del potencial coulombiano ($n = -1$, $A = 1$) y el oscilador armónico ($n = 2$, $A = \frac{1}{2}$), es fácil ver que:

$$2 \langle \hat{\mathbf{T}} \rangle = - \langle V \rangle \quad y \quad \langle \hat{\mathbf{T}} \rangle = \langle V \rangle \quad , \quad \text{respectivamente} \quad (1.55)$$

Así, el Teorema del Virial Cuántico resulta muy útil pues, por ejemplo, cuando es necesario optimizar una función de prueba variacional de un sistema con una ecuación de Schrödinger no separable, la optimización más inmediata consiste en exigir que la función satisfaga este teorema. Una descripción sencilla de la utilidad de esta técnica en el sentido antes mencionado, se puede encontrar en el trabajo de Liu y Li [15], quienes estudiaron la relación del Teorema del Virial con las transformaciones de escala y el método variacional en el caso de sistemas libres.

Como se ha venido mencionando, en el caso de un sistema cuántico confinado, el efecto más inmediato de esta restricción espacial es el cambio que sufre la energía en función del grado de confinamiento. Así, dado que T y V tienen formas funcionales muy distintas con respecto a las variables espaciales, es de esperarse que la relación dada por la Ec. (1.53) se vea modificada en esta nueva situación.

En general, la modificación que sufre la Ec. (1.53) para un sistema confinado se puede escribir como:

$$2 \langle \hat{\mathbf{T}} \rangle - \langle \mathbf{r} \cdot \nabla V(\mathbf{r}) \rangle = F(E', q_0) \quad (1.56)$$

aquí, E' representa la variación de E con q_0 , donde q_0 es la coordenada(s) que define(n) la frontera de la región de confinamiento y F es una funcional que depende tanto del sistema en estudio como del tipo de confinamiento impuesto a éste. Por supuesto, en el caso libre $E' = 0$, $q_0 = \infty$ y $F = 0$.

La relación funcional dada por la Ec. (1.56) es todavía objeto de estudio, en particular para sistemas con simetría no-esférica. En el caso de sistemas donde V solo depende de r y las fronteras son esféricas e impenetrables, se ha demostrado que:

$$2 \langle \hat{\mathbf{T}} \rangle - \langle \mathbf{r} \cdot \nabla V \rangle = -r_0 \frac{\partial E}{\partial r_0} \quad (1.57)$$

donde r_0 es el radio de la esfera de confinamiento y E es la energía del sistema. La relación

dada por la Ec. (1.57) permite estudiar el efecto de la frontera sobre el sistema, en particular, la presión que ejerce ésta, ya que

$$P = -\frac{1}{4\pi r_0^2} \frac{\partial E}{\partial r_0} = \frac{1}{4\pi r_0^3} \left\{ 2 \langle \hat{\mathbf{T}} \rangle - \langle \mathbf{r} \cdot \nabla V \rangle \right\} \quad (1.58)$$

La Ec. (1.57), de manera similar al caso libre, es útil para la optimización de la función de prueba, ya que para encontrar la energía correspondiente es necesario recurrir a un método aproximado, usualmente el variacional. Desde luego, si la ecuación de Schrödinger admite solución exacta, el cálculo de P se puede realizar directamente con las Ecs. (1.57) y (1.58).

Fernández y Castro [16] han estudiado ampliamente el uso del Teorema del Virial en una diversidad de situaciones y han observado que para potenciales seccionalmente definidos, como es el caso de fronteras penetrables, la validez de la Ec. (1.57) es una pregunta todavía abierta a discusión, pues no existe hasta este momento una demostración rigurosa de ella, como en el caso de barreras impenetrables.

En síntesis, este enfoque acompañado del método variacional, se puede utilizar para estudiar el efecto de la frontera sobre un sistema cuántico confinado a través de la presión que ejerce ésta sobre el sistema.

1.4.5 Método de perturbaciones de frontera.

Consideremos un sistema libre cuyo hamiltoniano es de la forma:

$$\hat{\mathbf{H}}_0 = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \quad (1.59)$$

la ecuación de Schrödinger correspondiente, se puede escribir como:

$$\hat{\mathbf{H}}_0 \Phi_0 = E_0 \Phi_0 \quad (1.60)$$

Si suponemos ahora que el mismo sistema se confina en una región D cuya frontera S es impenetrable, el hamiltoniano será ahora:

$$\hat{\mathbf{H}} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) + V_c(\mathbf{r}) \quad (1.61)$$

donde $V_c(\mathbf{r})$ es el potencial de confinamiento definido por:

$$V_c(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0 & \mathbf{r} \in D \\ \infty & \mathbf{r} \notin D \end{cases} \quad (1.62)$$

La ecuación de Schrödinger correspondiente a este sistema satisface que

$$\hat{H}\Phi = \left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right\} \Phi = E\Phi \quad ; \quad \mathbf{r} \in D \quad (1.63)$$

con $\Phi(\mathbf{r}) = 0$ cuando $\mathbf{r} \in S$.

Multiplicando la Ec. (1.60) por Φ y la Ec. (1.63) por Φ_0 y restando las ecuaciones resultantes se tiene que:

$$-\frac{1}{2} \left\{ \Phi \nabla^2 \Phi_0 - \Phi_0 \nabla^2 \Phi \right\} = (E_0 - E) \Phi \Phi_0 = \Delta E \Phi \Phi_0 \quad (1.64)$$

donde ΔE representa el cambio en la energía que sufre el sistema debido al confinamiento. Dado que $\Phi(\mathbf{r}) = 0$ cuando $\mathbf{r} \in S$, supongamos que existe una función no singular f en D tal que

$$\Phi = \Phi_0 f \quad (1.65)$$

entonces, necesariamente $f(\mathbf{r}) = 0$ cuando $\mathbf{r} \in S$. sustituyendo la Ec. (1.65) en la Ec. (1.64) e integrando sobre el volumen encerrado por S , se tiene que:

$$\Delta E = \frac{\int \Phi_0 \nabla f \cdot \nabla \Phi_0 d\tau + \frac{1}{2} \int \Phi_0 \nabla^2 f d\tau}{\int f \Phi_0^2 d\tau} \quad (1.66)$$

Para caracterizar los niveles de energía del sistema, a través de ΔE , es necesario conocer f . El método de perturbaciones de frontera realiza una optimización de ΔE con respecto al conjunto de funciones $\{f\}$ que satisfacen $f(\mathbf{r}) = 0$ en S y que minimizan la Ec. (1.66) con respecto a los contornos de D representados por $S(f) = \text{constante}$.

Usualmente este procedimiento lleva a una ecuación integral con valores propios ΔE y vectores propios f , respectivamente.

Este método fue originalmente desarrollado por Frölich [17] y utilizado, con ciertas modificaciones, por Singh para estudiar el efecto de la presión sobre H_2^+ [18]. La versión moderna fue desarrollada por Gorecki y Byers-Brown para estudiar varios sistemas confinados en regiones

tanto impenetrables como penetrables [19]. Los resultados son excelentes, en comparación con los exactos o los cálculos en la aproximación de Hartree- Fock aunque el procedimiento es muy laborioso y finalmente se tiene que recurrir a cuadraturas numéricas.

1.4.6 Método variacional directo.

Con frecuencia en algunos problemas de Física, se necesita encontrar el valor extremo de alguna cantidad de interés de tal manera que se satisfagan ciertas condiciones establecidas previamente. El cálculo de variaciones desarrollado por Euler permite tratar este tipo de problemas en los que, por ejemplo, la cantidad cuyo valor extremo queremos encontrar está dada por una integral de la forma:

$$J = \int_{u_1}^{u_2} f \left(u, v, \frac{dv}{du} \right) du \quad (1.67)$$

donde f es una función que puede estar asociada con alguna propiedad física o simplemente cualquier función cuyo valor extremo deseamos encontrar. La relación funcional entre f , u , v , y $\frac{dv}{du}$ se conoce, pero la dependencia de v con u no; esto es, la trayectoria para hacer la integral entre los dos extremos (u_1, u_2) se debe determinar de tal manera que J tenga un valor extremo o sea cuando:

$$\delta J = \delta \int_{u_1}^{u_2} f \left(u, v, \frac{dv}{du} \right) du = 0 \quad (1.68)$$

La variación se realiza sobre la familia de trayectorias definidas por $v = v(u)$ que pasan por (u_1, u_2) fijos. Si parametrizamos el conjunto de trayectorias en términos del parámetro real α , $v = v(u, \alpha)$ y la variación de v (δv) se puede realizar a través de α , entonces:

$$\delta J = \delta \int_{u_1}^{u_2} \frac{\partial f}{\partial \alpha} (\delta \alpha) du = 0 \quad (1.69)$$

Supongamos que:

$$v(u, \alpha) = v(u, 0) + \alpha g(u) \quad (1.70)$$

donde $g(u)$ es una función continua y diferenciable en (u_1, u_2) ; en este contexto tenemos que:

$$\delta v = v(u, \alpha) - v(u, 0) = \alpha g(u) \quad (1.71)$$

por lo que δv representa una variación entre dos trayectorias arbitrarias, una con $\alpha = 0$ y la otra con $\alpha \neq 0$, aquí por supuesto α puede tomar cualquier valor real. Dado que los extremos (u_1, u_2) son fijos, $g(u_1) = g(u_2) = 0$.

Por otro lado,

$$\frac{\partial f}{\partial \alpha} = \frac{\partial f}{\partial v} \frac{\partial v}{\partial \alpha} + \frac{\partial f}{\partial \left(\frac{dv}{du}\right)} \frac{\partial \left(\frac{dv}{du}\right)}{\partial \alpha} \quad (1.72)$$

Introduciendo la Ec. (1.70) en la Ec. (1.72) se puede ver que:

$$\frac{\partial f}{\partial \alpha} = g(u) \frac{\partial f}{\partial v} + \frac{dg}{du} \frac{\partial f}{\partial \left(\frac{dv}{du}\right)} \quad (1.73)$$

sustituyendo la Ec. (1.73) en la Ec. (1.69) se obtiene:

$$\frac{\partial J}{\partial \alpha} = \int_{u_1}^{u_2} \left\{ g(u) \frac{\partial f}{\partial v} + \frac{dg}{du} \frac{\partial f}{\partial \left(\frac{dv}{du}\right)} \right\} du = 0 \quad (1.74)$$

integrando por partes el segundo término y utilizando el hecho de que $g(u_1) = g(u_2) = 0$, la condición para que J tenga un valor extremo se puede escribir como:

$$\frac{\partial J}{\partial \alpha} = \int_{u_1}^{u_2} \left\{ \frac{\partial f}{\partial v} - \frac{d}{du} \left(\frac{\partial f}{\partial \left(\frac{dv}{du}\right)} \right) \right\} g(u) du = 0 \quad (1.75)$$

y dado que $g(u)$ es arbitraria, la Ec. (1.75) se satisface solo si:

$$\frac{\partial f}{\partial v} - \frac{d}{du} \left(\frac{\partial f}{\partial \left(\frac{dv}{du}\right)} \right) = 0 \quad (1.76)$$

que se conoce como ecuación de Euler. Una de las aplicaciones más famosas de la Ec. (1.76) es la que corresponde a la formulación lagrangiana de la Mecánica Clásica.

En algunas ocasiones, se impone una restricción adicional, por ejemplo, que:

$$\int_{u_1}^{u_2} Q(u, v) = 0 \quad (1.77)$$

donde Q es una función conocida de u y v , en tal caso la Ec. (1.76) se puede escribir como:

$$\frac{\partial f}{\partial v} - \frac{d}{du} \left(\frac{\partial f}{\partial \left(\frac{dv}{du} \right)} \right) + \lambda \frac{\partial Q}{\partial v} = 0 \quad (1.78)$$

donde λ es una constante indeterminada o multiplicador de Lagrange.

Aplicación del método variacional directo a sistemas cuánticos libres.

Supongamos un sistema unidimensional cuyo hamiltoniano está dado por:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x). \quad (1.79)$$

En este caso, la funcional J puede definirse como:

$$J = \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d\Psi^*}{dx} \frac{d\Psi}{dx} + V(x) \Psi^*(x) \Psi(x) \right\} dx \quad (1.80)$$

El valor extremo de J , sujeto a que $\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x) \Psi(x) dx = 1$, se puede encontrar haciendo una variación de esta funcional con respecto a Ψ^* (o a Ψ) y en tal caso se tendría una ecuación similar a la Ec. (1.78), esto es,

$$\frac{\partial g}{\partial \Psi^*} - \frac{d}{dx} \left(\frac{dg}{d\Psi^{*'}} \right) = 0 \quad (1.81)$$

donde

$$g = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d\Psi^*}{dx} \frac{d\Psi}{dx} + V(x) \Psi^*(x) \Psi(x) - \lambda \Psi^*(x) \Psi(x) \quad , \quad \Psi^{*'}(x) = \frac{d\Psi^*}{dx} \quad (1.82)$$

y λ es un parámetro indeterminado. Desarrollando la Ec. (1.81) se puede llegar a que:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right\} \Psi(x) = \lambda \Psi(x) \quad (1.83)$$

ecuación que se puede reescribir como:

$$\hat{H}\Psi = \lambda\Psi \quad (1.84)$$

que es la ecuación de Schrödinger del sistema cuántico unidimensional que hemos considerado

como ejemplo. Así, la condición para que J tome un valor extremo es que $\Psi(x)$ satisfaga la ecuación de Schrödinger y en este caso resulta que λ coincide con la energía. Cuando se requiere resolver la Ec. (1.84) de manera aproximada usando el método variacional directo, es necesario construir una función de prueba χ , que en general depende de un conjunto de parámetros variacionales $\{\alpha_n\}$ en cuyo caso:

$$J(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n) = \int \chi^*(\mathbf{r}, \alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n) \hat{\mathbf{H}} \chi(\mathbf{r}, \alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n) d\tau \quad (1.85)$$

y la condición para que J tome un valor extremo, está dada por:

$$\frac{\partial J}{\partial \alpha_i} = 0 \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (1.86)$$

lo que permite encontrar el conjunto $\{\alpha_n\}$, que satisface la restricción adicional

$$\int \chi^*(\mathbf{r}, \alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n) \chi(\mathbf{r}, \alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n) d\tau = 1 \quad (1.87)$$

Una condición fuerte que se impone a χ es que sea bien comportada en todo el espacio: que se anule en $r = \infty$ y que tenga un valor finito en cualquier otro punto. Las soluciones exactas de

$$\hat{\mathbf{H}}\Psi_n = E_n \Psi_n \quad (1.88)$$

forman un conjunto completo $\{\Psi_n\}$ y las energías E_n satisfacen que $E_0 < E_1 < E_2 < \dots < E_n$. Dada una función χ , la propiedad de completitud de las funciones exactas Ψ_n permite que

$$\chi = \sum_n a_n \Psi_n \quad (1.89)$$

donde $a_m = \int \Psi_m^* \chi d\tau$ y $\int \Psi_m^* \Psi_n d\tau = \delta_{mn}$. Si utilizamos a χ como función de prueba variacional, el exigirle que $\int \chi^* \chi d\tau = 1$ implica, en términos de los coeficientes a_n , que:

$$\int \chi^* \chi d\tau = \sum_{n,m} a_n^* a_m \int \Psi_n^* \Psi_m d\tau = \sum_n |a_n|^2 = 1 \quad (1.90)$$

además, definiendo J como:

$$J(\alpha) = \int \chi^*(\alpha) \hat{H} \chi(\alpha) d\tau = E(\alpha) \quad (1.91)$$

tal que $\frac{\partial J}{\partial \alpha} = \frac{\partial E}{\partial \alpha} = 0$, entonces

$$E(\alpha) = \sum_n a_n^2 E_n \geq \sum_n a_n^2 E_0 = E_0 \quad (1.92)$$

o sea que $E(\alpha) \geq E_0$, esto es, $E(\alpha)$ representa una cota superior al valor exacto E_0 .

El método variacional directo es una técnica muy útil para el cálculo de las energías y funciones de onda de sistemas para los cuales la ecuación de Schrödinger o es no separable o la solución resulta muy onerosa de obtener. Es posible aplicar este método para estudiar estados excitados incluyendo la constricción adicional de que las funciones de prueba correspondientes sean ortogonales, es decir, que $\int \chi_{(i)}^* \chi_{(j)} d\tau = \delta_{ij}$, donde i, j representan dos estados excitados cualesquiera.

Aplicación del método variacional directo a sistemas cuánticos confinados.

Hasta ahora hemos considerado que el sistema bajo estudio no tiene restricciones espaciales, es decir, que la región de existencia del sistema es todo el espacio. Desde luego que esta idealización permite tener una descripción adecuada de un sistema perfectamente aislado. El suponer interacciones entre el sistema y sus alrededores es una situación más realista pero más complicada. Esto, en general, involucra un problema de muchos cuerpos que, es bien sabido, no es posible de resolver de manera exacta. Sin embargo, aún en este caso queda el recurso de modelar las interacciones sistema - alrededores de manera muy simple; por ejemplo, se puede suponer que estas interacciones son, en promedio, reemplazables por una barrera de potencial, ya sea finita o infinita, según el caso. Esta aproximación, aunque cruda, permite tener una idea de los cambios asociados con algunas propiedades del sistema con respecto a la situación en que el sistema está aislado.

Supongamos que el hamiltoniano asociado a un sistema aislado es \hat{H}_0 y que la solución a la ecuación de Schrödinger correspondiente es φ_0 . Si este sistema se restringe a existir en una región D del espacio debido a una barrera de potencial $V_c(\mathbf{r})$ en la frontera S de D , entonces

el nuevo hamiltoniano es de la forma:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + V_c(\mathbf{r}) \quad (1.93)$$

donde el potencial de confinamiento queda definido como:

$$V_c(\mathbf{r}) = \left\{ \begin{array}{ll} 0 & \mathbf{r} \in D \\ V_0 & \mathbf{r} \notin D \end{array} \right\} \quad (1.94)$$

La solución Ψ de la ecuación de Schrödinger correspondiente a la Ec. (1.93) debe satisfacer ahora que

$$\Psi(\mathbf{r}) = 0 \quad , \quad \text{para } \mathbf{r} \in S; \text{ si } V_0 = \infty \quad (1.95)$$

o bien que

$$\left\{ \begin{array}{l} \Psi_i(\mathbf{r})|_S = \Psi_e(\mathbf{r})|_S \\ \frac{1}{\Psi_i} \frac{d}{dr} \{\Psi_i(\mathbf{r})\}|_S = \frac{1}{\Psi_e} \frac{d}{dr} \{\Psi_e(\mathbf{r})\}|_S \end{array} \right\} \quad \text{para } \mathbf{r} \in S; \text{ si } V_0 \neq \infty \quad (1.96)$$

donde Ψ_i y Ψ_e representan las funciones de onda interna y externa a D , respectivamente. Se debe hacer notar que si la simetría de D es compatible con la del sistema los números cuánticos correspondientes son buenos, y aquél o aquéllos números cuánticos asociados a la parte que define la energía, ya no lo son debido al confinamiento espacial de D . Como ejemplo, cabe mencionar el Hidrógeno confinado en una caja esférica (penetrable o impenetrable) el cual tiene números cuánticos asociados a la simetría (ℓ, m) que siguen siendo buenos números cuánticos, mientras que el número cuántico orbital n_r y por lo tanto el total, que define la energía en el caso libre, ya no lo es puesto que ahora depende del radio de la caja.

Para aplicar el método variacional directo a este caso es necesario que las funciones de prueba satisfagan, además del buen comportamiento, las condiciones adicionales que se establecen en la Ec. (1.95) o en la Ec. (1.96). Aprovechando la información que contiene la solución para el sistema libre φ_0 , podemos construir la función de prueba con la siguiente estructura:

$$\chi(r) = \varphi_0(r) f(r) \quad (1.97)$$

donde $f(r)$ es ahora una función auxiliar no-singular que nos permite satisfacer las Ecs.(1.95) o (1.96) según sea el caso. Como se puede notar, las propiedades intrínsecas de φ_0 , aseguran que χ sea bien comportada. Como se mencionó anteriormente, algunos de los buenos números cuánticos del sistema libre dejarán de serlo en el caso confinado. Esta información se puede introducir en φ_0 reemplazando los ahora no buenos números cuánticos por parámetros variables, lográndose así la flexibilidad necesaria para la función total χ . En contraparte, como veremos más adelante, la función auxiliar f contiene información sobre la forma geométrica de D , y sobre la penetrabilidad de la barrera. De esta manera es posible utilizar el método variacional directo para encontrar las energías y funciones de onda aproximadas, que nos permiten caracterizar el nuevo sistema. El procedimiento operativo es análogo al ya descrito.

En el capítulo siguiente se tratan con más detalle las aplicaciones de estas ideas al caso particular de impurezas hidrogenoides confinadas en regiones con simetría cilíndrica con fronteras tanto impenetrables como penetrables, haciendo las comparaciones pertinentes con otros cálculos.

Capítulo 2

Sistemas cuánticos confinados en regiones con simetría cilíndrica: alambres cuánticos.

2.1 Introducción

En este capítulo se describe de manera explícita la utilización del método variacional directo como una estrategia general posible para estudiar sistemas cuánticos confinados en regiones con simetría cilíndrica con fronteras tanto impenetrables como penetrables.

Es bien conocido que cuando la ecuación de Schrödinger es separable para un sistema libre, una o más (dependiendo de la simetría) de las ecuaciones resultantes contiene la información explícita relacionada con la energía y que las restantes representan las propiedades relevantes de simetría. En un sistema libre cuya función de onda total Ψ_0 depende de un conjunto de coordenadas $\{q_n\}$, lo anterior se puede expresar como:

$$\Psi_0(q_1, q_2, \dots, q_i, \dots, q_n) = \varphi_0(q_i) \chi_0(q_1, q_2, \dots, q_{i-1}, q_{i+1}, \dots, q_n) \quad (2.1)$$

donde q_i es la coordenada relacionada con la energía, χ_0 contiene la información sobre la simetría y $\varphi_0(q_i)$ satisface:

$$\hat{\mathbf{O}}_0 \varphi_0(q_i) = \epsilon_0 \varphi_0(q_i) \quad (2.2)$$

aquí, \hat{O}_0 es el operador resultante de la separación de la ecuación de Schrödinger, ϵ_0 es la energía del sistema y $\varphi_0(q_i)$ debe satisfacer la condición asintótica $\varphi_0 \rightarrow 0$ cuando $q_i \rightarrow \infty$.

Usualmente, un conjunto de números cuánticos $\{n_1, n_2, \dots, n_s\}$ define las propiedades del sistema, es decir, la energía y la simetría. Cuando este sistema se confina en una región, alguno(s) de los números cuánticos del conjunto $\{n_1, n_2, \dots, n_s\}$ que define al sistema libre, deja(n) de serlo como consecuencia de las nuevas condiciones en la frontera que introduce el confinamiento. La cantidad de números cuánticos que dejan de ser "buenos" depende, en general, de la compatibilidad entre la simetría del sistema y la de la región de confinamiento.

Suponiendo que en el caso de un sistema confinado se mantiene válida la propiedad dada por la Ec.(2.1) para la función de onda, entonces:

$$\Psi_c(q_1, q_2, \dots, q_i, \dots, q_n) = \varphi_c(q_i) \chi_c(q_1, q_2, \dots, q_{i-1}, q_{i+1}, \dots, q_n) \quad (2.3)$$

donde ahora $\varphi_c(q_i)$ satisface:

$$\hat{O}_c \varphi_c(q_i) = \epsilon_c \varphi_c(q_i)$$

siendo \hat{O}_c un operador similar a \hat{O}_0 y $\varphi_c(q_i)$ debe cumplir:

$$\varphi_c(q_i) = 0 \quad \text{cuando } q_i \in S, \text{ si la barrera es impenetrable} \quad (2.4)$$

y si la barrera es penetrable:

$$\left\{ \begin{array}{l} \varphi_{ci}(q_i)|_S = \varphi_{ce}(q_i)|_S \\ \frac{1}{\varphi_{ci}(q_i)} \frac{d}{dq_i} \{\varphi_{ci}(q_i)\}|_S = \frac{1}{\varphi_{ce}(q_i)} \frac{d}{dq_i} \{\varphi_{ce}(q_i)\}|_S \end{array} \right\} \quad \text{cuando } q_i \in S \quad (2.5)$$

donde $\varphi_{ci}(q_i)$ y $\varphi_{ce}(q_i)$ representan las funciones de onda interna y externa a D, respectivamente, y S es la frontera de la región de confinamiento D.

Como consecuencia de las condiciones establecidas por las Ecs. (2.4) y (2.5), el (los) número(s) cuántico(s) que antes definía(n) la energía ahora deja(n) de hacerlo, esto es, ya no es(son) "buen(os)" número(s) cuántico(s).

Para resolver de manera aproximada la ecuación de Schrödinger asociada a este sistema

utilizando el método variacional directo, es necesario construir una función de prueba que satisfaga condiciones en la frontera similares a las dadas por las Ecs. (2.4) o (2.5) según sea el caso. Puesto que la función de onda del sistema libre contiene información tanto de la simetría como del comportamiento asintótico adecuado, es una buena opción para esta construcción, esto es, la función de prueba variacional para el caso de barrera impenetrable puede escribirse como:

$$\begin{aligned}\Phi_c(q_1, q_2, \dots, q_i, \dots, q_n) &= f(q_i) \psi_0(q_1, q_2, \dots, q_i, \dots, q_n) \\ &= f(q_i) \varphi_0(q_i, \alpha) \chi_0(q_1, q_2, \dots, q_{i-1}, q_{i+1}, \dots, q_n)\end{aligned}\quad (2.6)$$

donde $f(q_i)$ es una función auxiliar que satisface:

$$f(q_i) = 0 \quad \text{cuando } q_i \in S, \text{ si la barrera es impenetrable} \quad (2.7)$$

En la función φ_0 se ha incluido al conjunto de parámetros representados por α que sustituye al conjunto de buenos números cuánticos del sistema libre que dejan de serlo debido al confinamiento. Para el caso en que la barrera es penetrable, resulta adecuado incluir otro conjunto de parámetros variacionales $\{\beta\}$ en la función auxiliar f que ahora se escribe $f(q_i, \beta)$ que darán información sobre la penetrabilidad de la barrera; así, la función de prueba variacional para el caso de barrera penetrable puede escribirse como:

$$\begin{aligned}\Phi_c(q_1, q_2, \dots, q_i, \dots, q_n) &= f(q_i, \beta) \psi_0(q_1, q_2, \dots, q_i, \dots, q_n) \\ &= f(q_i, \beta) \varphi_0(q_i, \alpha) \chi_0(q_1, q_2, \dots, q_{i-1}, q_{i+1}, \dots, q_n)\end{aligned}\quad (2.8)$$

Con la función de prueba definida por las Ecs. (2.6) y (2.7) o la Ec. (2.8) en su caso, se puede definir la funcional de la energía como:

$$E_c = \int_V \Phi_c^* \hat{H} \Phi_c dV \quad (2.9)$$

junto con la condición de que:

$$\int_V \Phi_c^* \Phi_c dV = 1 \quad (2.10)$$

donde V es el volumen encerrado por S para el caso de barrera impenetrable, y se extiende al infinito para el caso de barrera penetrable.

Como es usual, el valor extremo de la Ec. (2.9) sujeto a la condición dada por la Ec. (2.10) se puede encontrar haciendo:

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_C}{\partial \alpha} = 0 & \quad \text{si la barrera es impenetrable} \\ \frac{\partial E_C}{\partial \alpha} = 0, \frac{\partial E_C}{\partial \beta} = 0, \dots & \quad \text{si la barrera es penetrable} \end{aligned} \tag{2.11}$$

En síntesis, una alternativa para la aplicación más evidente del método variacional directo a un sistema cuántico confinado consiste en utilizar la información inherente que guarda la función de onda que describe al sistema libre. Así, la función de prueba variacional se puede definir como el producto de la función de onda libre por una función auxiliar que satisfaga las condiciones en la frontera correspondientes. Los números cuánticos asociados a la energía del sistema libre se sustituyen por parámetros que se determinan al minimizar la funcional de la energía.

En la descripción general antes expuesta, hemos supuesto que la simetría del sistema en estudio y la correspondiente a la región de confinamiento son compatibles. Como se verá más adelante, aún cuando este no sea el caso, la estrategia seguida para construir la función de prueba es análoga y los resultados son también similares.

2.2 El átomo de Hidrógeno libre.

La solución exacta para el átomo de Hidrógeno libre en coordenadas esféricas se puede encontrar en cualquier libro de Mecánica Cuántica [20], [21] de nivel intermedio; las energías y funciones de onda correspondientes están dadas por [1], [22]:

$$E_n = -\frac{1}{2n^2} \quad , \quad n = 1, 2, \dots \tag{2.12}$$

y

$$\psi_{n\ell m}(r, \theta, \varphi) = N_{n\ell} (2kr)^\ell \exp(-kr) F(-n + \ell + 1, 2\ell + 2; 2kr) Y_\ell^m(\theta, \varphi) \tag{2.13}$$

donde $\hbar = m = e = 1$, $Y_\ell^m(\theta, \varphi)$ son los armónicos esféricos, $F(a, b; z)$ es la función hipergeométrica confluyente, $N_{n\ell}$ es la constante de normalización y $k = 1/n$.

Las unidades especiales que se han empleado para expresar la energía, son llamadas unidades atómicas, las cuales resultan muy cómodas en los problemas relacionados con el potencial coulombiano. Como unidades de masa, de longitud y de tiempo se eligen, respectivamente [23]: $m = 9.11 \times 10^{-31}$ kg; $\frac{\hbar^2}{me^2} = 0.529 \times 10^{-10}$ m y $\frac{\hbar^3}{me^4} = 2.42 \times 10^{-17}$ s (m es la masa del electrón); la unidad atómica de longitud se llama radio de Bohr. Todas las demás unidades se deducen de ésta, la unidad de energía será: $\frac{me^4}{\hbar^2} = 4.36 \times 10^{-11}$ J = 27.21 eV (a la mitad de esta cantidad se le da el nombre de rydberg). De esta manera, la energía dada por la Ec. (2.12) esta dada en hartrees (1 hartree = 2 rydberg); así, al estado base del átomo de hidrógeno libre le corresponde una energía de -0.5 hartrees, mientras que al primer estado excitado le corresponde una energía de -0.125 hartrees.

2.3 El átomo de Hidrógeno confinado en un alambre cuántico impenetrable.

En esta sección se describe el uso del método variacional directo en el estudio aproximado de la energía del estado base del átomo de Hidrógeno confinado en una región cuya frontera tiene simetría cilíndrica. En esta simetría la ecuación de Schrödinger no es separable. Para estudiar este sistema por medio de este método, la función de prueba se construye de acuerdo a como se ha indicado en la sección 2.1 y en este caso puede escribirse como:

$$\psi_{\ell m}(r, \theta, \varphi) = N_\ell(\rho - \rho_0)(2\alpha r)^\ell \exp(-\alpha r) F(-n + \ell + 1, 2\ell + 2; 2\alpha r) Y_\ell^m(\theta, \varphi) \quad (2.14)$$

donde ρ_0 es el radio de la región de confinamiento y se ha reemplazado $k = \frac{1}{n}$ por el parámetro α .

Las funciones dadas por la Ec. (2.14) contienen un parámetro variacional por lo que sólo son útiles para estudiar estados sin nodos, esto es, cuando $-n + \ell + 1 = 0$, que corresponden a estados del tipo 1s, 2p, etc.

2.3.1 El átomo de Hidrógeno en un cilindro impenetrable con el núcleo en el eje.

Cuando el átomo de Hidrógeno se confina en una región cilíndrica impenetrable de radio ρ_0 , la ecuación de Schrödinger para el potencial coulombiano ya no es separable, sin embargo, la aplicación del método variacional directo aún es posible en el mismo contexto que se describió anteriormente. En este caso el hamiltoniano asociado al sistema se modifica ligeramente y se puede escribir como:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r} + V_c(\rho) \quad (2.15)$$

donde

$$V_c(\rho) = \left\{ \begin{array}{ll} 0 & 0 \leq \rho \leq \rho_0 \\ \infty & \rho_0 \leq \rho < \infty \end{array} \right\} \quad (2.16)$$

es el potencial de confinamiento. En este caso la simetría azimutal del sistema y de la región de confinamiento son compatibles, por lo que los estados del nuevo sistema tienen también las proyecciones del momento angular bien definidas.

La solución de la ecuación de Schrödinger correspondiente a la Ec. (2.15), debe satisfacer

$$\Psi(\rho_0) = 0 \quad (2.17)$$

La función de onda del estado base para el átomo de Hidrógeno libre en coordenadas esféricas de acuerdo con la Ec. (2.13) está dada como:

$$\Psi_0 = A \exp(-r) \quad (2.18)$$

donde r es la distancia electrón-núcleo y A es una constante de normalización.

Para estudiar este sistema por medio del método variacional directo, la función de prueba se construye de acuerdo a como se ha indicado en la sección 2.1; esto es, se supone como el producto de la función de onda libre y una función simple de corte que satisface las condiciones en la frontera apropiadas, y en este caso se puede escribir usando la Ec. (2.14) como:

$$\Psi_c = A(\rho - \rho_0) \exp(-\alpha r) \quad (2.19)$$

donde A es una constante de normalización, ρ_0 denota el radio del cilindro de confinamiento, α es el parámetro variacional, $\rho = (x^2 + y^2)^{\frac{1}{2}}$ es la coordenada cilíndrica paralela al plano xy y $\mathbf{r} = \rho \cos \varphi \hat{\mathbf{i}} + \rho \sin \varphi \hat{\mathbf{j}} + z \hat{\mathbf{k}}$ es el vector de posición del electrón, expresado en coordenadas cilíndricas, respecto al núcleo fijo en el centro de simetría de la región de confinamiento; así, tenemos que $r = (\rho^2 + z^2)^{\frac{1}{2}}$, y los límites de ρ, φ y z son:

$$0 \leq \rho \leq \rho_0 \quad , \quad 0 \leq \varphi \leq 2\pi \quad \text{y} \quad -\infty < z < \infty \quad (2.20)$$

La constante de normalización se calcula de:

$$\int_V |\Psi_c|^2 d^3x = A^2 I_N = 1 \quad (2.21)$$

donde

$$I_N = 4\pi \int_0^{\rho_0} (\rho - \rho_0)^2 \rho^2 K_1(2\alpha\rho) d\rho \quad (2.22)$$

aquí, $K_1(2\alpha\rho)$ es la función de Bessel modificada de orden 1 con parámetros α y ρ [24], [25].

Con las Ecs. (2.15) y (2.19) se puede construir inmediatamente la expresión correspondiente a la funcional de la energía para el estado base, el parámetro α se encuentra minimizando la expresión resultante para E_0 de la manera usual. En este caso tenemos:

$$\langle E \rangle = \langle T \rangle + \langle V \rangle = \langle \Psi_c | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \Psi_c \rangle + \langle \Psi_c | -(\rho^2 + z^2)^{-\frac{1}{2}} | \Psi_c \rangle \quad (2.23)$$

o

$$\langle E \rangle = -\frac{1}{2} \alpha^2 + A^2 \left[(\alpha - 1) I_1 + \alpha I_2 - \frac{1}{2} I_3 \right] \quad (2.24)$$

donde

$$I_1 = 4\pi \int_0^{\rho_0} (\rho - \rho_0)^2 \rho K_0(2\alpha\rho) d\rho \quad (2.25)$$

$$I_2 = 4\pi \int_0^{\rho_0} (\rho - \rho_0) \rho^2 K_0(2\alpha\rho) d\rho \quad (2.26)$$

e

$$I_3 = 4\pi \int_0^{\rho_0} (\rho - \rho_0)^2 \rho K_1(2\alpha\rho) d\rho \quad (2.27)$$

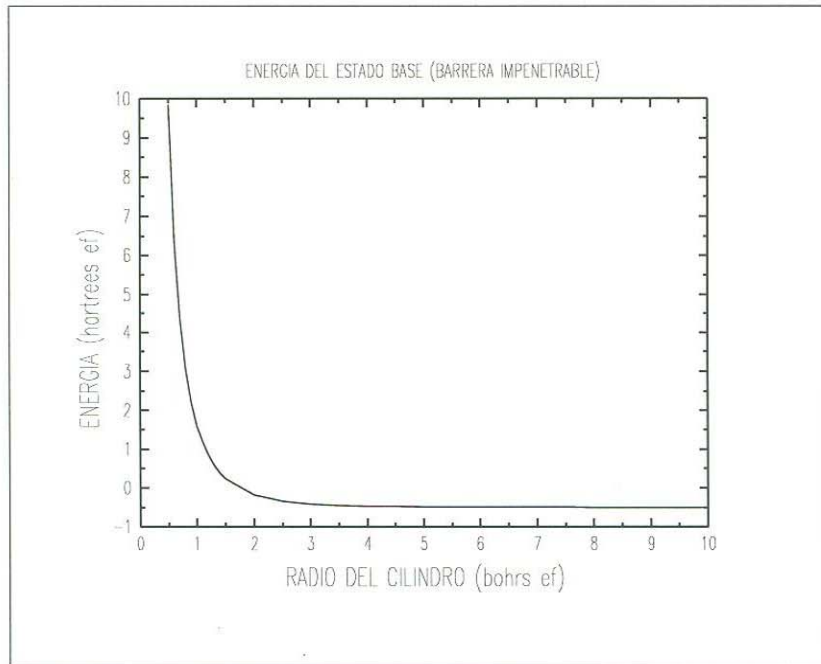


Figura 2-1: Energía del estado base del átomo de Hidrógeno confinado en un cilindro impetrable con el núcleo en el eje.

aquí, $K_0(2\alpha\rho)$ es la función de Bessel modificada de orden 0 con parámetros α y ρ [24], [25].

El cálculo numérico de las integrales I_1 , I_2 , I_3 e I_N se realizó aplicando la regla de Simpson [26], [27]. En la Fig. 2-1 se muestran las energías obtenidas por este procedimiento para el estado base en función del radio del cilindro. En esta gráfica podemos observar que al disminuir el radio del cilindro la energía del estado base crece, y que a medida que el radio del cilindro aumenta la energía de este estado tiende al valor -0.5 hartrees que es el valor correspondiente de la energía del estado base del átomo de Hidrógeno libre. Este comportamiento ha sido estudiado por Brown y Spector en el caso de un excitón confinado en un alambre cuántico usando como función de prueba el producto de funciones Bessel apropiadas y una función tipo hidrogenoide (exponencial) [28]. Para una comparación de resultados puede consultarse el trabajo de Márquez-Beltrán [29].

2.3.2 El átomo de Hidrógeno en un cilindro impenetrable con el núcleo fuera del eje.

Si el núcleo del átomo está localizado en el eje x , a una distancia b , como se muestra en la Fig. 2-2, la distancia electrón-núcleo r' y la posición del electrón respecto al origen en el eje del cilindro r , están relacionadas por

$$r' = |\mathbf{r}'| = |\mathbf{r} - b\hat{\mathbf{i}}| \quad (2.28)$$

esto es,

$$r' = [(x - b)^2 + y^2 + z^2]^{\frac{1}{2}} = [\rho^2 + b^2 + z^2 - 2\rho b \cos \varphi]^{\frac{1}{2}} \quad (2.29)$$

El hamiltoniano correspondiente puede escribirse ahora como

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r'} + V_c(\rho) \quad (2.30)$$

donde $V_c(\rho)$ está dado por la Ec. (2.16); entonces, la función de onda de prueba propuesta es:

$$\Psi_c = A(\rho - \rho_0) \exp(-\alpha r') \quad (2.31)$$

donde ρ_0 es el radio del cilindro y α es un parámetro variacional.

Como era de esperarse, la selección de la función de onda de prueba es de la forma dada en la Ec. (2.6), considerando que las distancias del electrón y del núcleo se toman respecto al origen localizado en el centro de simetría de la región de confinamiento, sin suposiciones adicionales.

En este caso, la energía tiene la siguiente expresión:

$$\langle E \rangle = \langle T \rangle + \langle V \rangle = \langle \Psi_c | -\frac{1}{2}\nabla^2 | \Psi_c \rangle + \langle \Psi_c | -(\rho^2 + b^2 + z^2 - 2\rho b \cos \varphi)^{-\frac{1}{2}} | \Psi_c \rangle \quad (2.32)$$

o

$$\langle E \rangle = -\frac{1}{2}\alpha^2 + A^2 \left[(\alpha - 1) I_1 + \alpha I_2 - \frac{1}{2} I_3 \right] \quad (2.33)$$

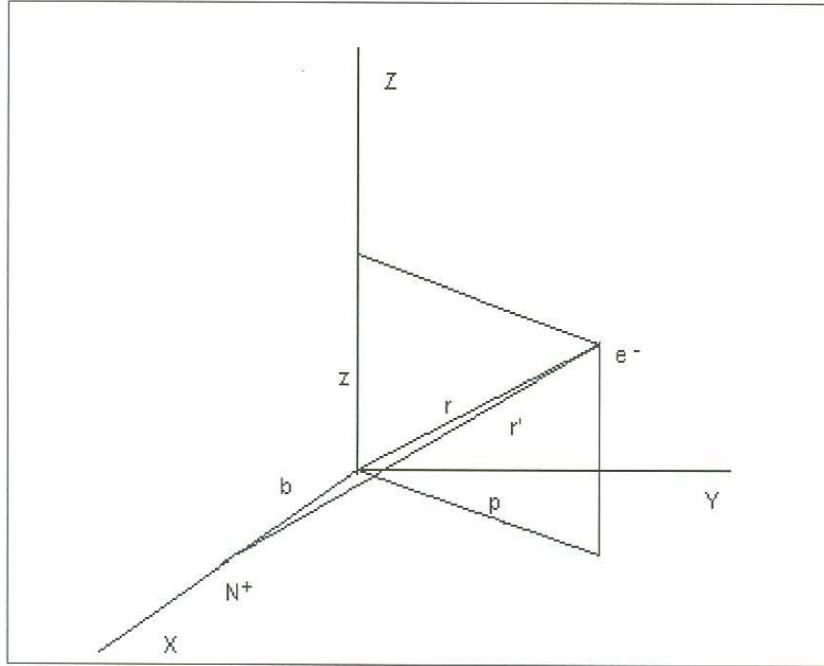


Figura 2-2: Coordenadas para el átomo de hidrógeno confinado en un cilindro con el núcleo fuera del eje.

La constante de normalización A se calcula como:

$$A = \frac{1}{[I_N]^{\frac{1}{2}}} \quad (2.34)$$

donde

$$I_N = 2 \int_0^{2\pi} \int_0^{\rho_0} (\rho - \rho_0)^2 \rho u_0 K_1(2\alpha u_0) d\rho d\varphi \quad (2.35)$$

aquí $u_0 = (\rho^2 + b^2 - 2\rho b \cos \varphi)^{\frac{1}{2}}$ y $K_1(2\alpha u_0)$ es de nuevo la función de Bessel modificada de orden 1 con parámetros α y u_0 .

Las integrales I_1 , I_2 e I_3 que aparecen en la Ec. (2.33) son:

$$I_1 = 2 \int_0^{2\pi} \int_0^{\rho_0} (\rho - \rho_0)^2 \rho K_0(2\alpha u_0) d\rho d\varphi \quad (2.36)$$

$$I_2 = 2 \int_0^{2\pi} \int_0^{\rho_0} (\rho - \rho_0) (\rho - b \cos \varphi) \rho K_0(2\alpha u_0) d\rho d\varphi \quad (2.37)$$

e

$$I_3 = 2 \int_0^{2\pi} \int_0^{\rho_0} (\rho - \rho_0) u_0 K_1(2\alpha u_0) d\rho d\varphi \quad (2.38)$$

aquí K_0 es, como antes, la función de Bessel modificada de orden 0 y con parámetros α y u_0 . Las integrales dobles se calcularon numéricamente aplicando de nuevo la regla de Simpson.

En la Fig. 2-3 se muestra la energía del estado base en función de la posición relativa del núcleo del átomo de Hidrógeno respecto al eje del cilindro $\left(\frac{b}{\rho_0}\right)$, para diferentes valores de ρ_0 ; y en la Tabla I se muestran las energías obtenidas para el estado base con estos cálculos variacionales y se hace una comparación con los resultados de Tsonchev y Goodfriend [30]. Los resultados obtenidos al aplicar el método variacional directo para el cálculo de la energía del estado base del átomo de Hidrógeno confinado en una superficie cilíndrica impenetrable muestran un buen acuerdo con cálculos más elaborados, como puede corroborarse en la Tabla I. Además, la función de prueba es lo suficientemente flexible para describir el caso en que el tamaño de la superficie de confinamiento se hace infinita y el núcleo se acerca a la frontera. Esto último corresponde al caso en el que el átomo de Hidrógeno está cercano a un plano infinito para el cual la energía del estado base es -0.125 hartrees. Este tipo de efecto ha sido estudiado por Marín para el caso del átomo de Hidrógeno fuera de centro confinado en una caja esférica impenetrable de diferentes radios [1] y por Marín, Rosas y Uribe para el caso que aquí presentamos [31].

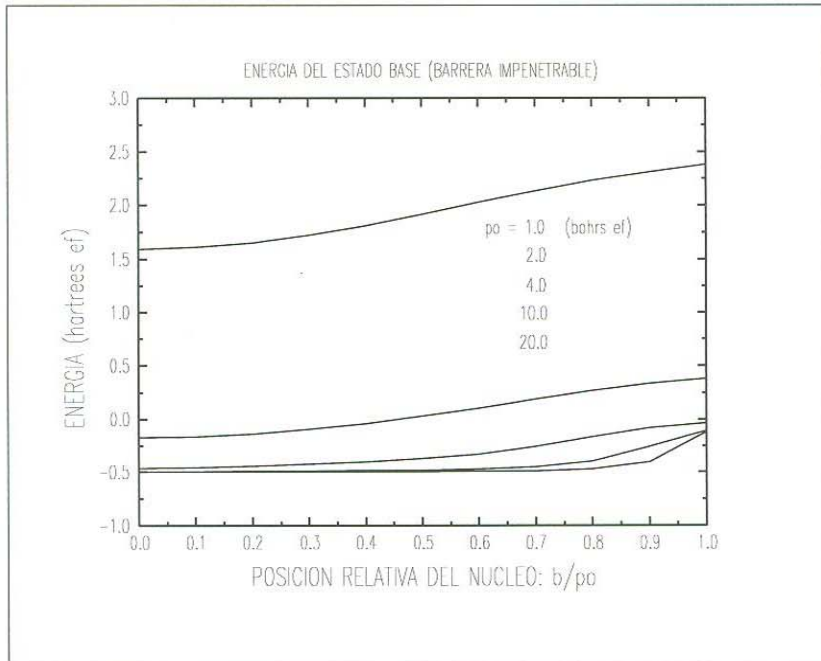


Figura 2-3: Energía del estado base del átomo de Hidrógeno confinado en un cilindro impenetrable con el núcleo fuera del eje en función de la posición relativa del núcleo, para varios radios del cilindro de confinamiento.

Tabla I. Energía del estado base del átomo de Hidrógeno dentro de un cilindro impenetrable como una función de la posición relativa del núcleo respecto al eje del cilindro de confinamiento, para varios radios. (1) Resultados de este trabajo, (2) resultados de Tsonchev y Goodfriend obtenidos por desarrollo de la función de onda en una base de funciones que dependen del ángulo polar θ [30]. Unidades de energía: Hartrees, unidades de distancia: Bohrs.

ρ_0	ρ/b_0	E^1	E^2
	0.0	1.5854	
	0.2	1.6544	1.38568
1.0	0.4	1.8111	1.55368
	0.6	2.0243	1.79495
	0.8	2.2305	2.036988
	0.99	2.3724	2.20382
	0.0	-0.1791	
	0.2	-0.1363	-0.24782
2.0	0.4	-0.0401	-0.159586
	0.6	0.1050	0.005904
	0.8	0.2704	0.208554
	0.99	0.3785	0.336983
	0.0	-0.4677	
	0.2	-0.4477	-0.487374
4.0	0.4	-0.4044	-0.467144
	0.6	-0.3291	-0.398212
	0.8	-0.1671	-0.199550
	0.99	-0.0388	-0.038415

2.4 El átomo de Hidrógeno confinado en un alambre cuántico penetrable.

En la sección anterior se aplicó el método variacional directo para estudiar la energía del estado base del átomo de Hidrógeno confinado en una región con frontera impenetrable. En esta sección se discutirá el caso de frontera penetrable para mostrar la versatilidad del método. El efecto del confinamiento se introduce como una barrera de potencial de altura V_0 .

2.4.1 El átomo de Hidrógeno en un cilindro penetrable con el núcleo en el eje.

El hamiltoniano correspondiente a este sistema puede escribirse como:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r} + V_c(\rho) \quad (2.39)$$

con

$$V_c = \left\{ \begin{array}{ll} 0 & 0 \leq \rho \leq \rho_0 \\ V_0 & \rho_0 \leq \rho < \infty \end{array} \right\} \quad (2.40)$$

donde $r = (\rho^2 + z^2)^{\frac{1}{2}}$ es la distancia del electrón al núcleo, ρ_0 es el radio del cilindro y V_0 es la altura de la barrera de potencial que simula el efecto del medio que rodea al átomo.

De acuerdo a la Ec. (2.8) de la sección 2.1 y usando la función de onda para el átomo de Hidrógeno libre dada por la Ec. (2.13) de la sección 2.2, la función variacional correspondiente al estado base se puede definir como:

$$\Psi_c = \left\{ \begin{array}{ll} \Psi_i = A(\rho_0 - \beta\rho) \exp\left[-\alpha(\rho^2 + z^2)^{\frac{1}{2}}\right] & 0 \leq \rho \leq \rho_0 \\ \Psi_e = B \exp\left[-\alpha(\rho^2 + z^2)^{\frac{1}{2}}\right] \exp(-\kappa\rho) & \rho_0 \leq \rho < \infty \end{array} \right\} \quad (2.41)$$

donde A y B son constantes de normalización y α , β y κ son parámetros variacionales por determinar. Como se puede notar, la información sobre penetrabilidad de la frontera se ha

introducido en la función auxiliar $(\rho_0 - \beta\rho)$ a través del parámetro β .

La condición de continuidad para la derivada logarítmica de Ψ en $\rho = \rho_0$, que de acuerdo con la Ec. (2.5) puede escribirse como:

$$\frac{1}{\Psi_i} \frac{\partial \Psi_i}{\partial \rho} \Big|_{\rho=\rho_0} = \frac{1}{\Psi_e} \frac{\partial \Psi_e}{\partial \rho} \Big|_{\rho=\rho_0} \quad (2.42)$$

relaciona κ con β . Esta relación es:

$$\kappa = \frac{\beta}{(1 - \beta) \rho_0} \quad (2.43)$$

De esta manera solo es necesario determinar dos parámetros para minimizar la funcional de la energía.

La condición de continuidad para Ψ en la frontera de la región de confinamiento, esto es, en $\rho = \rho_0$, relaciona B con A :

$$B = A \rho_0 (1 - \beta) \exp\left(\frac{\beta}{1 - \beta}\right) \quad (2.44)$$

Por otra parte, la funcional de la energía se puede construir utilizando las Ecs. (2.39) a (2.44) y su minimización con respecto a los parámetros α y β se realiza con la condición de que la función de onda total esté normalizada.

La constante de normalización se calcula de:

$$\int_{V_i} |\Psi_i|^2 d^3x + \int_{V_e} |\Psi_e|^2 d^3x = A^2 I_{N_1} + B^2 I_{N_2} = 1 \quad (2.45)$$

o

$$A = \frac{1}{\left[I_{N_1} + \rho_0^2 (1 - \beta)^2 \exp\left(\frac{2\beta}{1 - \beta}\right) I_{N_2} \right]^{\frac{1}{2}}} \quad (2.46)$$

donde:

$$I_{N_1} = 4\pi \int_0^{\rho_0} (\rho_0 - \beta\rho)^2 \rho^2 K_1(2\alpha\rho) d\rho \quad (2.47)$$

e

$$I_{N_2} = 4\pi \int_{\rho_0}^{\infty} \exp\left[-\frac{2\beta}{(1 - \beta)\rho_0}\rho\right] \rho^2 K_1(2\alpha\rho) d\rho \quad (2.48)$$

La energía total está dada por:

$$\langle E \rangle = \langle E_i \rangle + \langle E_e \rangle \quad (2.59)$$

Para simplificar el cálculo de la energía del estado base para este sistema, se optó por utilizar únicamente un parámetro variacional, es decir, consideramos que

$$\beta = \alpha \quad (2.60)$$

y

$$\kappa = \frac{\beta}{(1 - \beta) \rho_0} = \frac{\alpha}{(1 - \alpha) \rho_0} \quad (2.61)$$

Con esta selección, es interesante notar que cuando $V_0 \rightarrow \infty$, $\alpha \rightarrow 1$, $\kappa \rightarrow \infty$ y $\Psi_e \rightarrow 0$, como se esperaba.

En la Fig. 2-4 se muestran los resultados para la energía del estado base en función del radio del cilindro y de la altura de la barrera de potencial. En esta gráfica se observa que la energía crece al disminuir el radio del cilindro y por otra parte, cuando el radio del cilindro aumenta la energía de este estado tiende al valor -0.5 hartrees que corresponde a la energía del estado base del átomo de Hidrógeno libre; además, para valores más altos del potencial de confinamiento se obtienen valores más altos en la energía del estado base, aproximándose cada vez más a aquéllos de una barrera de potencial infinita. Este tipo de comportamiento ha sido estudiado por Marín para el átomo de Hidrógeno e iones moleculares de H_2^+ y HeH^{++} confinados en cajas esféricas penetrables [1], y por Nag y Gangopadhyay para electrones y huecos pesados en alambres cilíndricos y elípticos de $Ga_{0.47}In_{0.53}As/InP$ para lo cual desarrollaron la función de onda en términos de funciones ortogonales bidimensionales reduciendo la ecuación diferencial de Schrödinger a una ecuación matricial de eigenvalores [32].

Energía de amarre del átomo de Hidrógeno confinado en un cilindro penetrable con el núcleo en el eje.

La energía de amarre E_a para el átomo de Hidrógeno confinado en un cilindro de radio ρ_0 se define como la energía del estado base del sistema sin la interacción coulombiana E_w , menos la

La energía dentro del cilindro viene dada por:

$$\langle E_i \rangle = \langle T_i \rangle + \langle V_i \rangle = \langle \Psi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \Psi_i \rangle + \langle \Psi_i | -(\rho^2 + z^2)^{-\frac{1}{2}} | \Psi_i \rangle \quad (2.49)$$

o

$$\langle E_i \rangle = A^2 \left[-\frac{1}{2} \alpha^2 I_{N_1} + (\alpha - 1) I_{1i} - \alpha \beta I_{2i} + \frac{1}{2} \beta I_{3i} \right] \quad (2.50)$$

donde

$$I_{1i} = 4\pi \int_0^{\rho_0} (\rho_0 - \beta\rho)^2 \rho K_0(2\alpha\rho) d\rho \quad (2.51)$$

$$I_{2i} = 4\pi \int_0^{\rho_0} (\rho_0 - \beta\rho) \rho^2 K_0(2\alpha\rho) d\rho \quad (2.52)$$

e

$$I_{3i} = 4\pi \int_0^{\rho_0} (\rho_0 - \beta\rho) \rho K_1(2\alpha\rho) d\rho \quad (2.53)$$

La energía fuera del cilindro viene dada por:

$$\langle E_e \rangle = \langle T_e \rangle + \langle V_e \rangle = \langle \Psi_e | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \Psi_e \rangle + \langle \Psi_e | V_0 | \Psi_e \rangle \quad (2.54)$$

o

$$\langle E_e \rangle = B^2 \left\{ \left[-\frac{1}{2} \left(\alpha^2 + \frac{\beta^2}{(1-\beta)^2 \rho_0^2} \right) + V_0 \right] I_{N_2} + \alpha I_{1e} - \frac{\alpha\beta}{(1-\beta)\rho_0} I_{2e} + \frac{1}{2} \frac{\beta}{(1-\beta)\rho_0} I_{3e} \right\} \quad (2.55)$$

donde

$$I_{1e} = 4\pi \int_{\rho_0}^{\infty} \exp \left[-\frac{2\beta}{(1-\beta)\rho_0} \rho \right] \rho K_0(2\alpha\rho) d\rho \quad (2.56)$$

$$I_{2e} = 4\pi \int_{\rho_0}^{\infty} \exp \left[-\frac{2\beta}{(1-\beta)\rho_0} \rho \right] \rho^2 K_0(2\alpha\rho) d\rho \quad (2.57)$$

e

$$I_{3e} = 4\pi \int_{\rho_0}^{\infty} \exp \left[-\frac{2\beta}{(1-\beta)\rho_0} \rho \right] \rho K_1(2\alpha\rho) d\rho \quad (2.58)$$

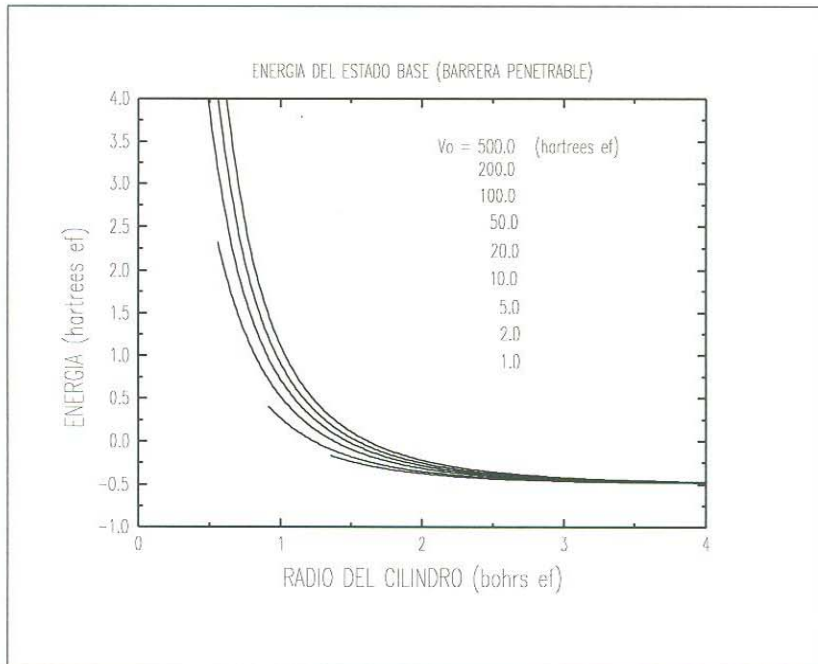


Figura 2-4: Energía del estado base del átomo de Hidrógeno confinado en un cilindro penetrable con el núcleo en el eje en función del radio del cilindro y de la altura de la barrera de potencial.

energía del estado base en la presencia de la interacción electrón-núcleo E_0 , es decir,

$$E_a = E_w - E_0 \quad (2.62)$$

La energía de amarre definida de esta manera es una cantidad positiva.

En la Fig. 2-5 se muestra la variación de la energía de amarre E_a del átomo de Hidrógeno confinado en un cilindro penetrable con el núcleo en el eje en función del radio del cilindro, para distintos valores de la barrera de potencial finita. En esta gráfica se observa que para un valor dado de la barrera de potencial finita la energía de amarre se incrementa desde su valor de volumen a medida que el radio disminuye, alcanza un valor máximo, y cae al valor característico del material de la barrera conforme el radio tiende a cero. Esto se debe a que conforme el radio del cilindro disminuye la función de onda del electrón se comprime haciendo que la energía de amarre se incremente. Sin embargo, por debajo de un cierto valor de ρ_0 los estados se escapan, como consecuencia del valor finito de V_0 y entonces la energía de amarre empieza a decrecer hasta que alcanza un valor característico del material de la barrera. Este tipo de efecto se ha

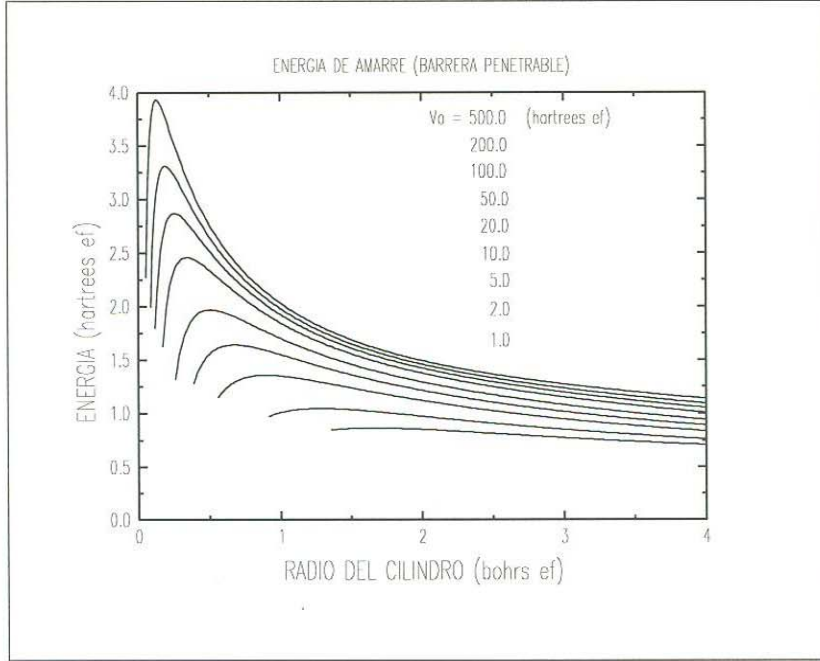


Figura 2-5: Energía de amarre del átomo de Hidrógeno confinado en un cilindro penetrable con el núcleo en el eje en función del radio del cilindro y de la altura de la barrera de potencial.

estudiado para el caso de excitones pesados y ligeros confinados en alambres cuánticos [28], así como para impurezas hidrogenoides en alambres cuánticos de GaAs-Ga_{1-x}Al_xAs [33], [34], y excitones en alambres cuánticos en presencia de campos magnéticos [35].

2.4.2 El átomo de Hidrógeno en un cilindro penetrable con el núcleo fuera del eje.

El hamiltoniano correspondiente a este sistema puede escribirse como:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r'} + V_c(\rho) \quad (2.63)$$

con

$$V_c = \begin{cases} 0 & 0 \leq \rho \leq \rho_0 \\ V_0 & \rho_0 \leq \rho < \infty \end{cases} \quad (2.64)$$

donde $r' = |\mathbf{r} - b\hat{\mathbf{i}}|$, $b\hat{\mathbf{i}}$ es la posición del núcleo del átomo de Hidrógeno respecto al origen localizado en el eje del cilindro y $|\mathbf{r} - b\hat{\mathbf{i}}| = (\rho^2 + b^2 + z^2 - 2\rho b \cos \varphi)^{\frac{1}{2}}$ es la distancia del electrón

al núcleo; además, ρ_0 es el radio del cilindro y V_0 es la altura de la barrera de potencial que simula el efecto del medio que rodea al átomo.

De acuerdo a los resultados de la sección anterior, la función variacional correspondiente al estado base se puede definir como:

$$\Psi_c = \left\{ \begin{array}{ll} \Psi_i = A(\rho_0 - \alpha\rho) \exp[-\alpha|\mathbf{r} - \widehat{b\mathbf{i}}|] & 0 \leq \rho \leq \rho_0 \\ \Psi_e = B \exp[-\alpha|\mathbf{r} - \widehat{b\mathbf{i}}|] \exp(-\kappa\rho) & \rho_0 \leq \rho < \infty \end{array} \right\} \quad (2.65)$$

donde A y B son constantes de normalización y α , y κ son parámetros variacionales por determinar. Como se puede notar, la información sobre penetrabilidad de la frontera se ha introducido en la función auxiliar $(\rho_0 - \alpha\rho)$ a través del parámetro α .

La condición de continuidad para la derivada logarítmica de Ψ en $\rho = \rho_0$, que de acuerdo con la Ec. (2.5) puede escribirse como:

$$\frac{1}{\Psi_i} \frac{\partial \Psi_i}{\partial \rho} \Big|_{\rho=\rho_0} = \frac{1}{\Psi_e} \frac{\partial \Psi_e}{\partial \rho} \Big|_{\rho=\rho_0} \quad (2.66)$$

relaciona κ con α . Esta relación es:

$$\kappa = \frac{\alpha}{(1 - \alpha)\rho_0} \quad (2.67)$$

De esta manera solo es necesario determinar un parámetro variacional para minimizar la funcional de la energía.

La condición de continuidad para Ψ en la frontera de la región de confinamiento, esto es, en $\rho = \rho_0$, relaciona B con A :

$$B = A\rho_0(1 - \alpha) \exp\left(\frac{\alpha}{1 - \alpha}\right) \quad (2.68)$$

Por otra parte, la funcional de la energía se puede construir utilizando las Ecs. (2.63) a (2.68) y su minimización con respecto al parámetro α se realiza con la condición de que la función de onda total esté normalizada.

La constante de normalización se calcula de:

$$\int_{V_i} |\Psi_i|^2 d^3x + \int_{V_e} |\Psi_e|^2 d^3x = A^2 I_{N_1} + B^2 I_{N_2} = 1 \quad (2.69)$$

o

$$A = \frac{1}{\left[I_{N_1} + \rho_0^2 (1 - \alpha)^2 \exp\left(\frac{2\alpha}{1-\alpha}\right) I_{N_2} \right]^{\frac{1}{2}}} \quad (2.70)$$

donde:

$$I_{N_1} = 2 \int_0^{2\pi} \int_0^{\rho_0} (\rho_0 - \alpha\rho)^2 u_0 \rho K_1(2\alpha u_0) d\rho d\varphi \quad (2.71)$$

e

$$I_{N_2} = 2 \int_0^{2\pi} \int_{\rho_0}^{\infty} \exp\left[-\frac{2\alpha}{(1-\alpha)\rho_0}\rho\right] u_0 \rho K_1(2\alpha u_0) d\rho d\varphi \quad (2.72)$$

en las integrales I_{N_1} e I_{N_2} , $u_0 = (\rho^2 + b^2 - 2\rho b \cos \varphi)^{\frac{1}{2}}$.

La energía dentro del cilindro viene dada por:

$$\langle E_i \rangle = \langle T_i \rangle + \langle V_i \rangle = \langle \Psi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \Psi_i \rangle + \langle \Psi_i \left| -(\rho^2 + b^2 + z^2 - 2\rho b \cos \varphi)^{-\frac{1}{2}} \right| \Psi_i \rangle \quad (2.73)$$

o

$$\langle E_i \rangle = A^2 \left[-\frac{1}{2} \alpha^2 I_{N_1} + (\alpha - 1) I_{1i} - \alpha^2 I_{2i} + \frac{1}{2} \alpha I_{3i} \right] \quad (2.74)$$

donde

$$I_{1i} = 2 \int_0^{2\pi} \int_0^{\rho_0} (\rho_0 - \alpha\rho)^2 \rho K_0(2\alpha u_0) d\rho d\varphi \quad (2.75)$$

$$I_{2i} = 2 \int_0^{2\pi} \int_0^{\rho_0} (\rho_0 - \alpha\rho) (\rho - b \cos \varphi) \rho K_0(2\alpha u_0) d\rho d\varphi \quad (2.76)$$

e

$$I_{3i} = 2 \int_0^{2\pi} \int_0^{\rho_0} (\rho_0 - \alpha\rho) u_0 K_1(2\alpha u_0) d\rho d\varphi \quad (2.77)$$

La energía fuera del cilindro viene dada por:

$$\langle E_e \rangle = \langle T_e \rangle + \langle V_e \rangle = \langle \Psi_e \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \Psi_e \rangle + \langle \Psi_e | V_0 | \Psi_e \rangle \quad (2.78)$$

o

$$\langle E_e \rangle = B^2 \left\{ \left[\frac{1}{2} \left(\alpha^2 + \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)^2 \rho_0^2} \right) + V_0 \right] I_{N_2} + \alpha I_{1e} - \frac{\alpha^2}{(1-\alpha) \rho_0} I_{2e} + \frac{1}{2} \frac{\alpha}{(1-\alpha) \rho_0} I_{3e} \right\} \quad (2.79)$$

donde

$$I_{1e} = 2 \int_0^{2\pi} \int_{\rho_0}^{\infty} \exp \left[-\frac{2\alpha}{(1-\alpha) \rho_0} \rho \right] \rho K_0(2\alpha u_0) d\rho d\varphi \quad (2.80)$$

$$I_{2e} = 2 \int_0^{2\pi} \int_{\rho_0}^{\infty} \exp \left[-\frac{2\alpha}{(1-\alpha) \rho_0} \rho \right] (\rho - b \cos \varphi) \rho K_0(2\alpha u_0) d\rho d\varphi \quad (2.81)$$

e

$$I_{3e} = 2 \int_0^{2\pi} \int_{\rho_0}^{\infty} \exp \left[-\frac{2\alpha}{(1-\alpha) \rho_0} \rho \right] u_0 K_1(2\alpha u_0) d\rho d\varphi \quad (2.82)$$

La energía total está dada por:

$$\langle E \rangle = \langle E_i \rangle + \langle E_e \rangle \quad (2.83)$$

En la Figs. 2-6 a 2-8 se muestran las energías del estado base del átomo de Hidrógeno en función de la posición relativa del núcleo respecto al eje del cilindro $\left(\frac{b}{\rho_0}\right)$, para diferentes valores de ρ_0 y diferentes alturas de la barrera de potencial. En cada caso podemos notar que la energía del estado base crece a medida que el núcleo se acerca a la frontera, y que a valores mayores del potencial de confinamiento le corresponden valores más altos de la energía; además, como era de esperarse, la energía del estado base decrece conforme aumenta el tamaño del radio del cilindro confinador.

En síntesis, podemos mencionar que la aplicación del método variacional directo en el cálculo de la energía del estado base y de la energía de amarre conduce a resultados que describen cualitativamente y en forma razonable las diferentes condiciones bajo las cuales se ha confinado al átomo de Hidrógeno dentro de una región cilíndrica. Aún cuando sólo hemos considerado el uso de un único parámetro variacional en las funciones de onda propuestas en el caso de frontera penetrable para realizar una primera aproximación, hemos obtenido resultados similares a los obtenidos en otro tipo de sistemas confinados.

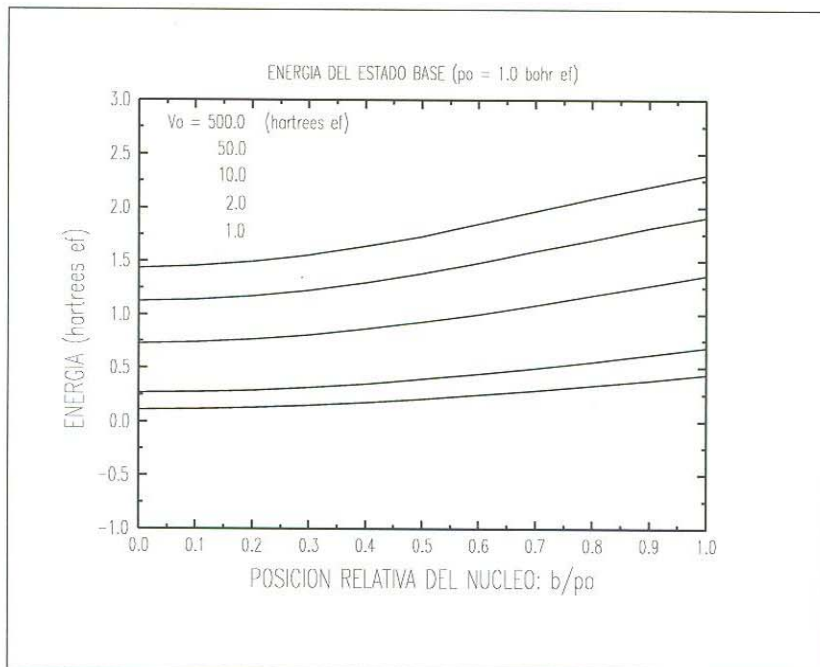


Figura 2-6: Energía del estado base del átomo de Hidrógeno confinado en un cilindro penetrable de radio $p_0 = 1.0$ bohr ef. en función de la posición relativa del núcleo y de la altura de la barrera de potencial.

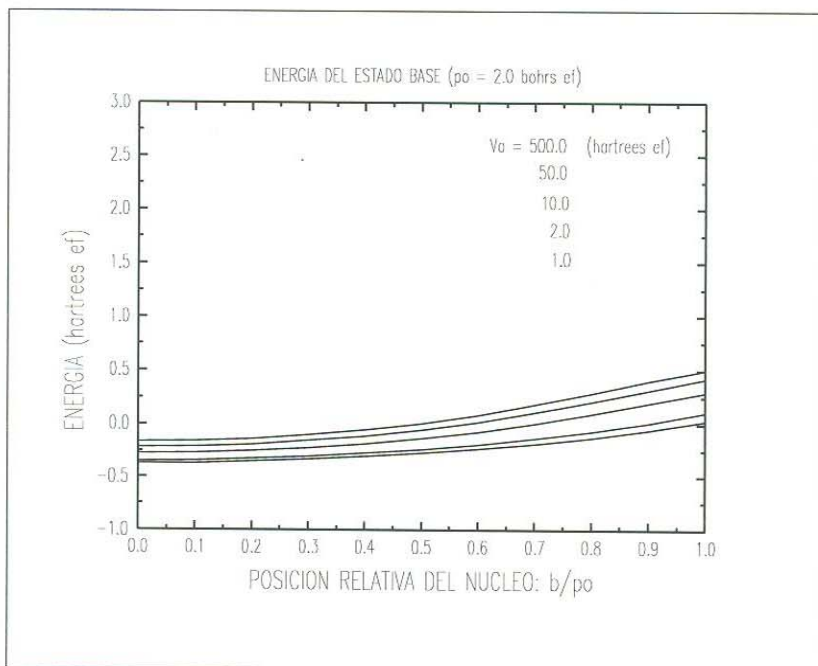


Figura 2-7: Energía del estado base del átomo de Hidrógeno confinado en un cilindro penetrable de radio $p_0 = 2.0$ bohrs ef. en función de la posición relativa del núcleo y de la altura de la barrera de potencial.

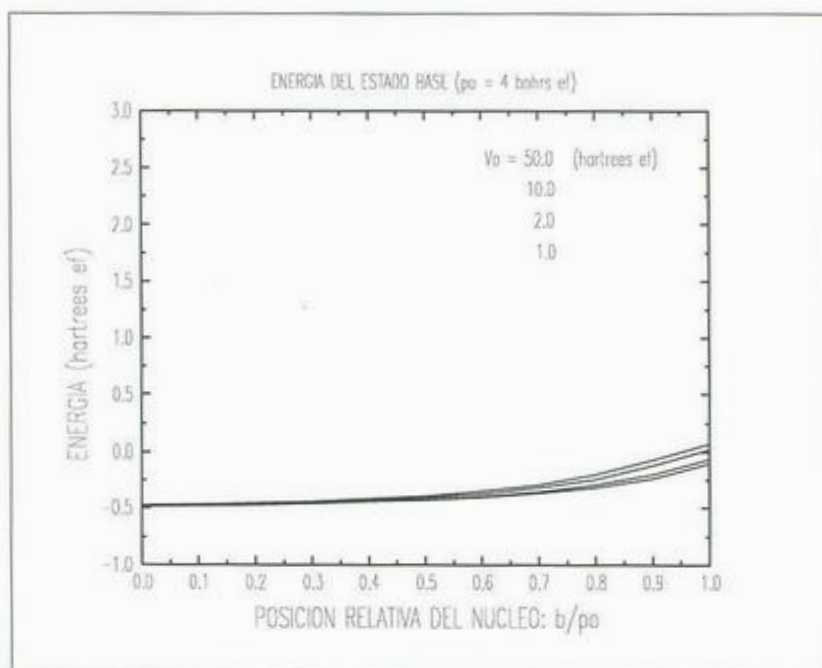


Figura 2-8: Energía del estado base del átomo de Hidrógeno confinado en un cilindro penetrable de radio $p_0 = 4.0$ bohrs ef. en función de la posición relativa del núcleo y de la altura de la barrera de potencial.

Capítulo 3

Propiedades ópticas.

3.1 Introducción.

En este capítulo se extiende la aplicación del método variacional directo al cálculo de estados excitados del átomo de Hidrógeno confinado en una región con simetría cilíndrica; en particular, se estudian los estados tipo $2p$. El propósito es predecir el pico de absorción debido a la transición $1s$ - $2p$ en este sistema como función del tamaño del cilindro y del grado de confinamiento. Para ello, se obtiene primero la energía de transición entre los estados $1s$ y $2p$ y las intensidades de oscilador entre estos estados.

La intensidad de oscilador f_0 se define como [1], [21]:

$$f_0 = \frac{2}{3} |\langle 1s | \mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{e}} | 2p \rangle|^2 \Delta E \quad (3.1)$$

donde $\hat{\mathbf{e}}$ es el vector de polarización de la luz incidente y

$$\Delta E = E_{2p} - E_{1s} \quad (3.2)$$

es la energía de transición entre los estados $1s$ y $2p$.

3.2 Estados tipo 2p.

Las funciones de onda variacionales para los estados tipo 2p pueden construirse de acuerdo a como se planteó en las secciones 2.1, 2.2 y 2.3. Para ello, debemos tener en mente que el principio del mínimo no es válido para estados más altos excepto si la función de prueba es ortogonal a todos los estados más bajos. Para comprobar lo anterior, tomamos el estado n -ésimo con energía exacta E_n y suponemos que la función de prueba χ es ortogonal a todas las Ψ_n para $E < E_n$, esto es, $\int \Psi_l^* \chi d\tau = 0$ para $l = 0, 1, \dots, n - 1$. Si expresamos a χ como una superposición de estados exactos, sin considerar los términos $E < E_n$, entonces tenemos que

$$\chi = \sum_{k \geq n} a_k \Psi_k \quad (3.3)$$

y, por lo tanto,

$$\int \chi^* (\beta) \hat{H} \chi (\beta) d\tau = E (\beta) = \sum_{k \geq n} |a_k|^2 E_k \geq E_n \quad (3.4)$$

Esta condición de ortogonalidad, en general, es difícil de lograr porque se necesita conocer todas las funciones de estado exactas para $E < E_n$. Afortunadamente, en la práctica se pueden usar propiedades de simetría para asegurar esta ortogonalidad entre los estados más bajos. Por ejemplo, en un potencial simétrico los estados pares y los estados impares automáticamente son ortogonales entre sí. Por lo tanto, el estado par más bajo y el estado impar más bajo satisfacen un principio mínimo. En general, el mejor resultado que se puede obtener es lograr que la función de prueba sea ortogonal a los estados conocidos más bajos aunque sean aproximados, pero el método pierde su validez a medida que crece el número cuántico de los estados. Tomando en cuenta esta condición de ortogonalidad, a continuación se presentan los resultados obtenidos para la energía del primer estado excitado considerando la dependencia angular en la función de distribución del electrón, esto es, la orientación de los orbitales atómicos en el espacio.

Estudiaremos los casos en los cuales el átomo de Hidrógeno está confinado tanto en un cilindro impenetrable como en uno penetrable, y con el núcleo en el eje del cilindro ó fuera de éste.

3.3 El átomo de Hidrógeno confinado en un alambre cuántico impenetrable.

En esta sección se describe el uso del método variacional directo en el estudio aproximado de los primeros estados excitados del átomo de Hidrógeno confinado en una región cuya frontera tiene simetría cilíndrica. Para estudiar este sistema por medio de este método, la función de prueba se construye de acuerdo a como se ha indicado en la sección 2.1 y en este caso puede escribirse como:

$$\Psi_{\ell m}(r, \theta, \varphi) = N_{\ell}(\rho - \rho_0)(2\beta r)^{\ell} \exp(-\beta r) F(-n + \ell + 1, 2\ell + 2; 2\beta r) Y_{\ell}^m(\theta, \varphi) \quad (3.5)$$

donde ρ_0 es el radio de la región de confinamiento y β es un parámetro variacional por determinar.

Este tipo de funciones permiten estudiar estados tipo $2p$, que se obtienen cuando $n = 2$, $\ell = 1$ y $m = +1, -1, 0$, que corresponden a los estados $2p_x$, $2p_y$ y $2p_z$, respectivamente.

3.3.1 El átomo de Hidrógeno en un cilindro impenetrable con el núcleo en el eje.

En la sección 2.3.1 se aplicó el método variacional directo para estudiar la energía del estado base del átomo de Hidrógeno confinado en una región con geometría cilíndrica con frontera impenetrable y con el núcleo en el eje de simetría de la región de confinamiento. En esta sección se discutirá el caso correspondiente a los estados excitados tipo $2p$. El hamiltoniano adecuado para este sistema es:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r} + V_c(\rho) \quad (3.6)$$

con

$$V_c(\rho) = \left\{ \begin{array}{ll} 0 & 0 \leq \rho \leq \rho_0 \\ \infty & \rho_0 \leq \rho < \infty \end{array} \right\} \quad (3.7)$$

donde $r = (\rho^2 + z^2)^{\frac{1}{2}}$ es la distancia del electrón al núcleo, ρ_0 es el radio del cilindro y $V_c(\rho)$ es el potencial de confinamiento que simula el efecto del medio que rodea al átomo.

Estado tipo $2p_x$.

Para estudiar la energía de este estado partimos de la Ec. (3.5), usando las condiciones señaladas al final de la sección 3.3, con lo que la función variacional correspondiente adquiere la siguiente forma:

$$\Psi_c = B(\rho - \rho_0) \exp(-\beta r) \rho \cos \varphi \quad (3.8)$$

donde B es una constante de normalización y β es un parámetro variacional por determinar.

Esta selección para la función de prueba asegura el cumplimiento de la condición de ortogonalidad mencionada en la sección 3.2, dado que los armónicos esféricos tienen esta propiedad. Así, la integral $\langle 1s | 2p_x \rangle = 0$, porque la parte de la integral que se realiza en la coordenada φ se anula.

La constante de normalización se calcula de:

$$\int_V |\Psi_c|^2 d^3x = B^2 I_N = 1, \quad \text{ó} \quad B = \frac{1}{\sqrt{I_N}} \quad (3.9)$$

donde

$$I_N = 2\pi \int_0^{\rho_0} (\rho - \rho_0)^2 \rho^4 K_1(2\beta\rho) d\rho \quad (3.10)$$

aquí, $K_1(2\beta\rho)$ es la función de Bessel modificada de orden 1 con parámetros β y ρ .

Con las Ecs. (3.6) y (3.8) se puede construir la expresión de la funcional de la energía para este estado excitado y el parámetro β se encuentra minimizando dicha expresión. En este caso, la energía viene dada por:

$$\langle E \rangle = \langle T \rangle + \langle V \rangle = \langle \Psi_c | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \Psi_c \rangle + \langle \Psi_c | -(\rho^2 + z^2)^{-\frac{1}{2}} | \Psi_c \rangle \quad (3.11)$$

o

$$\langle E \rangle = -\frac{1}{2}\beta^2 + B^2 \left[(2\beta - 1) I_1 + \beta I_2 - \frac{3}{2} I_3 \right] \quad (3.12)$$

donde

$$I_1 = 2\pi \int_0^{\rho_0} (\rho - \rho_0)^2 \rho^3 K_0(2\beta\rho) d\rho \quad (3.13)$$

$$I_2 = 2\pi \int_0^{\rho_0} (\rho - \rho_0) \rho^4 K_0(2\beta\rho) d\rho \quad (3.14)$$

e

$$I_3 = 2\pi \int_0^{\rho_0} (\rho - \rho_0) \rho^3 K_1(2\beta\rho) d\rho \quad (3.15)$$

aquí, $K_0(2\beta\rho)$ es la función de Bessel modificada de orden 0, con parámetros β y ρ .

Estado tipo $2p_y$.

Este estado se puede estudiar de manera similar al estado $2p_x$ utilizando para ello una función de onda de la forma:

$$\Psi_c = B (\rho - \rho_0) \exp(-\beta r) \rho \sin\varphi \quad (3.16)$$

Debido a la simetría de la frontera de confinamiento en el plano xy el comportamiento del estado $2p_y$ es idéntico que el obtenido para el estado $2p_x$.

Estado tipo $2p_z$.

En este caso, la función de onda variacional puede definirse de la siguiente manera:

$$\Psi_c = B (\rho - \rho_0) \exp(-\beta r) z \quad (3.17)$$

La energía viene dada ahora por la siguiente expresión:

$$\langle E \rangle = -\frac{1}{2}\beta^2 + B^2 \left[(2\beta - 1) I_1 + \beta I_2 - \frac{1}{2} I_3 \right] \quad (3.18)$$

donde la constante de normalización B puede calcularse con la Ec. (3.9) pero ahora la integral I_N tiene la siguiente forma:

$$I_N = 4\pi \int_0^{\rho_0} \frac{1}{2\beta} (\rho - \rho_0)^2 \rho^3 \left[K_0(2\beta\rho) + \frac{1}{\beta\rho} K_1(2\beta\rho) \right] d\rho \quad (3.19)$$

y las integrales I_1 , I_2 e I_3 que aparecen en la expresión de la energía dada por la Ec. (3.18) pueden escribirse como sigue:

$$I_1 = 4\pi \int_0^{\rho_0} \frac{1}{2\beta} (\rho - \rho_0)^2 \rho^2 K_1(2\beta\rho) d\rho \quad (3.20)$$

3.3.2 El átomo de Hidrógeno en un cilindro impenetrable con el núcleo fuera del eje.

El hamiltoniano correspondiente a este sistema es:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + \frac{1}{r'} + V_c(\rho) \quad (3.23)$$

con

$$V_c(\rho) = \left\{ \begin{array}{ll} 0 & 0 \leq \rho \leq \rho_0 \\ \infty & \rho_0 \leq \rho < \infty \end{array} \right\} \quad (3.24)$$

donde $r' = (\rho^2 + b^2 + z^2 - 2\rho b \cos \varphi)^{\frac{1}{2}}$ es la distancia del electrón al núcleo y $\hat{b}\hat{i}$ es la posición del núcleo respecto al eje del cilindro; además, ρ_0 es el radio del cilindro y $V_c(\rho)$ es la barrera de potencial que simula el efecto del medio que rodea al átomo.

En este caso, cuando el núcleo está fuera del eje de simetría de la región de confinamiento, no es posible encontrar de manera inmediata funciones de onda para los estados tipo $2p_x$ y $2p_y$ que tengan la forma propuesta en la sección anterior y que satisfagan la condición de ortogonalidad que el método requiere, por lo que el estudio de estos estados escapa del alcance de este trabajo y solo se analiza el estado tipo $2p_z$ el cual sí cumple con la condición de ortogonalidad mencionada en la sección 3.2.

Estado tipo $2p_z$.

Para este estado, la función de onda variacional puede definirse de la siguiente manera:

$$\Psi_c = B(\rho - \rho_0) \exp(-\beta r') z' \quad 0 \leq \rho \leq \rho_0 \quad (3.25)$$

donde $z' = z$, y β es un parámetro variacional por determinar. De esta manera, la integral $\langle 1s | 2p_z \rangle = 0$, porque la parte de la integral que se realiza en la coordenada z' se anula.

La energía viene dada ahora por la siguiente expresión:

$$\langle E \rangle = -\frac{1}{2}\beta^2 + B^2 \left[(2\beta - 1) I_1 + \beta I_2 - \frac{1}{2} I_3 \right] \quad (3.26)$$

donde la constante de normalización B puede calcularse con la Ec. (3.9) pero ahora la integral

I_N tiene la siguiente forma:

$$I_N = 2 \int_0^{2\pi} \int_0^{\rho_0} \frac{1}{2\beta} (\rho - \rho_0)^2 \rho u_0^2 \left[K_0(2\beta u_0) + \frac{1}{\beta u_0} K_1(2\beta u_0) \right] d\rho d\varphi \quad (3.27)$$

y las integrales I_1 , I_2 e I_3 que aparecen en la expresión de la energía dada por la Ec. (3.26) pueden escribirse como sigue:

$$I_1 = 2 \int_0^{2\pi} \int_0^{\rho_0} \frac{1}{2\beta} (\rho - \rho_0)^2 \rho u_0 K_1(2\beta u_0) d\rho d\varphi \quad (3.28)$$

$$I_2 = 2 \int_0^{2\pi} \int_0^{\rho_0} \frac{1}{2\beta} (\rho - \rho_0) (\rho - b \cos \varphi) \rho u_0 K_1(2\beta u_0) d\rho d\varphi \quad (3.29)$$

$$I_3 = 2 \int_0^{2\pi} \int_0^{\rho_0} \frac{1}{2\beta} (\rho - \rho_0) u_0^2 \left[K_0(2\beta u_0) + \frac{1}{\beta u_0} K_1(2\beta u_0) \right] d\rho d\varphi \quad (3.30)$$

en estas integrales, $u_0 = (\rho^2 + b^2 - 2\rho b \cos \varphi)^{\frac{1}{2}}$, y $K_0(2\beta u_0)$ y $K_1(2\beta u_0)$ son de nuevo las funciones de Bessel modificadas de orden 0 y 1, respectivamente, con parámetros β y u_0 .

En la Fig. 3-2 se muestran las energías del estado excitado $2p_z$ en función de la posición relativa del núcleo respecto al eje del cilindro $\left(\frac{b}{\rho_0}\right)$, para diferentes valores de ρ_0 . En esta gráfica podemos notar que la energía del estado excitado $2p_z$ crece a medida que el núcleo se acerca a la frontera; además, como era de esperarse, la energía del estado decrece conforme aumenta el tamaño del radio del cilindro confinador.

3.4 El átomo de Hidrógeno confinado en un alambre cuántico penetrable.

En la sección anterior se aplicó el método variacional directo para estudiar la energía de los primeros estados excitados tipo $2p$ del átomo de Hidrógeno confinado en una región con frontera impenetrable. En esta sección se discutirá el caso de frontera penetrable. El efecto del confinamiento se introduce como una barrera de potencial de altura V_0 .

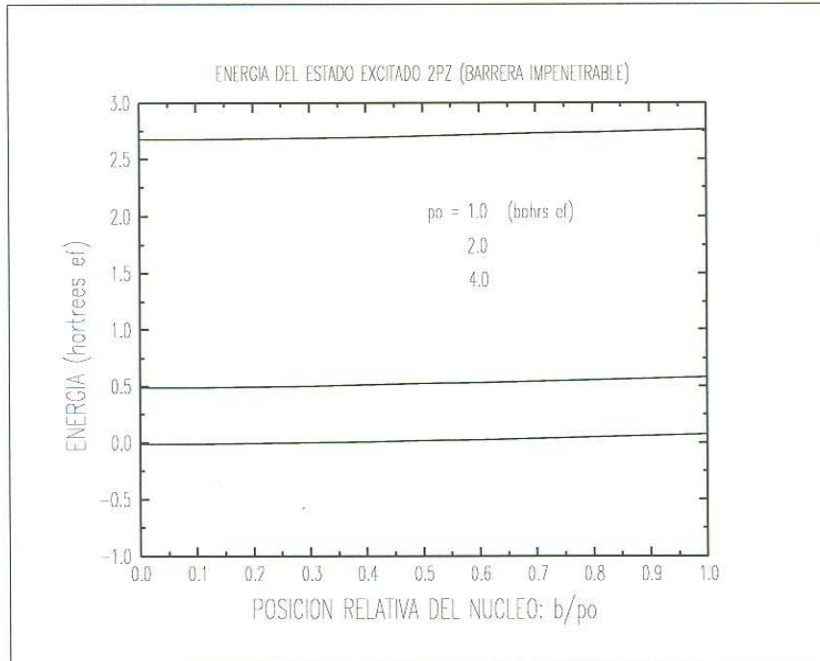


Figura 3-2: Energías del estado excitado 2pz del átomo de Hidrógeno confinado en un cilindro impenetrable con el núcleo fuera del eje en función de la posición relativa del núcleo, para varios radios del cilindro de confinamiento.

3.4.1 El átomo de Hidrógeno en un cilindro penetrable con el núcleo en el eje.

El hamiltoniano adecuado para este sistema es:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r} + V_c(\rho) \quad (3.31)$$

con

$$V_c(\rho) = \begin{cases} 0 & 0 \leq \rho \leq \rho_0 \\ V_0 & \rho_0 \leq \rho < \infty \end{cases} \quad (3.32)$$

donde $r = (\rho^2 + z^2)^{\frac{1}{2}}$ es la distancia del electrón al núcleo, ρ_0 es el radio del cilindro y V_0 es el potencial de confinamiento que simula el efecto del medio que rodea al átomo.

Estado tipo $2p_x$.

La función variacional correspondiente a este estado se puede definir como:

$$\Psi_c = \left\{ \begin{array}{ll} \Psi_i = C(\rho_0 - \beta\rho) \exp(-\beta r) \rho \cos \varphi & 0 \leq \rho \leq \rho_0 \\ \Psi_e = D \exp(-\beta r) \exp(-\kappa\rho) \rho \cos \varphi & \rho_0 \leq \rho < \infty \end{array} \right\} \quad (3.33)$$

donde C y D son constantes de normalización, y β y κ son parámetros variacionales por determinar. Como se puede notar, la información sobre la penetrabilidad de la frontera se ha introducido de la misma manera que en la sección 2.4.1 utilizando la función auxiliar $(\rho_0 - \beta\rho)$ con el parámetro variacional β .

La aplicación de las condiciones de continuidad en la frontera dan como resultado las siguientes relaciones:

$$\kappa = \frac{\beta}{(1 - \beta)\rho_0} \quad (3.34)$$

y

$$D = C\rho_0(1 - \beta) \exp\left(\frac{\beta}{1 - \beta}\right) \quad (3.35)$$

La constante de normalización se calcula de:

$$\int_{V_i} |\Psi_i|^2 d^3x + \int_{V_e} |\Psi_e|^2 d^3x = C^2 I_{N_1} + D^2 I_{N_2} = 1 \quad (3.36)$$

o

$$C = \frac{1}{\left[I_{N_1} + \rho_0^2 (1 - \beta)^2 \exp\left(\frac{2\beta}{1 - \beta}\right) I_{N_2} \right]^{\frac{1}{2}}} \quad (3.37)$$

donde:

$$I_{N_1} = 2\pi \int_0^{\rho_0} (\rho_0 - \beta\rho)^2 \rho^4 K_1(2\beta\rho) d\rho \quad (3.38)$$

e

$$I_{N_2} = 2\pi \int_{\rho_0}^{\infty} \exp\left[\frac{2\beta}{(1 - \beta)\rho_0}\rho\right] \rho^4 K_1(2\beta\rho) d\rho \quad (3.39)$$

La energía dentro del cilindro viene dada por:

$$\langle E_i \rangle = \langle T_i \rangle + \langle V_i \rangle = \langle \Psi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \Psi_i \rangle + \langle \Psi_i \left| -(\rho^2 + z^2)^{-\frac{1}{2}} \right| \Psi_i \rangle \quad (3.40)$$

o

$$\langle E_i \rangle = C^2 \left[-\frac{1}{2} \beta^2 I_{N1} + (2\beta - 1) I_{1i} - \beta^2 I_{2i} + \frac{3}{2} \beta I_{3i} \right] \quad (3.41)$$

donde

$$I_{1i} = 2\pi \int_0^{\rho_0} (\rho_0 - \beta\rho)^2 \rho^3 K_0(2\beta\rho) d\rho \quad (3.42)$$

$$I_{2i} = 2\pi \int_0^{\rho_0} (\rho_0 - \beta\rho) \rho^4 K_0(2\beta\rho) d\rho \quad (3.43)$$

e

$$I_{3i} = 2\pi \int_0^{\rho_0} (\rho_0 - \beta\rho) \rho^3 K_1(2\beta\rho) d\rho \quad (3.44)$$

La energía fuera del cilindro viene dada por:

$$\langle E_e \rangle = D^2 \left\{ \left[-\frac{1}{2} \beta^2 \left(1 + \frac{1}{(1-\beta)^2 \rho_0^2} \right) + V_0 \right] I_{N2} + 2\beta I_{1e} - \frac{\beta^2}{(1-\beta)\rho_0} I_{2e} + \frac{3}{2} \frac{\beta}{(1-\beta)\rho_0} I_{3e} \right\} \quad (3.45)$$

donde la constante de normalización D está relacionada con la constante de normalización C a través de la Ec. (3.35). Las integrales I_{1e} , I_{2e} e I_{3e} tienen la forma:

$$I_{1e} = 2\pi \int_{\rho_0}^{\infty} \exp \left[-\frac{2\beta}{(1-\beta)\rho_0} \rho \right] \rho^3 K_0(2\beta\rho) d\rho \quad (3.46)$$

$$I_{2e} = 2\pi \int_{\rho_0}^{\infty} \exp \left[-\frac{2\beta}{(1-\beta)\rho_0} \rho \right] \rho^4 K_0(2\beta\rho) d\rho \quad (3.47)$$

$$I_{3e} = 2\pi \int_{\rho_0}^{\infty} \exp \left[-\frac{2\beta}{(1-\beta)\rho_0} \rho \right] \rho^3 K_1(2\beta\rho) d\rho \quad (3.48)$$

La energía total está dada por:

$$\langle E \rangle = \langle E_i \rangle + \langle E_e \rangle \quad (3.49)$$

En la Fig. 3-3 se muestran las energías del estado excitado $2p_x$ en función del radio del cilindro, para diferentes alturas de la barrera de potencial. Podemos notar que a medida que el

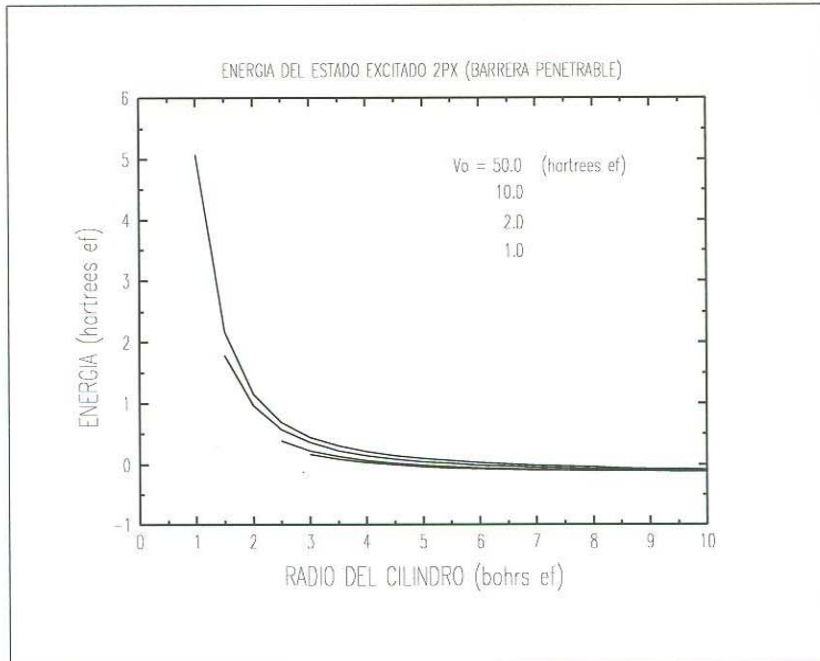


Figura 3-3: Energía del estado excitado $2p_x$ del átomo de Hidrógeno confinado en un cilindro penetrable con el núcleo en el eje en función del radio del cilindro y de la altura de la barrera de potencial.

radio del cilindro confinador disminuye la energía del estado crece; en contraparte, a medida que el radio del cilindro confinador aumenta, la energía del estado tiende a su valor correspondiente en el caso del átomo de Hidrógeno libre, esto es, la energía del estado $2p_x$ tiende al valor -0.125 hartree; además, la energía del estado crece a medida que aumenta el valor del potencial de confinamiento. Este tipo de efecto ha sido estudiado para el caso del átomo de Hidrógeno e iones moleculares de H_2^+ y HeH^{++} confinados en cajas esféricas penetrables [1].

Estado tipo $2p_y$.

Este estado se puede estudiar de manera similar al estado $2p_x$ utilizando para ello una función de onda de la forma:

$$\Psi_c = \left\{ \begin{array}{ll} \Psi_i = C(\rho_0 - \beta\rho) \exp(-\beta r) \rho \sin\varphi & 0 \leq \rho \leq \rho_0 \\ \Psi_e = D \exp(-\beta r) \exp(-\kappa\rho) \rho \sin\varphi & \rho_0 \leq \rho < \infty \end{array} \right\} \quad (3.50)$$

Debido a la simetría de la frontera de confinamiento en el plano xy el comportamiento del estado $2p_y$ es idéntico que el obtenido para el estado $2p_x$.

Estado tipo $2p_z$.

En este caso, la función de onda variacional puede definirse de la siguiente manera:

$$\Psi_c = \left\{ \begin{array}{ll} \Psi_i = C (\rho_0 - \beta\rho) \exp(-\beta r) z & 0 \leq \rho \leq \rho_0 \\ \Psi_e = D \exp(-\beta r) \exp(-\kappa\rho) z & \rho_0 \leq \rho < \infty \end{array} \right\} \quad (3.51)$$

donde β y κ son parámetros variacionales que están relacionados mediante la Ec. (3.34).

La energía dentro del cilindro viene dada ahora por la siguiente expresión:

$$\langle E_i \rangle = C^2 \left[-\frac{1}{2}\beta^2 I_{N_1} + (2\beta - 1) I_{1i} - \beta^2 I_{2i} + \frac{1}{2}\beta I_{3i} \right] \quad (3.52)$$

donde la constante de normalización C puede calcularse con la Ec. (3.37) pero ahora las integrales I_{N_1} e I_{N_2} tienen la siguiente forma:

$$I_{N_1} = 4\pi \int_0^{\rho_0} \frac{1}{2\beta} (\rho_0 - \beta\rho)^2 \rho^3 \left[K_0(2\beta\rho) + \frac{1}{\beta\rho} K_1(2\beta\rho) \right] d\rho \quad (3.53)$$

$$I_{N_2} = 4\pi \int_{\rho_0}^{\infty} \frac{1}{2\beta} \exp\left[-\frac{2\beta}{(1-\beta)\rho_0}\rho\right] \rho^3 \left[K_0(2\beta\rho) + \frac{1}{\beta\rho} K_1(2\beta\rho) \right] d\rho \quad (3.54)$$

y las integrales I_{1i} , I_{2i} e I_{3i} que aparecen en la expresión de la energía dada por la Ec. (3.52) pueden escribirse como sigue:

$$I_{1i} = 4\pi \int_0^{\rho_0} \frac{1}{2\beta} (\rho_0 - \beta\rho)^2 \rho^2 K_1(2\beta\rho) d\rho \quad (3.55)$$

$$I_{2i} = 4\pi \int_0^{\rho_0} \frac{1}{2\beta} (\rho_0 - \beta\rho) \rho^3 K_1(2\beta\rho) d\rho \quad (3.56)$$

$$I_{3i} = 4\pi \int_0^{\rho_0} \frac{1}{2\beta} (\rho_0 - \beta\rho) \rho^2 \left[K_0(2\beta\rho) + \frac{1}{\beta\rho} K_1(2\beta\rho) \right] d\rho \quad (3.57)$$

De la misma manera, la energía fuera del alambre queda expresada por:

$$\langle E_e \rangle = D^2 \left\{ \left[-\frac{1}{2}\beta^2 \left(1 + \frac{1}{(1-\beta)^2 \rho_0^2} \right) + V_0 \right] I_{N_2} + 2\beta I_{1e} - \frac{\beta^2}{(1-\beta)\rho_0} I_{2e} + \frac{1}{2} \frac{\beta}{(1-\beta)\rho_0} I_{3e} \right\} \quad (3.58)$$

donde la constante de normalización D está relacionada con la constante de normalización C a través de la Ec. (3.35). Las integrales I_{1e} , I_{2e} e I_{3e} tienen ahora la forma:

$$I_{1e} = 4\pi \int_{\rho_0}^{\infty} \frac{1}{2\beta} \exp \left[-\frac{2\beta}{(1-\beta)\rho_0} \rho \right] \rho^2 K_1(2\beta\rho) d\rho \quad (3.59)$$

$$I_{2e} = 4\pi \int_{\rho_0}^{\infty} \frac{1}{2\beta} \exp \left[-\frac{2\beta}{(1-\beta)\rho_0} \rho \right] \rho^3 K_1(2\beta\rho) d\rho \quad (3.60)$$

$$I_{3e} = 4\pi \int_{\rho_0}^{\infty} \frac{1}{2\beta} \exp \left[-\frac{2\beta}{(1-\beta)\rho_0} \rho \right] \rho^2 \left[K_0(2\beta\rho) + \frac{1}{\beta\rho} K_1(2\beta\rho) \right] d\rho \quad (3.61)$$

En la Fig. 3-4, se muestran las energías del estado excitado $2p_z$ en función del radio del cilindro de confinamiento, para diferentes alturas de la barrera de potencial. El comportamiento de las curvas de energía de este estado es similar a la de los estados en el plano xy ; sin embargo, existe una diferencia notable en cuanto a que existe la posibilidad de encontrar estados tipo $2p_z$ para valores más pequeños del radio del cilindro de confinamiento, la cual no se da para los estados tipo $2p_x$ y $2p_y$, ya que estos tipos de estados desaparecen para radios pequeños del mismo orden. Lo anterior queda claro considerando que el confinamiento es en el plano xy y no en la dirección del eje z . Este tipo de efecto ha sido estudiado para el caso del átomo de Hidrógeno e iones moleculares de H_2^+ y HeH^{++} confinados en cajas esferoidales penetrables [1].

3.4.2 El átomo de Hidrógeno en un cilindro penetrable con el núcleo fuera del eje.

El hamiltoniano correspondiente a este sistema es:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + \frac{1}{r'} + V_c(\rho) \quad (3.62)$$

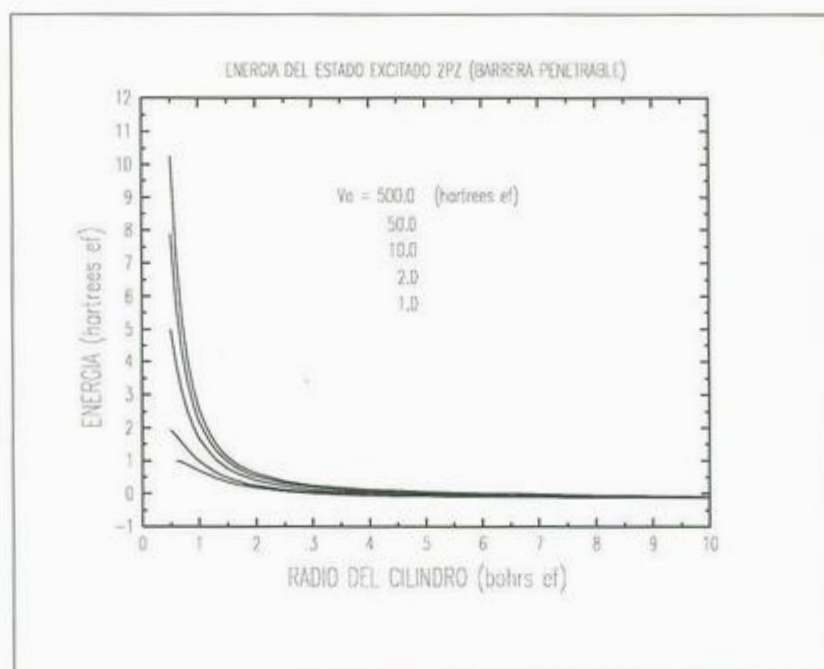


Figura 3-4: Energía del estado excitado 2pz del átomo de Hidrógeno confinado en un cilindro penetrable con el núcleo en el eje en función del radio del cilindro y de la altura de la barrera de potencial.

con

$$V_c(\rho) = \begin{cases} 0 & 0 \leq \rho \leq \rho_0 \\ V_0 & \rho_0 \leq \rho < \infty \end{cases} \quad (3.63)$$

donde $r' = (\rho^2 + b^2 + z^2 - 2\rho b \cos \varphi)^{\frac{1}{2}}$ es la distancia del electrón al núcleo y $\hat{b}\hat{i}$ es la posición del núcleo respecto al eje del cilindro; además, ρ_0 es el radio del cilindro y V_0 es la altura de la barrera de potencial que simula el efecto del medio que rodea al átomo.

Como se mencionó en la sección 3.3.2, no se analizan los estados tipo $2p_x$ y $2p_y$ porque no es posible encontrar de manera inmediata funciones de onda para estos estados que tengan la forma propuesta de las funciones de onda que describen el caso en que el núcleo del átomo de Hidrógeno está en el eje del cilindro y que satisfagan la condición de ortogonalidad requerida para la aplicación apropiada de este método de cálculo, por lo que de nuevo solo estudiaremos el estado tipo $2p_z$.

Estado tipo $2p_z$.

En este caso, la función de onda variacional puede definirse de la siguiente manera:

$$\Psi_c = \left\{ \begin{array}{ll} \Psi_i = C (\rho_0 - \beta\rho) \exp(-\beta r') z' & 0 \leq \rho \leq \rho_0 \\ \Psi_e = D \exp(-\beta r') \exp(-\kappa\rho) z' & \rho_0 \leq \rho < \infty \end{array} \right\} \quad (3.64)$$

donde $z' = z$, y β y κ son parámetros variacionales que están relacionados mediante la Ec. (3.34). De nuevo, la información sobre la penetrabilidad de la frontera se ha introducido en la función auxiliar $(\rho_0 - \beta\rho)$ a través del parámetro β .

La energía dentro del cilindro viene dada ahora por la siguiente expresión:

$$\langle E_i \rangle = C^2 \left(-\frac{1}{2}\beta^2 I_{N_1} + (2\beta - 1) I_{1i} - \beta^2 I_{2i} + \frac{1}{2}\beta I_{3i} \right) \quad (3.65)$$

donde la constante de normalización C puede calcularse con la Ec. (3.37) pero ahora las integrales I_{N_1} e I_{N_2} tienen la siguiente forma:

$$I_{N_1} = 2 \int_0^{2\pi} \int_0^{\rho_0} \frac{1}{2\beta} (\rho_0 - \beta\rho)^2 \rho u_0^2 \left[K_0(2\beta u_0) + \frac{1}{\beta u_0} K_1(2\beta u_0) \right] d\rho d\varphi \quad (3.66)$$

$$I_{N_2} = 2 \int_0^{2\pi} \int_{\rho_0}^{\infty} \frac{1}{2\beta} \exp\left[-\frac{2\beta}{(1-\beta)\rho_0}\rho\right] \rho u_0^2 \left[K_0(2\beta u_0) + \frac{1}{\beta u_0} K_1(2\beta u_0) \right] d\rho d\varphi \quad (3.67)$$

y las integrales I_{1i} , I_{2i} e I_{3i} que aparecen en la expresión de la energía dada por la Ec. (3.65) pueden escribirse como sigue:

$$I_{1i} = 2 \int_0^{2\pi} \int_0^{\rho_0} \frac{1}{2\beta} (\rho_0 - \beta\rho)^2 \rho u_0 K_1(2\beta u_0) d\rho d\varphi \quad (3.68)$$

$$I_{2i} = 2 \int_0^{2\pi} \int_0^{\rho_0} \frac{1}{2\beta} (\rho_0 - \beta\rho) (\rho - b \cos \varphi) \rho u_0 K_1(2\beta u_0) d\rho d\varphi \quad (3.69)$$

$$I_{3i} = 2 \int_0^{2\pi} \int_0^{\rho_0} \frac{1}{2\beta} (\rho_0 - \beta\rho) u_0^2 \left[K_0(2\beta u_0) + \frac{1}{\beta u_0} K_1(2\beta u_0) \right] d\rho d\varphi \quad (3.70)$$

De la misma manera, la energía fuera del alambre queda expresada por:

$$\langle E_e \rangle = D^2 \left\{ \left[-\frac{1}{2}\beta^2 \left(1 + \frac{1}{(1-\beta)^2 \rho_0^2} \right) + V_0 \right] I_{N_2} + 2\beta I_{1e} - \frac{\beta^2}{(1-\beta)\rho_0} I_{2e} + \frac{1}{2} \frac{\beta}{(1-\beta)\rho_0} I_{3e} \right\} \quad (3.71)$$

donde la constante de normalización D está relacionada con la constante de normalización C a través de la Ec. (3.35). Las integrales I_{1e} , I_{2e} e I_{3e} tienen ahora la forma:

$$I_{1e} = 2 \int_0^{2\pi} \int_{\rho_0}^{\infty} \frac{1}{2\beta} \exp \left[-\frac{2\beta}{(1-\beta)\rho_0} \rho \right] \rho u_0 K_1(2\beta u_0) d\rho d\varphi \quad (3.72)$$

$$I_{2e} = 2 \int_0^{2\pi} \int_{\rho_0}^{\infty} \frac{1}{2\beta} \exp \left[-\frac{2\beta}{(1-\beta)\rho_0} \rho \right] (\rho - b \cos \varphi) \rho u_0 K_1(2\beta u_0) d\rho d\varphi \quad (3.73)$$

$$I_{3e} = 2 \int_0^{2\pi} \int_{\rho_0}^{\infty} \frac{1}{2\beta} \exp \left[-\frac{2\beta}{(1-\beta)\rho_0} \rho \right] u_0^2 \left[K_0(2\beta u_0) + \frac{1}{\beta u_0} K_1(2\beta u_0) \right] d\rho d\varphi \quad (3.74)$$

En las Figs. 3-5 a 3-7 se muestran las energías del estado excitado $2p_z$ en función de la posición relativa del núcleo respecto al eje del cilindro $\left(\frac{b}{\rho_0}\right)$, para diferentes valores de ρ_0 y diferentes alturas de la barrera de potencial. En cada caso podemos notar que la energía del estado excitado $2p_z$ crece a medida que el núcleo se acerca a la frontera, y que a valores mayores del potencial de confinamiento le corresponden valores más altos de la energía; además, como era de esperarse, la energía del estado decrece conforme aumenta el tamaño del radio del cilindro confinador.

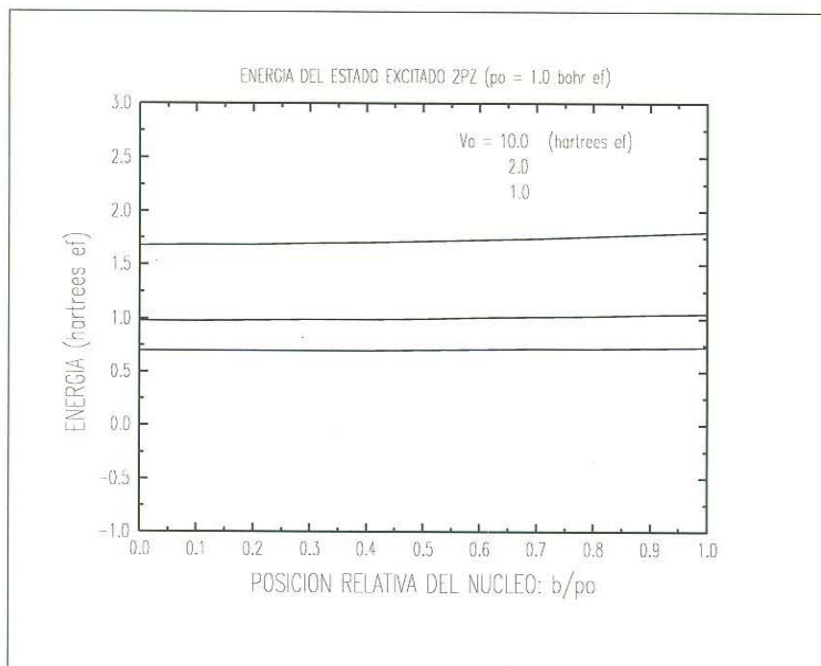


Figura 3-5: Energía del estado excitado 2pz del átomo de Hidrógeno confinado en un cilindro penetrable de radio $\rho_0 = 1.0$ bohr ef. en función de la posición relativa del núcleo y de la altura de la barrera de potencial.

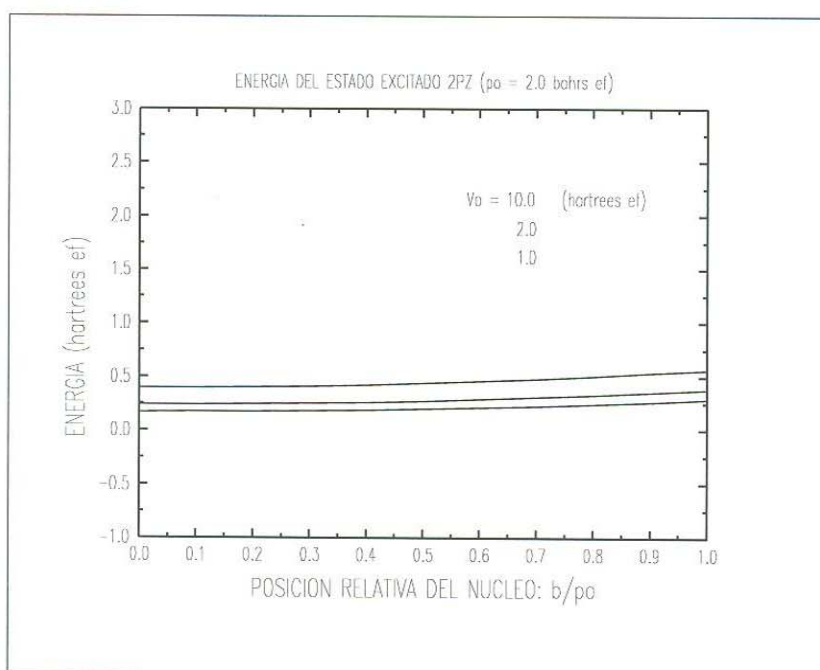


Figura 3-6: Energía del estado excitado 2pz del átomo de Hidrógeno confinado en un cilindro penetrable de radio $\rho_0 = 2.0$ bohrs ef. en función de la posición relativa del núcleo y de la altura de la barrera de potencial.

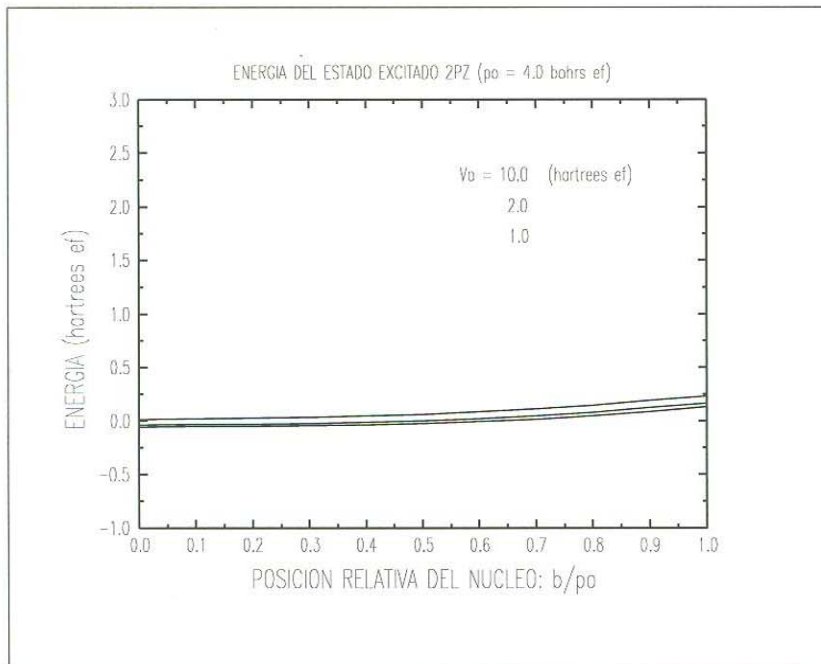


Figura 3-7: Energía del estado excitado 2pz del átomo de Hidrógeno confinado en un cilindro penetrable de radio $\rho_0 = 4.0$ bohrs ef. en función de la posición relativa del núcleo y de la altura de la barrera de potencial.

3.5 Intensidades de oscilador $1s - 2p$ del átomo de Hidrógeno libre.

En esta sección se presentan los resultados exactos para la energía de transición y la intensidad de oscilador entre los primeros estados excitados y el estado base del átomo de Hidrógeno libre. De acuerdo con la sección 2.2 y las Ecs. (2.12) y (2.13) que expresan los valores que puede tomar la energía del átomo y la forma de las funciones de onda correspondientes a cada estado, las funciones de onda para el estado base y para los primeros estados excitados pueden escribirse como [36]:

$$\begin{aligned}
 \text{Estado } 1s: \quad & \Psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \exp(-r) \\
 \text{Estado } 2p_x \quad & \Psi_{211} = \frac{1}{\sqrt{32\pi}} \exp\left(-\frac{r}{2}\right) r \sin\theta \cos\varphi \\
 \text{Estado } 2p_y \quad & \Psi_{21-1} = \frac{1}{\sqrt{32\pi}} \exp\left(-\frac{r}{2}\right) r \sin\theta \sin\varphi \\
 \text{Estado } 2p_z: \quad & \Psi_{210} = \frac{1}{\sqrt{32\pi}} \exp\left(-\frac{r}{2}\right) r \cos\theta
 \end{aligned} \tag{3.75}$$

y las energías correspondientes a estos estados son, respectivamente, $-\frac{1}{2}$ hartree para el estado $1s$ y $-\frac{1}{8}$ hartree para los estados tipo $2p$.

De acuerdo a la sección 3.1, la intensidad de oscilador f_0 se define como

$$f_0 = \frac{2}{3} |\langle 1s | \mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{e}} | 2p \rangle|^2 \Delta E \tag{3.76}$$

donde $\hat{\mathbf{e}}$ es el vector de polarización de la luz incidente y

$$\Delta E = E_{2p} - E_{1s} \tag{3.77}$$

es la energía de transición entre los estados $1s$ y $2p$. Para el caso del átomo de Hidrógeno libre, esta energía de transición es $\Delta E = \frac{3}{8}$ hartree.

Consideraremos los casos en que la polarización de la luz incidente es perpendicular al eje z y cuando la polarización de la luz incidente es paralela al eje z .

En el caso de polarización perpendicular al eje z , el vector de polarización de la luz incidente es $\hat{\mathbf{e}} = \frac{\hat{\mathbf{i}} + \hat{\mathbf{j}}}{\sqrt{2}}$ y por lo tanto, $\mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{e}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot (x\hat{\mathbf{i}} + y\hat{\mathbf{j}} + z\hat{\mathbf{k}}) \cdot (\hat{\mathbf{i}} + \hat{\mathbf{j}}) = \frac{1}{\sqrt{2}} (x + y)$. Las intensidades de

oscilador tienen la forma:

$$I_{1s2p_x}^\perp = \frac{1}{3} |\langle 1s | x + y | 2p_x \rangle|^2 \Delta E_{1s-2p_x} \neq 0 \quad (3.78)$$

$$I_{1s2p_y}^\perp = \frac{1}{3} |\langle 1s | x + y | 2p_y \rangle|^2 \Delta E_{1s-2p_y} \neq 0 \quad (3.79)$$

$$I_{1s2p_z}^\perp = \frac{1}{3} |\langle 1s | x + y | 2p_z \rangle|^2 \Delta E_{1s-2p_z} = 0 \quad (3.80)$$

La última integral de este conjunto es cero porque la parte de la integral que se realiza en la coordenada φ se anula.

En el caso en que la polarización de la luz incidente es paralela al eje z , el vector de polarización es $\hat{\mathbf{e}} = \hat{\mathbf{k}}$ y por lo tanto, $\mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{e}} = z$. Las intensidades de oscilador tienen la forma:

$$I_{1s2p_x}^\parallel = \frac{2}{3} |\langle 1s | z | 2p_x \rangle|^2 \Delta E_{1s-2p_x} = 0 \quad (3.81)$$

$$I_{1s2p_y}^\parallel = \frac{2}{3} |\langle 1s | z | 2p_y \rangle|^2 \Delta E_{1s-2p_y} = 0 \quad (3.82)$$

$$I_{1s2p_z}^\parallel = \frac{2}{3} |\langle 1s | z | 2p_z \rangle|^2 \Delta E_{1s-2p_z} \neq 0 \quad (3.83)$$

Las primeras dos integrales de este conjunto son cero porque de nuevo la parte de la integral que se realiza sobre la coordenada φ se anula.

Estos resultados muestran que solo pueden ser diferentes de cero las intensidades de oscilador $I_{1s2p_x}^\perp$, $I_{1s2p_y}^\perp$ e $I_{1s2p_z}^\parallel$.

La intensidad de oscilador $I_{1s2p_x}^\perp$ es:

$$f_0 = \frac{1}{3} |\langle 1s | x + y | 2p_x \rangle|^2 \Delta E_{1s-2p_x} \simeq 0.069 \quad (3.84)$$

En el caso de la intensidad de oscilador $I_{1s2p_y}^\perp$, la simetría del sistema en el plano xy lleva al mismo resultado.

Finalmente, la intensidad de oscilador $I_{1s2p_z}^\parallel$ tiene el valor:

$$f_0 = \frac{2}{3} |\langle 1s | z | 2p_z \rangle|^2 \Delta E_{1s-2p_z} \simeq 0.139 \quad (3.85)$$

La diferencia en el valor de la intensidad de oscilador $I_{1s2p_z}^{\parallel}$ con respecto a los valores de las intensidades de oscilador $I_{1s2p_x}^{\perp}$ e $I_{1s2p_y}^{\perp}$ se debe a la forma en que se encuentra polarizada la luz incidente en el plano xy .

3.6 Intensidades de oscilador $1s - 2p$ del átomo de Hidrógeno confinado en un alambre cuántico impenetrable.

En esta sección utilizaremos los resultados obtenidos a lo largo de este trabajo por aplicación del método variacional directo en el cálculo aproximado de las energías del estado base y de los primeros estados excitados del átomo de Hidrógeno confinado en un cilindro impenetrable, para calcular las energías de transición y las intensidades de oscilador y observar cómo el confinamiento del átomo afecta los valores de estas cantidades.

Con el objeto de comparar con los resultados de la sección anterior, consideraremos los casos en que la polarización de la luz incidente es perpendicular al eje del cilindro y cuando la polarización de la luz incidente es paralela al eje del cilindro.

3.6.1 Intensidades de oscilador del átomo de Hidrógeno en un cilindro impenetrable con el núcleo en el eje.

En el caso de polarización perpendicular al eje del cilindro, el vector de polarización de la luz incidente es $\hat{e} = \frac{\hat{i} + \hat{j}}{\sqrt{2}}$ y por lo tanto, $\mathbf{r} \cdot \hat{e} = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot (x\hat{i} + y\hat{j} + z\hat{k}) \cdot (\hat{i} + \hat{j}) = \frac{1}{\sqrt{2}}(x + y)$. La intensidad de oscilador $I_{1s2p_z}^{\perp} = 0$, y las intensidades de oscilador $I_{1s2p_x}^{\perp} = I_{1s2p_y}^{\perp} \neq 0$, tienen la forma:

$$I_{1s2p_x}^{\perp} = \frac{1}{3} |\langle 1s | x + y | 2p_x \rangle|^2 \Delta E_{1s-2p_x} \quad (3.86)$$

$$I_{1s2p_y}^{\perp} = \frac{1}{3} |\langle 1s | x + y | 2p_y \rangle|^2 \Delta E_{1s-2p_y} \quad (3.87)$$

las integrales que aparecen en estas expresiones se calculan dentro de una región cilíndrica de radio finito.

En el caso en que la polarización de la luz incidente es paralela al eje del cilindro, el vector de polarización es $\hat{e} = \hat{k}$ y por lo tanto, $\mathbf{r} \cdot \hat{e} = z$. Las intensidades de oscilador $I_{1s2p_x}^{\parallel} = I_{1s2p_y}^{\parallel} = 0$,

y la intensidad de oscilador $I_{1s2p_z}^{\parallel} \neq 0$, tiene la forma:

$$I_{1s2p_z}^{\parallel} = \frac{2}{3} |\langle 1s | z | 2p_z \rangle|^2 \Delta E_{1s-2p_z} \quad (3.88)$$

y la integral que aparece en esta expresión se calcula dentro de una región cilíndrica de radio finito.

Estos resultados muestran que al igual que ocurre en el átomo de Hidrógeno libre, solo pueden ser diferentes de cero las intensidades de oscilador $I_{1s2p_x}^{\perp}$, $I_{1s2p_y}^{\perp}$ e $I_{1s2p_z}^{\parallel}$.

Intensidades de oscilador $1s - 2p_x$.

Para el cálculo de las intensidades de oscilador $1s - 2p_x$ tomamos las funciones de onda variacionales de los estados $1s$ y $2p_x$ que utilizamos en el cálculo de las energías y sustituímos en ellas los valores de los parámetros α y β , y también los valores de las constantes de normalización A y B correspondientes, así tenemos que:

$$\Psi_{1s} = A (\rho - \rho_0) \exp(-\alpha r) \quad (3.89)$$

y

$$\Psi_{2p_x} = B (\rho - \rho_0) \exp(-\beta r) \rho \cos \varphi \quad (3.90)$$

De esta manera la integral de la Ec. (3.86) toma la forma:

$$\langle 1s | x + y | 2p_x \rangle = 2\pi AB \int_0^{\rho_0} (\rho - \rho_0)^2 \rho^4 K_1 [(\alpha + \beta) \rho] d\rho \quad (3.91)$$

En las Figs. 3-8 y 3-9 se muestran los valores de ΔE y de f_0 en función del radio del cilindro de confinamiento. Como se puede observar en la Fig. 3-8, la energía de transición aumenta al disminuir el radio del cilindro, y tiende al valor 0.375 hartrees al aumentar el radio del cilindro, que corresponde al valor de la energía de transición entre los estados $1s$ y $2p$ del átomo de Hidrógeno libre. En la Fig. 3-9, se observa que al disminuir el radio del cilindro aparece un máximo en las transiciones para un cierto radio y después desaparecen las transiciones entre estos estados; en contraparte, al aumentar el radio del cilindro, la intensidad de transición tiende al valor correspondiente en el átomo de Hidrógeno libre, esto es, tiende al valor 0.069.

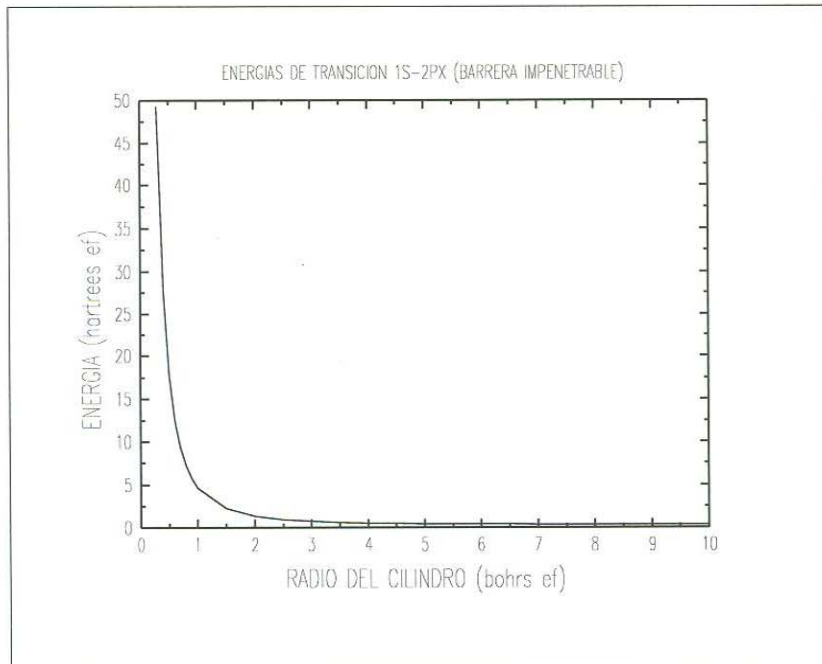


Figura 3-8: Energía de transición 1s-2px del átomo de Hidrógeno confinado en un cilindro impenetrable con el núcleo en el eje en función del radio del cilindro.

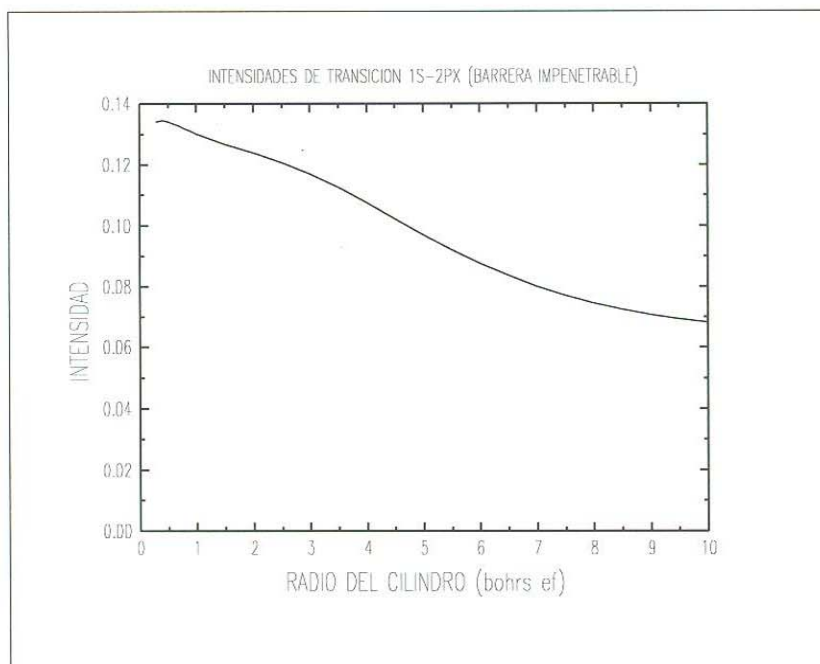


Figura 3-9: Intensidad de transición 1s-2px del átomo de Hidrógeno confinado en un cilindro impenetrable con el núcleo en el eje en función del radio del cilindro.

Intensidades de oscilador $1s - 2p_y$.

En este caso, los resultados son idénticos que los obtenidos en la sección anterior para las transiciones $1s - 2p_x$, debido a la simetría del sistema y de la región de confinamiento.

Intensidades de oscilador $1s - 2p_z$.

Para el cálculo de las intensidades de oscilador $1s - 2p_z$, procedimos de la misma manera que la indicada en las secciones anteriores, es decir, usamos los valores de los parámetros α y β , y las constantes de normalización A y B correspondientes en las funciones de onda variacionales de los estados $1s$ y $2p_z$, las cuales son:

$$\Psi_{1s} = A (\rho - \rho_0) \exp(-\alpha r) \quad (3.92)$$

y

$$\Psi_{2p_z} = B (\rho - \rho_0) \exp(-\beta r) z \quad (3.93)$$

De esta manera, la integral de la Ec. (3.88) toma la forma:

$$\langle 1s | z | 2p_z \rangle = 4\pi AB \int_0^{\rho_0} \frac{1}{(\alpha + \beta)} (\rho - \rho_0)^2 \rho^3 \left\{ K_0 [(\alpha + \beta) \rho] + \frac{2}{(\alpha + \beta) \rho} K_1 [(\alpha + \beta) \rho] \right\} d\rho \quad (3.94)$$

En las Figs. 3-10 y 3-11 se muestran los valores de ΔE y de f_0 como una función del radio del cilindro de confinamiento. Como se puede observar en la Fig. 3-10, la energía de transición aumenta al disminuir el radio del cilindro, pero lo hace de una manera más suave que en el caso de las transiciones entre los estados $1s$ y $2p_x$, es decir, la separación entre los estados $1s$ y $2p_z$ es menor que la separación entre los estados $1s$ y cualquiera de los estados $2p_x$ o $2p_y$, para radios de la misma magnitud, y tiende al valor 0.375 hartrees al aumentar el radio del cilindro, que corresponde al valor de la energía de transición entre los estados $1s$ y $2p$ del átomo de Hidrógeno libre. En la Fig. 3-11, se observa que al disminuir el radio del cilindro aparece un máximo en las transiciones para un cierto radio y después desaparecen las transiciones entre estos estados; en contraparte, al aumentar el radio del cilindro, la intensidad de transición tiende al valor correspondiente en el átomo de Hidrógeno libre, esto es, tiende al valor 0.139.

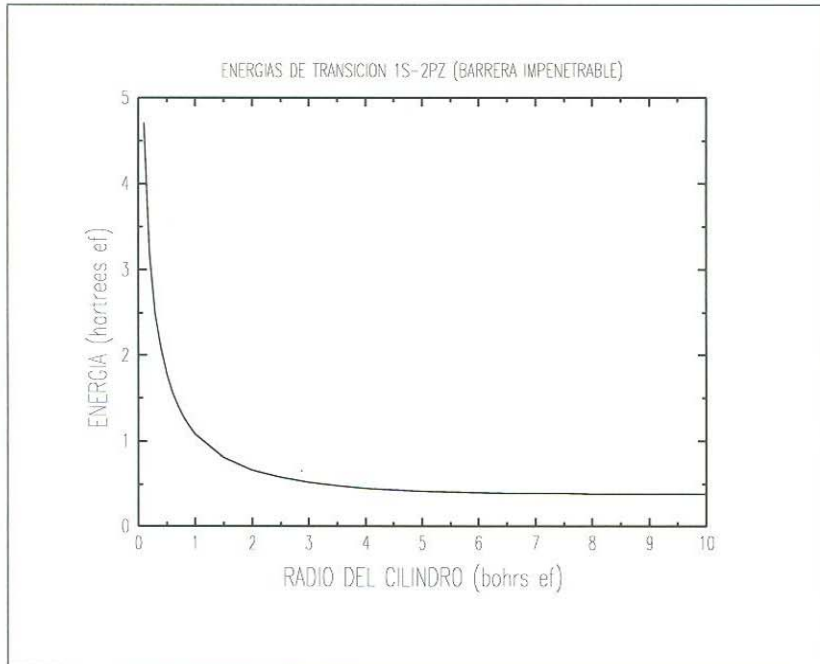


Figura 3-10: Energía de transición 1s-2pz del átomo de Hidrógeno confinado en un cilindro impenetrable con el núcleo en el eje en función del radio del cilindro.

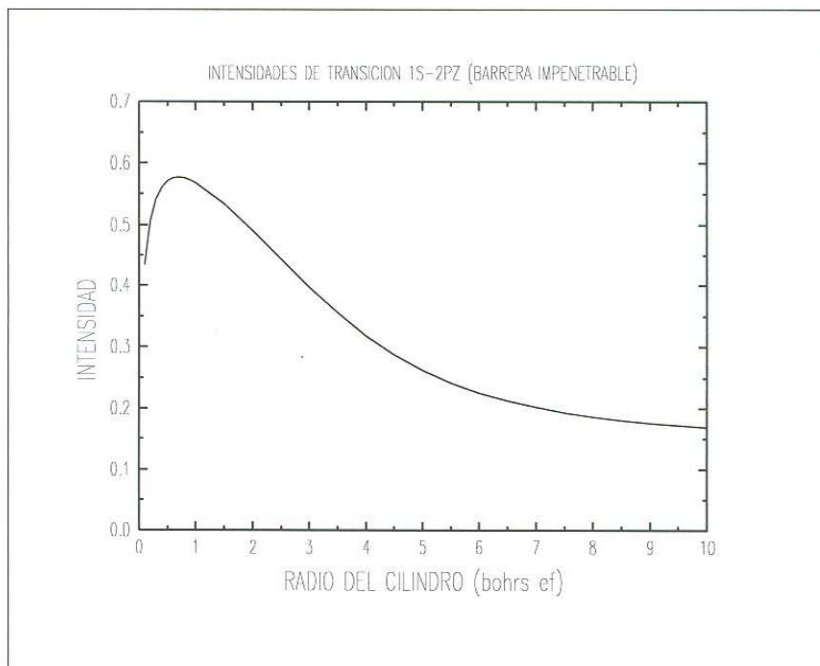


Figura 3-11: Intensidad de transición 1s-2pz del átomo de Hidrógeno confinado en un cilindro impenetrable con el núcleo en el eje en función del radio del cilindro.

3.6.2 Intensidades de oscilador del átomo de Hidrógeno en un cilindro impenetrable con el núcleo fuera del eje.

En la sección 3.3.2, calculamos únicamente la energía del estado excitado $2p_z$ del átomo de Hidrógeno confinado en un cilindro impenetrable con el núcleo fuera del eje debido a que solo tenemos funciones de onda correspondientes a este estado que satisfacen la condición de ortogonalidad que requiere el método variacional directo; por lo tanto, aquí presentamos solo el cálculo de las energías de transición y las intensidades de oscilador entre los estados $1s$ y $2p_z$.

En el caso de polarización perpendicular al eje del cilindro, el vector de polarización de la luz incidente es $\hat{\mathbf{e}} = \frac{\hat{\mathbf{i}} + \hat{\mathbf{j}}}{\sqrt{2}}$ y por lo tanto, $\mathbf{r}' \cdot \hat{\mathbf{e}} = \frac{1}{\sqrt{2}} [(x-b)\hat{\mathbf{i}} + y\hat{\mathbf{j}} + z\hat{\mathbf{k}}] \cdot (\hat{\mathbf{i}} + \hat{\mathbf{j}}) = \frac{1}{\sqrt{2}} [(x-b) + y]$. La intensidad de transición tiene la forma:

$$I_{1s2p_z}^\perp = \frac{1}{3} |\langle 1s | (x-b) + y | 2p_z \rangle|^2 \Delta E_{1s-2p_z} = 0 \quad (3.95)$$

Esta integral es cero porque la parte en z es $\int_{-\infty}^{+\infty} \exp[-(\alpha + \beta)r'] z dz = 0$, ya que r' es simétrica al cambio z por $-z$.

En el caso en que la polarización de la luz incidente es paralela al eje del cilindro, el vector de polarización es $\hat{\mathbf{e}} = \hat{\mathbf{k}}$ y por lo tanto, $\mathbf{r}' \cdot \hat{\mathbf{e}} = z' = z$. La intensidad de transición tiene la forma:

$$I_{1s2p_z}^\parallel = \frac{2}{3} |\langle 1s | z | 2p_z \rangle|^2 \Delta E_{1s-2p_z} \neq 0 \quad (3.96)$$

y la integral que aparece en esta expresión se calcula dentro de una región cilíndrica de radio finito.

Intensidades de oscilador $1s - 2p_z$.

Para el cálculo de las intensidades de oscilador $1s - 2p_z$, utilizamos las funciones de onda variacionales correspondientes a los estados $1s$ y $2p_z$, que son:

$$\Psi_{1s} = A(\rho - \rho_0) \exp(-\alpha r') \quad (3.97)$$

y

$$\Psi_{2p_z} = B(\rho - \rho_0) \exp(-\beta r') z' \quad (3.98)$$

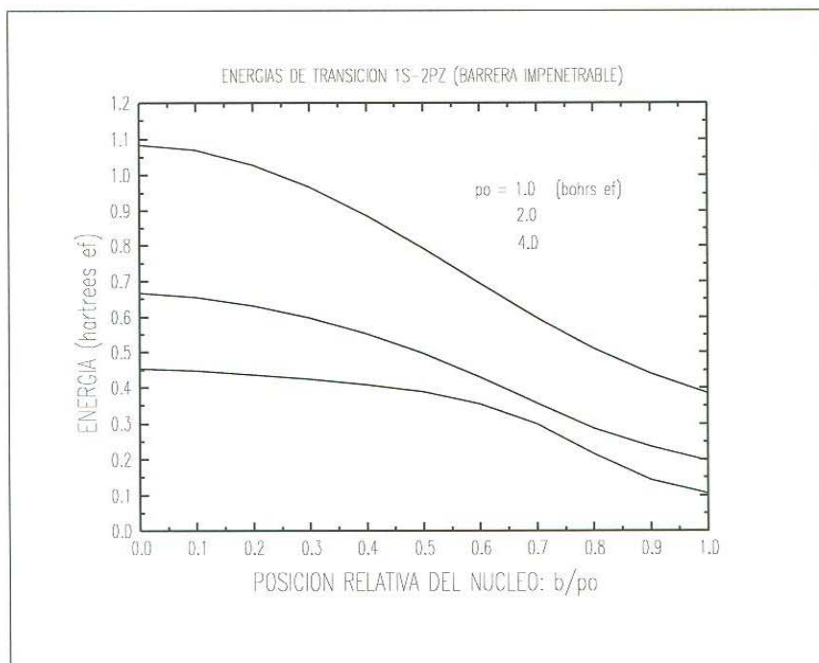


Figura 3-12: Energías de transición 1s-2p_z del átomo de Hidrógeno confinado en un cilindro impenetrable con el núcleo fuera del eje en función de la posición relativa del núcleo, para varios radios del cilindro de confinamiento.

De esta manera la integral de la Ec. (3.96) toma la forma:

$$\langle 1s | z | 2p_z \rangle = 2AB \int_0^{2\pi} \int_0^{\rho_0} \frac{1}{(\alpha + \beta)} (\rho - \rho_0)^2 \rho u_0^2 \left\{ K_0 [(\alpha + \beta) u_0] + \frac{2}{(\alpha + \beta) u_0} K_1 [(\alpha + \beta) u_0] \right\} d\rho d\varphi \quad (3.99)$$

En las Figs. 3-12 y 3-13 se muestran los valores de ΔE y de f_0 en función de la posición relativa del núcleo del átomo de Hidrógeno respecto al eje del cilindro $\left(\frac{b}{\rho_0}\right)$, para diferentes valores de ρ_0 . En esta gráfica podemos notar que la energía de transición 1s - 2p_z decrece a medida que el núcleo se acerca a la frontera; además, la energía de transición decrece conforme aumenta el tamaño del radio del cilindro confinador. En la Fig. 3-13, se observa que al desplazarse el núcleo desde el eje hacia la frontera las intensidades de transición decrecen hasta un valor mínimo para cierta posición relativa del núcleo, y después, al acercarse más el núcleo a la frontera, las intensidades de transiciones aumentan debido a la cercanía de la pared; además, al aumentar el radio del cilindro, el mínimo en la intensidad de transición se recorre hacia la pared.

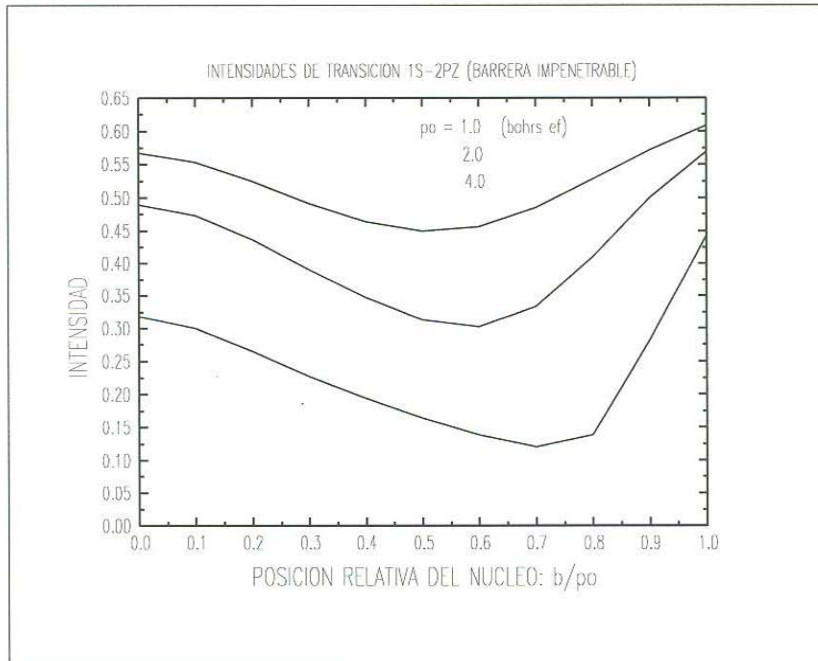


Figura 3-13: Intensidades de transición 1s-2pz del átomo de Hidrógeno confinado en un cilindro impenetrable con el núcleo fuera del eje en función de la posición relativa del núcleo, para varios radios del cilindro de confinamiento.

3.7 Intensidades de oscilador 1s – 2p del átomo de Hidrógeno confinado en un alambre cuántico penetrable.

En esta sección utilizaremos los resultados obtenidos a lo largo de este trabajo por aplicación del método variacional directo en el cálculo aproximado de las energías del estado base y de los primeros estados excitados del átomo de Hidrógeno confinado en un cilindro penetrable, para calcular las energías de transición y las intensidades de oscilador y observar el corrimiento en el pico de absorción como un efecto del confinamiento del átomo.

Con el objeto de comparar con los resultados de las secciones anteriores, consideraremos los casos en que la polarización de la luz incidente es perpendicular al eje del cilindro y cuando la polarización de la luz incidente es paralela al eje del cilindro.

3.7.1 Intensidades de oscilador del átomo de Hidrógeno en un cilindro penetrable con el núcleo en el eje.

En el caso de polarización perpendicular al eje del cilindro, el vector de polarización de la luz incidente es $\hat{\mathbf{e}} = \frac{\hat{\mathbf{i}} + \hat{\mathbf{j}}}{\sqrt{2}}$ y por lo tanto, $\mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{e}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot (x\hat{\mathbf{i}} + y\hat{\mathbf{j}} + z\hat{\mathbf{k}}) \cdot (\hat{\mathbf{i}} + \hat{\mathbf{j}}) = \frac{1}{\sqrt{2}}(x + y)$. La intensidad de oscilador $I_{1s2p_z}^\perp = 0$, y las intensidades de oscilador $I_{1s2p_x}^\perp = I_{1s2p_y}^\perp \neq 0$, tienen la forma:

$$I_{1s2p_x}^\perp = \frac{1}{3} |\langle 1s | x + y | 2p_x \rangle|^2 \Delta E_{1s-2p_x} \quad (3.100)$$

$$I_{1s2p_y}^\perp = \frac{1}{3} |\langle 1s | x + y | 2p_y \rangle|^2 \Delta E_{1s-2p_y} \quad (3.101)$$

En el caso en que la polarización de la luz incidente es paralela al eje del cilindro, el vector de polarización es $\hat{\mathbf{e}} = \hat{\mathbf{k}}$ y por lo tanto, $\mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{e}} = z$. Las intensidades de oscilador $I_{1s2p_x}^\parallel = I_{1s2p_y}^\parallel = 0$, y la intensidad de oscilador $I_{1s2p_z}^\parallel \neq 0$, tiene la forma:

$$I_{1s2p_z}^\parallel = \frac{2}{3} |\langle 1s | z | 2p_z \rangle|^2 \Delta E_{1s-2p_z} \quad (3.102)$$

Estos resultados muestran que al igual que ocurre en el caso del átomo de Hidrógeno libre y en el caso del átomo de Hidrógeno confinado en un cilindro impenetrable con el núcleo en el eje, solo pueden ser diferentes de cero las intensidades de oscilador $I_{1s2p_x}^\perp$, $I_{1s2p_y}^\perp$ e $I_{1s2p_z}^\parallel$.

Intensidades de oscilador $1s - 2p_x$.

Para el cálculo de las intensidades de oscilador $1s - 2p_x$, utilizamos las funciones de onda variacionales correspondientes a los estados $1s$ y $2p_x$, las cuales son:

$$\Psi_{1s} = \left\{ \begin{array}{ll} \Psi_{1s_i} = A(\rho_0 - \alpha\rho) \exp(-\alpha r) & 0 \leq \rho \leq \rho_0 \\ \Psi_{1s_e} = B \exp(-\alpha r) \exp(-\kappa\rho) & \rho_0 \leq \rho < \infty \end{array} \right\} \quad (3.103)$$

$$\Psi_{2p_x} = \left\{ \begin{array}{ll} \Psi_{2p_{xi}} = C(\rho_0 - \beta\rho) \exp(-\beta r) \rho \cos \varphi & 0 \leq \rho \leq \rho_0 \\ \Psi_{2p_{xe}} = D \exp(-\beta r) \exp(-\gamma\rho) \rho \cos \varphi & \rho_0 \leq \rho < \infty \end{array} \right\} \quad (3.104)$$

De esta manera la integral de la Ec. (3.100) toma la forma:

$$\langle 1s | x + y | 2p_x \rangle = \langle 1s | x + y | 2p_x \rangle_i + \langle 1s | x + y | 2p_x \rangle_e \quad (3.105)$$

donde:

$$\langle 1s | x + y | 2p_x \rangle_i = 2\pi AC \int_0^{\rho_0} (\rho_0 - \alpha\rho) (\rho_0 - \beta\rho) \rho^4 K_1 [(\alpha + \beta)\rho] d\rho \quad (3.106)$$

y

$$\langle 1s | x + y | 2p_x \rangle_e = 2\pi BD \int_{\rho_0}^{\infty} \exp \left\{ - \left[\frac{\alpha}{(1 - \alpha)\rho_0} + \frac{\beta}{(1 - \beta)\rho_0} \right] \rho \right\} \rho^4 K_1 [(\alpha + \beta)\rho] d\rho \quad (3.107)$$

En las Figs. 3-14 y 3-15 se muestran los valores de ΔE y de f_0 en función del radio del cilindro de confinamiento, para varias alturas de la barrera de potencial. Como se puede observar en la Fig. 3-14, la energía de transición aumenta al disminuir el radio del cilindro, y tiende al valor 0.375 hartrees al aumentar el radio del cilindro, que corresponde al valor de la energía de transición entre los estados $1s$ y $2p$ del átomo de Hidrógeno libre; además, la energía de transición crece a medida que aumenta el valor del potencial de confinamiento. Podemos mencionar que este tipo de efecto se ha obtenido al estudiar las intensidades de transición $1s-2p$ de un excitón confinado en una esfera iónica de KCl [1]. En la Fig. 3-15, se observa que al disminuir el radio del cilindro desaparecen las transiciones entre estos estados para un cierto radio, como consecuencia del valor finito de V_0 ; además, al aumentar el radio del cilindro, las intensidades de transición tienden al valor correspondiente en el átomo de Hidrógeno libre, esto es, tienden al valor 0.069.

Es preciso señalar que en estos cálculos se usaron potenciales pequeños para tener una mejor aproximación a la energía del estado $2p_x$, ya que no debemos olvidar que en el cálculo de la energía de este estado excitado hemos utilizado un único parámetro variacional como primera aproximación, lo cual hace que los resultados no sean tan precisos para radios muy pequeños y potenciales grandes.

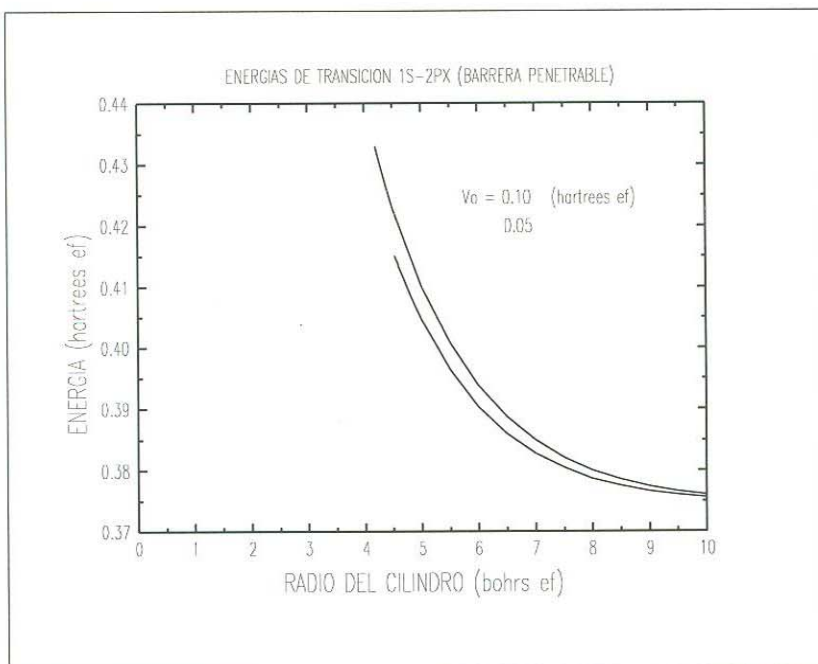


Figura 3-14: Energías de transición 1s-2px del átomo de Hidrógeno confinado en un cilindro penetrable con el núcleo en el eje en función del radio del cilindro y de la altura de la barrera de potencial.

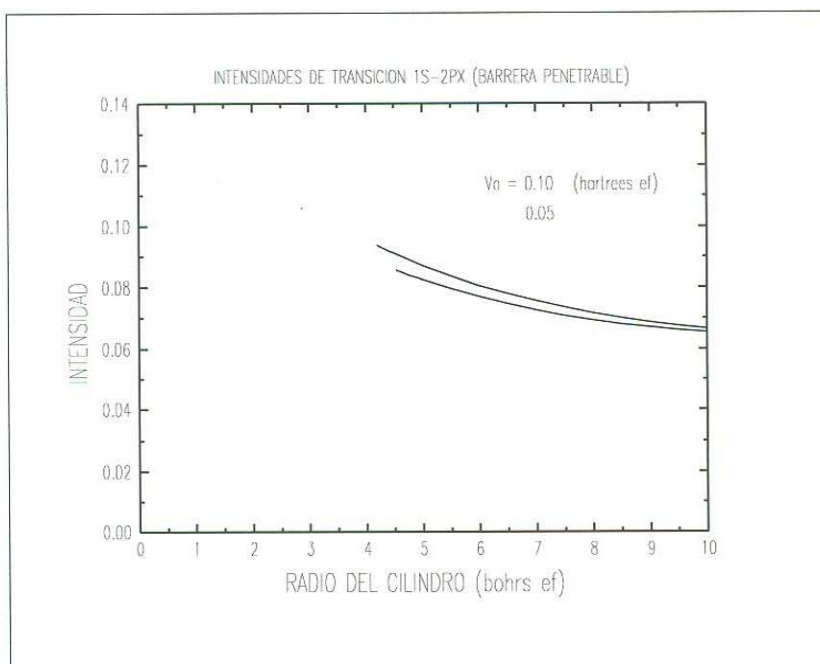


Figura 3-15: Intensidades de transición 1s-2px del átomo de Hidrógeno confinado en un cilindro penetrable con el núcleo en el eje en función del radio del cilindro y de la altura de la barrera de potencial.

Intensidades de transición $1s - 2p_y$.

En este caso, los resultados son idénticos que los obtenidos en la sección anterior para las transiciones $1s - 2p_x$, debido a la simetría del sistema y de la región de confinamiento.

Intensidades de transición $1s - 2p_z$.

Para el cálculo de las intensidades de transición $1s - 2p_z$ usamos las funciones de onda variacionales correspondientes a los estados $1s$ y $2p_z$ que pueden escribirse como sigue:

$$\Psi_{1s} = \left\{ \begin{array}{ll} \Psi_{1s_i} = A(\rho_0 - \alpha\rho) \exp(-\alpha r) & 0 \leq \rho \leq \rho_0 \\ \Psi_{1s_e} = B \exp(-\alpha r) \exp(-\kappa\rho) & \rho_0 \leq \rho < \infty \end{array} \right\} \quad (3.108)$$

$$\Psi_{2p_z} = \left\{ \begin{array}{ll} \Psi_{2p_{zi}} = C(\rho_0 - \beta\rho) \exp(-\beta r) z & 0 \leq \rho \leq \rho_0 \\ \Psi_{2p_{ze}} = D \exp(-\beta r) \exp(-\gamma\rho) z & \rho_0 \leq \rho < \infty \end{array} \right\} \quad (3.109)$$

De esta manera la integral de la Ec. (3.102) toma la forma:

$$\langle 1s | z | 2p_z \rangle = \langle 1s | z | 2p_z \rangle_i + \langle 1s | z | 2p_z \rangle_e \quad (3.110)$$

donde:

$$\langle 1s | z | 2p_z \rangle_i = 4\pi AC \int_0^{\rho_0} \frac{1}{(\alpha + \beta)} (\rho_0 - \alpha\rho) (\rho_0 - \beta\rho) \rho^3 \cdot \left\{ K_0 [(\alpha + \beta)\rho] + \frac{2}{(\alpha + \beta)\rho} K_1 [(\alpha + \beta)\rho] \right\} d\rho \quad (3.111)$$

y

$$\langle 1s | z | 2p_z \rangle_e = 4\pi BD \int_{\rho_0}^{\infty} \frac{1}{(\alpha + \beta)} \exp \left\{ - \left[\frac{\alpha}{(1 - \alpha)\rho_0} + \frac{\beta}{(1 - \beta)\rho_0} \right] \rho \right\} \rho^3 \cdot \left\{ K_0 [(\alpha + \beta)\rho] + \frac{2}{(\alpha + \beta)\rho} K_1 [(\alpha + \beta)\rho] \right\} d\rho \quad (3.112)$$

En las Figs. 3-16 y 3-17 se muestran los valores de ΔE y de f_0 en función del radio del

cilindro de confinamiento, para varias alturas de la barrera de potencial. Para obtener mejores resultados de nuevo usamos potenciales pequeños. Como se puede observar en la Fig. 3-16, la energía de transición aumenta al disminuir el radio del cilindro y alcanza un valor máximo para un cierto radio y después desaparece; en contraparte, tiende al valor 0.375 hartrees al aumentar el radio del cilindro, lo cual corresponde al valor de la energía de transición entre los estados $1s$ y $2p$ del átomo de Hidrógeno libre; además, la energía de transición crece a medida que aumenta el valor del potencial de confinamiento y existe un corrimiento de los máximos de las energías de transición hacia radios menores. En la Fig. 3-17, se observa que al disminuir el radio del cilindro aparece un máximo en las transiciones entre estos estados para un cierto radio y después desaparecen, conforme el radio continúa disminuyendo, lo cual es consecuencia del valor finito del potencial de confinamiento; en contraparte, al aumentar el radio del cilindro, las intensidades de transición tienden al valor correspondiente en el átomo de Hidrógeno libre, esto es, tienden al valor 0.139; además, la intensidad de transición crece a medida que aumenta el valor del potencial de confinamiento y existe un corrimiento de los máximos de las intensidades de transición hacia radios menores. Podemos mencionar que este tipo de efectos se ha obtenido al estudiar las intensidades de transición $1s - 2p$ de un excitón confinado en una esfera iónica de KCl [1], y se ha observado experimentalmente en esferas de SiO_2 [37].

3.7.2 Intensidades de oscilador del átomo de Hidrógeno en un cilindro penetrable con el núcleo fuera del eje.

En la sección 3.4.2, calculamos únicamente la energía del estado excitado $2p_z$ del átomo de Hidrógeno confinado en un cilindro penetrable con el núcleo fuera del eje debido a que sólo tenemos funciones de onda correspondientes a este estado que satisfacen la condición de ortogonalidad que requiere el método variacional directo; por lo tanto, aquí presentamos sólo el cálculo de las energías de transición y las intensidades de oscilador entre los estados $1s$ y $2p_z$.

En el caso de polarización perpendicular al eje del cilindro, el vector de polarización de la luz incidente es $\hat{e} = \frac{\hat{i} + \hat{j}}{\sqrt{2}}$ y por lo tanto, $\mathbf{r}' \cdot \hat{e} = \frac{1}{\sqrt{2}} [(x - b)\hat{i} + y\hat{j} + z\hat{k}] \cdot (\hat{i} + \hat{j}) = \frac{1}{\sqrt{2}} [(x - b) + y]$. La intensidad de transición tiene la forma:

$$I_{1s2p_z}^\perp = \frac{1}{3} |\langle 1s | (x - b) + y | 2p_z \rangle|^2 \Delta E_{1s-2p_z} = 0 \quad (3.113)$$

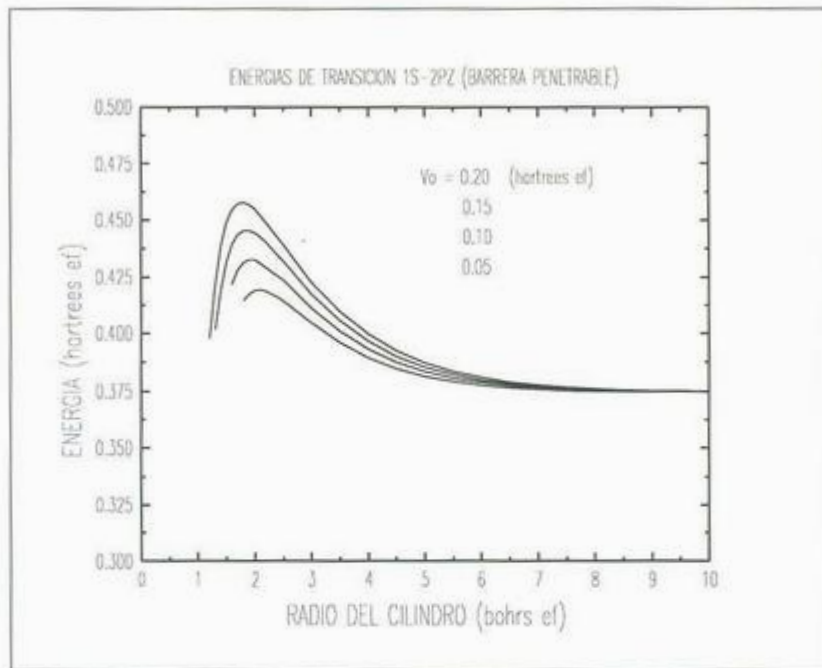


Figura 3-16: Energías de transición 1s-2pz del átomo de Hidrógeno confinado en un cilindro penetrable con el núcleo en el eje en función del radio del cilindro y de la altura de la barrera de potencial.

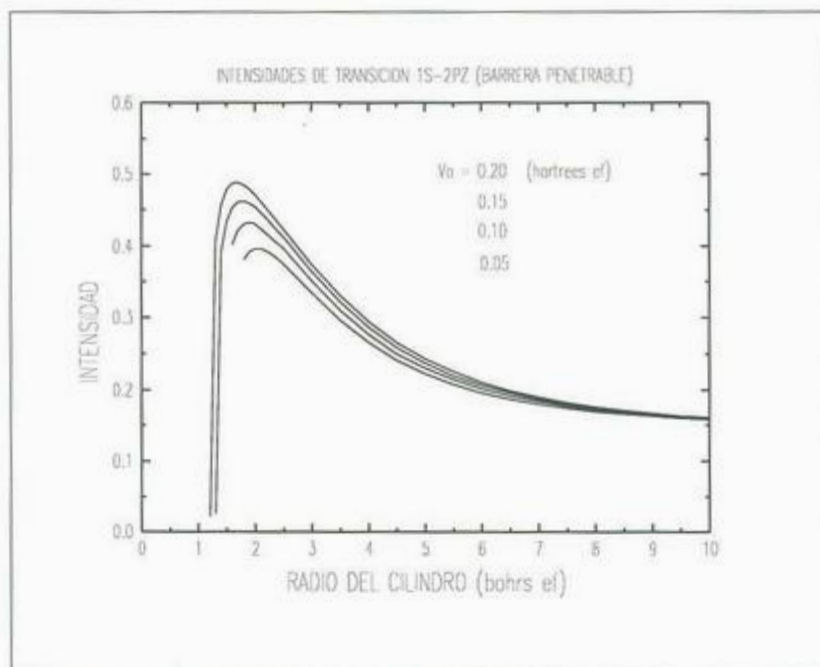


Figura 3-17: Intensidades de transición 1s-2pz del átomo de Hidrógeno confinado en un cilindro penetrable con el núcleo en el eje en función del radio del cilindro y de la altura de la barrera de potencial.

En el caso en que la polarización de la luz incidente es paralela al eje del cilindro, el vector de polarización es $\hat{e} = \hat{k}$ y por lo tanto, $\mathbf{r} \cdot \hat{e} = z' = z$. La intensidad de transición tiene la forma:

$$I_{1s2p_z}^{\parallel} = \frac{2}{3} |\langle 1s | z | 2p_z \rangle|^2 \Delta E_{1s-2p_z} \neq 0 \quad (3.114)$$

Intensidades de transición $1s - 2p_z$.

Para el cálculo de las intensidades de transición $1s - 2p_z$ usamos las funciones de onda variacionales correspondientes a los estados $1s$ y $2p_z$, las cuales son:

$$\Psi_{1s} = \left\{ \begin{array}{ll} \Psi_{1s_i} = A (\rho_0 - \alpha \rho) \exp(-\alpha r') & 0 \leq \rho \leq \rho_0 \\ \Psi_{1s_e} = B \exp(-\alpha r') \exp(-\kappa \rho) & \rho_0 \leq \rho < \infty \end{array} \right\} \quad (3.115)$$

$$\Psi_{2p_z} = \left\{ \begin{array}{ll} \Psi_{2p_{zi}} = C (\rho_0 - \beta \rho) \exp(-\beta r') z' & 0 \leq \rho \leq \rho_0 \\ \Psi_{2p_{ze}} = D \exp(-\beta r') \exp(-\gamma \rho) z' & \rho_0 \leq \rho < \infty \end{array} \right\} \quad (3.116)$$

De esta manera la integral de la Ec. (3.114) toma la forma:

$$\langle 1s | z | 2p_z \rangle = \langle 1s | z | 2p_z \rangle_i + \langle 1s | z | 2p_z \rangle_e \quad (3.117)$$

donde:

$$\begin{aligned} \langle 1s | z | 2p_z \rangle_i &= 2AC \int_0^{2\pi} \int_0^{\rho_0} \frac{1}{(\alpha + \beta)} (\rho_0 - \alpha \rho) (\rho_0 - \beta \rho) \rho u_0^2 \\ &\cdot \left\{ K_0 [(\alpha + \beta) u_0] + \frac{2}{(\alpha + \beta) u_0} K_1 [(\alpha + \beta) u_0] \right\} d\rho d\varphi \end{aligned} \quad (3.118)$$

y

$$\begin{aligned} \langle 1s | z | 2p_z \rangle_e &= 2BD \int_0^{2\pi} \int_{\rho_0}^{\infty} \frac{1}{(\alpha + \beta)} \exp \left\{ - \left[\frac{\alpha}{(1 - \alpha) \rho_0} + \frac{\beta}{(1 - \beta) \rho_0} \right] \rho \right\} \rho u_0^2 \\ &\cdot \left\{ K_0 [(\alpha + \beta) u_0] + \frac{2}{(\alpha + \beta) u_0} K_1 [(\alpha + \beta) u_0] \right\} d\rho d\varphi \end{aligned} \quad (3.119)$$

En las Figs. 3-18 a 3-21 se muestran los valores de ΔE y de f_0 en función de la posición

relativa del núcleo del átomo de Hidrógeno respecto al eje del cilindro $\left(\frac{b}{\rho_0}\right)$, para diferentes valores de ρ_0 y diferentes alturas de la barrera de potencial. En las Figs. 3-18 y 3-20, podemos notar que la energía de transición $1s-2p_z$ decrece a medida que el núcleo se acerca a la frontera, y que a valores mayores del potencial de confinamiento le corresponden valores más altos de la energía de transición; además, la energía de transición entre estos estados decrece conforme aumenta el tamaño del radio del cilindro confinador. En las Figs. 3-19 y 3-21, se observa que al desplazarse el núcleo desde el eje hacia la frontera las intensidades de transición crecen hasta un valor máximo para cierta posición relativa del núcleo, y después, al acercarse más el núcleo a la frontera, las intensidades de transiciones disminuyen sin que la cercanía a la pared produzca el efecto observado en el caso de barrera impenetrable; además, a medida que el potencial de confinamiento aumenta, el máximo de las intensidades de transición se recorre hacia el eje; por otro lado, al aumentar el radio del cilindro confinador se observa un corrimiento del máximo de las intensidades de transición hacia la pared.

En estos cálculos de las energías e intensidades de transición hemos usado, de nuevo, potenciales pequeños para obtener mejores resultados.

En síntesis, podemos mencionar que la aplicación del método variacional directo en el cálculo de las energías de los estados excitados tipo $2p$ conduce a resultados que describen cualitativamente y en forma razonable las diferentes condiciones en que se ha confinado al átomo de Hidrógeno dentro de una región cilíndrica. Aún cuando solamente hemos considerado el uso de un único parámetro variacional en las funciones de onda propuestas para realizar una primera aproximación, hemos obtenido resultados similares a los obtenidos en otro tipo de sistemas confinados. Nuestros cálculos son aceptables cuando los potenciales de confinamiento se toman suficientemente pequeños y tal que mantengan a los estados confinados, en otro caso, la aproximación no resulta tan buena y entonces se vuelve necesario utilizar otro parámetro variacional en las funciones de onda que se vayan a proponer.

Por último, cabe señalar que el cálculo de las energías de los estados excitados $2p_x$ y $2p_y$ queda abierto en el caso asimétrico, esto es, cuando el núcleo del átomo de Hidrógeno se encuentra desplazado del eje porque el encontrar funciones de onda de prueba adecuadas para la aplicación del método variacional directo se torna un problema complicado que requiere atención especial.

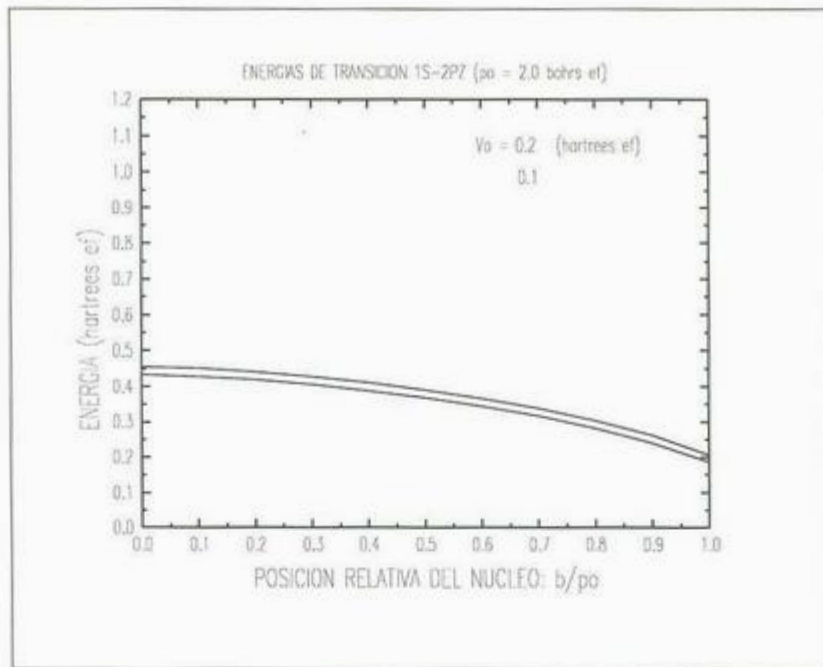


Figura 3-18: Energías de transición 1s-2pz del átomo de Hidrógeno confinado en un cilindro penetrable de radio $p_0 = 2.0$ bohrs ef. en función de la posición relativa del núcleo y de la altura de la barrera de potencial.

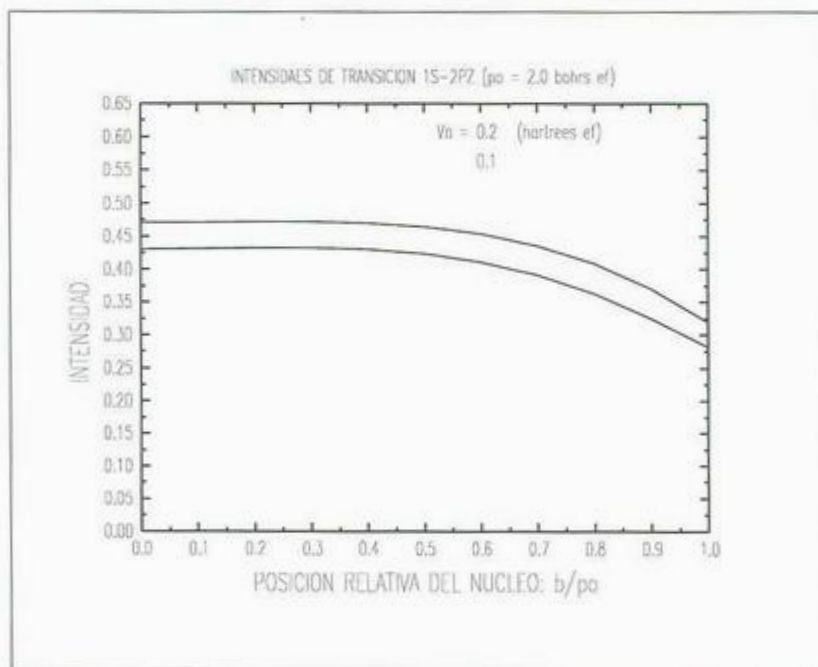


Figura 3-19: Intensidades de transición 1s-2pz del átomo de Hidrógeno confinado en un cilindro penetrable de radio $p_0 = 2.0$ bohrs ef. en función de la posición relativa del núcleo y de la altura de la barrera de potencial.

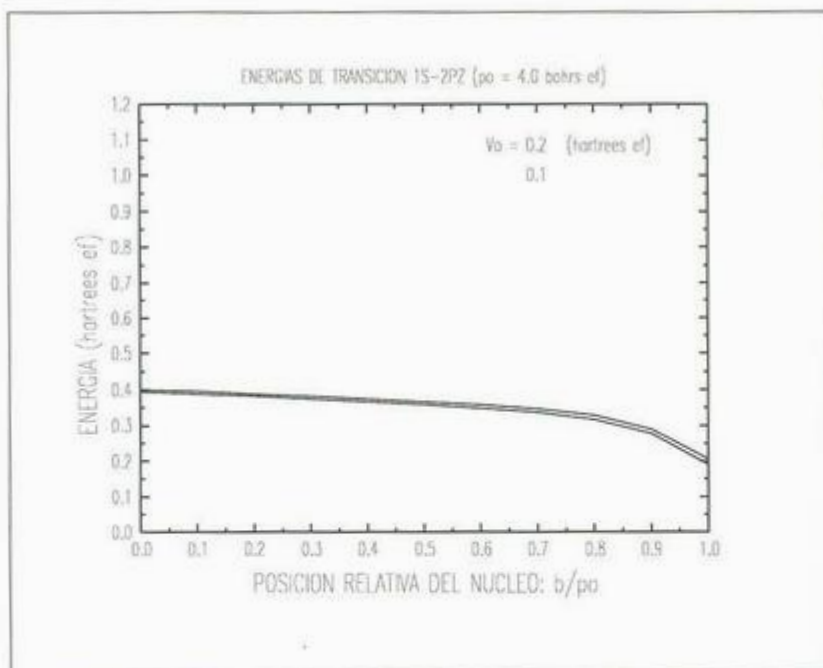


Figura 3-20: Energías de transición 1s-2pz del átomo de Hidrógeno confinado en un cilindro penetrable de radio $p_0 = 4.0$ bohrs ef. en función de la posición relativa del núcleo y de la altura de la barrera de potencial.

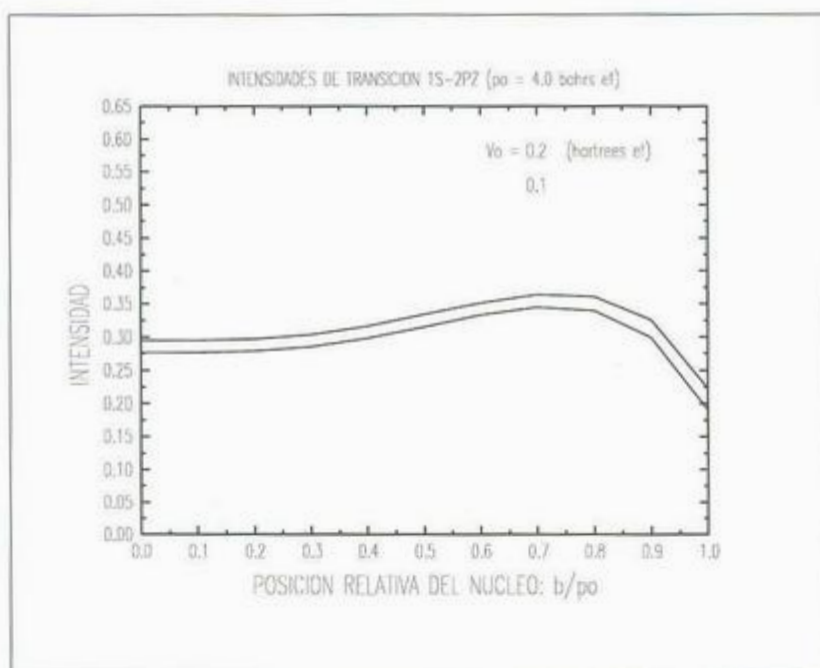


Figura 3-21: Intensidades de transición 1s-2pz del átomo de Hidrógeno confinado en un cilindro penetrable de radio $p_0 = 4.0$ bohrs ef. en función de la posición relativa del núcleo y de la altura de la barrera de potencial.

Capítulo 4

Conclusiones.

En este trabajo hemos mostrado que el método variacional directo constituye una técnica útil y relativamente fácil de aplicar en el estudio de sistemas cuánticos confinados en regiones con fronteras tanto impenetrables como penetrables. La sencillez y versatilidad del método representa un enfoque alternativo a otros tratamientos más sofisticados que por su naturaleza requieren de una mayor cantidad de trabajo numérico con resultados, en último término, similares.

Lo más notable en los resultados presentados, es la flexibilidad de este enfoque para adaptarse a las diversas situaciones descritas en este trabajo, ya que solo se necesita conocer las propiedades generales de la función de onda del sistema libre para construir la función de prueba variacional, dado que la simetría nos indica la forma que deben tener las funciones auxiliares necesarias para satisfacer las condiciones en la frontera correspondientes.

Sin embargo, es preciso señalar que en aquellas situaciones donde la simetría del sistema no es compatible con la simetría de la región de confinamiento, el cálculo de la energía de los estados excitados se vuelve una tarea difícil de realizar porque no es posible encontrar de manera inmediata las funciones de prueba variacionales que cumplan con el requisito de ortogonalidad que el método requiere. Este tipo de situaciones se plantean aquí como un problema abierto.

En nuestro estudio de la energía del átomo de Hidrógeno confinado en una región con simetría cilíndrica, mostramos que para el caso de frontera impenetrable solo se requiere el uso de un parámetro variacional para obtener resultados que dan una buena descripción cualitativa del efecto del confinamiento sobre el átomo, como puede constatarse en el trabajo de Brown y Spector para el caso simétrico, y en los trabajos de Marín , Rosas y Uribe, y de Tsonchev y

Goofriend para el caso asimétrico.

En el caso de frontera penetrable, fue necesario incluir de entrada tres parámetros variacionales, pero la aplicación de las condiciones en la frontera permitieron reducir el número de parámetros necesarios a dos. Como una primera aproximación en el cálculo y para simplificar la aplicación del método variacional directo, consideramos el uso de un solo parámetro variacional. Los resultados obtenidos con esta elección describen cualitativamente bien el efecto del confinamiento sobre el átomo para los casos en que la frontera presenta una gran penetrabilidad. Para fronteras modeladas con potenciales altos pensamos que es necesario incluir el uso de los dos parámetros variacionales para obtener una mejor aproximación en los resultados.

Para el cálculo de las intensidades de transición entre el estado base, $1s$, y los estados excitados tipo $2p$, utilizamos los valores de las energías y de los parámetros variacionales obtenidos por aplicación del método variacional directo en las distintas condiciones en que se estudió el efecto del confinamiento sobre la energía del átomo. De la misma manera, las energías de transición se calcularon, en cada caso, tomando la diferencia entre las energías del estado excitado y las energías del estado base correspondientes.

Cabe señalar que, las transiciones entre los estados estudiados presentan un comportamiento similar al comportamiento obtenido en el estudio de otros sistemas confinados en regiones con simetrías diferentes, como por ejemplo, en el caso de un excitón pesado confinado en una esfera iónica de KCl de diferentes radios y penetrabilidades, donde existe la desaparición de transiciones excitónicas entre estos estados para ciertos tamaños de la esfera, como consecuencia del valor finito del potencial de confinamiento, y donde además el pico de absorción se ve desplazado hacia altas energías cuando el radio de la esfera disminuye; por otra parte, este tipo de efecto se ha observado experimentalmente en esferas de SiO_2 .

Tenemos así una regla para construir la función de onda de una manera sistemática que da también sistemáticamente valores muy razonables. Por supuesto, esta regla no es única, pero representa una forma general que asegura la confiabilidad del método y es un primer paso para cálculos más precisos y elaborados. Los resultados de este trabajo, muestran que el método variacional propuesto es una herramienta poderosa para el estudio aproximado de algunas propiedades de sistemas cuánticos confinados.

Finalmente, pensamos que este trabajo puede servir como base para el estudio de sistemas

cuánticos confinados bajo la acción de campos eléctricos y magnéticos intensos, y que también puede extenderse su aplicación al estudio de estados excitados con nodos de sistemas cuánticos confinados.

Bibliografía

- [1] J.L. Marín, Tesis Doctoral, Estudio de sistemas cuánticos confinados mediante el método variacional directo, Facultad de Ciencias, UNAM (1992).
- [2] E. Ley-Koo y S. Rubinstein, *J. Chem. Phys.* **71**, 351 (1979).
- [3] E. Ley-Koo y S. Rubinstein, *J. Chem. Phys.* **73**, 887 (1980).
- [4] J.L. Marín, A. Clark, R. Rodríguez, R. Aceves y S.A. Cruz, *J. Chem. Phys.* **76**, 3107 (1982).
- [5] S. Satpathy, *Phys. Rev.* **B28**, 4585 (1983).
- [6] E. Castaño y G. Kirczenow, *Solid State Comm.* **70**, 801 (1989).
- [7] J.L. Marín y S.A. Cruz, *Am. J. Phys.* **56**, 1134 (1988).
- [8] E.P. Wigner, *Phys. Rev.* **94**, 77 (1954).
- [9] D. Suryanarayana y J.A. Weil, *J. Chem. Phys.* **64**, 510 (1976).
- [10] L.E. Brus, *J. Chem. Phys.* **79**, 5566 (1983).
- [11] S.A. Moszkowski, *Phys. Rev.* **99**, 803 (1955).
- [12] E.V. Ludeña, *J. Chem. Phys.* **66**, 468 (1977).
- [13] E.V. Ludeña y M. Gregori, *J. Chem. Phys.* **71**, 2235 (1979).
- [14] E.V. Ludeña, *J. Chem. Phys.* **69**, 1770 (1978).
- [15] K.L. Liu y W.K. Li, *Am. J. Phys.* **58**, 1202 (1990).

- [16] F.M. Fernández y E.A. Castro, *J. Chem. Phys.* **75**, 2908 (1981).
- [17] H. Fröhlich, *Phys. Rev. (2)* **54**, 945 (1938).
- [18] K.K. Singh, *Physica* **30**, 211 (1964).
- [19] J. Gorecki y W. Byers Brown, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **20**, 5953 (1987).
- [20] D. S. Saxon, *Elementos de Mecánica Cuántica*, Editorial Easo, S.A. (1968).
- [21] L. De la Peña, *Introducción a la Mecánica Cuántica*, Segunda Edición, Fondo de Cultura Económica S.A. de C.V. (1991).
- [22] G. Arfken, *Mathematical Methods for Physics*, Third Edition, Academic Press, Inc. (1985).
- [23] L. Landau y E. Lifshitz, *Curso Abreviado de Física Teórica, Libro 2, Mecánica Cuántica*, Cuarta Edición, Editorial Mir, Moscú (1987).
- [24] S. Gradshteyn and I.M. Ryzhik, *Table of Integrals, Series and Products*, Academic Press, New York and London (1972).
- [25] M.R. Spiegel y L. Abellanas, *Fórmulas y Tablas de Matemática Aplicada*, McGraw-Hill (1991).
- [26] K. Atkinson, *Elementary Numerical Analysis*, John Wiley & Sons, Inc., (1985).
- [27] M. Abramowitz and I.A. Stegun, *Handbook of Mathematical Functions*, Dover Publications, Inc., New York (1972).
- [28] J.W. Brown y H.N. Spector, *Phys. Rev.* **B35**, 3009 (1987).
- [29] C. Márquez-Beltrán, *Tesis de Licenciatura, Energía del estado base de excitones confinados en puntos y alambres cuánticos*, Departamento de Física, UNISON, (1995).
- [30] S.I. Tsonchev y P.L. Goodfriend, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **25**, 4685 (1992).
- [31] J.L. Marín, R. Rosas y A. Uribe, *Am. J. Phys.* **63**, 460 (1995).
- [32] B.R. Nag y S. Gangopadhyay, *Phys. Stat. Sol. (a)* **179**, 463 (1993).

- [33] G.W. Bryant, *Phys. Rev.* **B29**, 6632 (1984).
- [34] F.A.P. Osório, M.H. Degani y O. Hipólito, *Phys. Rev.* **B37**, 1402 (1988).
- [35] G. Li, S.V. Branis y K.K. Bajaj, *J. Appl. Phys.* **77**(3), 1097 (1995).
- [36] L. Pauling y E.B. Wilson Jr., *Introduction to Quantum Mechanics with Applications to*

- [33] G.W. Bryant, Phys. Rev. **B29**, 6632 (1984).
- [34] F.A.P. Osório, M.H. Degani y O. Hipólito, Phys. Rev. **B37**, 1402 (1988).
- [35] G. Li, S.V. Branis y K.K. Bajaj, J. Appl. Phys. **77**(3), 1097 (1995).
- [36] L. Pauling y E.B. Wilson Jr., Introduction to Quantum Mechanics with Applications to Chemistry, McGraw-Hill, New York (1981).
- [37] M. Yamamoto, R. Hayashi, K. Tsunetomo, K. Kohno y Y. Osaka, Jap. J. of Applied Physics **30**, 136 (1991).