

Anisotropía en el Átomo de Hidrógeno

Federico Petrovich

Tesis de Licenciatura en Ciencias Físicas
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Universidad de Buenos Aires

Agosto de 2019

TEMA: Anisotropía en el Átomo de Hidrógeno.

LUGAR DE TRABAJO: UBA, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Departamento de Física.

DIRECTOR DEL TRABAJO: Pablo Ignacio Tamborenea.

FECHA DE INICIACIÓN: Abril 2018.

FECHA DE FINALIZACIÓN: Agosto 2019

FECHA DE EXAMEN:

INFORME APROBADO POR:

Autor

Director

Profesor de Tesis de Licenciatura

Jurado

Jurado

Jurado

Resumen

Se intentó resolver analítica y numéricamente el problema de autovalores y autofunciones del hamiltoniano efectivo de las impurezas donoras en cristales con red cristalina wurtzita, que es como el del átomo de hidrógeno pero deformado, con forma prolata u oblata, según los valores concretos de las masas efectivas y las constantes dieléctricas. No se llegó a buen puerto resolviendo el problema analíticamente y por lo tanto se lo resolvió numéricamente. En primer lugar se desarrolló la función de onda en una serie de orbitales hidrogenoides pero no se llegó a la solución correcta mediante este método. Luego, se decidió expandirla en una serie de funciones del estilo Fourier y se pudo encontrar el estado fundamental salvo para valores pequeños de la variable radial, dado que el problema tarda demasiado en converger. Con esto, se hicieron varios gráficos representativos de la función de onda para distintos valores de una constante que dice que tan anisótropo es el problema. También se graficó la energía en función de dicha constante.

Índice

1. Introducción	5
1.1. Adimensionalización	8
1.2. Átomo de Hidrógeno en 3 Dimensiones	10
1.3. Átomo de Hidrógeno en 2 Dimensiones	13
1.4. Átomo de Hidrógeno en 1 Dimensión	14
2. Solución Analítica del Problema	15
3. Solución Numérica del Problema	16
3.1. Solución en Serie de Orbitales Hidrogenoides	16
3.2. Solución en Series de Fourier	27
4. Conclusiones	54

1. Introducción

El objetivo de este trabajo es investigar teóricamente los niveles de energía de impurezas donoras en cristales con red cristalina wurtzita. En otras palabras, se intentará resolver el problema de autovalores y autofunciones del hamiltoniano efectivo de las impurezas en forma analítica y/o numérica.

Las impurezas hidrogenoides (shallow donors) en semiconductores con red cristalina tipo diamante o zinc-blenda (que es igual a la diamante pero con dos átomos distintos en la base), cuyas estructuras se muestran en las Figuras 1 y 2 respectivamente, se describen de forma muy sencilla, ya que son análogas al átomo de hidrógeno con una masa efectiva asociada a la banda de conducción del material y con una constante dieléctrica estática que surge del apantallamiento de la atracción Coulombiana entre el electrón y el centro de carga positiva [1], [2]. Para explicar mejor este fenómeno, es conveniente considerar un ejemplo.

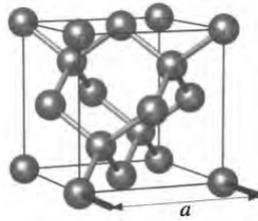


Figura 1: Estructura diamante. La estructura puede pensarse como dos FCC desplazadas un cuarto de la diagonal o como una FCC con base de dos átomos.

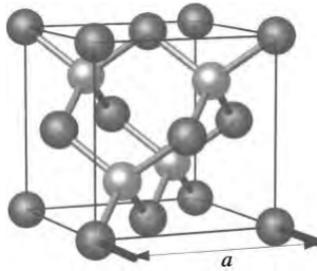


Figura 2: Estructura zinc-blenda. La estructura es geoméricamente igual a la diamante pero con dos átomos distintos en la base.

Supongamos que se tiene un cristal hecho de germanio puro que posee 32 electrones, de los cuales 4 son de valencia, y se reemplaza ocasionalmente uno de sus átomos por otro de arsénico, que tiene 33 electrones, de los cuales 5 son de valencia. De esos 5 electrones, 4 van a formar los enlaces que antes formaba el germanio (tener en cuenta que los átomos vecinos siguen siendo de este material) y por lo tanto, en principio, va a quedar libre el electrón restante. Luego, en el lugar que ocupaba antes el átomo de germanio va a haber ahora un ión con carga positiva e y es por ello que dicho electrón no queda completamente libre, ya que es atraído por este ión

As⁺. A grandes escalas, el sistema formado por el ión y el electrón se comporta como un átomo de hidrógeno (en la aproximación de masa efectiva [2]), donde el electrón tiene una masa efectiva m^* asociada a la banda de conducción y el protón tiene carga $\frac{\epsilon_0}{\epsilon} e$. De esta forma, el radio de la primera órbita de Bohr se convierte en

$$a^* = \frac{m}{m^*} \frac{\epsilon}{\epsilon_0} a_0,$$

donde

$$a_0 = \frac{4 \pi \epsilon_0 \hbar^2}{m e^2} = 0,529 \text{ \AA}$$

es el radio de Bohr y la energía del estado fundamental en

$$E^* = \frac{m^*}{m} \frac{\epsilon_0^2}{\epsilon^2} E_0,$$

donde

$$E_0 = -\frac{1}{2} \frac{m e^4}{(4 \pi \epsilon_0)^2 \hbar^2} = -13,6 \text{ eV}.$$

Para el germanio, $m^* = 0,22 m$ y $\epsilon = 16,2 \epsilon_0$ y por lo tanto $a^* \simeq 38,95 \text{ \AA}$ y $E^* = 0,0114 \text{ eV}$. Como se observa, el radio de Bohr efectivo es mucho más grande que la constante de red del cristal, $5,66 \text{ \AA}$ (aproximadamente 7 veces mayor), y por lo tanto se valida el modelo de masa efectiva.

Similares impurezas en estructuras cristalinas de tipo wurtzita, cuya forma se muestra en la Figura 3, en cambio, reflejan la anisotropía de la red, que se manifiesta en diferentes masas efectivas y constantes dieléctricas asociadas al plano $x - y$ por un lado y al eje z por el otro [3]. Las impurezas se transforman en este caso en símiles del átomo de hidrógeno pero deformados, con forma prolata u oblata, según los valores concretos de las masas efectivas y las constantes dieléctricas, obteniéndose un hamiltoniano efectivo dado por

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2 m_{\perp}} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) - \frac{\hbar^2}{2 m_{\parallel}} \frac{\partial^2}{\partial z^2} - \frac{e^2}{4 \pi \sqrt{\epsilon_{\perp}^2 (x^2 + y^2) + \epsilon_{\parallel}^2 z^2}}. \quad (1)$$

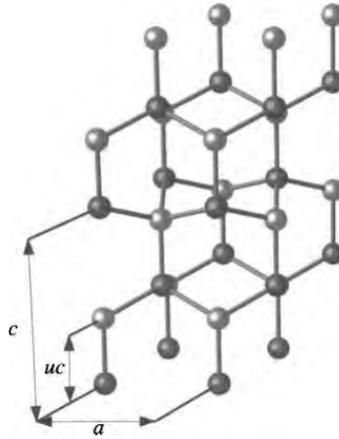


Figura 3: Estructura wurtzita. La estructura es una hexagonal construida por dos tipos de átomos y le permite a cada átomo tener 4 primeros vecinos del tipo opuesto, lo cual se satisface gracias a que $u = \frac{8}{3}$ y $c = \sqrt{\frac{8}{3}} a$. Puede ser vista como dos redes hcp entrelazadas, así como la diamante y la zinc-blenda pueden ser vistas como dos fcc entrelazadas. Sin embargo, en esta red se rompe la simetría en z .

El objetivo de este trabajo es estudiar el problema de las impurezas hidrogenoides anisótropas. Si bien inicialmente se esperaba resolver el problema de forma analítica y obtener todos los estados, se terminó obteniendo solo el estado fundamental de forma numérica. Vale la pena aclarar que los resultados obtenidos son aplicables al problema de excitones en este tipo de semiconductores con red wurtzita. Por otro lado, el estado fundamental hallado en este trabajo se puede utilizar para calcular las integrales de overlap correspondientes a distintas impurezas, las cuales habilitan el cálculo de la densidad de estados y la conductividad del conjunto de impurezas desordenadas presentes en un material dopado. Esto permitiría a su vez encarar el estudio de estas dos importantes cantidades asociadas a la banda de impurezas, siguiendo el modelo de Matsubara y Toyozawa [4], [5]. El presente trabajo sienta las bases para un futuro estudio de la relajación de espín en la banda de impurezas de semiconductores con red cristalina tipo wurtzita, teniendo en cuenta la anisotropía de los estados de las impurezas y siguiendo la metodología empleada en trabajos teóricos recientes [6], [7].

El problema finalmente abordado ya se encuentra resuelto numéricamente en [8] y [9] pero tanto el tesista como su director se han enterado de esto cuando la tesis ya estaba en un grado de avance del 80% aproximadamente. Es por ello que se no se ha resuelto el problema usando los métodos propuestos en estos trabajos, aunque esto hubiera sido más adecuado, teniendo en cuenta los resultados obtenidos. De forma muy resumida, a continuación se darán detalles de como resolvieron el problema estos dos trabajos.

En [8], se propone como solución una combinación lineal de funciones ortonormales muy similares a los orbitales del átomo de hidrógeno pero que dependen de unos parámetros a determinar. Luego, se grafica la energía en función de esos parámetros y se elijen los mismos para que esta sea extremal (por el método de

Rayleigh-Ritz). En [9], se propone como solución una combinación lineal de armónicos esféricos multiplicados por funciones radiales a determinar. De esta forma, para hallar estas funciones, hay que resolver un sistema (que en principio es infinito) lineal con coeficientes variables de ecuaciones diferenciales ordinarias. Dicho trabajo resuelve este sistema numéricamente usando diferencias finitas.

1.1. Adimensionalización

Se comienza entonces adimensionalizando la ecuación de Schrodinger dada por el hamiltoniano de la Ecuación (1) de la siguiente manera

$$\begin{aligned} x &\rightarrow \sqrt{\frac{\hbar^2}{m_{\perp} E_0}} x, \\ y &\rightarrow \sqrt{\frac{\hbar^2}{m_{\perp} E_0}} y, \\ z &\rightarrow \sqrt{\frac{\hbar^2}{m_{\parallel} E_0}} z, \end{aligned}$$

y

$$E \rightarrow E_0 E,$$

donde E_0 es una cantidad con unidades de energía dada por

$$E_0 = \frac{m e^4}{\hbar^2 (4 \pi \epsilon)^2},$$

con m y ϵ constantes con unidades de masa y permitividad eléctrica respectivamente.

De esta manera, la Ecuación de Schrodinger queda escrita como

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 \psi - \frac{1}{\sqrt{\alpha_{\perp}^2 (x^2 + y^2) + \alpha_{\parallel}^2 z^2}} \psi = E \psi, \quad (2)$$

donde

$$\begin{aligned} \alpha_{\perp} &= \sqrt{\frac{m}{m_{\perp}} \frac{\epsilon_{\perp}}{\epsilon}}, \\ \alpha_{\parallel} &= \sqrt{\frac{m}{m_{\parallel}} \frac{\epsilon_{\parallel}}{\epsilon}}. \end{aligned}$$

Eligiendo

$$m = m_{\perp},$$

$$\epsilon = \epsilon_{\perp}$$

y llamando

$$\alpha = \alpha_{\parallel}$$

finalmente se llega a

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 \psi - \frac{1}{\sqrt{x^2 + y^2 + \alpha^2 z^2}} \psi = E \psi. \quad (3)$$

En la Tabla 1 se presenta una tabla con los valores de masas y constantes dieléctricas efectivas para distintos materiales, con su valor de α correspondiente [3].

	BeO	ZnO	AlN	GaN	InN
m_{\perp}	0,74	0,21	0,25	0,18	0,10
m_{\parallel}	0,58	0,23	0,33	0,20	0,11
ϵ_{\perp}	6,94	7,40	8,50	10,40	15,00
ϵ_{\parallel}	7,65	8,49	8,50	9,50	15,00
α	1,25	1,10	0,87	0,87	0,95

Cuadro 1: Valores de masas y constantes dieléctricas efectivas para distintos materiales, con su valor de α correspondiente.

A partir de aquí hay dos caminos posibles. El primero es dejar la Ecuación (3) tal cual como está, y el segundo es hacer un nuevo cambio de variables

$$z \rightarrow \frac{z}{\alpha}, \quad (4)$$

con lo que dicha ecuación se convierte en

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 \psi - \frac{1}{2} \delta \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} - \frac{1}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \psi = E \psi, \quad (5)$$

donde

$$\delta = \alpha^2 - 1.$$

Habiendo hecho esto, se va a comenzar este trabajo repasando los casos para los cuales la solución de la Ecuación (2) es conocida.

1.2. Átomo de Hidrógeno en 3 Dimensiones

Este es el caso más conocido de todos y se da cuando $\alpha = 1$, con lo cual se llega entonces a la ecuación clásica del átomo de hidrógeno

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 \varphi - \frac{1}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \varphi = E \varphi. \quad (6)$$

Se va a repasar brevemente como se resuelve esta ecuación. En primer lugar, es conveniente escribirla utilizando coordenadas esféricas, pero en lugar de considerar la colatitud θ , se va a utilizar una nueva variable

$$u = \cos \theta. \quad (7)$$

En estas coordenadas, la Ecuación (6) queda escrita como

$$-\frac{1}{2} \frac{1}{r^2} \left(r^2 \frac{\partial^2}{\partial r^2} + 2 r \frac{\partial}{\partial r} + (1 - u^2) \frac{\partial^2}{\partial u^2} - 2 u \frac{\partial}{\partial u} + \frac{1}{1 - u^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \varphi - \frac{1}{r} \varphi = E \varphi.$$

En primer lugar, se propone como solución

$$\varphi(r, u, \phi) = \frac{1}{\sqrt{2} \pi} e^{i m \phi} \chi(r, u)$$

obteniendo como resultado

$$-\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} [(1 - u^2) \frac{\partial^2}{\partial u^2} - 2 u \frac{\partial}{\partial u} - \frac{m^2}{1 - u^2}] \right) \chi - \frac{1}{r} \chi = E \chi.$$

En segundo lugar, se hace el cambio de variables

$$r \rightarrow \frac{r}{\sqrt{-2 E}}$$

con lo cual se llega a

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - 1 + \frac{2 \beta}{r} + \frac{1}{r^2} [(1 - u^2) \frac{\partial^2}{\partial u^2} - 2 u \frac{\partial}{\partial u} - \frac{m^2}{1 - u^2}] \right) \chi = 0,$$

donde

$$\beta = \frac{1}{\sqrt{-2 E}}.$$

En tercer lugar, se escribe

$$\chi(r, u) = e^{-r} f(r, u)$$

y por lo tanto

$$\left\{ \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - 2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{2(\beta-1)}{r} + \frac{1}{r^2} [(1-u^2) \frac{\partial^2}{\partial u^2} - 2u \frac{\partial}{\partial u} - \frac{m^2}{1-u^2}] \right\} f = 0. \quad (8)$$

Habiendo llegado hasta acá, se va a resolver en detalle el problema para $m = 0$. En este caso se tiene

$$\left\{ \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - 2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{2(\beta-1)}{r} + \frac{1}{r^2} [(1-u^2) \frac{\partial^2}{\partial u^2} - 2u \frac{\partial}{\partial u}] \right\} f = 0. \quad (9)$$

Se propone una solución en variables separadas

$$f(r, u) = P(r) Q(u) \quad (10)$$

con lo cual se obtiene

$$(r^2 \frac{\partial^2}{\partial r^2} + 2r \frac{\partial}{\partial r} - 2r^2 \frac{\partial}{\partial r} + 2(\beta-1)r) P = k P,$$

$$((1-u^2) \frac{\partial^2}{\partial u^2} - 2u \frac{\partial}{\partial u}) Q = -k Q,$$

donde k es una constante arbitraria. Proponiendo una solución en serie para ambas funciones

$$P(r) = \sum_{i=0}^{\infty} A_i r^i,$$

$$Q(u) = \sum_{j=0}^{\infty} B_j u^j,$$

se llega a la siguiente condición

$$[i(i+1) - k] A_i + 2(\beta-i) A_{i-1} = 0, \quad i \geq 1 \quad (11)$$

$$(j+2)(j+1) B_{j+2} + [k-j(j+1)] B_j = 0, \quad j \geq 0 \quad (12)$$

Por un lado, teniendo la Ecuación (12) no es difícil demostrar que para que Q converja para todo u entre -1

y 1 es necesario que la serie se corte. Para que esto ocurra, k debe ser de la forma

$$k = l(l + 1)$$

donde l es un número natural incluido el cero y B_0 o B_1 deben ser nulos. Por el otro, para que

$$\lim_{r \rightarrow \infty} P(r) = 0,$$

también debe cortarse la serie. Esto se cumple si y solo si

$$\beta = n$$

donde n es un número natural (sin incluir el cero). Además, se puede observar en la Ecuación (11) que k debe ser distinto de $i(i + 1)$ para que no haya problemas, condición que se satisface si y solo si

$$l \leq n - 1. \quad (13)$$

Si $m \neq 0$, todas estas condiciones siguen valiendo y se agrega una condición extra que es que

$$|m| \leq l.$$

Finalmente, las energías y las autofunciones del Hamiltoniano vienen dadas respectivamente por

$$E_n = -\frac{1}{2n^2}, \quad (14)$$

$$\varphi_{nl}^m(\vec{r}) = R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \phi), \quad (15)$$

donde

$$R_{nl}(r) = \frac{2}{n^2} \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{(n+l)!}} e^{-\frac{r}{n}} \left(\frac{2r}{n}\right)^l L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2r}{n}\right), \quad (16)$$

$$Y_l^m(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{4\pi(l+m)!}} P_l^m(\cos\theta) e^{im\phi}, \quad (17)$$

con L_α^β y P_l^m los polinomios asociados de Laguerre y Legendre respectivamente.

1.3. Átomo de Hidrógeno en 2 Dimensiones

Este caso consiste en tomar $\alpha = 0$ y por lo tanto la Ecuación (3) se reduce a

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 \varphi - \frac{1}{\sqrt{x^2 + y^2}} \varphi = E \varphi$$

Dado que el potencial no depende de z , es fácil eliminar esta variable de la ecuación haciendo

$$\varphi \rightarrow e^{i k z} \varphi$$

y

$$E \rightarrow E + \frac{k^2}{2},$$

con lo cual termina quedando

$$-\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) \varphi - \frac{1}{\sqrt{x^2 + y^2}} \varphi = E \varphi.$$

Esta es la ecuación de Schrodinger para el átomo de hidrógeno bidimensional y se encuentra resuelta en [10]. El método de resolución más sencillo de esta ecuación consiste en repetir los mismo pasos que en el átomo de hidrógeno tridimensional. Por lo tanto, se va a dar directamente la expresión final de las energías y de la función de onda, las cuales vienen dadas respectivamente por

$$E_n = -\frac{1}{2 \left(n - \frac{1}{2}\right)^2} \quad (18)$$

y

$$\varphi_{nm}(r, \phi) = R_{nm}(\rho) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i m \phi}, \quad (19)$$

donde

$$R_{nm}(\rho) = \sqrt{\frac{2}{\left(n - \frac{1}{2}\right)^3}} \sqrt{\frac{(n - |m| - 1)!}{(n + |m| - 1)!}} \left(e^{-\frac{\rho}{\left(n - \frac{1}{2}\right)}} \left(\frac{2\rho}{n - \frac{1}{2}} \right)^{|m|} L_{n-|m|-1}^2 \left(\frac{2\rho}{n - \frac{1}{2}} \right) \right). \quad (20)$$

Vale la pena aclarar que n es un número natural (sin incluir el cero), mientras que m es un entero que satisface

$$|m| \leq n.$$

1.4. Átomo de Hidrógeno en 1 Dimensión

Este caso consiste en tomar $\alpha_{\perp} = 0$ y $\alpha_{\parallel} = 1$ en la Ecuación (2) y por lo tanto se obtiene

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 \varphi - \frac{1}{|z|} \varphi = E \varphi.$$

Dado que el potencial no depende ni de x ni de y , es fácil eliminar estas variables de la ecuación haciendo

$$\varphi \rightarrow e^{i k_x x} e^{i k_y y} \varphi$$

y

$$E \rightarrow E + \frac{k_x^2 + k_y^2}{2},$$

con lo cual termina quedando

$$-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dz^2} \varphi - \frac{1}{|z|} \varphi = E \varphi.$$

Esta es la ecuación de Schrodinger para el átomo de hidrógeno unidimensional y se encuentra resuelta en [11], [12]. No se van a dar detalles de la resolución aquí.

2. Solución Analítica del Problema

El intento de encontrar una solución analítica del problema consiste en repetir los mismos pasos que en el átomo de hidrógeno. Para ello, es conveniente considerar la Ecuación (5) y resolver el problema para $m = 0$. Repitiendo entonces el procedimiento detallado en la sección 1.2, y usando la siguiente igualdad

$$\frac{\partial}{\partial z} = u \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} (1 - u^2) \frac{\partial}{\partial u}, \quad (21)$$

se obtiene la generalización de la Ecuación (9) para $\delta \neq 0$ dada por

$$\left\{ \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - 2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{2(\beta-1)}{r} + \frac{1}{r^2} ((1-u^2) \frac{\partial^2}{\partial u^2} - 2u \frac{\partial}{\partial u} - \frac{m^2}{1-u^2}) + \delta \left[\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} - 2 \frac{\partial}{\partial r} + 1 \right) u^2 + \frac{2}{r} \left(\frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r} - 1 \right) u (1-u^2) \frac{\partial}{\partial u} + \frac{1}{r} \left(\frac{\partial}{\partial r} - 1 \right) (1-u^2) + \frac{1}{r^2} (1-u^2) \left((1-u^2) \frac{\partial^2}{\partial u^2} - 2u \frac{\partial}{\partial u} \right) \right] \right\} f = 0.$$

Esta es una ecuación en derivadas parciales con dos variables, lineal y con coeficientes polinomiales. Esto último se satisface gracias a que $m = 0$ y a que se consideró la Ecuación (5) (osea de haber considerado la Ecuación (3) esto no se cumpliría). A diferencia de en el átomo de hidrógeno, esta ecuación no admite una solución de la forma (10). Por lo tanto, es conveniente escribir directamente

$$f(r, u) = \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} A_{ij} r^i u^j,$$

con lo cual se llega a

$$\begin{aligned} & \delta A_{(i-2)(j-2)} + \delta (2j - 2i - 1) A_{(i-1)(j-2)} + [2(\beta - i) - \delta (2j + 1)] A_{(i-1)j} \\ & + \delta [i(i-2) + (j-2)(j-2i+1)] A_{i(j-2)} + [i(i+1) - j(j+1) + \delta (2j(i-j+1) + i)] A_{ij} \\ & + (1 + \delta) (j+2)(j+1) A_{i(j+2)} = 0. \end{aligned}$$

Esta es una lineal de recurrencia con dos índices cuya solución no es posible encontrar de manera sencilla. Por lo tanto, se decidió resolver el problema numéricamente.

3. Solución Numérica del Problema

3.1. Solución en Serie de Orbitales Hidrogenoides

En esta sección se van a resolver numéricamente las Ecuaciones (3) y (3) considerando estados ligados, proponiendo como solución una serie de orbitales hidrogenoides, es decir,

$$\psi^m(\vec{r}) = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{l=|m|}^{n-1} \psi_{nl}^m \varphi_{nl}^m(\vec{r}),$$

donde las φ_{nl}^m están dadas en la Ecuación (15). Vale la pena aclarar que no se ha sumado en m por la simetría azimutal del problema. Dicho y sea de paso, al igual que en el átomo de hidrógeno, el problema tiene otra simetría y es que los autoestados del hamiltoniano tienen paridad bien definida respecto de la variable u definida en la Ecuación (7). Esto quiere decir que en la sumatoria, o bien se anulan todos los términos con l par, o bien se anulan todos los que tienen l impar.

Es conveniente escribir el hamiltoniano de las Ecuaciones (3) y (3) como

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \Delta\hat{H},$$

donde \hat{H}_0 es el hamiltoniano típico del átomo de hidrógeno y

$$\Delta\hat{H} = \frac{1}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} - \frac{1}{\sqrt{x^2 + y^2 + \alpha^2 z^2}} \quad (22)$$

$$\Delta\hat{H} = -\frac{1}{2} \delta \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (23)$$

para las Ecuaciones (3) y (5) respectivamente. Para m fijo, las posibles energías del sistema están dadas entonces por los autovalores de la matriz $H_{nl'n'}^m$ cuya expresión es

$$H_{nl'n'}^m = \int d^3r \varphi_{nl}^{m*}(\vec{r}) \hat{H} \varphi_{n'l'}^m(\vec{r}). \quad (24)$$

mientras que los coeficientes ψ_{nl}^m están dados por los autovectores. Para convertir la dupla de valores nl en un solo índice k , para $m = 0$ y teniendo en cuenta la Ecuación (13), se utilizó la siguiente relación

$$k(n, l) = \frac{1}{2} n (n - 1) + l.$$

De esta manera,

$$\begin{aligned}
k(1,0) &= 0 \\
k(2,0) &= 1 \\
k(2,1) &= 2 \\
k(3,0) &= 3 , \\
k(3,1) &= 4 \\
k(3,2) &= 5 \\
&\vdots
\end{aligned}$$

y la matriz a la cual se la diagonalizó se la construyó de la siguiente manera

$$H^{m=0}(k(n,l), k(n',l')) = H_{nl n' l'}^0 \quad \forall 1 \leq n, n' \leq N, 0 \leq l \leq n, 0 \leq l' \leq n',$$

donde N es el número de orbitales a considerar, es decir, $N \rightarrow \infty$.

Para hallar los $H_{nl n' l'}^m$, sabiendo que las φ_{nl}^m son autoestados de \hat{H}_0 con energías E_n dadas por la Ecuación (14) y que son ortonormales, es fácil demostrar que

$$H_{nl n' l'}^m = E_n \delta_{nn'} \delta_{ll'} + \int d^3r \varphi_{nl}^{m*}(\bar{r}) \Delta \hat{H} \varphi_{n' l'}^m(\bar{r}).$$

Para el $\Delta \hat{H}$ dado por la Ecuación (22), utilizando la ortogonalidad de los armónicos esféricos, no es difícil probar que

$$\int d^3r \varphi_{nl}^{m*}(\bar{r}) \Delta \hat{H} \varphi_{n' l'}^m(\bar{r}) = U_{nl n' l'} (\delta_{ll'} - V_{ll'}^m(\delta)),$$

donde

$$U_{nl n' l'} = \int_0^\infty dr r R_{nl}(r) R_{n' l'}(r)$$

y

$$V_{ll'}^m(\delta) = \int_0^\pi d\theta \sin \theta \int_0^{2\pi} d\phi Y_l^{m*}(\theta, \phi) \frac{1}{\sqrt{1 + \delta \cos^2 \theta}} Y_{l'}^{m*}(\theta, \phi).$$

Usando la definición de los armónicos esféricos dada en (17) y haciendo el cambio de variables de la Ecuación (7), se puede escribir esta última ecuación de manera más sencilla tal como está a continuación

$$V_{ll'}^m(\delta) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{(l+m)!}} \sqrt{\frac{(2l'+1)(l'-m)!}{(l'+m)!}} \int_{-1}^1 du \frac{P_l^m(u) P_{l'}^m(u)}{\sqrt{1+\delta u^2}}.$$

Para $\delta = -1$, esta integral tiene una singularidad y por lo tanto conviene escribirla de la siguiente manera

$$V_{ll'}^m(\delta = -1) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{(l+m)!}} \sqrt{\frac{(2l'+1)(l'-m)!}{(l'+m)!}} \int_0^\pi d\theta P_l^m(\cos\theta) P_{l'}^m(\cos\theta). \quad (25)$$

Para el $\Delta\hat{H}$ dado por la Ecuación (23), integrando por partes y sabiendo que las autofunciones del átomo de hidrógeno se anulan en el infinito se tiene

$$\int d^3r \varphi_{nl}^{m*}(\vec{r}) \Delta\hat{H} \varphi_{n'l'}^m(\vec{r}) = \frac{1}{2} \delta \int d^3r \frac{\partial \varphi_{nl}^{m*}}{\partial z}(\vec{r}) \frac{\partial \varphi_{n'l'}^m}{\partial z}(\vec{r}).$$

Para desarrollar esta expresión, se va a usar la Ecuación (21) y la definición de los armónicos esféricos dada en (17), con lo cual se demuestra que

$$\begin{aligned} & \int d^3r \varphi_{nl}^{m*}(\vec{r}) \Delta\hat{H} \varphi_{n'l'}^m(\vec{r}) \\ &= \frac{1}{4} \delta \sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{(l+m)!}} \sqrt{\frac{(2l'+1)(l'-m)!}{(l'+m)!}} (I_{nl'n'l'}^m + J_{nl'n'l'}^m + J_{n'l'n'l}^m + K_{nl'n'l'}^m), \end{aligned}$$

donde

$$I_{nl'n'l'}^m = \left(\int_0^\infty dr r^2 \frac{dR_{nl}}{dr}(r) \frac{dR_{n'l'}}{dr}(r) \right) \left(\int_{-1}^1 du u^2 P_l^m(u) P_{l'}^m(u) \right),$$

$$J_{nl'n'l'}^m = \left(\int_0^\infty dr r \frac{dR_{nl}}{dr}(r) R_{n'l'}(r) \right) \left(\int_{-1}^1 du u (1-u^2) P_l^m(u) \frac{dP_{l'}^m}{du}(u) \right)$$

y

$$K_{nl'n'l'}^m = \left(\int_0^\infty dr R_{nl}(r) R_{n'l'}(r) \right) \left(\int_{-1}^1 du (1-u^2)^2 \frac{dP_l^m}{du}(u) \frac{dP_{l'}^m}{du}(u) \right).$$

Antes de continuar, se van a hacer dos aclaraciones. La primera es que todas estas integrales (y por lo tanto también los coeficientes de la matriz) se anulan si l y l' tienen distinta paridad. Esto se debe a la simetría que se mencionó anteriormente. La segunda es que para $m = 0$, todas se pueden resolver analíticamente pero no hay una forma sencilla de encontrar una expresión cerrada en función de los números cuánticos. Es por ello que se resolvieron numéricamente.

Para resolver el problema, se utilizaron los paquetes numpy y sympy de Python. Todas las derivadas involucradas se las calcularon simbólicamente con el paquete sympy mientras que las integrales se resolvieron

numéricamente con la función trapz de numpy. Para ello, se discretizó la variable r haciéndola variar desde 0 hasta 300 con un paso de 10^{-2} y la variable u haciéndola variar desde -1 hasta 1 con un paso de 10^{-3} . En esta elección, se tuvo en cuenta que todas las funciones R_{nl} se anulan significativamente a partir de $r = 300$ si consideramos $N \leq 12$ (en particular la R_{1211} que es la que tarda más en anularse). Se verá más adelante que no es necesario considerar valores más grandes de N . Para resolver la integral dada en (25) también hubo la necesidad de discretizar la variable θ entre 0 y π con un paso de $\frac{\pi}{2} 10^{-3}$.

A partir de aquí solo se va a considerar el caso $m = 0$ por motivos que se van a dar mas adelante.

Para comenzar, se estudió la convergencia del problema para un caso extremo, $\delta = -1$ ($\alpha = 0$) y otro que no es extremo pero se aleja bastante del átomo de hidrógeno, $\delta = 3$ ($\alpha = 2$), teniendo en cuenta el estado fundamental.

En las Figuras 4 y 5 se muestran los gráficos de las Energías en función de N para $\delta = -1$, teniendo en cuenta las Ecuaciones (3) y (5) respectivamente.

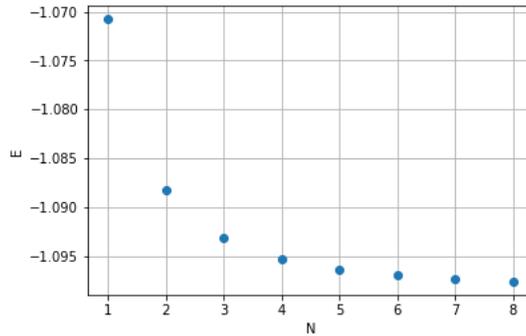


Figura 4: Energía del estado fundamental en función de N para $\delta = -1$ teniendo en cuenta la Ecuación (3). La energía converge a aproximadamente $-1,098$.

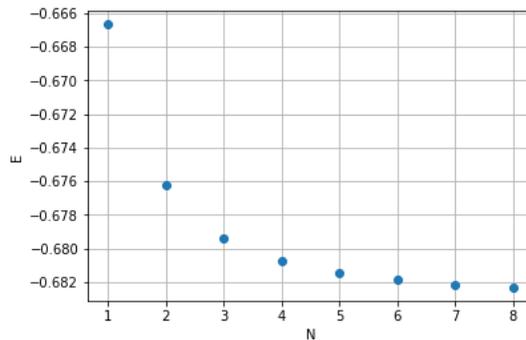


Figura 5: Energía del estado fundamental en función de N para $\delta = -1$ teniendo en cuenta la Ecuación (5). La energía converge a aproximadamente $-0,683$.

En estas dos figuras se puede ver que ambas energías ya convergen para $N = 8$ y que hay dos problemas importantes. El primero es que ninguna de las dos converge a -2 , según predice la Ecuación (18). Esto en

principio podría ser un problema de continuidad dado que se está estudiando un caso extremo o podría deberse a que $E = -2$ se corresponda con algún $m \neq 0$. Sin embargo, el segundo problema es aún mayor y es que ambas convergen a valores distintos, lo cual es inadmisibile ya que el problema es esencialmente el mismo.

La convergencia de la función de onda correspondiente al estado fundamental para la Ecuación (3) se puede ver en la Figuras 6 y 7. En ambos gráficos de la Figura 6, la curva de más abajo se corresponde con $N = 1$ y coincide con el estado fundamental del átomo de hidrógeno, mientras que la de más arriba se corresponde con $N = 8$. En ambos gráficos de la Figura 7, la curva de más abajo se corresponde con $N = 3$ mientras que la de más arriba se corresponde con $N = 8$. No se hicieron los gráficos para $N = 1$ y $N = 2$ dado que solo involucran orbitales con $l = 0$ y por lo tanto no dependen de u (en el caso de $N = 2$, como la función de onda es par, la componente correspondiente al orbital 21 se anula).

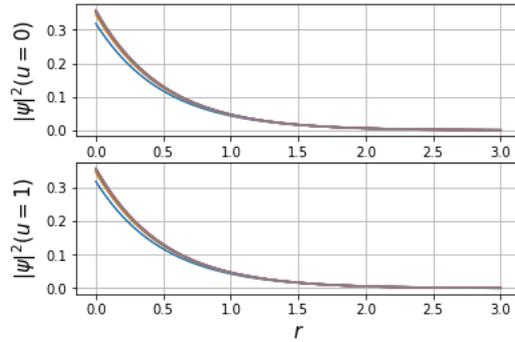


Figura 6: Módulo de las autofunciones del estado fundamental al cuadrado para distintos N , tomando $\delta = -1$ y teniendo en cuenta la Ecuación (3), en función de r con u constante. En ambos gráficos, la curva de abajo se corresponde con $N = 1$ y coincide con el estado fundamental del átomo de hidrógeno, mientras que la de más arriba se corresponde con $N = 8$.

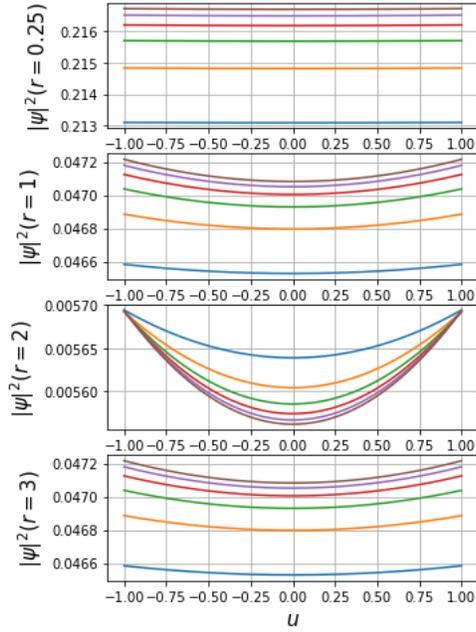


Figura 7: Módulo de las autofunciones del estado fundamental al cuadrado para distintos N , tomando $\delta = -1$ y teniendo en cuenta la Ecuación (3), en función de u con r constante. En ambos gráficos, la curva de abajo se corresponde con $N = 3$, mientras que la de más arriba se corresponde con $N = 8$. No se hicieron los gráficos para $N = 1$ y $N = 2$ dado que solo involucran orbitales con $l = 0$ y por lo tanto no dependen de u (en el caso de $N = 2$, como la función de onda es par, la componente correspondiente al orbital 21 se anula).

En primer lugar, en ambas figuras se puede observar como la función de onda ya converge para $N = 8$. En segundo lugar, se ve que aunque el caso $\delta = -1$ es extremo y está totalmente alejado del átomo de hidrógeno, la función de onda no se aleja demasiado del estado fundamental. Esto se refleja en la Figura 6, donde las dos curvas de más arriba están próximas al fundamental, y en la Figura 7, donde se ve como la dependencia de la función de onda con la variable u es prácticamente nula. Esto resulta bastante inverosímil.

De manera análoga, los gráficos correspondientes a la Ecuación (5) se muestran en la Figuras 8 y 9. Las conclusiones son exactamente las mismas.

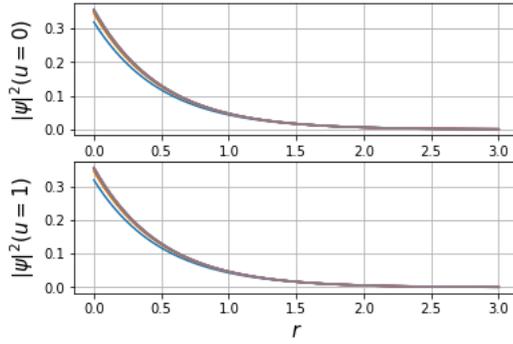


Figura 8: Módulo de las autofunciones del estado fundamental al cuadrado para distintos N , tomando $\delta = -1$ y teniendo en cuenta la Ecuación (5), en función de r con u constante. En ambos gráficos, la curva de abajo se corresponde con $N = 1$ y coincide con el estado fundamental del átomo de hidrógeno, mientras que la de más arriba se corresponde con $N = 8$.

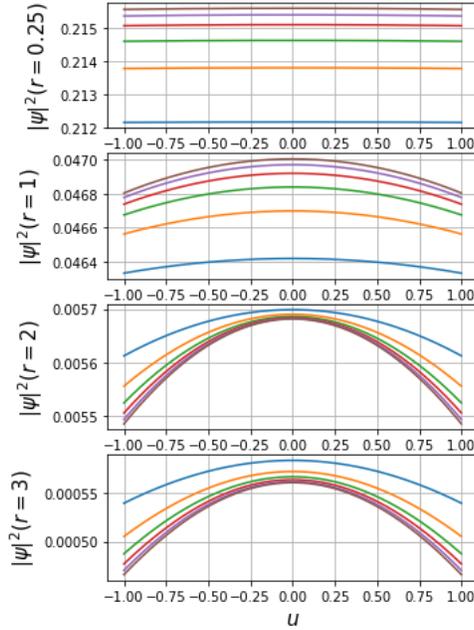


Figura 9: Módulo de las autofunciones del estado fundamental al cuadrado para distintos N , tomando $\delta = -1$ y teniendo en cuenta la Ecuación (5), en función de u con r constante. En ambos gráficos, la curva de abajo se corresponde con $N = 3$, mientras que la de más arriba se corresponde con $N = 8$. No se hicieron los gráficos para $N = 1$ y $N = 2$ dado que solo involucran orbitales con $l = 0$ y por lo tanto no dependen de u (en el caso de $N = 2$, como la función de onda es par, la componente correspondiente al orbital 21 se anula).

Para asegurarse de que todos estos problemas no sean consecuencia de considerar un caso extremo, se repitieron todos estos gráficos para $\delta = 3$ ($\alpha = 2$). Los de las energías se muestran en las Figuras 10 y 11, en los cuales se observa que el problema sigue siendo el mismo, las energías ya convergen para $N = 8$ y a valores distintos.

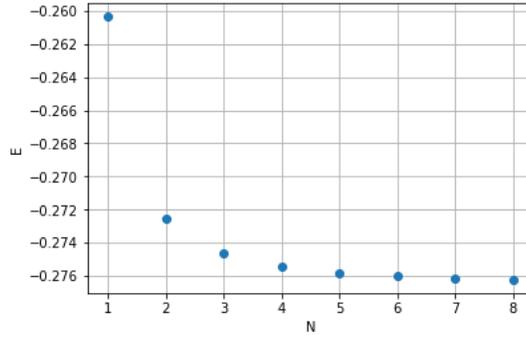


Figura 10: Energía del estado fundamental en función de N para $\delta = 3$ teniendo en cuenta la Ecuación (3). La energía converge a aproximadamente $-0,276$.

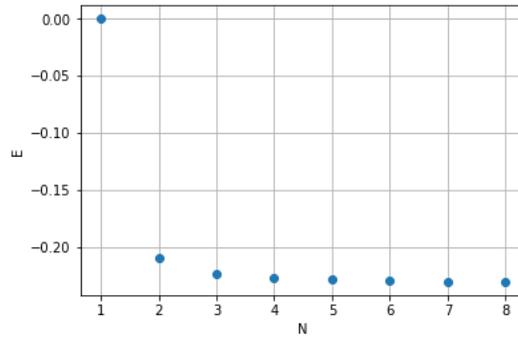


Figura 11: Energía del estado fundamental en función de N para $\delta = 3$ teniendo en cuenta la Ecuación (5). La energía converge a aproximadamente $-0,231$.

Se aclara que ambas funciones de onda también convergen para $N = 8$ pero teniendo en cuenta el problema de las energías, no se muestran los gráficos dado que no resultan de interés.

Teniendo en cuenta el problema de las energías, hay dos posibilidades, o alguno de los dos gráficos es incorrecto y el otro no, o ambos son incorrectos. Para tratar de discernir entre estas dos posibilidades, lo siguiente que se hizo fue ver si las funciones de onda convergen a un autoestado del hamiltoniano. Para ello, notar que

$$\hat{H}\psi = E \psi$$

si y solo si

$$\int d^3r (\hat{H}\psi - E \psi)^* (\hat{H}\psi - E \psi) = 0$$

Teniendo en cuenta que el hamiltoniano es hermítico, que las energías son reales y que la función de onda está normalizada (esto es porque consideraron autovectores normalizados), esta ecuación se puede escribir como

$$\int d^3r \psi^* \hat{H}^2 \psi - 2 E \int d^3r \psi^* \hat{H} \psi + E^2 = 0$$

Sean

$$\mu = 1 - \frac{\int d^3r \psi^* \hat{H} \psi}{E} \quad (26)$$

$$\nu = 1 - \frac{\int d^3r \psi^* \hat{H}^2 \psi}{E^2} \quad (27)$$

Por la forma en la cual se resolvió el problema, no es difícil demostrar que $\mu = 0$. Luego, termina quedando que ψ es un autoestado del hamiltoniano si y solo si $\nu = 1$.

Se calcularon entonces estas cantidades numéricamente para $N = 1, \dots, 8$. Para hallar $\hat{H}\psi$ se utilizó el paquete sympy de Python mientras que al igual que antes, las integrales se resolvieron con la función trapz de numpy. Para ello, se discretizó la variable r haciéndola variar desde 0,01 hasta 20 con un paso de 10^{-2} y la variable u haciéndola variar desde -1 hasta 1 con un paso de 10^{-3} . No se incluyó el 0 en la variable r dado que $\hat{H}\psi$ tiene términos que divergen en ese punto. Vale la pena aclarar que estos términos van como $\frac{1}{r}$ y por lo tanto ambas integrales a resolver no tienen problemas de divergencia debido al r^2 del Jacobiano.

Los gráficos de estas dos cantidades, considerando la Ecuación (3) para $\delta = 3$, en función de N se muestran en la Figura 12. Se puede observar como $|\mu| \ll 1$ como era de esperar pero que ν no es para nada despreciable. Esto dice que la función de onda no está convirgiendo a un autoestado del hamiltoniano.

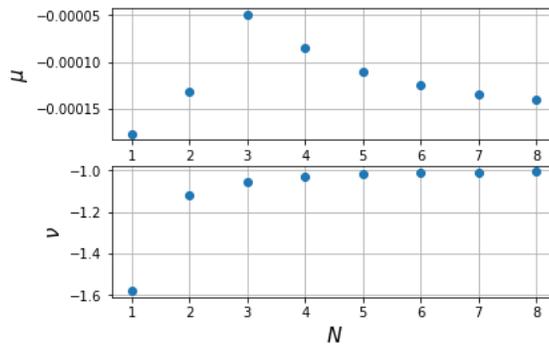


Figura 12: Parámetros μ y ν , considerando el estado fundamental de la Ecuación (3) para $\delta = 3$, en función de N . Se observa como $|\mu| \ll 1$ como era de esperar pero que ν no es para nada despreciable.

Si se considera la Ecuación (5), los gráficos análogos se muestran en la Figura 13. Las conclusiones son exactamente las mismas pero en este caso, $|\nu|$ está aún más lejos de ser mucho menor que 1. Esto dice que la función de onda dada por la Ecuación (3) está más cerca de ser la solución exacta (pero aún así está muy lejos

de serla) que la dada por la Ecuación (5).

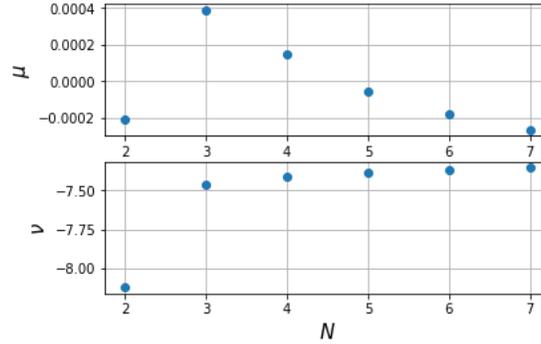


Figura 13: Parámetros μ y ν , considerando el estado fundamental de la Ecuación (5) para $\delta = 3$, en función de N . Se observa como $|\mu| \ll 1$ como era de esperar pero que ν no es para nada despreciable.

Pese a estos resultados, se hicieron algunos gráficos en función de δ , haciendo variar este último entre -1 y 3 y tomando $N = 8$ (como el problema converge para los dos valores extremos, es de esperar que también converja para los puntos intermedios).

El primero fue el de ambas energías (siempre del fundamental), el cual se muestra en la Figura 14. La curva azul corresponde a las energías teniendo en cuenta la Ecuación (3) y la naranja a las energías teniendo en cuenta la Ecuación (5). Lo más destacable de este gráfico es que las Energías, además de dar bien para $\delta = 0$ (lo cual no es ninguna sorpresa ya que esto es por construcción del problema), dan correctamente a primer orden en δ . Esto es puede ver en el gráfico ya que la recta verde corresponde a

$$E = -\frac{1}{2} + \frac{\delta}{6},$$

que es la energía que se obtiene haciendo teoría de perturbaciones a primer orden (alrededor del átomo de hidrógeno). No se hizo perturbaciones a segundo orden dado que las cuentas son bastante más complejas. Sin embargo, derivando numéricamente se obtuvo que

$$\frac{d^2 E}{d\delta^2}(\delta = 0) \simeq -0,16$$

si consideramos la Ecuación (3) y

$$\frac{d^2 E}{d\delta^2}(\delta = 0) \simeq -0,04$$

si consideramos la Ecuación (5). Por lo tanto, a segundo orden ambas energías ya dan distinto (teniendo en

cuenta los resultados anteriores, lo más probable es que ambas den incorrectamente).

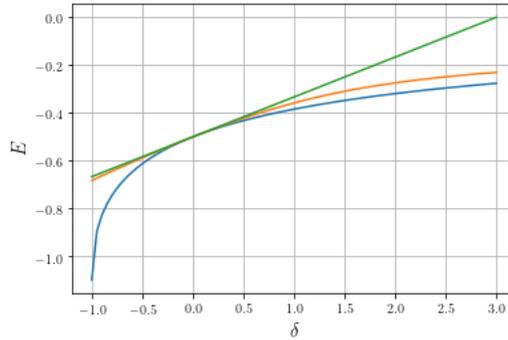


Figura 14: Energías del estado fundamental en función de δ . La curva azul corresponde a las energías teniendo en cuenta la Ecuación (3), la naranja a las energías teniendo en cuenta la Ecuación (5), y la recta verde corresponde a las energías que se obtienen haciendo teoría de perturbaciones a primer orden alrededor de $\delta = 0$. Se puede observar ambas energías dan correctamente a orden 0 y a orden 1 en δ .

El segundo gráfico que se hizo en función de δ fue el de μ y ν , teniendo en cuenta la Ecuación (3), el cual se muestra en la Figura 15. En primer lugar, se aclara que se excluyó el punto de $\delta = -1$ dado que la integral a calcular diverge en ese caso. En segundo lugar, se puede observar que mientras que $|\mu| \ll 1$, $|\nu|$ es cada vez mayor (y para nada despreciable) a medida que uno se aleja del átomo de hidrógeno. Esto dice que la solución encontrada está cada vez más lejos de ser autoestado del hamiltoniano al apartarse del caso $\delta = 0$.

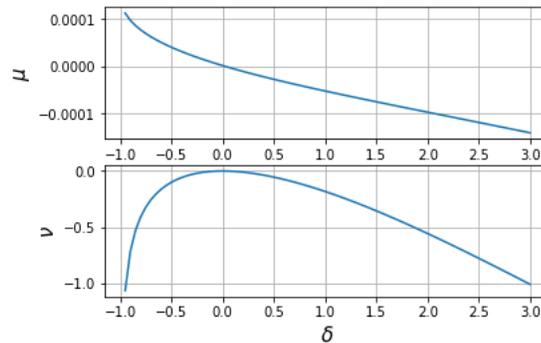


Figura 15: Parámetros μ y ν , considerando el estado fundamental de la Ecuación (3) para $N = 8$, en función de δ . Mientras que $|\mu| \ll 1$, $|\nu|$ es cada vez mayor (y para nada despreciable) a medida que uno se aleja del átomo de hidrógeno. Se excluyó el punto de $\delta = -1$ dado que la integral a calcular diverge en ese caso.

Se aclara que este gráfico no se realizó teniendo en cuenta la Ecuación (5) dado que el programa hecho en Python demoraba demasiado en hacerlo. Sin embargo, es de esperar que las conclusiones sean las mismas.

Para concluir, la razón por la cual el problema no converge a la solución probablemente sea que la base de orbitales hidrogenoides no es base completa del espacio L^2 .

3.2. Solución en Series de Fourier

Teniendo en cuenta estos problemas, se cambió la base de funciones utilizadas anteriormente por una base de Fourier. Nuevamente se van a considerar las Ecuaciones (3) y (5), las cuales haciendo

$$\psi(r, \theta, \phi) \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i m \phi} \psi(r, \theta),$$

se escriben respectivamente en las coordenadas r y u como

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla_m^2 - \frac{1}{r \sqrt{1 + \delta u^2}}\right) \psi = E \psi \quad (28)$$

y

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla_m^2 - \frac{1}{2} \delta \frac{\partial^2}{\partial z^2} - \frac{1}{r}\right) \psi = E \psi, \quad (29)$$

donde

$$\nabla_m^2 = \frac{1}{r^2} \left(r^2 \frac{\partial^2}{\partial r^2} + 2 r \frac{\partial}{\partial r} + (1 - u^2) \frac{\partial^2}{\partial u^2} - 2 u \frac{\partial}{\partial u} - \frac{m^2}{1 - u^2} \right)$$

y recordar que la derivada parcial respecto de z en las coordenadas r y u está dada en la Ecuación (21).

Para utilizar esta nueva base, hay que tener en cuenta que si bien la variable u está definida en un intervalo cerrado, $[-1, 1]$, no ocurre lo mismo con la variable r , la cual está definida en $[0, \infty)$. Debido a esto, se va a suponer que r está definida en un intervalo cerrado, $[0, L]$, y a fin de cuentas se hará el límite de L tendiendo a infinito. En un principio, la base a considerar sería la siguiente

$$\varphi_{pq}(r, u) \sim e^{2 i p \pi \frac{r}{L}} e^{i q \pi u}.$$

Sin embargo, dado que interesa obtener una solución correspondiente a un estado ligado, esta se tiene que anular en el infinito, y por lo tanto debe satisfacerse

$$\psi(r = L, u) = 0 \quad \forall \quad -1 \leq u \leq 1.$$

Debido a esto, la base de Fourier no puede contener cosenos de la variable r ya que de lo contrario no se cumpliría esta condición. Pero si se consideran solo senos, se está agregando una nueva restricción al problema y es que

$$\psi(r = 0, u) = 0 \quad \forall \quad -1 \leq u \leq 1. \quad (30)$$

Teniendo en esto en cuenta, sea

$$\psi(r, u) = \frac{\chi(r, u)}{r}.$$

Como ψ debe estar bien definida en el origen, esta claro que debe satisfacerse que

$$\chi(r = 0, u) = 0 \quad \forall \quad -1 \leq u \leq 1.$$

Además, para el átomo de hidrógeno es conocido que

$$\chi(r = \infty, u) = 0 \quad \forall \quad -1 \leq u \leq 1.$$

Se va a suponer entonces que esta última condición sigue valiendo para el problema que se quiere estudiar. Asumiendo esto, si nuevamente se define la variable r en el intervalo $[0, L]$ y se hace tender L a infinito, termina quedando que χ se anula en el origen y en L , y por lo tanto se puede expandir a χ en la base

$$\varphi_{pq}(r, u) \sim \sin(p \pi \frac{r}{L}) e^{i q \pi u}$$

Finalmente, teniendo en cuenta los factores de normalización, se va a seleccionar como base para expandir a ψ la siguiente

$$\varphi_{pq}(r, u) = \sqrt{\frac{2}{L}} \frac{1}{r} \sin(p \pi \frac{r}{L}) \frac{1}{\sqrt{2}} e^{i q \pi u},$$

la cual es ortonormal bajo el producto interno

$$\langle f, g \rangle = \int_{-1}^1 du \int_0^L dr r^2 f^*(r, u) g(r, u).$$

El número p es un natural (sin incluir el cero), mientras que q es un entero.

Vale la pena aclarar que si bien se eliminó la restricción dada en (30), se agregó una nueva y es que

$$\frac{\partial \psi}{\partial r}(r = 0, u) = 0 \quad \forall \quad -1 \leq u \leq 1. \quad (31)$$

Si bien esto no es tan restrictivo, puede traer problema a la hora de ver que tan rápido converge esta serie.

Pese a todo esto, la base sigue teniendo un problema si $m \neq 0$, dado que el término

$$\frac{m^2}{1-u^2}$$

da a lugar a una integral divergente a la hora de calcular los elementos de matriz del hamiltoniano en dicha base. Es por ello que, al igual que en todos los gráficos de la sección anterior, solo se va a considerar el caso $m = 0$.

Hechas todas estas aclaraciones, lo primero que se hizo es calcular la matriz Hamiltoniana en esta base, es decir,

$$H_{pq p' q'} = \int_{-1}^1 du \int_0^L dr r^2 \varphi_{pq}^*(r, u) \hat{H} \varphi_{p' q'}(r, u).$$

Para convertir la dupla de valores pq en un solo índice k , se utilizó la siguiente relación

$$k(p, q) = (p + |q|) (p + |q| - 1) + q.$$

De esta manera,

$$k(1, 0) = 0$$

$$k(1, -1) = 1$$

$$k(2, 0) = 2$$

$$k(1, 1) = 3$$

$$k(1, -2) = 4$$

$$k(2, -1) = 5$$

$$k(3, 0) = 6$$

$$k(2, 1) = 7$$

$$k(1, 2) = 8$$

⋮

y la matriz a la cual se la diagonalizó se la construyó de la siguiente manera

$$H(k(p, q), k(p', q')) = H_{pq p' q'} \quad \forall 1 \leq p, p' \leq N, -(N-1) \leq q, q' \leq (N-1) : k(p, q), k(p', q') \leq N^2 - 1.$$

De esta manera, se define el número N como el máximo valor que puede tomar $p + |q|$ en la expansión, y al

igual que antes, $N \rightarrow \infty$.

Para hallar la matriz, observando las Ecuaciones (28) y (29) se puede ver que es necesario calcular las siguientes tres expresiones

$$T_{pq p' q'} = -\frac{1}{2} \int_{-1}^1 du \int_0^L dr r^2 \varphi_{pq}^*(r, u) \nabla_{m=0}^2 \varphi_{p' q'}(r, u), \quad (32)$$

$$V_{pq p' q'}(\delta) = -\int_{-1}^1 du \int_0^L dr r^2 \varphi_{pq}^*(r, u) \frac{1}{r \sqrt{1 + \delta u^2}} \varphi_{p' q'}(r, u), \quad (33)$$

y

$$T_{pq p' q'}^z = -\frac{1}{2} \int_{-1}^1 du \int_0^L dr r^2 \varphi_{pq}^*(r, u) \frac{\partial^2}{\partial z^2} \varphi_{p' q'}(r, u). \quad (34)$$

Para resolver las integrales en r , es conveniente hacer el cambio de variables $r = x L$, llamar

$$J_{pp'} = \int_0^1 dx \frac{\sin(p \pi x) \sin(p' \pi x)}{x},$$

$$K_{pp'} = \int_0^1 dx \frac{\sin(p \pi x) \cos(p' \pi x)}{x},$$

y notar que

$$\int_0^1 dx \frac{\sin(p \pi x) \sin(p' \pi x)}{x^2} = \pi (p K_{p' p} + p' K_{pp'}),$$

lo cual se demuestra integrando por partes. Estas dos integrales se pueden resolver usando las funciones conocidas

$$\text{Si}(x) = \int_0^x \frac{\sin(t)}{t} dt,$$

$$\text{Ci}(x) = \gamma + \ln(x) - \int_0^x \frac{1 - \cos(t)}{t} dt,$$

$$\text{Cin}(x) = \gamma + \ln(x) - \text{Ci}(x),$$

donde γ es la constante de Euler-Mascheroni. En efecto,

$$J_{pp'} = \frac{1}{2} [\text{Cin}(\pi (p' + p)) - \text{Cin}(\pi (p' - p))]$$

y

$$K_{pp'} = \frac{1}{2} [\text{Si}(\pi (p' + p)) - \text{Si}(\pi (p' - p))].$$

En cuanto a las integrales en u , todas se pueden resolver analíticamente a excepción de

$$I_{qq'}(\delta) = \int_{-1}^1 \frac{\cos[(q' - q) \pi u]}{\sqrt{1 + \delta u^2}} du \quad (35)$$

para $\delta \neq 0$.

Vale la pena aclarar que esta integral proviene de la Ecuación (33) y tiene un término que involucra el seno pero se anula por paridad. Además, si $\delta = 0$ se obtiene

$$I_{qq'}(\delta = 0) = 2 \delta_{qq'}.$$

Dicho todo esto, luego de un largo desarrollo algebraico, las Ecuaciones (32), (33) y (34) quedan

$$T_{pp'q'} = \frac{1}{L^2} \begin{cases} \frac{\pi^2 p^2}{2} \delta_{pp'} + \frac{2 \pi^3 q^2}{3} (p K_{p'p} + p' K_{pp'}) & \text{si } q = q' \\ 2 \pi \frac{(-1)^{q+q'+1} q q'}{(q-q')^2} (p K_{p'p} + p' K_{pp'}) & \text{si } q \neq q' \end{cases},$$

$$V_{pp'q'}(\delta) = -\frac{1}{L} J_{pp'} I_{qq'}(\delta),$$

$$T_{pp'q'}^z = \frac{1}{L^2} \begin{cases} \frac{\pi^2}{15} \left(\frac{5}{2} p^2 \delta_{pp'} + 8 \pi q^2 (p K_{p'p} + p' K_{pp'}) \right) & \text{si } q = q' \\ 2 \frac{(-1)^{q+q'}}{(q-q')^4} \left(\frac{p^2}{2} (q - q')^2 \delta_{pp'} - \frac{3}{\pi} (p' q' (3q + q') K_{pp'} + p q (3q' + q) K_{p'p}) \right) & \text{si } q \neq q' \end{cases}.$$

Notar que todas ellas son simétricas ante el cambio $pq \rightarrow p'q'$ y por lo tanto ambas matrices hamiltonianas resultaran hermíticas (en particular simétricas dado que son reales). Las mismas están dadas, según se considere la Ecuación (28) o (29) respectivamente, por

$$H_{pp'q'} = T_{pp'q'} + V_{pp'q'}(\delta),$$

$$H_{pq p' q'} = T_{pq p' q'} + \delta T_{pq p' q'}^z + V_{pq p' q'} (\delta = 0).$$

Dicho todo esto, lo primero que se hizo fue corroborar que se obtenga el átomo de hidrógeno para $\delta = 0$ (a diferencia de la sección anterior este caso no se obtiene por construcción). Para ello, se fijó $L = 5$ y se hizo en primer lugar un gráfico de la Energía del estado fundamental en función de N . El mismo se muestra en la Figura 16 y se puede ver como la energía ya converge para $N = 40$, a un valor muy cercano al exacto, $-0,5$. Esto dice que considerar $L = 5$ y $N = 40$ ya es una muy buena aproximación, al menos para las energías.

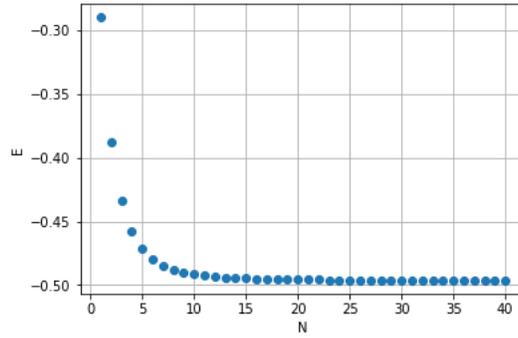


Figura 16: Energía del estado fundamental en función de N para $\delta = 0$ y $L = 5$. La energía converge a aproximadamente $-0,497$.

En cuanto a la función de onda, el gráfico del módulo de la misma en función de r , para $u = 0$ y $u = 1$, considerando el valor de N más grande ($N = 40$), se muestra en la Figura 17 junto con el resultado exacto,

$$|\psi|^2(r, u) = \frac{1}{\pi} e^{-2 r}. \quad (36)$$

Se puede ver como ambas funciones coinciden, lo cual indica que considerar $L = 5$ y $N = 40$ también es una muy buena aproximación para la función de onda. No se muestran los gráficos en función de u pero se corroboró que estos dan efectivamente rectas horizontales, lo cual es esperable dado que el estado fundamental depende solo de r .

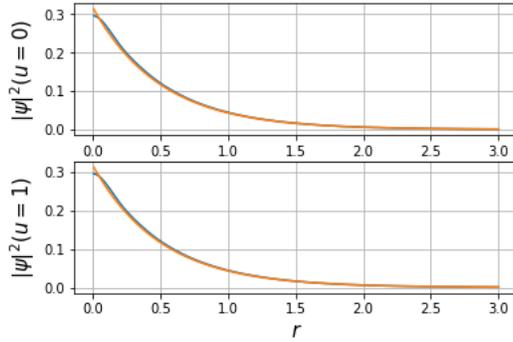


Figura 17: Módulo de la función de onda del estado fundamental al cuadrado para $N = 40$, tomando $\delta = 0$ y $L = 5$, en función de r con u constante (en azul), junto con el resultado exacto dado en (36) (en naranja). Se puede ver como ambas funciones coinciden.

Antes de pasar al caso que interesa, $\delta \neq 0$, se van a repetir estos dos gráficos tomando $L = 20$, que en principio debería dar resultados mas precisos, para ver cuales son las consecuencias. El de las energías se muestra en la Figura 18. Este gráfico no presenta ningún problema, ya que a pesar de que las energías no convergen tan rápidamente como en el caso anterior, se puede observar como $N = 40$ es una muy buena aproximación (la energía para este valor de N es de $E = -0,495$).

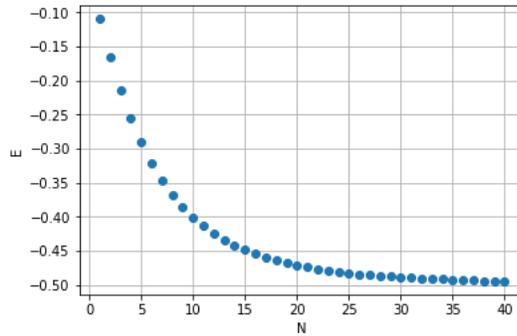


Figura 18: Energía del estado fundamental en función de N para $\delta = 0$ y $L = 5$. La energía converge a aproximadamente $-0,5$.

El mayor problema lo presenta la función de onda. En efecto, el gráfico análogo al de la Figura 17 pero para $L = 20$ se muestra en la Figura 19. A diferencia del caso anterior, ahora el modulo cuadrado de función de onda solo coincide con el resultado exacto a partir de $r = 0,3$ aproximadamente. Esto se debe a que la misma todavía no convirgió para $N = 40$, es decir, hace falta tomar valores más grande de N .

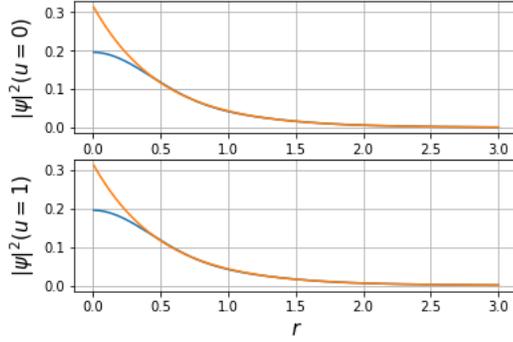


Figura 19: Módulo de la función de onda del estado fundamental al cuadrado para $N = 40$, tomando $\delta = 0$ y $L = 20$, en función de r con u constante (en azul), junto con el resultado exacto dado en (36) (en naranja). Se puede ver como ambas funciones solo comienzan a coincidir a partir de $r = 0,3$ aproximadamente.

Para ver mejor esto, se hizo un gráfico del módulo de la función de onda al cuadrado evaluado en $r = 0,01$ (no se tomó $r = 0$ por problemas numéricos) y en $u = 0$ en función de N . Según la Ecuación (36), este valor debería converger a $\frac{1}{\pi} e^{-0,02} \simeq 0,312$. Dicho gráfico se muestra en la Figura 20 y como se puede observar, es necesario tomar al menos unos 20 valores más de N para que el valor final converja a 0,312.

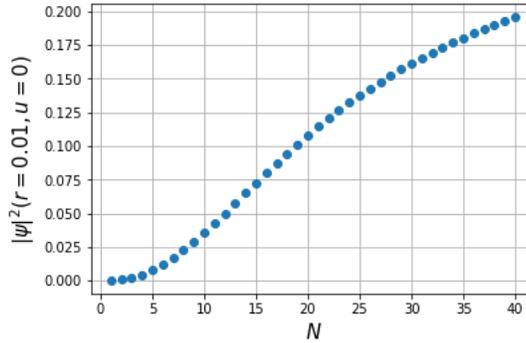


Figura 20: Módulo de la función de onda del estado fundamental al cuadrado evaluado en $r = 0,01$ y en $u = 0$ en función de N . Se puede ver como es necesario tomar al menos unos 20 valores más de N para que el valor final converja a 0,312.

La conclusión final de todo esto es que, por un lado, al aumentar el valor de L el problema tarda más en converger, sobre todo la función de onda. Por lo tanto, no se pueden tomar valores de L demasiado grandes. Por el otro, la función de onda converge más lentamente en las regiones cercanas a $r = 0$. Viendo la Figura 19, se puede concluir que esto se debe a la restricción dada en la Ecuación (31).

Teniendo esto en cuenta, el criterio de convergencia que se utilizará es el siguiente. Para un dado L al que se va a notar como L_{max} , se realizarán gráficos en función de N , variando este parámetro desde 1 hasta un cierto número N_{max} . Si se observa que estos gráficos convergen, entonces se puede asegurar que los mismos también

van a converger para valores de L menores a L_{max} . Por lo tanto, lo siguiente será realizar los mismos gráficos pero ahora fijando $N = N_{max}$ y variando L entre un cierto L_{min} y L_{max} . Si estos gráficos también convergen, entonces se puede asegurar la convergencia del problema para $N = N_{max}$ y $L = L_{max}$.

En cuanto a la energía, no hay nada más que agregar. En cuanto a la función de onda, los gráficos a realizar serán el del módulo de la misma al cuadrado evaluada en $r = r_0, u = 0$ y en $r = r_0, u = 1$, donde r_0 se va a fijar de antemano, en función de N o L según corresponda. Si estos dos gráficos convergen, por lo mencionado anteriormente, se puede asegurar que el módulo de la función de onda va a converger para todo r mayor que r_0 y también para todo u ya que se están estudiando los casos extremos en esta variable dada la simetría de paridad del problema (esto quiere decir que no es necesario considerar valores de u negativos ya que el modulo de la función de onda es par).

Habiendo aclarado todo esto, lo primero que se hizo es tomar $\delta = 3$ ($\alpha = 2$) al igual que en el capítulo anterior. Fijando $L = 15$, el gráfico de la energía del estado fundamental en función de N , teniendo en cuenta la Ecuación (28) se muestra en la Figura 21. En este se puede observar como la energía ya converge para $N = 60$.

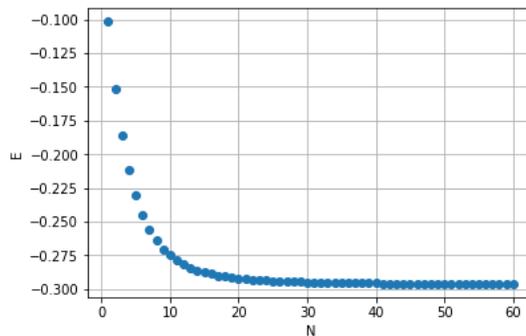


Figura 21: Energía del estado fundamental en función de N para $\delta = 3$ y $L = 15$ teniendo en cuenta la Ecuación (28). La energía converge a aproximadamente $-0,296$.

El gráfico análogo correspondiente a la Ecuación (29) se muestra en la Figura 22. Las conclusiones son las mismas.

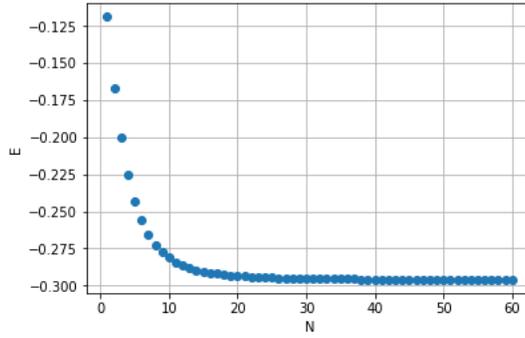


Figura 22: Energía del estado fundamental en función de N para $\delta = 3$ y $L = 15$ teniendo en cuenta la Ecuación (29). La energía converge a aproximadamente $-0,296$.

El gráfico del modulo de la función de onda al cuadrado evaluado en $r = 0,01$, $u = 0$ y en $r = 0,01$, $u = 1$, en función de N , teniendo en cuenta la Ecuación (28), se muestra en la Figura 23. Como se puede observar, la función de onda evaluada en estos dos punto no termina de converger para $N = 60$, es decir, es necesario tomar valores de N más grandes (no muchos más). Pero esto último implicaría prolongar el tiempo que le lleva al programa construir los hamiltonianos y realizar los gráficos que ya de por si es bastante alto (unas 6 horas aproximadamente). Por lo tanto no se tomaron valores más grandes de N , lo cual implica que la función de onda que se obtenga no va a ser muy confiable en la región cercana al origen de coordenadas.

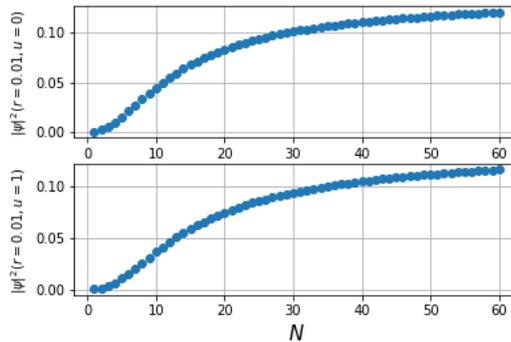


Figura 23: Módulo de la función de onda del estado fundamental al cuadrado evaluado en $r = 0,01$, $u = 0$ y en $r = 0,01$, $u = 1$, en función de N , para $\delta = 3$ y $L = 15$, teniendo en cuenta la Ecuación (28). Se observa que la función de onda no termina de converger en estos puntos para $N = 60$.

Se repitió entonces el mismo gráfico pero para $r = 0,25$, el cual se muestra en la Figura 24. Como se observa en el gráfico, en $r = 0,25$, $u = 0$ y en $r = 0,25$, $u = 1$, la función de onda ya converge para $N = 60$. Por lo tanto, teniendo en cuenta lo mencionado anteriormente, la función de onda también va a converger para todo $r \geq 0,25$ y para todo u . Esto es válido para todo $L \leq 15$.

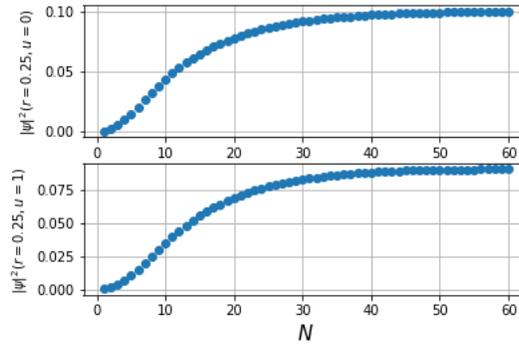


Figura 24: Módulo de la función de onda del estado fundamental al cuadrado evaluado en $r = 0,25$, $u = 0$ y en $r = 0,25$, $u = 1$, en función de N , para $\delta = 3$ y $L = 15$, teniendo en cuenta la Ecuación (28). Se observa que la función de onda ya converge en estos puntos para $N = 60$.

Los gráficos análogos teniendo en cuenta la Ecuación (29) se muestran en las Figuras 25 y 26.

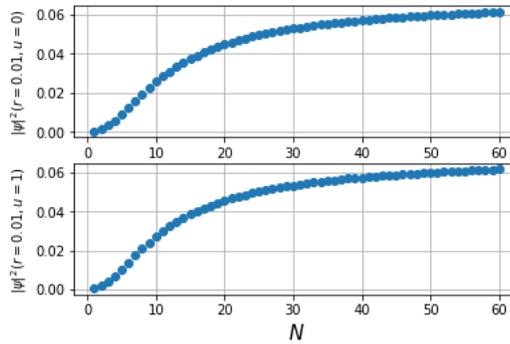


Figura 25: Módulo de la función de onda del estado fundamental al cuadrado evaluado en $r = 0,01$, $u = 0$ y en $r = 0,01$, $u = 1$, en función de N , para $\delta = 3$ y $L = 15$, teniendo en cuenta la Ecuación (29). Se observa que la función de onda no termina de converger en estos puntos para $N = 60$.

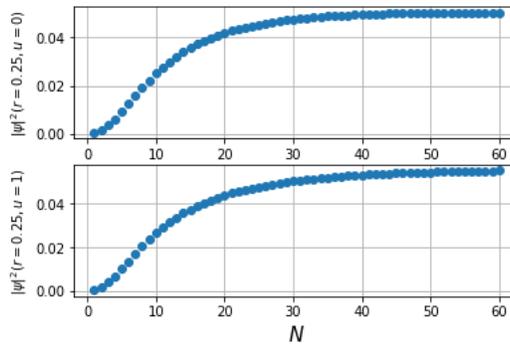


Figura 26: Módulo de la función de onda del estado fundamental al cuadrado evaluado en $r = 0,25$, $u = 0$ y en $r = 0,25$, $u = 1$, en función de N , para $\delta = 3$ y $L = 15$, teniendo en cuenta la Ecuación (29). Se observa que la función de onda ya converge en estos puntos para $N = 60$.

Las conclusiones son exactamente las mismas.

Habiendo estudiado la convergencia del problema para $L = 15$, tal como se mencionó anteriormente, se prosiguió realizando los mismos gráficos en función de L , para valores de esta variable comprendidos entre 5 y 15 y fijando $N = 60$.

El de la energía, teniendo en cuenta la Ecuación (28), se muestra en la Figura 27. En este se puede observar como la energía ya converge para $L = 15$.

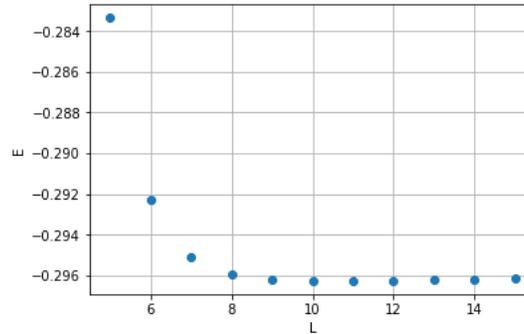


Figura 27: Energía del estado fundamental en función de L para $\delta = 3$ y $N = 60$ teniendo en cuenta la Ecuación (28). La energía converge a aproximadamente $-0,296$.

El gráfico análogo pero para la Ecuación (29) se muestra en la Figura 28 dando a lugar a las mismas conclusiones.

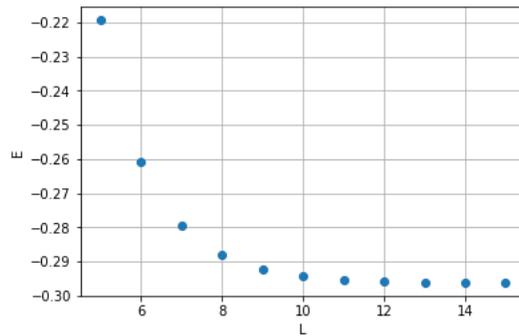


Figura 28: Energía del estado fundamental en función de L para $\delta = 3$ y $N = 60$ teniendo en cuenta la Ecuación (29). La energía converge a aproximadamente $-0,296$.

En cuanto a la función de onda, se estudió la convergencia en $r = 0,25$ y en $r = 3$, para $u = 0$ y $u = 1$.

Los gráficos correspondientes a la Ecuación (28) se muestran en las Figuras 29 y 30. Se puede observar como la función de onda ya converge en esos puntos. Se estudió también la convergencia en otros puntos (como por ejemplo en $r = 5$) dando el mismo resultado y también se confeccionaron gráficos del estilo de las Figuras 6, 7, 8 y 9 (no se muestran para no aburrir al lector). La conclusión final es que la función de onda ya converge para

$L = 15$, para valores de r mayores a 0,25 (solo se consideraron estos casos por lo mencionado anteriormente) y para todo u .

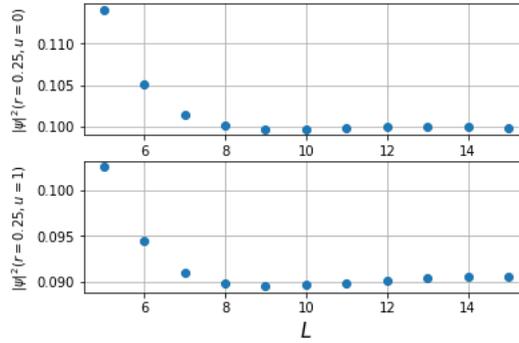


Figura 29: Módulo de la función de onda del estado fundamental al cuadrado evaluado en $r = 0,25$, $u = 0$ y en $r = 0,25$, $u = 1$, en función de L , para $\delta = 3$ y $N = 60$, teniendo en cuenta la Ecuación (28). Se observa que la función de onda ya converge en estos puntos para $L = 15$.

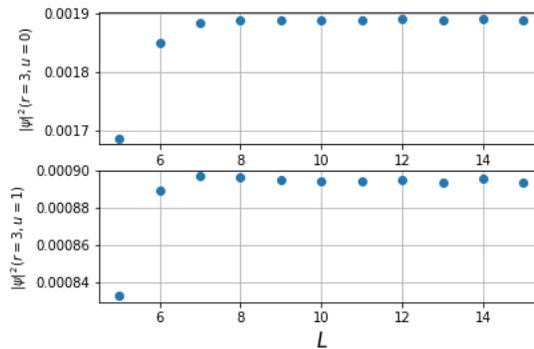


Figura 30: Módulo de la función de onda del estado fundamental al cuadrado evaluado en $r = 3$, $u = 0$ y en $r = 3$, $u = 1$, en función de L , para $\delta = 3$ y $N = 60$, teniendo en cuenta la Ecuación (28). Se observa que la función de onda ya converge en estos puntos para $L = 15$.

Los gráficos análogos para la Ecuación (29) se muestran en las Figuras obteniendo los mismos resultados.

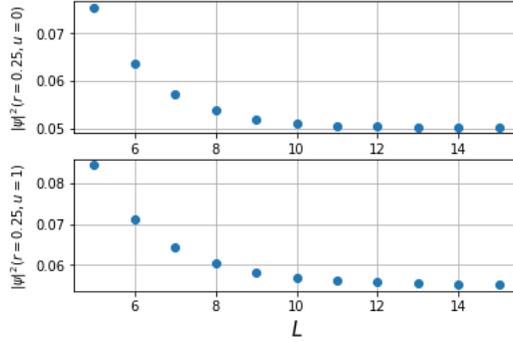


Figura 31: Módulo de la función de onda del estado fundamental al cuadrado evaluado en $r = 0,25$, $u = 0$ y en $r = 0,25$, $u = 1$, en función de L , para $\delta = 3$ y $N = 60$, teniendo en cuenta la Ecuación (29). Se observa que la función de onda ya converge en estos puntos para $L = 15$.

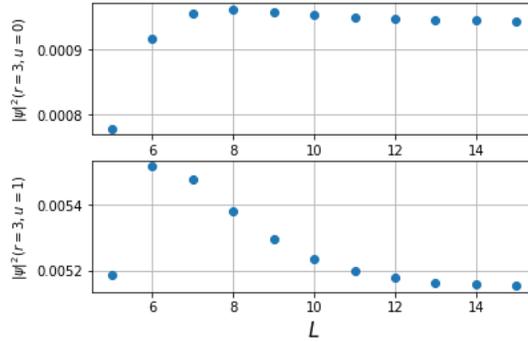


Figura 32: Módulo de la función de onda del estado fundamental al cuadrado evaluado en $r = 3$, $u = 0$ y en $r = 3$, $u = 1$, en función de L , para $\delta = 3$ y $N = 60$, teniendo en cuenta la Ecuación (29). Se observa que la función de onda ya converge en estos puntos para $L = 15$.

La conclusión final de todo esto es que para $\delta = 3$ ($\alpha = 2$), tomar $L = 15$ y $N = 60$ es una muy buena aproximación tanto para la energía como para la función de onda del estado fundamental, esto último para valores de r mayores a 0,25, tanto si se considera la Ecuación (28) como la Ecuación (29).

En cuanto a la energía, ambas resultan ser de $-0,296$ aproximadamente, lo cual es un buen indicio, a diferencia de lo que ocurría en la sección anterior. Esta resulta ser mayor a la del átomo de hidrógeno y difiere en un 41 % respecto de esta.

En cuando a la función de onda, si se considera la Ecuación (28), en la Figura 33 se muestra el gráfico del módulo de la función de onda al cuadrado en función de r con u constante junto con el correspondiente al átomo de hidrógeno dado en (36). Como se puede observar, para valores de r menores a 1,4 para $u = 0$ y a 2,66 para $u = 1$, la densidad de probabilidad correspondiente al átomo de hidrógeno es mayor a la que corresponde a $\delta = 3$, mientras que para valores de r mayores a dichos valores ocurre lo contrario. Esto dice que al aumentar el

valor de δ , la partícula esta cada vez más libre, es decir, la probabilidad de encontrarla en regiones cercanas al núcleo es cada vez menor mientras que la probabilidad de encontrarla en regiones alejadas al núcleo es cada vez mayor.

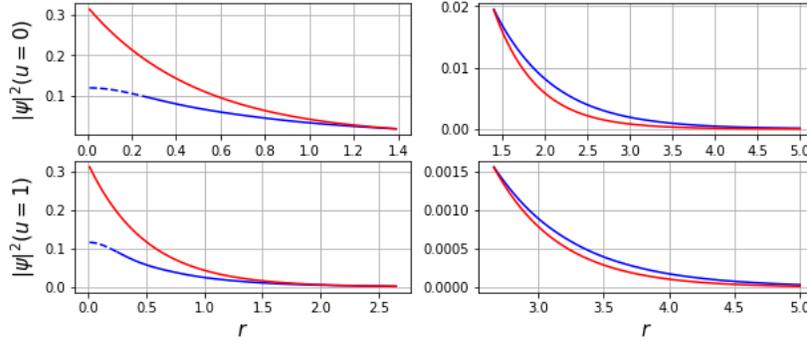


Figura 33: Módulo de la función de onda del estado fundamental al cuadrado en función de r para u constante, tomando $\delta = 3$, $L = 15$ y $N = 60$, teniendo en cuenta la Ecuación (28), en azul (con línea a rayas la región que corresponde a $r \leq 0,25$ que no es del todo confiable), junto con el correspondiente al átomo de hidrógeno dado en la Ecuación (36), en rojo. Se puede observar que para valores de r menores a 1,40 para $u = 0$ y a 2,66 para $u = 1$, la densidad de probabilidad correspondiente al átomo de hidrógeno es mayor a la que corresponde a $\delta = 3$, mientras que para valores de r mayores a dichos valores ocurre lo contrario.

Los gráficos análogos pero en función de u se muestran en la Figura 34. En ambos gráficos se puede observar que la probabilidad de encontrar a la partícula en $u = 0$ ($\theta = \frac{\pi}{2}$) es máxima mientras que la probabilidad de encontrarla en $u = \pm 1$ ($\theta = 0, \pi$) es mínima. Vale la pena aclarar que se realizaron más gráficos para otros valores de r y este comportamiento se repite en todos ellos. Además, la dependencia en u es de un 5%, 17%, 28% y 36% para $r = 0,25$, $r = 1$, $r = 2$ y $r = 3$ respectivamente (aumenta con el radio). La cuenta que se hizo para estimar esto es restar el valor máximo y el valor mínimo y dividir el resultado por la suma de ambos.

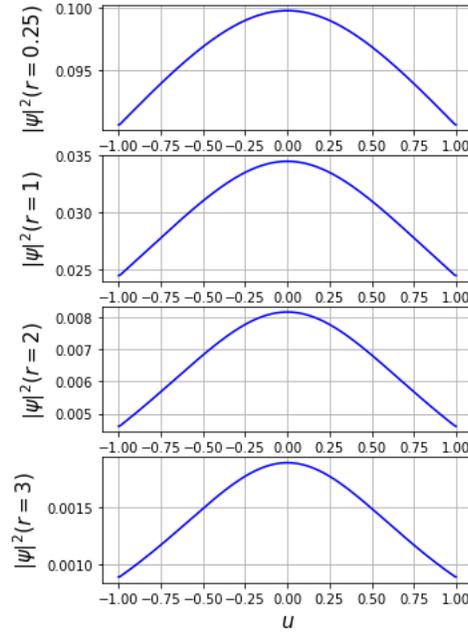


Figura 34: Módulo de la función de onda del estado fundamental al cuadrado en función de u para r constante, tomando $\delta = 3$, $L = 15$ y $N = 60$, teniendo en cuenta la Ecuación (28). Se puede observar que la probabilidad de encontrar a la partícula en $u = 0$ ($\theta = \frac{\pi}{2}$) es máxima mientras que la probabilidad de encontrarla en $u = \pm 1$ ($\theta = 0, \pi$) es mínima en todos los casos.

Los gráficos análogos a los de la Figura 33 correspondientes a la Ecuación (29) se muestran en la Figura 35. Las conclusiones son las mismas aunque los puntos de intersección entre ambas curvas son distintos, siendo $r = 2,66$ para $u = 0$ y $r = 1,37$ para $u = 1$ en este caso.

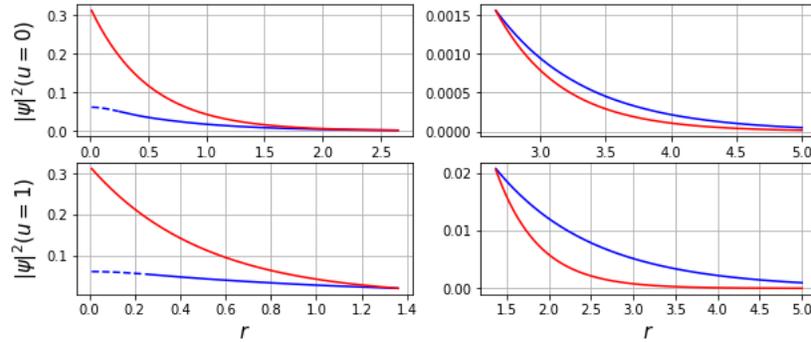


Figura 35: Módulo de la función de onda del estado fundamental al cuadrado en función de r para u constante, tomando $\delta = 3$, $L = 15$ y $N = 60$, teniendo en cuenta la Ecuación (29), en azul (con línea a rayas la región que corresponde a $r \leq 0,25$ que no es del todo confiable), junto con el correspondiente al átomo de hidrógeno dado en la Ecuación (36), en rojo. Se puede observar que para valores de r menores a 2,66 para $u = 0$ y a 1,37 para $u = 1$, la densidad de probabilidad correspondiente al átomo de hidrógeno es mayor a la que corresponde a $\delta = 3$, mientras que para valores de r mayores a dichos valores ocurre lo contrario.

Un comportamiento totalmente opuesto se observa en la Figura 36. A diferencia del caso anterior, ahora el

máximo de probabilidad se da en los extremos del gráfico, $u = \pm 1$, mientras que el mínimo se da en el centro, $u = 0$. Esto se debe a que se está estudiando el problema en coordenadas esféricas mientras que el reescaleo dado en (4) es en coordenadas cartesianas. Teniendo en cuenta que las variables x, y, z en cuestión tampoco son las originales, sino que provienen de hacer un cambio de variables para adimensionalizar el problema, hay que tener precaución a la hora de sacar conclusiones si se estudia el problema en coordenadas esféricas. Por esto es conveniente utilizar coordenadas cilíndricas a la hora de hacer los gráficos. En cuanto a la dependencia en u , esta es de un 5%, 25%, 49% y 69% para $r = 0,25$, $r = 1$, $r = 2$ y $r = 3$ respectivamente (también aumenta con el radio).

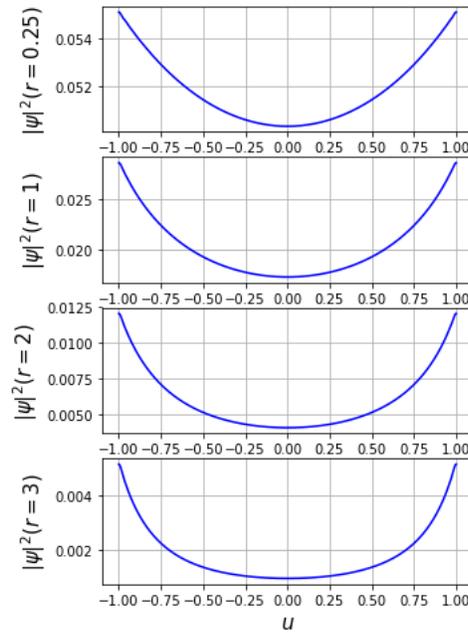


Figura 36: Módulo de la función de onda del estado fundamental al cuadrado en función de u para r constante, tomando $\delta = 3$, $L = 15$ y $N = 60$, teniendo en cuenta la Ecuación (29). Se puede observar que la probabilidad de encontrar a la partícula en $u = 0$ ($\theta = \frac{\pi}{2}$) es mínima mientras que la probabilidad de encontrarla en $u = \pm 1$ ($\theta = 0, \pi$) es máxima en todos los casos.

Antes de realizar los gráficos en cilíndricas, así como se corroboró que las energías dieran iguales, también se va a corroborar que las funciones de onda sean las mismas, teniendo en cuenta el reescaleo. En efecto, dado el cambio de variables que se hizo en (4), debe valer la siguiente relación

$$\psi_1(x, y, z) = \sqrt{\alpha} \psi_2(x, y, \alpha z), \quad (37)$$

donde ψ_1 y ψ_2 son las soluciones normalizadas de las Ecuaciones (28) y (29) respectivamente. Vale la pena aclarar que el factor $\sqrt{\alpha}$ aparece para que la nueva función de onda $\sqrt{\alpha} \psi_2(x, y, \alpha z)$ esté normalizada. Dado que

se está trabajando en coordenadas r, u, φ , es conveniente escribir la Ecuación (37) como

$$\psi_1(r, u, \varphi) = \sqrt{\alpha} \psi_2(\sqrt{1 + \delta u^2} r, \frac{\alpha u}{\sqrt{1 + \delta u^2}}, \varphi).$$

Se repitieron entonces los gráficos anteriores pero ahora comparando ambas funciones de onda, la correspondiente a la Ecuación (29) reescalada, los cuales se muestran en las Figuras 37 y 38. Como se puede observar, si se reescala la función de onda de la Ecuación (29) se obtiene la de la Ecuación (28), lo cual es esperable e indica que no hay ningún error en las cuentas (en el primer gráfico de la Figura 38 difieren un poco debido a que aún no terminan de converger del todo para radios pequeños).

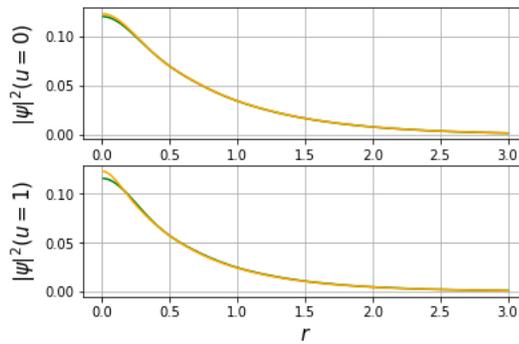


Figura 37: Módulo de la función de onda del estado fundamental al cuadrado en función de r para u constante teniendo en cuenta la Ecuación (29), en verde, junto con el correspondiente a la Ecuación (29) reescalado, en naranja, tomando $\delta = 3$, $L = 15$ y $N = 60$. Se puede observar como las dos curvas se superponen.

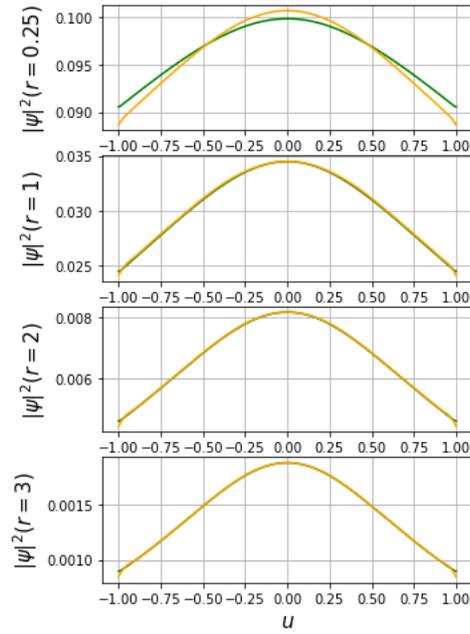


Figura 38: Módulo de la función de onda del estado fundamental al cuadrado en función de u para r constante teniendo en cuenta la Ecuación (29), en verde, junto con el correspondiente a la Ecuación (29) reescalado, tomando $\delta = 3$, $L = 15$ y $N = 60$. Se puede observar como las dos curvas se superponen, a excepción del primer gráfico.

Los gráficos en coordenadas cilíndricas teniendo en cuenta la Ecuación (28) (no se va a considerar la Ecuación (29) dado que los resultados serán análogos por lo mencionado anteriormente) se muestran en la Figuras 39 y 40.

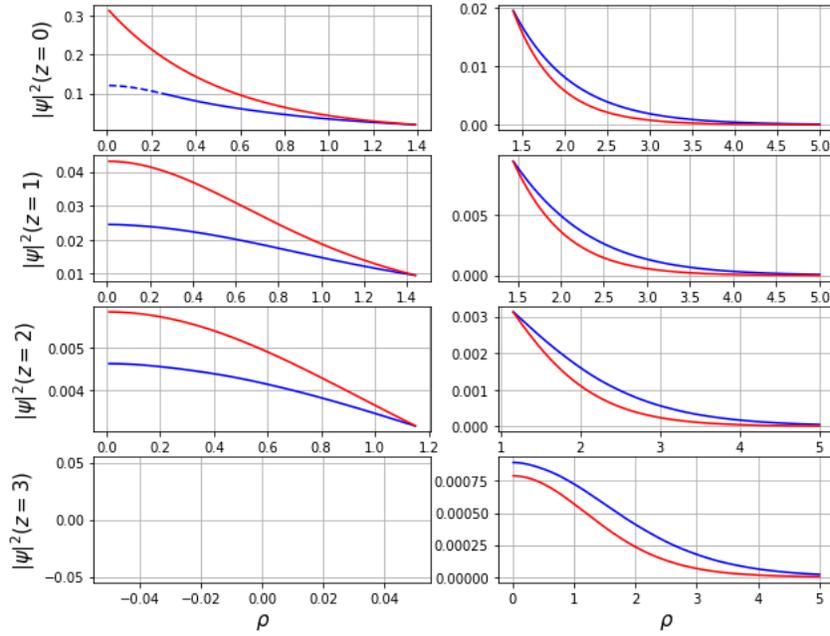


Figura 39: Módulo de la función de onda del estado fundamental al cuadrado en función de ρ para z constante, tomando $\delta = 3$, $L = 15$ y $N = 60$, teniendo en cuenta la Ecuación (28), en azul (con línea a rayas la región que corresponde a $r \leq 0,25$ que no es del todo confiable), junto con el correspondiente al átomo de hidrógeno dado en la Ecuación (36), en rojo. Se puede observar que para valores de ρ menores a 1,40 para $z = 0$, a 1,45 para $z = 1$ y a 1,16 para $z = 2$, la densidad de probabilidad correspondiente al átomo de hidrógeno es mayor a la que corresponde a $\delta = 3$, mientras que para valores de ρ mayores a dichos valores ocurre lo contrario (para $z = 3$ esto último se satisface para todos los valores de ρ).

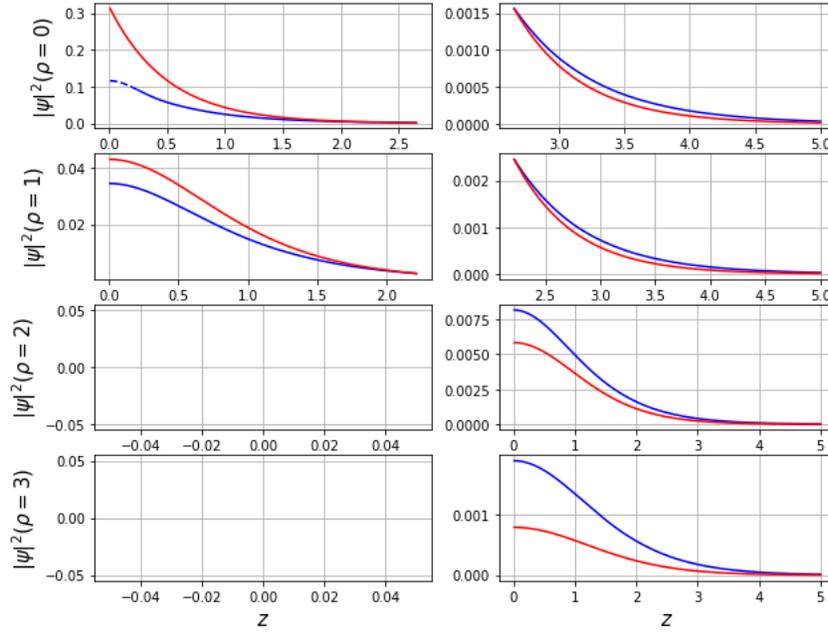


Figura 40: Módulo de la función de onda del estado fundamental al cuadrado en función de z para ρ constante, tomando $\delta = 3$, $L = 15$ y $N = 60$, teniendo en cuenta la Ecuación (28), en azul (con línea a rayas la región que corresponde a $r \leq 0,25$ que no es del todo confiable), junto con el correspondiente al átomo de hidrógeno dado en la Ecuación (36), en rojo. Se puede observar que para valores de z menores a 2,66 para $\rho = 0$ y a 2,22 para $\rho = 1$, la densidad de probabilidad correspondiente al átomo de hidrógeno es mayor a la que corresponde a $\delta = 3$, mientras que para valores de z mayores a dichos valores ocurre lo contrario (para $\rho = 2$ y $\rho = 3$ esto último se satisface para todos los valores de z).

Además, se realizó un gráfico de las curvas de nivel en estas coordenadas, el cual se muestra en la Figura 41. Vale la pena aclarar que pese a que $\rho > 0$, se extendió el gráfico para valores negativos de esta variable de forma tal de que quede simétrico. Las curvas tienen forma de elipses horizontales, como es de esperar para $\delta > 0$, ya que en el caso extremo de $\delta \rightarrow \infty$ la partícula está libre en ρ y por lo tanto el módulo de la función de onda no depende de esta variable (con lo cual las curvas de nivel serían rectas horizontales).

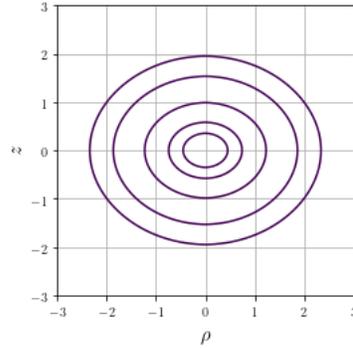


Figura 41: Curvas de nivel del módulo de la función de onda del estado fundamental al cuadrado en coordenadas cilíndricas, tomando $\delta = 3$, $L = 15$ y $N = 60$, teniendo en cuenta la Ecuación (28). Los niveles elegidos son $|\psi|^2 = 0,005$ (este se corresponde con la curva más alejada del origen), $|\psi|^2 = 0,01$, $|\psi|^2 = 0,025$, $|\psi|^2 = 0,050$ y $|\psi|^2 = 0,075$ (este se corresponde con la curva más cercana al origen). Vale la pena aclarar que pese a que $\rho > 0$, se extendió el gráfico para valores negativos de esta variable de forma tal de que quede simétrico. Las curvas tienen forma de elipses horizontales, como es de esperar para $\delta > 0$.

Habiendo hecho todo esto, se prosiguió considerando el caso $\delta = -0,75$ ($\alpha = 0,5$) y la Ecuación (28) (ya se corroboró que ambas ecuaciones dan a lugar a los mismos resultados). Este caso es el inverso al anterior ($\alpha = 2$) ya que en lugar de multiplicar a α por dos se lo dividió por el mismo número. Al igual que antes, el problema converge para $L = 15$ y $N = 60$, considerando $r \leq 0,25$.

En cuanto a la energía, esta toma un valor de $-0,747$ aproximadamente, es menor a la del átomo de hidrógeno y difiere en un 33% respecto de esta.

En cuanto a la función de onda, el gráfico análogo al de la Figura 33 se muestra en la Figura 42. A diferencia del caso anterior, ahora la densidad de probabilidad correspondiente a $\delta = -0,75$ es mayor a la del átomo de hidrógeno para r chico (menor a 0,97 si $u = 0$ y a 3,17 si $u = 1$) mientras que ocurre lo contrario para r grande. Esto no es lo que se esperaba ya que en el caso extremo de $\alpha = 0$ la partícula está libre en z y por lo tanto si se está lo suficientemente cerca de dicho caso uno esperaría que ocurra lo contrario. Es por ello que luego se va a considerar un caso más extremo a este.

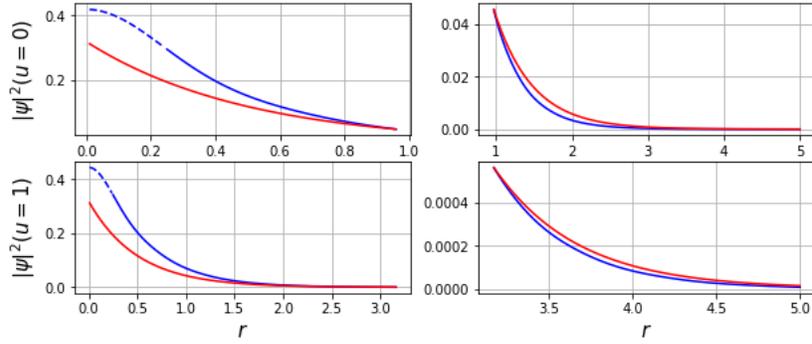


Figura 42: Módulo de la función de onda del estado fundamental al cuadrado en función de r para u constante, tomando $\delta = -0,75$, $L = 15$ y $N = 60$, teniendo en cuenta la Ecuación (28), en azul (con línea a rayas la región que corresponde a $r \leq 0,25$ que no es del todo confiable), junto con el correspondiente al átomo de hidrógeno dado en la Ecuación (36), en rojo. Se puede observar que para valores de r menores a $0,97$ para $u = 0$ y a $3,17$ para $u = 1$, la densidad de probabilidad correspondiente a $\delta = -0,75$ es mayor a la del átomo de hidrógeno, mientras que para valores de r mayores a dichos valores ocurre lo contrario.

El gráfico análogo al de la Figura 34 se presenta en la Figura 43. Se puede observar que ocurre lo opuesto a lo que se observa en la Figura 34. La dependencia en u es de un 7%, 25%, 40% y 50% para $r = 0,25$, $r = 1$, $r = 2$ y $r = 3$ respectivamente (como antes esta aumenta con el radio y en todos los casos es mayor que para $\delta = 3$).

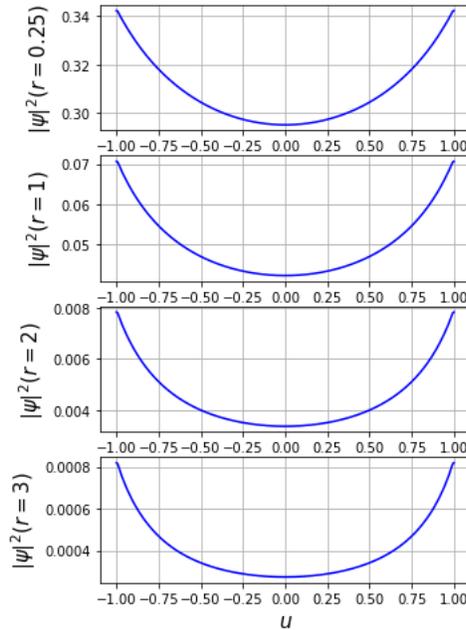


Figura 43: Módulo de la función de onda del estado fundamental al cuadrado en función de u para r constante, tomando $\delta = -0,75$, $L = 15$ y $N = 60$, teniendo en cuenta la Ecuación (28). Se puede observar que la probabilidad de encontrar a la partícula en $u = 0$ ($\theta = \frac{\pi}{2}$) es mínima mientras que la probabilidad de encontrarla en $u = \pm 1$ ($\theta = 0, \pi$) es máxima en todos los casos.

En coordenadas cilíndricas, los gráficos análogos a los de las Figuras 39 y 40 se muestran en las Figuras 44 y 45.

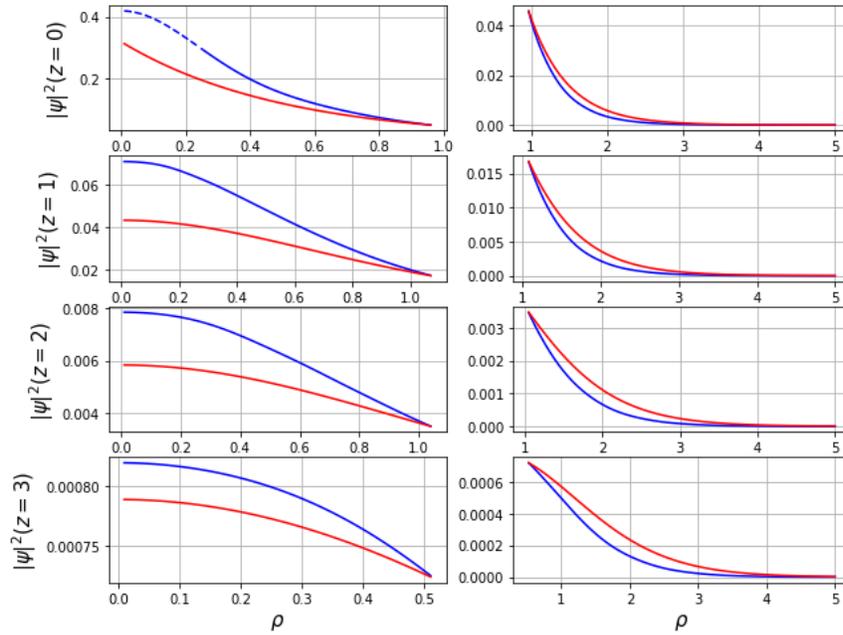


Figura 44: Módulo de la función de onda del estado fundamental al cuadrado en función de ρ para z constante, tomando $\delta = -0,75$, $L = 15$ y $N = 60$, teniendo en cuenta la Ecuación (28), en azul (con línea a rayas la región que corresponde a $r \leq 0,25$ que no es del todo confiable), junto con el correspondiente al átomo de hidrógeno dado en la Ecuación (36), en rojo. Se puede observar que para valores de ρ menores a 0,97 para $z = 0$, a 1,08 para $z = 1$, a 1,05 para $z = 2$ y a 0,52 para $z = 3$, la densidad de probabilidad correspondiente al átomo de hidrógeno es menor a la que corresponde a $\delta = -0,75$, mientras que para valores de ρ mayores a dichos valores ocurre lo contrario.

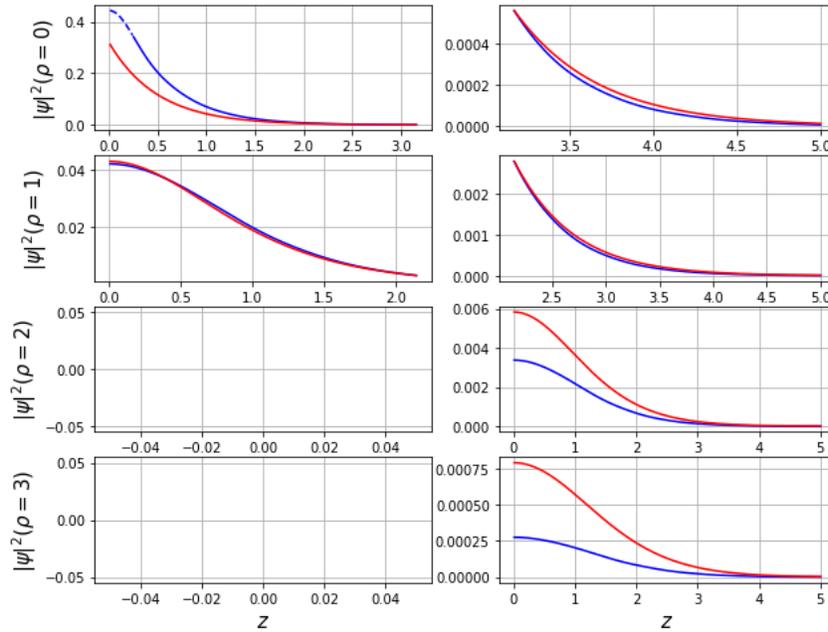


Figura 45: Módulo de la función de onda del estado fundamental al cuadrado en función de z para ρ constante, tomando $\delta = 3$, $L = 15$ y $N = 60$, teniendo en cuenta la Ecuación (28), en azul (con línea a rayas la región que corresponde a $r \leq 0,25$ que no es del todo confiable), junto con el correspondiente al átomo de hidrógeno dado en la Ecuación (36), en rojo. Se puede observar que para valores de z menores a 3,17 para $\rho = 0$ y entre 0,41 y 2,15 para $\rho = 1$, la densidad de probabilidad correspondiente al átomo de hidrógeno es menor a la que corresponde a $\delta = -0,75$, mientras que para los otros valores de z ocurre lo contrario (para $\rho = 2$ y $\rho = 3$ esto último se satisface para todos los valores de z).

En cuanto a las curvas de nivel, el gráfico análogo al de la Figura 41 se puede observar en la Figura 46, dando a lugar a los resultados esperados, elipses verticales, ya que en el caso extremo de $\delta = -1$ la partícula está libre en z .

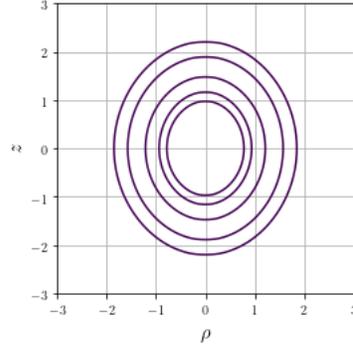


Figura 46: Curvas de nivel del módulo de la función de onda del estado fundamental al cuadrado en coordenadas cilíndricas, tomando $\delta = -0,75$, $L = 15$ y $N = 60$, teniendo en cuenta la Ecuación (28). Los niveles elegidos son $|\psi|^2 = 0,005$ (este se corresponde con la curva más alejada del origen), $|\psi|^2 = 0,01$, $|\psi|^2 = 0,025$, $|\psi|^2 = 0,050$ y $|\psi|^2 = 0,075$ (este se corresponde con la curva más cercana al origen). Vale la pena aclarar que pese a que $\rho > 0$, se extendió el gráfico para valores negativos de esta variable de forma tal de que quede simétrico. Las curvas tienen forma de elipses horizontales, como es de esperar para $\delta > 0$.

Por otro lado, se repitió el gráfico de la Figura 42 para $\delta = -0,95$ (tomando $L = 8$ y $N = 60$ para que la función de onda converja para radios menores a 0,25), con el objetivo de saber si para este caso la curva azul se encuentra por debajo de la roja para radios pequeños, teniendo en cuenta que para $\delta = -1$ la partícula está libre en z . Dicho gráfico se muestra en la Figura 47. Como se puede ver, muy por el contrario, la curva azul se encuentra aun más arriba que en el caso $\delta = -0,75$. No se sabe bien porque ocurre este fenómeno.

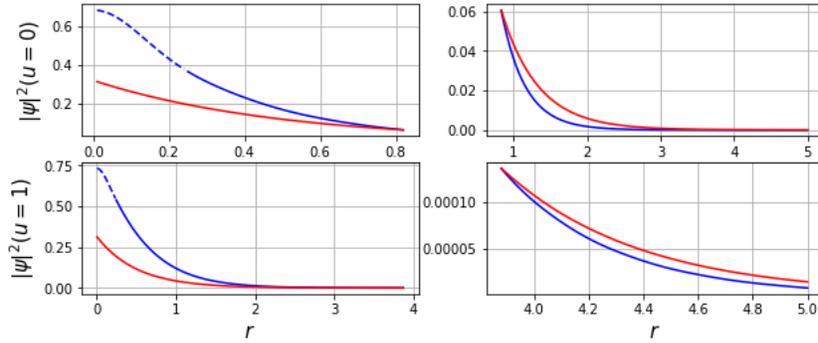


Figura 47: Módulo de la función de onda del estado fundamental al cuadrado en función de r para u constante, tomando $\delta = -0,95$, $L = 8$ y $N = 60$, teniendo en cuenta la Ecuación (28), en azul (con línea a rayas la región que corresponde a $r \leq 0,25$ que no es del todo confiable), junto con el correspondiente al átomo de hidrógeno dado en la Ecuación (36), en rojo. Se puede observar que para valores de r menores a 0,83 para $u = 0$ y a 3,88 para $u = 1$, la densidad de probabilidad correspondiente a $\delta = -0,95$ es mayor a la del átomo de hidrógeno, mientras que para valores de r mayores a dichos valores ocurre lo contrario.

Por último, se realizó un gráfico de energía en función de α , el cual se muestra en la Figura 48. Para $\alpha = 1$ y $\alpha \rightarrow 0$, se obtienen los valores de energía esperados que son $E = -\frac{1}{2}$ y $E \rightarrow -2$ respectivamente, según las Ecuaciones (14) y (18). Vale la pena aclarar que no se ha tomado el caso $\alpha = 0$ ($\delta = -1$), ya que la integral

dada en (35) diverge para este valor de δ .

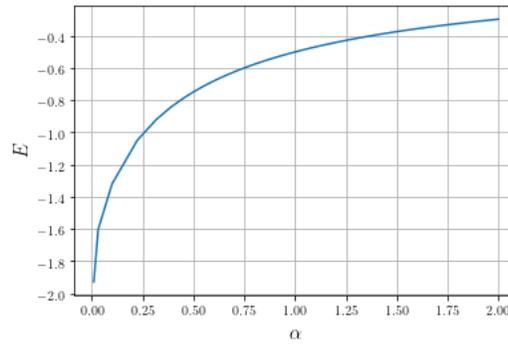


Figura 48: Energía del estado fundamental en función de α , teniendo en cuenta la Ecuación (28). Para $\alpha = 1$ y $\alpha \rightarrow 0$, se obtienen los valores de energía esperados que son $E = -\frac{1}{2}$ y $E \rightarrow -2$ respectivamente. Vale la pena aclarar que el primer punto no es $\alpha = 0$ sino $\alpha = 0,01$ y la energía en este caso es de $-1,93$ aproximadamente.

4. Conclusiones

El objetivo de este trabajo era intentar resolver el problema de autovalores y autofunciones del hamiltoniano efectivo de las impurezas donoras en cristales con red cristalina wurtzita en forma analítica y/o numérica. Este problema aunque es muy sencillo de plantear no posee solución analítica hasta el momento. Se probaron entonces distintos métodos de resolución.

En primer lugar, se intentó resolver el problema analíticamente. Lo más lejos que se ha llegado mediante este método es reducir el problema a una ecuación diferencial lineal en derivadas parciales, con coeficientes polinomiales. No se encontró una forma de resolver esta ecuación.

En segundo lugar, se intentó resolverlo numéricamente proponiendo como solución de la ecuación de Schrödinger una serie de orbitales hidrogenoides pero no se llegó a la solución correcta mediante este método. Esto probablemente sea porque la base de orbitales hidrogenoides no es base completa del espacio L^2 .

Por último, se logró resolver parcialmente el problema (solo el estado fundamental) proponiendo como solución una base del estilo Fourier. Se recalca la palabra parcialmente dado que no se pudo obtener la función de onda para valores pequeños de la variable radial. Esto se debe a que el problema tarda demasiado en converger y por lo tanto la conclusión es que este no es el método más apropiado de resolución. Por el contrario, hubiera sido mejor utilizar alguno de los dos métodos propuestos en [8] y [9] (sobre todo el segundo dado que es el más sencillo).

Con los resultados obtenidos, se realizaron gráficos de la densidad de probabilidad en coordenadas esféricas para $\delta = 3$ ($\alpha = 2$) y $\delta = -0,75$ ($\alpha = \frac{1}{2}$). Los gráficos en función de la variable radial muestran lo que se esperaba para $\delta = 3$ (la partícula está menos ligada al origen que en el átomo de hidrógeno) pero esto muestran lo esperado para $\delta = -0,75$ (la partícula está más ligada al origen que en el átomo de hidrógeno). Esto resulta bastante sorprendente dado que para $\delta = -1$, la partícula está libre en z . Se repitió entonces este gráfico para un valor de δ más cercano al -1 , $\delta = -0,95$ y se obtuvo que la partícula está aún más ligada al origen que en el caso anterior.

En cuanto a los gráficos en función de la colatitud θ , no se pudieron sacar conclusiones dado que el simple reescalado $z \rightarrow \alpha z$ cambia totalmente el comportamiento de la función de onda al variar dicha coordenada.

También se realizaron gráficos en coordenadas cilíndricas y de las curvas de nivel en estas coordenadas. En estos últimos gráficos, se obtuvo lo que se esperaba, curvas de nivel con forma de elipses horizontales para $\delta = 3$ y de elipses verticales para $\delta = -0,75$.

Por último, se hizo un gráfico de la energía del estado fundamental en función de α . Para $\alpha = 1$ (átomo de hidrógeno en 3 dimensiones) y $\alpha \rightarrow 0$ (átomo de hidrógeno en 2 dimensiones), se obtienen los valores de energía

esperados.

Agradecimientos:

- A mi director Pablo Tamborenea.
- A los Jurados Guillermo Frank, Diego Arbó y Claudia Giribet.
- A mis Padres.

Referencias

- [1] Solid State Physics, N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, (Saunders College Publishing, 1976).
- [2] Fundamentals of Semiconductors, P. Y. Yu and M. Cardona (Springer, 2005).
- [3] T. Hanada, Oxide and Nitride Semiconductors: Processing, Properties, and Applications, edited by T. Yao and S.-K. Hong (Springer, Berlin, 2009), pp. 1–19.
- [4] Guido Intronati, Tesis de Licenciatura en Ciencias Físicas, Universidad de Buenos Aires (2008). Dinámica Cuántica en la Banda de Impurezas.
- [5] T. Matsubara and Y. Toyozawa, Progress of Theoretical Physics 26, 739 (1961). Theory of Impurity Band Conduction in Semiconductors - An Approach to Random Lattice Problem.
- [6] G. A. Intronati, P. I. Tamborenea, D. Weinmann, and R. A. Jalabert, Phys. Rev. Lett. 108, 016601 (2012). Spin Relaxation Near the Metal-Insulator Transition: Dominance of the Dresselhaus Spin-Orbit Coupling.
- [7] P. I. Tamborenea, T. Wellens, D. Weinmann, and R. A. Jalabert, Phys. Rev. B 96, 125205 (2017). Spin-Relaxation Time in the Impurity Band of Wurtzite Semiconductors.
- [8] R. A. Faulkner, Phys. Rev. 184, 713 (1969). Higher Donor Excited States for Prolate-Spheroid Conduction Bands: A Reevaluation of Silicon and Germanium.
- [9] AnnaLena Thilderkvist, Mats Kleverman, Gunter Grossmann, and Hermann G. Grimmeiss, Phys. Rev. B 49, 14270 (1994). Quadratic Zeeman Effect of Shallow Donors in Silicon.
- [10] D. G. W. Parfitt, and M. E. Portnoi, Journal of Mathematical Physics 43, 4681 (2002). The Two-Dimensional Hydrogen Atom Revisited.
- [11] Haines, Larry K.; Roberts, David H, American Journal of Physics, Volume 37, Issue 11, pp. 1145-1154 (1969). One-Dimensional Hydrogen Atom.
- [12] Guillermo Palma, and Ulrich Raff, Canadian Journal of Physics, 2006, 84(9): 787-800. The One-Dimensional Hydrogen Atom Revisited.