

**Benemérita Universidad Autónoma de Puebla  
Instituto de Física “Luis Rivera Terrazas”**

# **Efectos de confinamiento cuántico en sistemas atómicos**

Tesis presentada por

**Andrei Solórzano Pérez**

para obtener el grado de

**Doctor en Ciencias  
(Física)**

Dirigida por

**Dr. Antonio Flores Riveros** (Asesor)

**Dr. Norberto Aquino** (Co-asesor)

Puebla, México  
Noviembre 2016

©2016 - Andrei Solórzano Pérez

Derechos Reservados

# Agradecimientos

Agradezco principalmente al Dr. Antonio Flores Riveros y al Dr. Norberto Aquino por todas sus enseñanzas y conocimientos académicos que me han transmitido durante mi doctorado; sin su paciencia y apoyo incondicional este trabajo de investigación no hubiera sido posible.

Agradezco al CONACYT por el apoyo económico brindado para la realización de este trabajo a través del programa de becas de posgrado. También agradezco a la VIEP por el apoyo económico otorgado para la realización final de esta tesis.

Finalmente agradezco al Instituto de Física “Luis Rivera Terrazas”, por la experiencia de crecimiento que he vivido en sus aulas y a todas las personas que hacen posible su desarrollo como institución.



*Dedicada a mi esposa Mónica,  
y a mis hijos Sidarta y Atala.*



# Efectos de confinamiento cuántico en sistemas atómicos y moleculares

## Resumen

En la primera parte de este trabajo se investigaron los efectos de confinamiento cuántico en el átomo de hidrógeno a través del método variacional. En particular se estudiaron: (1) la evolución de las energías para estados de diferentes simetrías como función del radio de la cavidad esférica impenetrable y penetrable, (2) así como las transiciones dipolares asociadas a las intensidades de oscilador para el caso impenetrable y penetrable y (3) la evolución de la vida media del estado  $2s$  y de los dos estados mas bajos de simetría  $P$  y  $D$ . Adicionalmente, todas las cantidades calculadas por el método variacional se compararon con aquellas obtenidas a través de la solución numérica de la ecuación radial de Schrödinger por el método de Lindberg y con resultados reportados en la literatura. Se encontró que los cálculos variacionales obtenidos con tan sólo un parámetro a optimizar en la función de onda de prueba se comparan razonablemente con los calculados por el método numérico. Sólo se encontraron diferencias importantes entre los dos métodos utilizados en este trabajo y los reportados en la literatura para la vida media del estado  $2p$ . Sin embargo, pensamos que hay un error en estos últimos [48].

En la segunda parte de este trabajo se estudiaron los efectos de confinamiento cuántico que se manifiestan al colocar un átomo huésped de uno a 6 electrones (H, He, Li, Be, B y C) en el centro del cascarón esférico de un fullereno de 60 carbonos, utilizando teoría de funcionales de la densidad que toman en cuenta al spin. Para ello se incluyó en las ecuaciones de Kohn-Sham el potencial modelo propuesto por Nascimento y colaboradores [67] que describe de manera más realista el cascarón esférico del  $C_{60}$ .

# Quantum confinement effects in atomic and molecular systems

## Abstract

In the first part of this work the effects of quantum confinement in the hydrogen atom were investigated through the variational method. In particular, we studied: (1) The evolution of energies for states of different symmetry as a function of the hard and soft spherical cavity radius, (2) as well as the dipole transitions associated with the corresponding oscillator strength for impenetrable and penetrable cases and (3) the evolution of the state lifetime for the  $2s$  state and the two lowest states of  $P$  and  $D$  symmetry. In addition, we have compared our variational results with those obtained by solving numerically the radial Schrödinger equation, using the Lindberg method and with those published in the literature. It was found, that our variational results with just one parameter to be optimized in the trial wave function, are fairly comparable to those calculated with the numerical method. Only significant differences were found between these two methods and those reported in the literature [48] for the  $2p$  state lifetime. However, we believe the latter results are incorrect.

In the second part of this work, we studied the effects of quantum confinement arising when placing a host atom of one up to 6 electrons (H, He, Li, Be, B and C) at the center of a 60 carbon fullerene shell, for which we used Density Functional Theory (DFT) that takes into account the spin. For this purpose, a model potential proposed by Nascimento *et al* [67] was included in the Kohn-Sham equations in order to describe in a more realistic way the  $C_{60}$  spherical shell.



# Publicación y trabajos en congresos

La mayor parte de los resultados que aparecen en el Capítulo 2 Sección 2.2 y Capítulo 4 fueron publicados en el siguiente artículo:

- A. Solórzano, N. Aquino and A. Flores-Riveros, *Can. J. Phys.* **94**:894-901 (2016).

Trabajos en congresos:

- Andrei Solórzano Pérez, Antonio Flores Riveros y Norberto Aquino, *XII Reunión Mexicana de Fisicoquímica Teórica, Querétaro, Qro., 13-16 noviembre, 2013*, “Dipole Transitions for a Hydrogen Atom Under Spherical Confinement with Impenetrable Walls”. (Poster)
- Andrei Solórzano Pérez, Norberto Aquino y Antonio Flores Riveros, *XIII Reunión Mexicana de Fisicoquímica Teórica, Morelia, Mich., 5-8 noviembre, 2014*, “Un estudio de las probabilidades de transición de un átomo de hidrógeno confinado en cajas penetrables”. (Poster)
- Andrei Solórzano Pérez, Norberto Aquino y Antonio Flores Riveros, *XIV Reunión Mexicana de Fisicoquímica Teórica, Guadalajara, Jal., 19-21 noviembre, 2015*, “Tratamiento del átomo de hidrógeno en confinamiento esférico impenetrable mediante el Método Variacional Directo”. (Poster)

# Contenido

<b>1</b>	<b>Introducción</b>	<b>1</b>
1.1	Antecedentes . . . . .	1
1.2	Modelo de confinamiento cuántico . . . . .	3
1.3	Método variacional . . . . .	5
<b>I</b>	<b>Confinamiento cuántico del átomo de hidrógeno</b>	<b>9</b>
<b>2</b>	<b>Espectro de energías y autofunciones para el átomo de hidrógeno confinado (AHC)</b>	<b>11</b>
2.1	Método variacional directo mediante barrera impenetrable . . . . .	11
2.2	Evolución de las energías para los dos estados más bajos de simetría S, P y D . . . . .	11
2.3	Evolución de las energías mediante paredes penetrables . . . . .	15
2.3.1	Evolución de las energías variacionales para el estado más bajo de simetría S, P, D y F bajo confinamiento penetrable . . . . .	18
<b>3</b>	<b>Propiedades físicas del AHC</b>	<b>24</b>
3.1	Intensidades de oscilador y transiciones dipolares . . . . .	24
3.2	Probabilidad de transición espontánea . . . . .	26
3.3	Vidas medias . . . . .	34
<b>II</b>	<b>Confinamiento a través de cavidades moleculares</b>	<b>39</b>
<b>4</b>	<b>Átomos confinados por fulerenos</b>	<b>41</b>
4.1	Formas de modelar una cavidad fullerénica $C_n$ . . . . .	42
4.2	Aproximación teórica . . . . .	43
<b>5</b>	<b>Conclusiones y Perspectivas</b>	<b>48</b>
<b>A</b>	<b>Demostración del Principio Variacional</b>	<b>52</b>

<b>B Aproximación de campo central</b>	<b>54</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>58</b>

# Capítulo 1

## Introducción

### 1.1 Antecedentes

Existe en la actualidad un creciente interés en el estudio de átomos y moléculas bajo confinamiento espacial, dados los notables cambios que sufre un sistema en sus propiedades cuando se introduce en una cavidad o se somete a diferentes grados de confinamiento espacial. Los sistemas confinados son ampliamente utilizados para modelar una gran variedad de problemas en física y en química. Por ejemplo, lo que ocurre en átomos atrapados en cavidades, canales de zeolita [1],[2] o fullerenos [3],[4], la conductancia de la materia (átomos, iones y moléculas) [5],[6] y calores específicos en sólidos bajo presión [7] y, más recientemente, el análisis de los llamados átomos artificiales ó puntos cuánticos [8],[9], así como también el estudio de las reglas de selección en el oscilador armónico unidimensional confinado [5],[11]. Existe una amplia literatura en donde se discuten exhaustivamente los diversos modelos y aplicaciones referentes a sistemas confinados [5],[9],[10],[12],[13].

En 1937 Michels y colaboradores [14] propusieron el modelo de un átomo de hidrógeno centrado en una cavidad esférica impenetrable para estudiar la variación de la polarizabilidad del dipolo estático causada por una presión externa. Desde entonces, este modelo ha sido aplicado en numerosos estudios, por ejemplo: Ley-Koo & Rubinstein [15] encontraron la solución exacta del problema propuesto originalmente por Michels y colaboradores. Aquino [20] logró calcular las autoenergías y autofunciones más precisas reportadas a la fecha, y de manera independiente Garza y colaboradores [18] han calculado numéricamente con gran precisión las energías de varios estados para tal sistema confinado. Este modelo ha sido de gran importancia para entender algunas propiedades del núcleo de Júpiter y Saturno [21]. Sen y colaboradores [6] han propuesto un modelo para el átomo de hidrógeno confinado por una cáscara esférica, a través del cuál obtienen polarizabilidades que llegan a ser inusualmente altas.

Así también el helio o cualquiera de los miembros de su serie isoelectrónica constituye un sistema ideal de estudio en el que se pueden analizar cuánticamente los efectos combinados de confinamiento y correlación. Por ejemplo, es importante conocer la

evolución de la energía total de un estado, conjuntamente con otras propiedades, en función del radio de la cavidad esférica impenetrable o penetrable en la que se encuentre confinado el átomo. De hecho cualquier especie atómica o molecular de 3 cuerpos (iones moleculares electrónicos:  $H_2^+$ ,  $D_2^+$ ,  $T_2^+$ ,  $HD^+$ ,  $HT^+$ ,  $DT^+$ , o muónicos:  $pp\mu^+$ ,  $dd\mu^+$ ,  $tt\mu^+$ ,  $pd\mu^+$ ,  $pt\mu^+$ ,  $dt\mu^+$ ) bajo confinamiento se puede estudiar a través del hamiltoniano cuántico correspondiente al átomo de helio, aunque considerando adicionalmente los llamados términos de polarización de masa que es necesario incluir ya que en general las tres partículas son de diferente masa para cada sistema y poseen diversos grados de correlación entre ellas.

A la fecha se han investigado varios aspectos relacionados con el efecto de confinamiento sobre la estructura de átomos de uno y dos electrones, [22] en particular, se han analizado los dos primeros estados: singlete y el triplete más bajo excitado para el helio [23]. Para este mismo átomo se ha hecho una comparación entre un modelo variacional (en donde la función de onda se expresa mediante una expansión en coordenadas de Hylleraas conteniendo términos explícitamente correlacionados) y otro que corresponde a una descripción basada en funcionales de la densidad [24]. Se ha realizado también un estudio sobre el átomo de hidrógeno bidimensional confinado, donde se analiza el efecto de compresión sobre las energías totales del sistema, el término de contacto de Fermi y el orden de llenado en los estados de un electrón [24]. Se han estudiado los efectos cuánticos del átomo de hidrógeno en cavidades esféricas impenetrables permitiendo que el núcleo pueda moverse [25],[26]. Además, a través de un modelo para simular cavidades penetrables y en comparación a un régimen de confinamiento impenetrable, se ha estudiado la influencia sobre las entropías informáticas de Shannon y Fisher [27].

En procesos de fusión nuclear inducida a través de la inyección de muones (partículas con carga igual a la de un electrón y masa 207 superior a la de éste) en mezclas isotópicas de hidrógeno—por ejemplo, deuterio y tritio—la formación de moléculas *exóticas* tales como  $dt\mu^+$  juegan un papel fundamental para la condición óptima que hace posible la fusión [28]. Estos sistemas son muy compactos debido a que los núcleos están fuertemente enlazados por el muón, el cual posee una masa comparable a la de ellos. Podemos concebir entonces que si la fusión ocurre eventualmente debido a la alta energía vibracional de los núcleos, los cuales logran acercarse dentro del rango de las interacciones fuertes—a pesar de su repulsión electrostática—, un mecanismo de confinamiento que enlazara a un mayor grado las partículas podría incrementar crucialmente el índice de fusión.

El estudio de átomos y pequeñas moléculas atrapados dentro de fulerenos ha atraído mucho la atención debido a sus aplicaciones en nanotecnología [29]. Los fulerenos  $C_{60}$  son cajas moleculares que constituyen cavidades donde pueden alojarse átomos de gases nobles como el helio, neón, argón, kriptón, xenón [30] o metales [31]. También se ha encontrado experimentalmente que una sola molécula de agua puede confinarse dentro de un fullereno  $C_{60}$  [32]. Esta clase de confinamiento se logra a altas presiones y temperaturas mayores a 100° C. Las propiedades físicas de moléculas y átomos

confinados en fulerenos cambian respecto a las que poseen en estado libre: Como ejemplos mencionaremos el corrimiento del pico de la resonancia magnética nuclear en helio y los efectos en la sección eficaz de fotoionización del estado  $1s$  para argón confinado en fulerenos  $C_{60}$ ,  $C_{240}$ ,  $C_{540}$  y otros [34].

El objetivo general de este trabajo de tesis es estudiar, desde un punto de vista cuántico y utilizando métodos variacionales, los efectos de confinamiento en cavidades esféricas impenetrables y penetrables en función del radio de caja, en los siguientes contextos:

1. La evolución de las energías en el átomo de hidrógeno para estados de diferentes simetrías y las transiciones dipolares entre ellos, así como también analizar los cambios en la densidad de una partícula y la presión sobre las paredes de la cavidad.
2. Algunas propiedades de átomos confinados por fulerenos a través de potenciales modelo que simulan apropiadamente el grado de compresión al que son sometidos cuando se alojan en tales cajas moleculares.

Finalmente, este trabajo de tesis está dividido en cinco capítulos. En el Capítulo 1 se introdujeron las herramientas y los conceptos del *Método Variacional*. Además, se ha descrito el modelo que utilizaremos para estudiar en la primera parte de esta tesis, sistemas cuánticos confinados en específico, átomos de uno y dos electrones. En el Capítulo 2 se obtiene el espectro de autovalores y las autofunciones para el AHC bajo barrera impenetrable y penetrable, mediante la solución numérica a la ecuación de Schrödinger estacionaria usando un esquema variacional. En el Capítulo 3 se estudian las propiedades físicas del AHC tales como: *transiciones dipolares*, *intensidades de oscilador y vidas medias* de los dos niveles más bajos de simetría  $S$ ,  $P$  y  $D$ . En el Capítulo 4 se estudian los efectos de confinamiento cuántico en átomos que se difunden en cavidades moleculares. En específico los efectos en la densidad de probabilidad cuando confinamos átomos de uno o varios electrones dentro de un  $C_{60}$ . Por último, en el Capítulo 5 presentamos nuestras conclusiones.

## 1.2 Modelo de confinamiento cuántico

Los sistemas confinados pueden explicar una gran variedad de problemas en áreas como física y química y, aunque existe una gran variedad de modelos y métodos para el estudio de sus propiedades físicas [15],[22],[35],[39],[49], el modelo más simple fue propuesto como se mencionó anteriormente por Michels y colaboradores. En este modelo un átomo de hidrógeno es centrado en una cavidad esférica impenetrable; por lo que, para su estudio, lo más natural es considerar el hamiltoniano no relativista para un átomo de hidrógeno

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 - \frac{Z}{4\pi\epsilon_0 r}, \quad (1.1)$$

donde

$$\mu = \frac{m_e m_n}{m_e + m_n} \quad (1.2)$$

es la masa reducida de  $(e, n)$  respectivamente. En la aproximación de masa nuclear infinita y para simplificar los cálculos, el hamiltoniano anterior puede ser escrito en unidades atómicas<sup>1</sup> ( $\hbar = m_e = e = 1$ ) quedando como:

$$H = -\frac{1}{2}\nabla^2 - Z/r . \quad (1.3)$$

Para el caso cuando estudiamos el átomo de hidrógeno dentro de una cavidad esférica de paredes impenetrables tenemos que

$$H = -\frac{1}{2}\nabla^2 - Z/r + V(r) , \quad (1.4)$$

donde el potencial

$$V(r) = \begin{cases} 0, & r < r_0 \\ \infty, & r \geq r_0 \end{cases} \quad (1.5)$$

corresponde a una cavidad esférica de paredes impenetrables de radio  $r_0$ .<sup>2</sup> Adicionalmente, este modelo se puede extender para estudiar el confinamiento de cualquier especie atómica o molecular de 3 cuerpos. En general, un sistema de 3 cuerpos (iones moleculares electrónicos o muónicos) en donde cada masa es diferente puede ser estudiado a través del siguiente hamiltoniano

$$H = -\frac{\nabla_1^2}{2m_1} - \frac{\nabla_2^2}{2m_2} - \frac{\nabla_3^2}{2m_3} + \frac{Z_1 Z_3}{r_1} + \frac{Z_2 Z_3}{r_2} + \frac{Z_1 Z_2}{r_{12}} . \quad (1.6)$$

Separando el movimiento del centro de masa del movimiento que involucra las interacciones internas, el hamiltoniano queda como

$$H_{CM} = -\frac{1}{2M}\nabla_{CM}^2 , \quad (1.7)$$

$$H_{int} = -\frac{\nabla_1^2}{2\mu_{13}} - \frac{\nabla_2^2}{2\mu_{23}} - \frac{\nabla_1 \cdot \nabla_2}{m_3} + \frac{Z_1 Z_2}{r_1} + \frac{Z_2 Z_3}{r_2} + \frac{Z_1 Z_2}{r_{12}} . \quad (1.8)$$

Donde  $\mu_{13}$  y  $\mu_{23}$  son las masas reducidas de  $(m_1, m_3)$  y  $(m_2, m_3)$ , respectivamente. Para el caso de un átomo de dos electrones en la aproximación de masa nuclear

<sup>1</sup>Todos los cálculos y resultados por mostrar en este trabajo, fueron efectuados en unidades atómicas.

<sup>2</sup>En algunas partes del texto se usará la etiqueta  $r_c$  para indicar el radio de confinamiento.

infinita ( $m_3 \rightarrow \infty$ ) el tercer término (polarización de masa) se hace cero, obteniéndose el siguiente hamiltoniano

$$H = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}. \quad (1.9)$$

Agregando potenciales modelo para generar un confinamiento esférico impenetrable o penetrable en los hamiltonianos dados por las ecuaciones (1.4), (1.8) y (1.9), es posible realizar un estudio cuantitativo de la evolución de las energías para estados de diferentes simetrías. Adicionalmente uno puede construir los elementos de matriz dipolar entre estados con transiciones dipolares permitidas y con esto uno puede llegar a construir curvas que describan el comportamiento físico de cantidades importantes como lo son la intensidad de oscilador y las vidas medias para sistemas confinados por cajas impenetrables y penetrables.

### 1.3 Método variacional

Existen en la naturaleza átomos y moléculas, para los que la solución analítica a la ecuación de Schrödinger que los describe no es posible de encontrar. Sin embargo, aunque solo conocemos las funciones de onda exactas para el átomo de hidrógeno, existen funciones de onda variacionales que incluyen el término de interacción entre electrones que aproximan muy bien la energía del estado base para átomos como el helio o litio. Cuando queremos estudiar átomos de varios electrones o moléculas, la tarea para encontrar una solución analítica se vuelve prácticamente imposible ya que el término de repulsión inter-electrónico  $e^2/r_{ij}$  hace que la solución de la correspondiente ecuación de Schrödinger sea no separable. Por lo que uno debe de optar por encontrar una solución aproximada al problema utilizando algún método de aproximación: *teoría de perturbaciones, método variacional o el método WKB*.

El *método variacional* ha demostrado ser una herramienta muy poderosa para calcular la energía del estado base  $E_0$  y de algunos estados excitados. A diferencia del método de perturbaciones, el método variacional no necesita conocer la solución exacta a un problema cuyo hamiltoniano es muy similar al sistema que estamos tratando. Para estimar la energía del estado base uno propone una función de onda de prueba (*función variacional*), la cual puede escogerse en base a intuición física, de tal manera que tome en cuenta el mayor número de propiedades físicas del estado base (*simetría, número de nodos, comportamiento asintótico, etc.*). Para las propiedades de las que no estemos seguros debemos colocar parámetros de optimización para la función de onda variacional<sup>3</sup>  $\psi^{var} = \psi^{var}(r; \alpha_1, \alpha_2, \dots)$ . Al utilizar el método variacional defin-

<sup>3</sup>El superíndice *var*(variacional) en la función de onda de prueba solo será utilizado en la demostración del principio variacional. A partir de este punto, toda función de prueba que utilizaremos en nuestros cálculos carecerá de este superíndice.



imos el valor medio del hamiltoniano respecto a una función de onda de prueba

$$\langle H \rangle \equiv \frac{\langle \psi^{var} | H | \psi^{var} \rangle}{\langle \psi^{var} | \psi^{var} \rangle}, \quad (1.10)$$

y utilizamos el siguiente teorema [41].

**Teorema 1.3.1.** *Dado un sistema cuyo operador hamiltoniano  $H$  es independiente del tiempo y cuyo autovalor de energía más bajo es  $E_0$ . Si  $\psi^{var}$  es cualquier función bien comportada que depende de las coordenadas del sistema y satisface las condiciones de frontera del problema entonces*

$$\langle H \rangle \geq E_0. \quad (1.11)$$

Tenemos que, en virtud del teorema variacional cuya demostración se encuentra detallada en el apéndice A,  $\langle H \rangle$  representa entonces una cota superior a la energía del estado base del sistema cuando calculamos el valor medio del hamiltoniano con respecto a una función de onda de prueba. Por lo tanto, si  $\psi^{var} = \psi_0$  tendríamos que  $E_n = E_0$ .

Cuando se está aplicando la metodología del principio variacional, lo que se espera encontrar es una función  $\psi^{var}$  tal que el funcional de la energía  $E[\psi^{var}]$  se vuelva estacionario, por ejemplo: que tenga un valor extremal con respecto a una pequeña variación en  $\psi^{var}$  (de ser posible de primer orden)<sup>4</sup>. En el esquema variacional

$$\delta E[\psi^{var}] = \delta \langle H \rangle = 0, \quad (1.12)$$

la ecuación (1.12) es una condición suficiente para garantizar que  $\psi^{var}$  es una autofunción del hamiltoniano exacto que estamos tratando. En la práctica, esta tarea no es tan simple pues la siguiente relación

$$\frac{\partial E(r; \alpha_1, \alpha_2, \dots)}{\partial \alpha_i} = \frac{\partial}{\partial \alpha_i} \frac{\langle \psi^{var}(r; \alpha_1, \alpha_2, \dots) | H | \psi^{var}(r; \alpha_1, \alpha_2, \dots) \rangle}{\langle \psi^{var}(r; \alpha_1, \alpha_2, \dots) | \psi^{var}(r; \alpha_1, \alpha_2, \dots) \rangle} = 0, \quad (1.13)$$

con  $i = 1, 2, \dots$ , es solo una condición necesaria para garantizar que hemos alcanzado un mínimo global. Por lo tanto, es necesario utilizar subrutinas de optimización que busquen y encuentren el mínimo global de una función multiparamétrica. Aunque la relación (1.13) no es un condición suficiente para encontrar el mínimo global, nos puede decir que tan buenos son los parámetros. Para nuestros cálculos, si el gradiente de la energía cae dentro de una tolerancia del orden de  $\sim 10^{-4}$  podemos entonces considerar que la energía está bien optimizada. Sin embargo, debemos tener cuidado en este punto pues se ha visto que la integral variacional se aproxima a  $E_0$  más rápido

---

<sup>4</sup>Cuando dos funciones difieren entre sí sólo en sus pendientes, la variación entre ellas es de primer orden, pero cuando la diferencia entre ellas es en su curvatura (como el tipo de funciones variacionales que estamos tratando) entonces la variación es de segundo orden.

---

de lo que se aproxima  $\psi^{var}$  a  $\psi_0$ . En otras palabras, aunque podemos llegar a tener una energía que a convergido dentro del grado de tolerancia que hemos impuesto, es posible que la función de onda variacional aun no esté lo suficientemente relajada como para utilizarla en cálculos de propiedades físicas, en donde la función de onda debe estar bien optimizada.



# Parte I

## Confinamiento cuántico del átomo de hidrógeno



# Capítulo 2

## Espectro de energías y autofunciones para el átomo de hidrógeno confinado (AHC)

### 2.1 Método variacional directo mediante barrera impenetrable

El *método variacional directo* (MVD) [36], [37] es una de las aproximaciones más simples para resolver el átomo de hidrógeno y el oscilador armónico confinado por cajas esféricas [36]. Varshni [38] mejoró la función de onda variacional propuesta por Marín y Cruz [37], obteniendo autovalores de la energía precisos para regiones de confinamiento pequeñas. En estos trabajos los autores estudiaron los autovalores de la energía para el estado más bajo de simetría  $S$ ,  $P$  y  $D$ ; cuyas autofunciones en términos del radio de la cavidad carecen de nodos.

En el MVD original la función de onda variacional es construida como el producto de una función  $\phi$  para un átomo de hidrógeno libre multiplicada por un factor de corte  $\chi$ , en donde la forma más empleada para este factor de corte ha sido  $\chi = (r_0 - r)$ , como función del radio de la cavidad esférica, con lo cual se satisfacen las *condiciones de frontera de Dirichlet* (anulación de la función de onda variacional en los bordes de la cavidad) debido a que el átomo de hidrógeno es colocado en el interior de una esfera impenetrable.

### 2.2 Evolución de las energías para los dos estados más bajos de simetría S, P y D

Consideramos la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para átomos del tipo hidrogenoide en unidades atómicas, en la aproximación de masa nuclear

infinita

$$H = -\frac{1}{2}\nabla^2 - Z/r + V(r) , \quad (2.1)$$

donde el potencial

$$V(r) = \begin{cases} 0, & r < r_0 \\ \infty, & r \geq r_0 \end{cases} \quad (2.2)$$

corresponde a una cavidad esférica de paredes impenetrables y de radio  $r_0$ . Debido a que tratamos con un potencial central, el problema tiene un momento angular bien definido y las soluciones de la ecuación de Schrödinger pueden ser escritas como el producto de una función de onda radial y su respectivo armónico esférico,

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r) Y_{lm}(\theta, \phi) . \quad (2.3)$$

Por lo tanto, nos enfocamos en encontrar las soluciones radiales de la ecuación de Schrödinger

$$-\frac{1}{2} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left[ \frac{l(l+1)}{2r^2} - \frac{Z}{r} + V(r) \right] R = ER . \quad (2.4)$$

Consideramos las siguientes funciones de onda variacionales construidas de acuerdo al MVD, para los dos estados más bajos de simetra S, P, y D:

$$\begin{aligned} \psi_{1s}(r; \alpha_{1s}) &= e^{-\alpha_{1s}r} \left( 1 - \frac{r}{r_0} \right) Y_{00}(\theta, \phi) , \\ \psi_{2s}(r; \alpha_{2s}, \beta_{2s}) &= e^{-\alpha_{2s}r} (1 - \beta_{2s} r) \left( 1 - \frac{r}{r_0} \right) Y_{00}(\theta, \phi) , \\ \psi_{2p}(r; \alpha_{2p}) &= e^{-\alpha_{2p}r} r \left( 1 - \frac{r}{r_0} \right) Y_{10}(\theta, \phi) , \\ \psi_{3p}(r; \alpha_{3p}, \beta_{3p}) &= e^{-\alpha_{3p}r} r (1 - \beta_{3p} r) \left( 1 - \frac{r}{r_0} \right) Y_{10}(\theta, \phi) , \\ \psi_{3d}(r; \alpha_{3d}) &= e^{-\alpha_{3d}r} r^2 \left( 1 - \frac{r}{r_0} \right) Y_{20}(\theta, \phi) , \\ \psi_{4d}(r; \alpha_{4d}, \beta_{4d}) &= e^{-\alpha_{4d}r} r^2 (1 - \beta_{4d}r) \left( 1 - \frac{r}{r_0} \right) Y_{20}(\theta, \phi) , \\ \psi_{4f}(r; \alpha_{4f}) &= e^{-\alpha_{4f}r} r^3 \left( 1 - \frac{r}{r_0} \right) Y_{30}(\theta, \phi) , \end{aligned} \quad (2.5)$$

donde las  $\alpha$ 's son parámetros variacionales y las  $\beta$ 's están relacionadas con los nodos de cada estado excitado.

Para encontrar los autovalores del hamiltoniano (2.1) aplicamos el principio variacional (1.10) el cual adquiere la siguiente forma:

$$E[\psi_{nl}] \equiv \frac{1}{\mathbf{N}} \int_0^{r_0} dr \left\{ -\frac{1}{2} R_{nl}^* \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR_{nl}}{dr} \right) + \left[ \frac{l(l+1)}{2} - r + V(r)r^2 \right] R_{nl}^* R_{nl} \right\} \times \int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_{l'm'}^* Y_{lm} \sin\theta \, d\theta \, d\phi, \quad (2.6)$$

donde

$$\mathbf{N} = \int_0^{r_0} R_{nl}^* R_{nl} r^2 dr \int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_{l'm'} Y_{lm} \sin\theta \, d\theta \, d\phi. \quad (2.7)$$

Recordemos que cualquier función variacional  $\psi_{nl}$  que conduzca a un valor estacionario del funcional  $E[\psi_{nl}]$  es una solución al problema de autovalores (A.3), por lo que es necesario encontrar el mínimo global a la ecuación (2.6). Las energías fueron optimizadas usando una función de onda de prueba  $\psi_{nl}$  cuya parte radial corresponde a la del átomo de hidrógeno libre, por lo tanto, todas las  $\alpha$ 's de los estados de simetría  $S$ ,  $P$  y  $D$  sin nodos, han sido optimizados minimizando el funcional de la energía total dado por el valor de expectación del hamiltoniano respecto a las  $\alpha$ 's. De manera similar, para el estado excitado (con un nodo) de cada simetría tenemos parámetros variacionales  $\alpha$ 's y un segundo conjunto de  $\beta$ 's que se determinan imponiendo que todos los estados de la misma simetría sean ortogonales, esto es,

$$\langle \psi_{n,l} | \psi_{n+1,l} \rangle = \delta_{n,n+1} \quad (2.8)$$

con  $\{n, l; n+1, l\}'s = (1, 0; 2, 0), (2, 1; 3, 1), (3, 2; 4, 2) \equiv (1s; 2s), (2p; 3p), (3d; 4d)$ .

El conjunto de funciones variacionales en (2.5) pueden ser reescritas en el siguiente par de ecuaciones

$$\psi_{n,l} = e^{-\alpha_{n,l} r} r^{n-1} \left( 1 - \frac{r}{r_0} \right) Y_{l_0}(\theta, \phi), \quad (2.9)$$

$$\psi_{n+1,l} = e^{-\alpha_{n+1,l} r} r^{n-1} (1 - \beta_{n+1,l} r) \left( 1 - \frac{r}{r_0} \right) Y_{l_0}(\theta, \phi). \quad (2.10)$$

De manera mas explícita, la condición de ortogonalización impuesta en la ecuación (2.8) queda como

$$\begin{aligned} \langle \psi_{n,l} | \psi_{n+1,l} \rangle &= \int_0^{r_0} \psi_{n,l}(r; \alpha_{n,l}) \psi_{n+1,l}(r; \alpha_{n+1,l}, \beta_{n+1,l}) r^2 dr \int_\Omega Y_{l'm'}^* Y_{lm} d\Omega = \delta_{n,n+1} \\ &= \int_0^{r_0} e^{-(\alpha_{n,l} + \alpha_{n+1,l})r} r^{2n} (1 - \beta_{n+1,l} r) \left( 1 - \frac{r}{r_0} \right)^2 dr \delta_{l'l} \delta_{m'm} = \delta_{n,n+1}. \end{aligned}$$



Considerando que el proceso de ortogonalización se esta llevando acabo entre estados de la misma simetría, entonces  $l' = l$  y  $m' = m$ , por lo que

$$\langle \psi_{n,l} | \psi_{n+1,l} \rangle = \int_0^{r_0} e^{-(\alpha_{n,l} + \alpha_{n+1,l})r} r^{2n} (1 - \beta_{n+1,l} r) \left(1 - \frac{r}{r_0}\right)^2 dr = \delta_{n,n+1} . \quad (2.11)$$

Una vez que  $\psi_{n,l}$  ha sido optimizado obteniendo un  $\alpha_{n,l}$ , la ortogonalización de  $\psi_{n,l}$  y  $\psi_{n+1,l}$ ,

$$\langle \psi_{n,l} | \psi_{n+1,l} \rangle = \int_0^{r_0} e^{-(\alpha_{n,l} + \alpha_{n+1,l})r} r^{2n} (1 - \beta_{n+1,l} r) \left(1 - \frac{r}{r_0}\right)^2 r^2 dr = 0 , \quad (2.12)$$

conduce a la siguiente relación

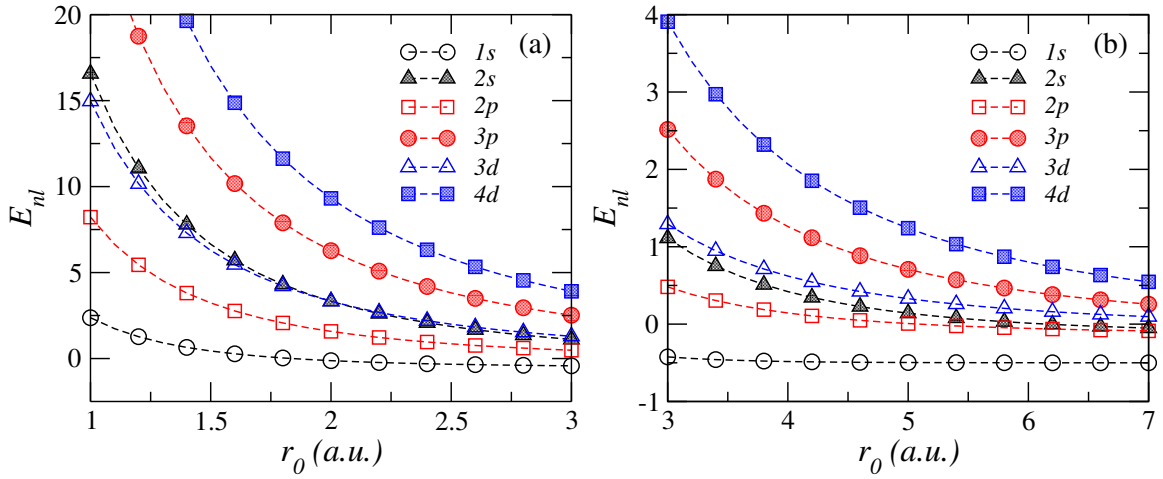
$$\beta_{n+1,l} = \frac{\int_0^{r_0} e^{-(\alpha_{n,l} + \alpha_{n+1,l})r} r^{2n} (1 - r/r_0)^2 dr}{\int_0^{r_0} e^{-(\alpha_{n,l} + \alpha_{n+1,l})r} r^{2n+1} (1 - r/r_0)^2 dr} . \quad (2.13)$$

La ecuación anterior nos permite obtener un conjunto de  $\beta$ 's para el primer estado excitado de simetría  $S$ ,  $P$  y  $D$ , para los índices  $n = 1, 2, 3$  y  $l = 0, 1, 2$ . En el caso particular cuando  $n = 1$  y  $l = 0$  (que es el caso cuando tratamos la ortogonalización entre los estados  $\psi_{1s}$  y  $\psi_{2s}$ ) la ecuación (2.13) nos permite encontrar  $\beta_{2s}$

$$\beta_{2s} = \frac{\int_0^{r_0} e^{-(\alpha_{1s} + \alpha_{2s})r} r^2 (1 - r/r_0)^2 dr}{\int_0^{r_0} e^{-(\alpha_{1s} + \alpha_{2s})r} r^3 (1 - r/r_0)^2 dr} . \quad (2.14)$$

Donde  $\beta_{2s}$  depende de  $\alpha_{2s}$  y de  $\alpha_{1s}$ . Esta dependencia funcional se substituye en la expresión para la energía descrita en la ecuación (2.6) y de esta manera,  $\beta_{2s}$  es optimizado respecto a  $\alpha_{2s}$ , mientras que  $\alpha_{1s}$  se mantiene fijo ya que ha sido optimizado previamente y se conoce. En la Fig. 2.1 se muestran las energías para el átomo de hidrógeno bajo confinamiento impenetrable. Conforme nos movemos hacia regiones de más alto confinamiento (cavidades de radios pequeños,  $r_0 \leq 1.0$  a.u.) las energías para todos los estados ( $1s, 2s, \dots, 4d$ ) se incrementan muy rápidamente, lo cual puede ser explicado a la luz del *principio de incertidumbre de Heisenberg*; el momento, y por lo tanto, la energía cinética crece substancialmente a medida que reducimos el espacio de la cavidad en donde le es permitido al electrón moverse. En la Tabla 2.1 se reportan las energías variacionales para el estado base y primer excitado de simetría  $S$ ,  $P$  y  $D$  calculados por el MVD y el *método de diferencias finitas* (MDF) [16], con el *procedimiento de Lindberg* [17] para resolver la ecuación de Schrödinger radial ecuación (2.4). Garza y colaboradores [18] estudiaron algunos estados de menor energía en el AHC, mostrando que es posible obtener una precisión de 8 a 10 dígitos en el cálculo de las energías, este nivel de precisión también fue alcanzado en el estudio del AHC por capas [19].

El método de Lindberg fue desarrollado para obtener los autovalores en problemas



**Figura 2.1:** Energías calculadas por el método de DF para el estado base y primer excitado para el átomo de hidrógeno bajo confinamiento impenetrable como función del radio de la cavidad  $r_0$ .

cuánticos unidimensionales, siendo muy eficiente para localizar autovalores aproximados en sistemas con *condiciones a la frontera de Dirichlet* como es el caso en el AHC. Este método está basado en el MDF, por lo que la ecuación radial de Schrödinger se convierte en un problema algebraico de autovalores (ver detalles del método en [18]). A grandes rasgos el método genera funciones ortonormales a partir de una malla cuyo tamaño depende del valor del radio de confinamiento  $r_0$ .

Aunque nuestras energías variacionales reportadas en [39] no son tan exactas permaneciendo por arriba de aquellas reportadas en la literatura usando diferentes métodos [20] y las calculadas por el MDF. Su comportamiento cualitativo se ajusta muy bien a lo que uno espera para este tipo de sistemas físicos bajo compresiones altas.

## 2.3 Evolución de las energías mediante paredes penetrables

Consideremos nuevamente el hamiltoniano atómico no relativista de un electrón descrito por la ecuación (2.1) en la aproximación de masa nuclear infinita, donde  $V(r)$

**Tabla 2.1:** Energías(hartrees) del estado base y primer excitado para estados de simetría S–, P– y D calculados por el método variacional directo y el método de diferencias finitas [39]–primero y segundo renglón en cada entrada de  $E_n$  respectivamente, junto con los valores más precisos reportados en la literatura, para el átomo de hidrógeno confinado mediante paredes esféricas impenetrables como función del radio  $r_0$  de la cavidad.

$r_0(a.u.)$	$E_{1s}$	Ref.[40]	$E_{2s}$	Ref.[40]	$E_{2p}$	Ref.[40]	$E_{3p}$	$E_{3d}$	$E_{4d}$
1.0	2.390583	2.373990	17.468348	16.570256	8.305485	8.223138	28.755638	15.117135	40.947004
		2.373990		16.570256		8.223138		27.473995	39.315320
2.0	-0.125000	-0.125000	3.474979	3.327509	1.589538	1.576018	6.545106	3.359077	9.691420
		-0.125000		3.327509		1.576018		6.269002	9.314150
3.0	-0.422545	-0.423967	1.150109	1.111684	0.484696	0.481250	2.620265	1.304393	4.063437
		-0.423967		1.111684		0.481250		2.516209	3.909242
4.0	-0.481094	-0.483265	0.430720	0.420235	0.144397	0.143527	1.310221	0.626603	2.14777
		-0.483265		0.420235		0.143527		1.261521	2.068425
5.0	-0.494667	-0.496417	0.143419	0.141254	0.007732	0.007593	0.733071	0.331732	1.285841
		-0.496417		0.141254		0.007593		0.707718	1.239651
6.0	-0.498214	-0.499277	0.012682	0.012725	-0.055555	-0.055555	0.435444	0.181696	0.831004
		-0.499277		0.012725		-0.055555		0.265635	0.564793
7.0	-0.499288	-0.499862	-0.051585	-0.051260	-0.087411	-0.087479	0.265635	0.097290	0.397227
		-0.499862		-0.051260		-0.087479		0.161763	0.285922
8.0	-0.499669	-0.499975	-0.084838	-0.084738	-0.104257	-0.104450	0.161763	0.046405	0.208868
		-0.499975		-0.084738		-0.104450		0.049190	0.202442
9.0	-0.499827	-0.499995	-0.102645	-0.102834	-0.113415	-0.113727	0.094970	0.014161	0.041790
		-0.499995		-0.102834		-0.113727		-0.007036	0.040622
10.0	-0.499900	-0.499999	-0.112393	-0.112806	-0.118465	-0.118859	0.050418	-0.007092	-0.005421
		-0.499999		-0.112806		-0.118859		-0.046590	-0.005421
15.0	-0.499986		-0.124066		-0.124507		-0.035131	-0.046642	-0.005421
		-0.500000		-0.124499		-0.124771		-0.035044	-0.005421
20.0	-0.499996	-0.499999	-0.124861	-0.124987	-0.124923	-0.124994	-0.051441	-0.053814	-0.027922
		-0.499999		-0.124986		-0.124992		-0.055330	-0.030833
30.0	-0.499999		-0.124996		-0.124998		-0.055524	-0.055541	-0.031178
		-0.499999		-0.124996		-0.124998		-0.055547	-0.031178
40.0	-0.499999		-0.124996		-0.124998		-0.055524	-0.055541	-0.031178
		-0.499999		-0.124996		-0.124998		-0.055547	-0.031178
50.0	-0.499999		-0.124998		-0.124999		-0.055547	-0.055551	-0.031178
		-0.499999		-0.124998		-0.124999		-0.055551	-0.031178

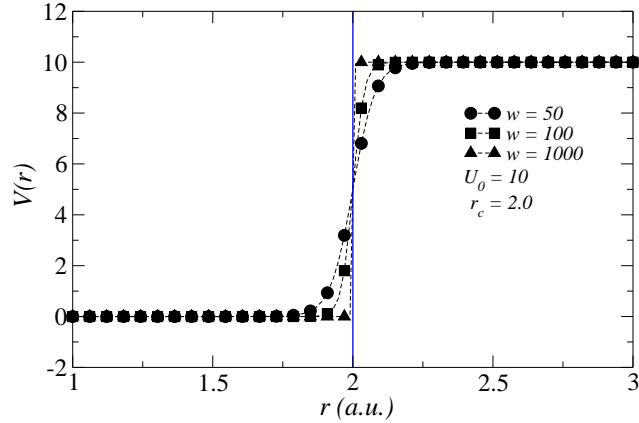
ha sido sustituido por el siguiente modelo<sup>1</sup>

$$V(r) = \frac{U_0}{[e^{w(1-r/r_c)} + 1]} . \quad (2.15)$$

Cuyo comportamiento simula aproximadamente el potencial escalón para diferentes valores de  $w$

$$V(r) \cong \begin{cases} 0, & r \leq r_c \\ U_0, & r > r_c \end{cases} . \quad (2.16)$$

<sup>1</sup>Los cálculos de las energías  $E_{nl}$  también fueron realizados considerando otro tipo de modelo:  $V(r) = U_0[1 - e^{-(r/r_c)^k}]$ . Esta función también es una curva de perfil tipo  $s$  pero los cambios en las zonas de inflexión cuando el exponente es muy grande resultan ser muy agudos. Ésto puede resultar en algunas dificultades numéricas en la integral variacional. Adicionalmente, al observar que las energías optimizadas con este otro modelo prácticamente no cambiaban con respecto a las energías obtenidas con el modelo de la ecuación (2.15), se optó finalmente por descartarlo. Estas funciones logísticas son muy utilizadas en el contexto del estudio del crecimiento poblacional, propagación de enfermedades epidémicas y la difusión en redes sociales.



**Figura 2.2:** Simulación de un potencial escalón mediante la función logística para el átomo de hidrógeno confinado a través de una pared penetrable.

Si el modelo fuera un escalón ideal tendríamos una discontinuidad en  $r_c$ , por lo que el problema debe admitir una solución que tiene que ser separada en una solución interior y una solución exterior. Adicionalmente, es necesario asegurar la continuidad de la solución así como su primera derivada en  $r = r_c$ . Uno de los grandes inconvenientes de escoger una solución de este tipo, es que puede llevar a ciertas complicaciones numéricas al integrar a través de la discontinuidad, por esta razón se ha optado por un modelo más sencillo que simula el potencial escalón razonablemente bien y además tiene la característica de ser una función continua en todo el intervalo. En la Fig. 2.2 se muestra la forma de este modelo cuyo comportamiento al confinar al electrón es el siguiente: si  $r < r_c$  la exponencial  $e^{w(1-r/r_c)} \gg 0$  por lo que  $V(r) \approx 0$  (zona interior), si  $r = r_0$  la exponencial  $e^{w(1-r/r_c)} = 1$  por lo tanto  $V(r) = U_0/2$  (altura de la barrera en el sitio de confinamiento), por último, si  $r > r_c$  la exponencial  $e^{w(1-r/r_c)} \ll 0$  por lo que  $V(r) \approx U_0$  (zona exterior a la barrera). Al no existir discontinuidad en el sitio de confinamiento  $r_c$  los límites de la integral variacional van de cero a infinito.

Para los cálculos de las energías variacionales consideremos ahora las siguientes funciones de onda de prueba

$$\psi_{cp} = \sum_{i=1}^N C_i r^{n_i} e^{-\alpha r} Y_{l_i m_i}(\theta, \varphi), \quad (2.17)$$

$$\psi_{ci} = \sum_{i=1}^N C_i r^{n_i} \left(1 - \frac{r}{r_c}\right) e^{-\alpha r} Y_{l_i m_i}(\theta, \varphi). \quad (2.18)$$

Donde  $cp$  se refiere a un confinamiento suave (barrera penetrable,  $U_0$  finito) y  $ci$  se refiere a un confinamiento de tipo duro (barrera impenetrable,  $U_0 = \infty$ ), donde el factor de corte  $(1 - r/r_c)$  hace que la función de onda se anule en  $r_c$  (*condiciones de frontera de Dirichlet*). Los parámetros  $\alpha$  y los coeficientes lineales  $C_i$  son optimizados minimizando la energía total de cada estado, dado por el valor de expectación del Hamiltoniano (2.1) respecto a  $\psi_{cp,ci}$

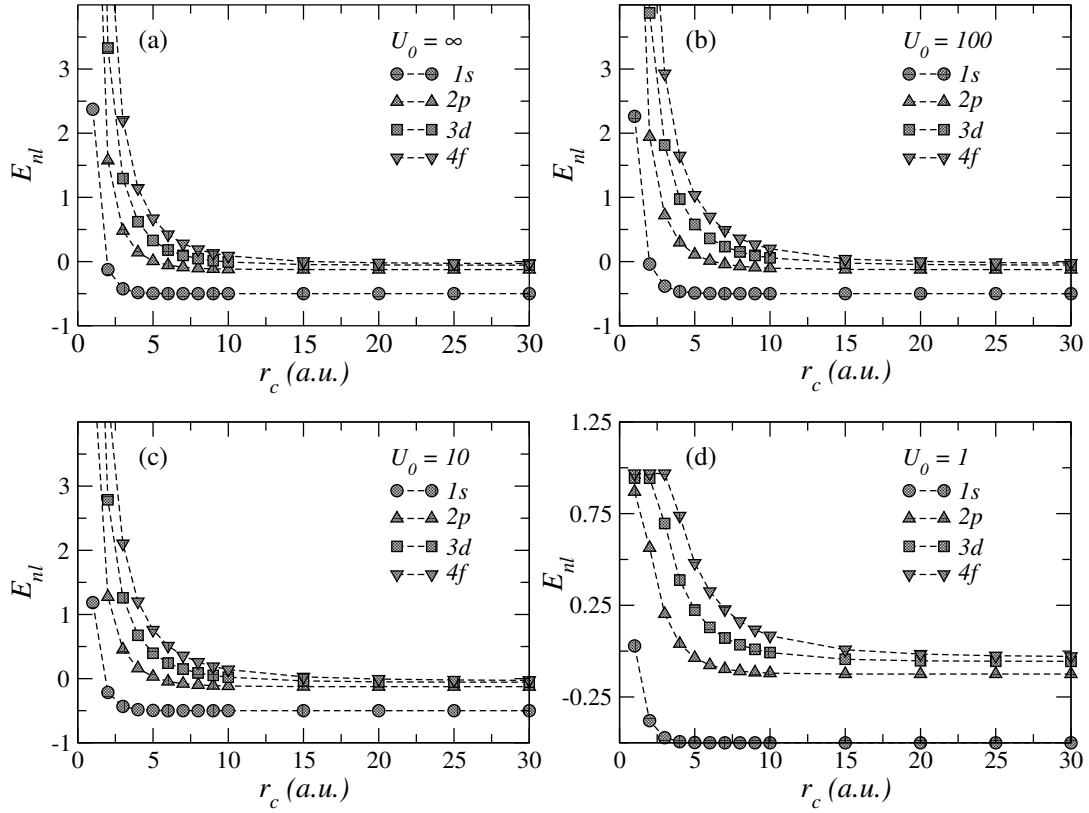
$$E = \frac{\langle \psi_{cp,ci} | H | \psi_{cp,ci} \rangle}{\langle \psi_{cp,ci} | \psi_{cp,ci} \rangle} . \quad (2.19)$$

Para lograr una convergencia satisfactoria en el cálculo de las energías variacionales fue suficiente considerar un desarrollo de 5-, 15-, 20- y 28- términos para los estados de simetría  $S$ ,  $P$ ,  $D$  y  $F$ , respectivamente. El proceso de optimización conduce a integrales convencionales de la forma

$$\int_0^{r_c, \infty} r^N e^{-Ar} dr \int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_{l'_i m'_i}(\theta, \varphi) Y_{l_i m_i}(\theta, \varphi) \sin\theta d\theta d\varphi = \int_0^{r_c, \infty} r^N e^{-Ar} dr \delta_{l'_i l_i} \delta_{m'_i m_i} .$$

### 2.3.1 Evolución de las energías variacionales para el estado más bajo de simetría S, P, D y F bajo confinamiento penetrable

En la Fig. 2.3 y en la Tabla 2.2 se muestran las energías para el átomo de hidrógeno bajo confinamiento impenetrable y penetrable. Como se puede observar, las energías para todos los estados se incrementan en mayor grado sucesivamente, desde el estado  $1s$  hasta el más excitado  $4f$ , conforme nos movemos a regiones de mayor confinamiento (radios de confinamiento  $r_c \leq 1.0 a.u.$ ). Este comportamiento se puede explicar a la luz del *principio de incertidumbre de Heisenberg*; el momento y por lo tanto la energía cinética crece sustancialmente a medida que reducimos el espacio en donde el electrón tiene permitido moverse, por lo que en esta región emula el comportamiento de una partícula libre dentro de una caja. En el caso del estado de simetría  $D$ , se puede observar que para radios de confinamiento  $1.0 a.u. \leq r_c \leq 2.0 a.u.$  y con una barrera de potencial  $U_0 = 1$ , la energía  $E_{nl} \approx 0.9 a.u.$  Esta energía se mantendrá así en tanto el sistema sea sometido a un mayor grado de confinamiento ( $r_c < 1.0 a.u.$ ). El mismo comportamiento se puede observar para el estado de simetría  $F$  en donde vemos que la energía  $E_{nl} \approx 0.9 a.u.$  para radios de confinamiento en el intervalo  $1.0 a.u. \leq r_c \leq 3.0 a.u.$  Para estados de simetría  $S$  y  $P$  se puede observar este mismo comportamiento en la energía, pero el confinamiento debe ser alto ( $r_c < 1.0 a.u.$ ), ya que el electrón se encuentra muy cerca del núcleo. Para que éste pueda sentir los efectos de la barrera logística es necesario colocarla aproximadamente a una distancia alrededor de una unidad atómica. Este efecto, en el que la energía tiende a volverse constante (bajo ciertas condiciones de confinamiento) ha sido estudiado con anterioridad por Dolmatov y King [44]. Como veremos en un momento, este aplanamiento de la energía



**Figura 2.3:** Energías del  $E_{1s}$  al  $E_{4f}$  para el átomo de hidrógeno bajo confinamiento impenetrable y penetrable como función del radio de la cavidad  $r_c$ .

provocará que cualquier propiedad física que calculemos se mantenga constante. Para esta ultima parte podemos nuevamente invocar el comportamiento de partícula libre para explicar mejor este efecto en la energía. Pues si se consideran barreras pequeñas ( $U_0=1$ ) y estados de simetría  $D$  y  $F$  (preferentemente), la nube electrónica se encontrará muy alejada de la barrera logística por lo que será prácticamente insensible al efecto de confinamiento y, al calcular el valor medio del hamiltoniano, se obtendrá una energía efectiva correspondiente a la de un átomo de hidrógeno “libre” en el estado particular analizado  $+U_0$ . En otras palabras, si el electrón se encuentra muy retirado de la barrera y la barrera es pequeña en magnitud ( $U_0=1$ ), el valor medio de la energía del electrón será igual a

$$\langle H \rangle = -\frac{1}{2n^2} + U_0, \quad (2.20)$$

donde el primer término es la energía del electrón en un cierto estado más el valor  $U_0$  constante.

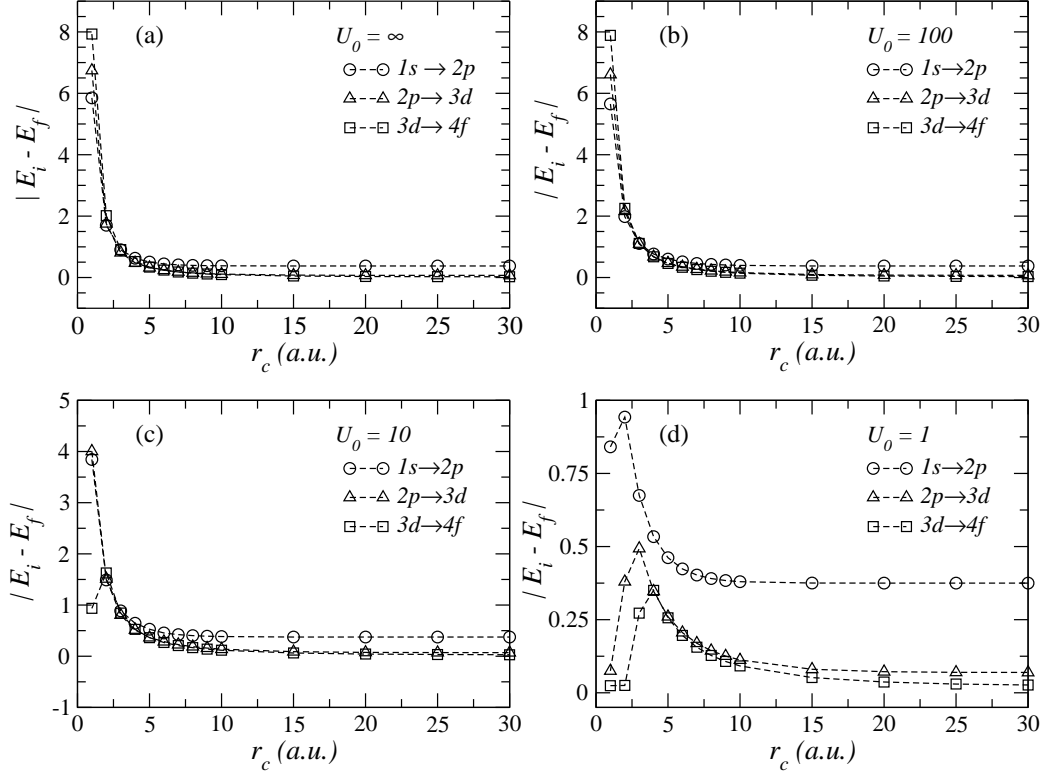
Las energías de transición (ver Fig. 2.4 y Tabla 2.3) también se incrementa rápidamente para todos los casos (excepto para  $U_0 = 1$ ), a medida que nos movemos

$r_c (a.u.)$	$E_s$			$E_p$			$E_d$			$E_f$		
	$L_0 = \infty$	$L_0 = 100$	$L_0 = 10$	$L_0 = \infty$	$L_0 = 100$	$L_0 = 10$	$L_0 = \infty$	$L_0 = 100$	$L_0 = 10$	$L_0 = \infty$	$L_0 = 100$	$L_0 = 10$
0.1	468.993133	98.372633	9.361978	0.498840	991.007537	99.876081	9.875048	0.874999	1644.866192	99.948702	9.944478	0.944444
0.2	111.071069	55.238344	9.361978	0.491701	243.109368	99.876014	9.875020	0.874997	407.138192	99.948686	9.944478	0.944444
0.3	46.592785	30.110330	8.639767	0.474388	105.981252	65.343322	9.874848	0.874984	179.093274	99.948983	9.944478	0.944444
0.4	24.633975	17.569037	6.954340	0.443729	58.448338	41.414805	9.874227	0.874937	99.713482	71.086455	9.944478	0.944444
0.5	14.748046	11.450833	5.245616	0.397496	36.658881	28.580762	9.871288	0.874820	63.160361	49.975380	9.944478	0.944444
0.6	9.527743	7.881113	3.901009	0.335804	24.937010	20.689594	9.806079	0.874572	43.406202	36.990162	9.944477	0.944444
0.7	6.469941	5.632704	2.903461	0.262715	17.337633	17.522751	8.547294	0.874101	31.553364	28.329430	9.944475	0.944443
0.8	4.543385	4.133343	2.167583	0.183459	13.439266	12.164021	7.200640	0.873266	23.901732	22.420363	9.944471	0.944442
0.9	3.262191	3.088625	1.587490	0.103915	10.385635	9.567465	5.938010	0.871857	18.681992	18.177257	9.944441	0.944441
1.0	2.373990	2.263323	1.184948	0.028471	8.223138	7.916063	5.029374	0.869525	14.96784	15.039516	9.034242	0.944437

REGIÓN DE CONFINAMIENTO SUAVE

2.0	-0.124999	-0.039628	-0.215069	-0.379137	1.576018	1.945068	1.275490	0.563691	3.327568	3.874567	2.787173	0.943745	5.342131	6.357550	4.415195	0.968759
3.0	-0.423967	-0.383365	-0.433074	-0.472056	0.481250	0.722665	0.454158	0.202852	1.292804	1.816280	1.260555	0.696316	2.203661	2.928190	2.104883	0.968743
4.0	-0.483264	-0.467058	-0.483128	-0.493610	0.144527	0.297784	0.161813	0.040316	0.621356	0.974389	0.676287	0.387473	1.143064	1.648479	1.201179	0.737735
5.0	-0.496416	-0.490681	-0.495843	-0.498717	0.007533	0.109008	0.031313	-0.036661	0.329117	0.577619	0.395622	0.223667	0.669452	1.035681	0.758183	0.479989
6.0	-0.499277	-0.497485	-0.499035	-0.499717	-0.055555	0.012916	-0.044568	-0.076069	0.180341	0.361848	0.241056	0.129715	0.421509	0.696650	0.509630	0.325803
7.0	-0.499862	-0.499367	-0.499791	-0.499945	-0.087478	-0.040547	-0.078287	-0.097378	0.096589	0.238024	0.148584	0.072011	0.277605	0.490461	0.357081	0.227835
8.0	-0.499975	-0.499852	-0.499957	-0.499989	-0.104450	-0.072024	-0.097407	-0.109304	0.046058	0.150899	0.080514	0.034681	0.187824	0.356385	0.257274	0.162329
9.0	-0.499968	-0.499968	-0.499991	-0.499997	-0.113727	-0.091292	-0.108594	-0.116102	0.014006	0.095947	0.050002	0.009558	0.128742	0.264749	0.188779	0.116716
10.0	-0.499998	-0.499998	-0.499998	-0.499999	-0.118859	-0.103401	-0.115257	-0.120003	-0.007092	0.057793	0.022630	-0.007872	0.088241	0.199661	0.139999	0.083907
15.0	-0.499999	-0.499999	-0.500000	-0.500000	-0.124771	-0.122785	-0.124436	-0.124780	-0.046642	-0.024147	-0.033386	-0.044352	0.002716	0.030480	0.028029	0.007741
20.0	-0.500000	-0.500000	-0.500000	-0.500000	-0.124933	-0.124835	-0.124973	-0.124993	-0.053966	-0.045880	-0.044985	-0.052894	-0.019999	0.003445	-0.006976	-0.016008
25.0	-0.500000	-0.500000	-0.500000	-0.500000	-0.124999	-0.124997	-0.124999	-0.124999	-0.055319	-0.052648	-0.054122	-0.054997	-0.027435	-0.015328	-0.029648	-0.025029
30.0	-0.500000	-0.500000	-0.500000	-0.500000	-0.124999	-0.124999	-0.124999	-0.124999	-0.055526	-0.054771	-0.055241	-0.055451	-0.030018	-0.023755	-0.026574	-0.028745

Tabla 2.2: Energías (hartrees) del estado base para estados de simetría  $S$ ,  $P$ ,  $D$  y  $F$ , para el átomo de hidrógeno confinado mediante paredes esféricas impenetrables  $y$  penetrables como función del radio de la cavidad  $r_c$ .



**Figura 2.4:** Energías de transición para el átomo de hidrógeno bajo confinamiento impenetrable y penetrable como función del radio de confinamiento  $r_c$ .

a regiones de alto confinamiento, siendo los incrementos más altos los que involucran transiciones entre estados de simetría P, D y F y con un potencial logístico  $U_0 = 100$  y  $U_0 = \infty$ . Se puede observar en la Fig. 2.4 que cuando  $r_c \rightarrow 30.0 \text{ a.u.}$   $\Delta E_{if} \rightarrow 0$ . Este decaimiento asintótico es el comportamiento que se espera para este tipo de sistemas y, que puede ser explicado bajo el mismo principio físico usado en el párrafo anterior. La posición promedio del electrón para cada estado es también analizada como función de la dimensión de la cavidad,

$$\langle r \rangle = \frac{\langle \psi^{var} | r | \psi^{var} \rangle}{\langle \psi^{var} | \psi^{var} \rangle}. \quad (2.21)$$

Como se puede ver en la Fig. 2.5(a) y Fig. 2.5(b), un comportamiento de partícula libre empieza a ocurrir en la región de alto confinamiento ( $U_0 = \infty$ ). La posición promedio  $\langle r \rangle$  para todos los estados parece estar cerca de la mitad de la caja,  $r \approx r_c$ . Este comportamiento es también explicado por la pronunciada energía cinética (la cual domina muy por encima de la atracción de Coulomb hacia el núcleo) para una región reducida de confinamiento, de manera que el electrón se convierte en una



**Tabla 2.3:**  $\Delta E$  (hartrees) para diferentes transiciones  $(n_i, l_i) \rightarrow (n_f, l_f = l_i + 1)$  para un átomo de hidrógeno comprimido por paredes impenetrables ( $U_0 = \infty$ ) y penetrables ( $U_0 = \text{constante finita, a.u.}$ ), como función del radio de la cavidad  $r_c$  (a.u.).

$r_c(\text{a.u.})$	$U_0 = \infty$			$U_0 = 100$			$U_0 = 10$		$U_0 = 1$
	$\Delta E_{1s \rightarrow 2p}$	$\Delta E_{2p \rightarrow 3d}$	$\Delta E_{3d \rightarrow 4f}$	$\Delta E_{1s \rightarrow 2p}$	$\Delta E_{2p \rightarrow 3d}$	$\Delta E_{3d \rightarrow 4f}$	$\Delta E_{1s \rightarrow 2p}$	$\Delta E_{2p \rightarrow 3d}$	$\Delta E_{1s \rightarrow 2p}$
1.0	5.849147	6.744645	7.928592	5.652739	6.612439	7.886304	3.844426	4.004867	0.935877
2.0	1.701018	1.751549	2.014562	1.984696	2.160695	2.251786	1.490560	1.511683	1.628021
3.0	0.905217	0.811554	0.910857	1.106030	1.093615	1.111909	0.887233	0.806397	0.844327
4.0	0.626791	0.477829	0.521708	0.764842	0.676605	0.674089	0.644941	0.514474	0.524891
5.0	0.504010	0.321523	0.340335	0.599779	0.468521	0.458061	0.527156	0.363820	0.363049
6.0	0.443721	0.235896	0.241168	0.510402	0.348932	0.334802	0.454466	0.285625	0.268573
7.0	0.412383	0.184068	0.181015	0.458819	0.273572	0.257436	0.421503	0.226872	0.208496
8.0	0.395524	0.150508	0.141766	0.427828	0.222923	0.205486	0.402550	0.186921	0.167760
9.0	0.386268	0.127733	0.114736	0.408675	0.187240	0.168801	0.391397	0.158597	0.138776
10.0	0.381138	0.111766	0.095334	0.396592	0.161194	0.141867	0.384740	0.137888	0.117369
15.0	0.375228	0.078128	0.049358	0.377214	0.098638	0.074628	0.375563	0.089049	0.063416
20.0	0.375006	0.071026	0.033966	0.375164	0.078955	0.049325	0.375026	0.074988	0.043009
25.0	0.375000	0.069680	0.027884	0.375002	0.072348	0.037320	0.375000	0.070877	0.033473
30.0	0.375000	0.069473	0.025507	0.375000	0.070228	0.031016	0.375000	0.069758	0.028666

partícula libre dentro de una pequeña caja impenetrable. En el caso de confinamiento penetrable cuando  $U_0 = 10$  y  $U_0 = 1$  con  $r_c \leq 3.0 \text{ a.u.}$  existe la probabilidad de encontrar al electrón lejos de la mitad de la caja. Este es un fenómeno interesante porque sugiere que el átomo en lugar de reducir su tamaño bajo confinamiento espacial, la compresión provoca que el electrón pueda ser ubicado lejos de la mitad de la caja; esto es más notorio para estados de simetría  $P$ ,  $D$  y  $F$  con una barrera de potencial  $U_0 = 10$  y  $U_0 = 1$  (ver Fig. 2.5 (e) y (g)).

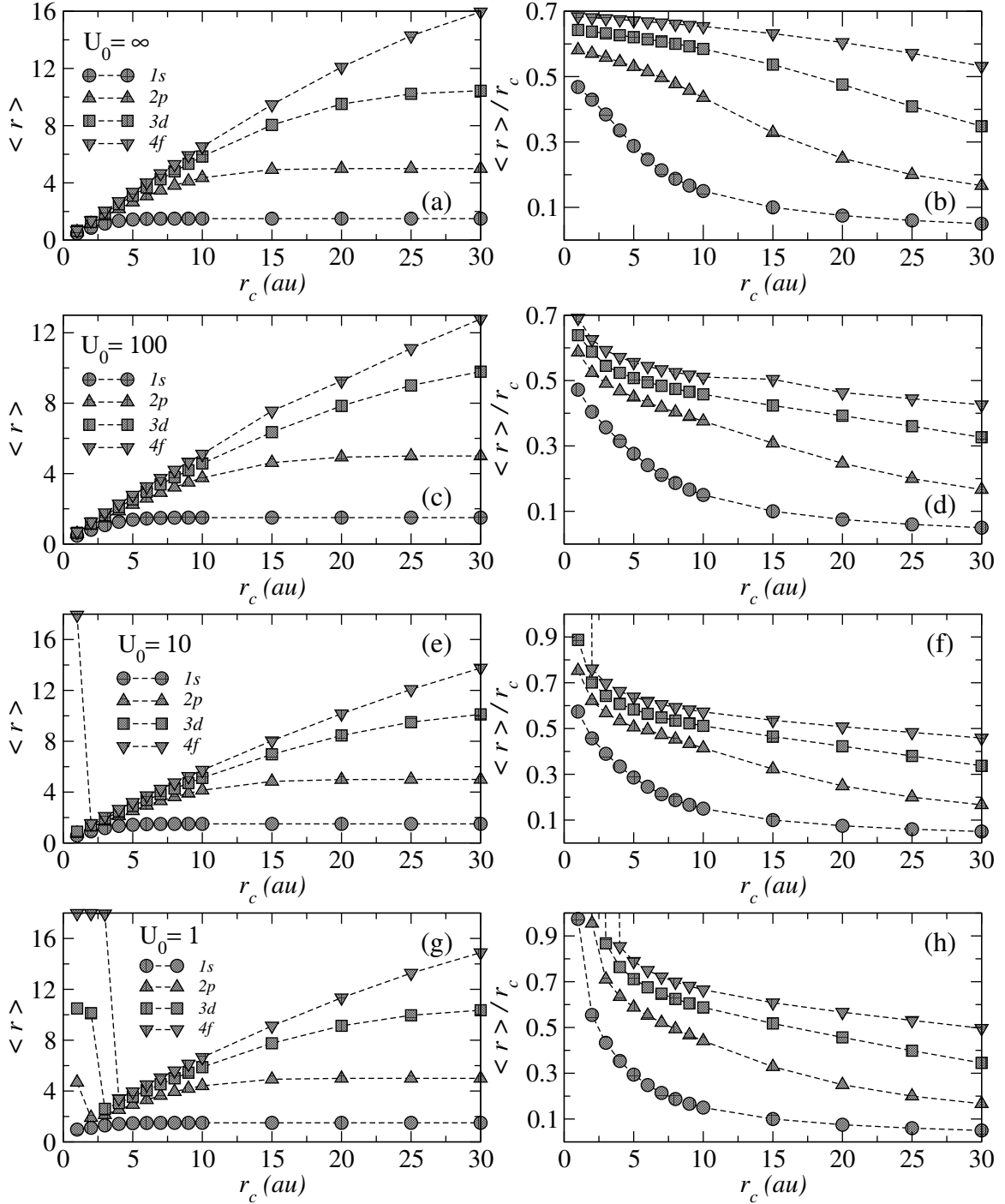


Figura 2.5: Distancia media del electrón al núcleo como función del radio de confinamiento  $r_c$  para los estados 1s al 4f.

# Capítulo 3

## Propiedades físicas del AHC

### 3.1 Intensidades de oscilador y transiciones dipolares

En cálculos atómicos y en algunas aplicaciones en astrofísica [47], es de especial interés calcular las transiciones dipolares y las intensidades de oscilador. En el caso de las transiciones dipolares los elementos de la matriz de transición dipolar están definidos de la siguiente manera

$$D_{if} = \langle \widetilde{n_i, l_i} | r | \widetilde{n_f, l_f} \rangle = \int_0^{r_0} \widetilde{R}_{n_i, l_i} r \widetilde{R}_{n_f, l_f} r^2 dr \quad (3.1)$$

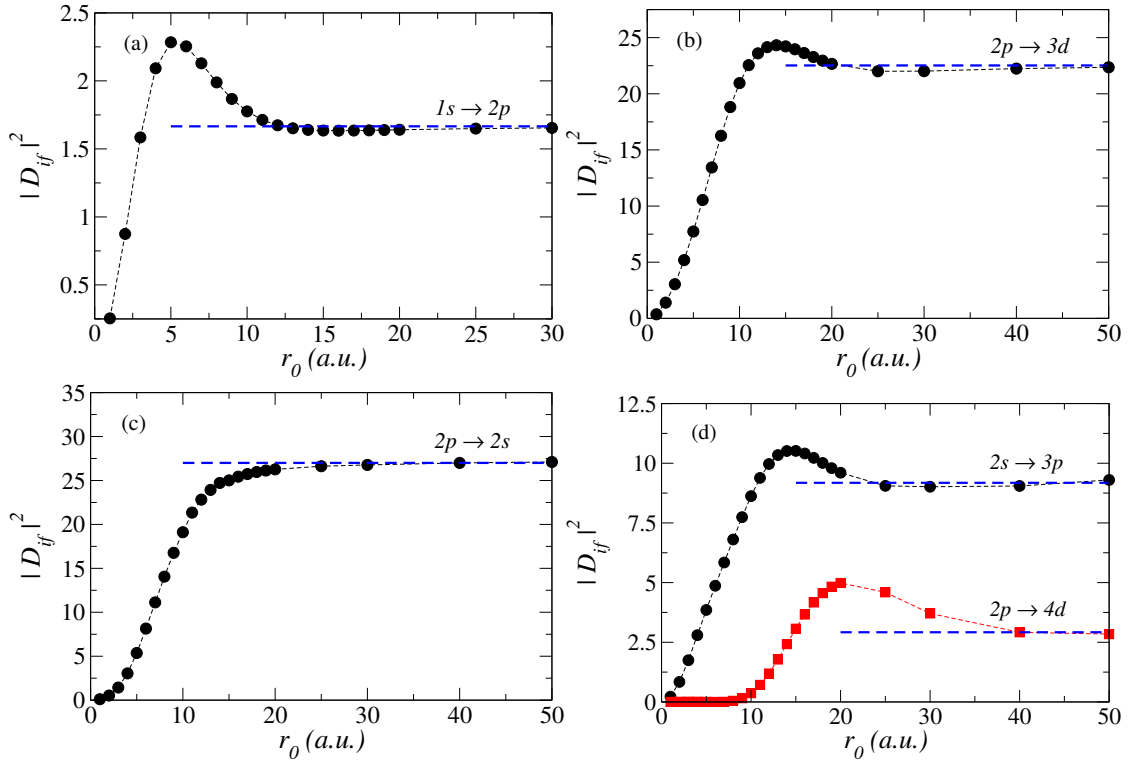
donde las  $\widetilde{R}_{n,l}$ 's son las funciones radiales normalizadas de las funciones de onda inicial  $\psi_{n_i, l_i}$  y final  $\psi_{n_f, l_f}$ , respectivamente. El módulo al cuadrado de los elementos de la matriz de transición dipolar conocido como línea de fuerza  $|D_{if}|^2$ , es una cantidad que se mantiene inalterada ante el intercambio de índices<sup>1</sup>.

También está relacionado con la probabilidad de transición, la intensidad de oscilador y con la vida media de un cierto estado (los cuales serán discutidos en la siguiente sección). La intensidad de oscilador describe qué fracción de la energía del oscilador clásico debe atribuírsele a una cierta transición, por lo que estas cantidades adimensionales ayudan a determinar qué tan fuerte es una determinada transición en el espectro atómico. Para una cierta transición dipolar la intensidad de oscilador está dada por [43]

$$f(n_k l_k \rightarrow n_i l_i) = \frac{2}{3} \Delta E \frac{l_{max}}{2 l_k + 1} |D_{ki}|^2, \quad (3.2)$$

---

<sup>1</sup>Los índices  $i$  estado inicial y  $f$  estado final en la línea de fuerzas serán cambiados por  $k$  estado inicial e  $i$  estado final. Para poder denotar a la intensidad de oscilador con la letra  $f$  como usualmente se escriben en la literatura.



**Figura 3.1:** Transiciones dipolares radiales  $|D_{ki}|^2$  obtenidos por el MVD, como función del radio de caja  $r_0$  bajo confinamiento impenetrable. La línea punteada denota el valor de esta cantidad para cada transición en el límite del átomo libre.

donde  $l_{max} = \max\{l_k, l_i\}$  y  $\Delta E = |E_i - E_k|$  es la energía de transición.

Para poder discutir los efectos debido a la compresión isotrópica en las propiedades espectrales del átomo de hidrógeno confinado, se han calculado las siguientes transiciones dipolares:

$$\{1s \rightarrow 2p\}; \{2p \rightarrow 3d\}; \{2p \rightarrow 2s\}; \{2s \rightarrow 3p\}; \{2p \rightarrow 4d\}$$

por el MVD con barrera impenetrable y:

$$\{1s \rightarrow 2p\}; \{2p \rightarrow 3d\}; \{3d \rightarrow 4f\}$$

por el MV con barrera impenetrable y penetrable como función de  $r_0$  (radio de la caja esférica impenetrable) y de  $r_c$  (distancia de la barrera penetrable). La evolución de estas cantidades puede entenderse mejor a través del traslape de la densidad radial

$$\rho(r) = |\psi_{nl}(r)|^2 r^2; \quad (0 \leq r \leq r_0, r_c) \quad (3.3)$$

de cada estado que interviene en dicha transición. En regiones donde el área de traslape sea mayor, será más probable que ocurra dicha transición.

Los elementos cuadrados de la matriz de transición dipolar  $|D_{ki}|^2$  que evolucionan a lo largo de  $r_0$  (ver Fig. 3.1 y Tabla 3.1) y de  $r_c$  (ver Fig. 3.2 y Tabla 3.3) llegan a un pico en todos los casos (excepto para la transición  $\{2p \rightarrow 2s\}$  Fig. 3.1 (c)). A distancias aparentemente grandes (cerca del límite para el átomo libre):  $\{1s \rightarrow 2p\}$  ( $r_{0,max} \approx 5.0 a.u.$ ),  $\{2p \rightarrow 3d\}$  ( $r_{0,max} \approx 14.0 a.u.$ ),  $\{2s \rightarrow 3p\}$  ( $r_{0,max} \approx 15.0 a.u.$ ),  $\{2p \rightarrow 4d\}$  ( $r_{0,max} \approx 20.0 a.u.$ ). Por lo tanto el máximo ocurre alrededor de la región en donde las densidades radiales se traslapan más en cada caso, como se muestra en la Fig. 3.3. En consecuencia, la transición es más probable de ocurrir en una región espacial en donde el electrón pueda ser encontrado en cualquiera de los dos estados. Para el caso con barrera penetrable ( $U_0$  finito) los  $|D_{ki}|^2$  evolucionan de la misma manera que aquellas calculadas con barrera impenetrable salvo las siguientes diferencias:

- (i) El máximo para la transición  $\{1s \rightarrow 2p\}$  con  $U_0 = 100$  ocurre en  $r_{c,max} \approx 7.0 a.u.$  y no en  $r_{c,max} \approx 5.0 a.u.$  como es el caso cuando consideramos barrera impenetrable  $U_0 = \infty$  y barreras finitas de altura  $U_0 = 10$  y  $U_0 = 1$ .
- (ii) Para la transición  $\{2p \rightarrow 3d\}$  los máximos correspondientes a cada valor de  $U_0$  se encuentran desfasados respecto a la posición del máximo ( $r_{c,max} \approx 14.0 a.u.$ ) cuando  $U_0 = \infty$ .
- (iii) Cuando la barrera de potencial es pequeña ( $U_0 = 1$ ) y  $r_{c,max} = 1.0 a.u.$ , el valor de  $|D_{ki}|^2$  se acerca al valor que tendría esta cantidad en el límite del átomo libre disminuyendo así la influencia que tendría la compresión sobre el sistema.

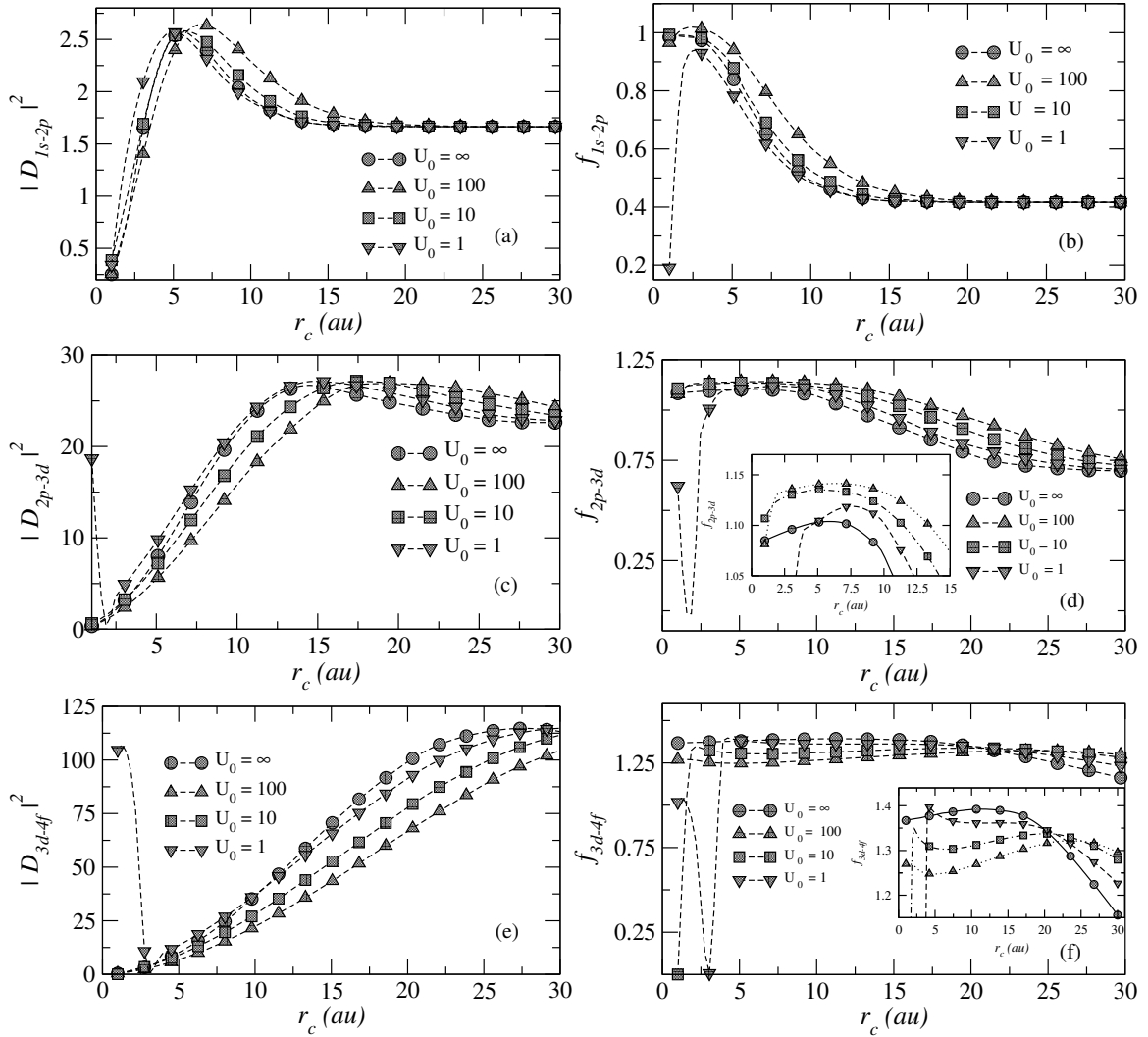
Ciertamente, la descripción en (iii) es más notoria para transiciones que involucran estados de simetría  $P$ ,  $D$  y  $F$  (ver Figs. 3.2(c) y (e)).

## 3.2 Probabilidad de transición espontánea

La probabilidad de transición espontánea  $|k\rangle \rightarrow |i\rangle$  entre estados no degenerados donde  $E_k > E_i$  esta dada por el coeficiente de Einstein  $A_{ki}$  [45]-[47]

$$A_{ki} = \frac{e^2 \omega_{ki}^3}{3\pi \epsilon_0 \hbar c^3} |\langle i | \mathbf{r} | k \rangle|^2, \quad (3.4)$$

donde  $w_{ki} = (E_k - E_i)/\hbar$  y los índices  $i$  y  $k$  denotan colectivamente los tres números cuánticos  $\{n, l, m\}$ . La probabilidad de transición total desde un subnivel no degenerado  $|n_k, l_k, m_k\rangle$  hacia un nivel degenerado  $|n_i, l_i, m_i\rangle$  será entonces, proporcional a la suma de todas las posibles probabilidades de transición (que dependen de las



**Figura 3.2:** Transiciones dipolares radiales  $|D_{ki}|^2$  obtenidas por el MV, como función del radio de caja  $r_c$  bajo confinamiento impenetrable y penetrable (gráficas a, c y d). Variación de la intensidad de oscilador como función de  $r_c$  bajo confinamiento impenetrable y penetrable (gráficas b, d y f). En las subgráficas de (d) y (f) se muestra el comportamiento de la intensidad de oscilador para una región más acotada.

cantidades  $|D_{ki}|^2$ ) que decaen hacia niveles de energía menores

$$\begin{aligned}
 A_{ki} &= \frac{e^2 \omega_{ki}^3}{3\pi \epsilon_0 \hbar c^3} \sum_{m_i=-l_i}^{l_i} |\langle n_i, l_i, m_i | \mathbf{r} | n_k, l_k, m_k \rangle|^2 \\
 &= \frac{e^2 \omega_{ki}^3}{3\pi \epsilon_0 \hbar c^3} \sum_{m_i=-l_i}^{l_i} |D_{ki}|^2 |\langle l_i, m_i | \hat{\mathbf{r}} | l_k, m_k \rangle|^2, \quad (3.5)
 \end{aligned}$$

**Tabla 3.1:** Algunas probabilidades de transición  $D_{ki}$  obtenidas con el MVD y el método numérico de DF –primera y segunda fila en cada entrada respectivamente– calculadas para el átomo de hidrógeno comprimido por paredes esféricas impenetrables como función del radio  $r_0$  de la cavidad.

$r_0$ (a.u.)	$ D_{1s \rightarrow 2p} ^2$	$ D_{2p \rightarrow 3d} ^2$	$ D_{2p \rightarrow 2s} ^2$	$ D_{2s \rightarrow 3p} ^2$	$ D_{2p \rightarrow 4d} ^2$	$ D_{3p \rightarrow 4d} ^2$	$ D_{4d \rightarrow 4f} ^2$
1.0	0.25408	0.36121	0.10810	0.22318	0.00292	0.28354	0.05268
	0.25248	0.36191	0.10930	0.21465	0.00134	0.27517	0.05106
2.0	0.87481	1.40026	0.52293	0.84089	0.00843	1.08927	0.21422
	0.87393	1.40104	0.52403	0.80485	0.00380	1.07913	0.21315
3.0	1.58449	3.04030	1.43698	1.74802	0.01246	2.40546	0.50097
	1.61588	3.03826	1.40930	1.67212	0.00530	2.37711	0.50117
4.0	2.09211	5.18854	3.04710	2.79856	0.01187	4.19028	0.92737
	2.21903	5.18051	2.92693	2.69752	0.00456	4.13058	0.93241
5.0	2.28412	7.73239	5.35877	3.85616	0.00629	6.40239	1.51154
	2.52613	7.71896	5.12165	3.76900	0.00186	6.29666	1.52687
10.0	1.77575	20.94800	19.10690	8.62334	0.36853	21.81750	7.70931
	1.93645	21.54168	19.28323	8.95895	0.19618	21.43845	7.88751
15.0	1.63503	24.22160	25.01320	10.51860	3.06983	37.87770	23.37000
	1.68507	26.62069	26.01159	12.12910	1.93018	38.27886	23.51031
20.0	1.64055	22.66730	26.26350	9.60131	4.98454	51.10020	56.82780
30.0	1.65411	22.01940	26.76620	9.01536	3.70799	57.99350	165.65100
40.0	1.65901	22.23950	26.99760	9.04787	2.91769	54.64160	228.47900
50.0	1.66118	22.35920	27.10410	9.29941	2.84239	54.94970	244.28100

mientras que la probabilidad de transición espontánea entre estados degenerados está dada por

$$A_{ki} = \frac{e^2 \omega_{ki}^3}{3\pi \epsilon_0 \hbar c^3} \frac{1}{(2l_k + 1)} \sum_{m_k = -l_k}^{l_k} \sum_{m_i = -l_i}^{l_i} |D_{ki}|^2 |\langle l_i, m_i | \hat{\mathbf{r}} | l_k, m_k \rangle|^2, \quad (3.6)$$

los elementos de matriz angular en las ecuaciones (3.5) y (3.6) están definidos de la siguiente manera

$$\langle l_i, m_i | \hat{\mathbf{r}} | l_k, m_k \rangle = \int_{\Omega} Y_{l_i m_i}^*(\hat{r}) \hat{r} Y_{l_k m_k}(\hat{r}) d\Omega. \quad (3.7)$$

El inverso de las ecuaciones (3.5) y (3.6) está relacionado con la vida media de un cierto estado y está dada por la siguiente expresión

$$\tau_k^{-1} = A_k = \sum_n A_{kn}, \quad (3.8)$$

**Tabla 3.2:** Intensidades de oscilador  $f(n_i l_i \rightarrow n_f l_f)$  y energías de transición  $\Delta E$  obtenidas por el MVD y el método numérico de DF para el AHC mediante paredes esféricas impenetrables para la transición  $1s \rightarrow 2p$ , para diferentes valores del radio  $r_0$  de la cavidad esférica. Nuestros resultados fueron comparados con diferentes valores reportados en la literatura.

$r_0$ (a.u.)	<i>Este trabajo</i> (MVD) $f(1s \rightarrow 2p)$ $\Delta E$	<i>Este trabajo</i> (MDF)	<i>Ref.</i> [43]	<i>Ref.</i> [49]	<i>Ref.</i> [50]
0.1	0.983650 527.262612	0.968736 522.016797	0.968709 522.014550		
0.2	0.986267 133.412807	0.970728 132.039513	0.970727 132.039457		
0.5	0.993364 22.154539	0.976466 21.910906	0.976466 21.910905		
1.0	1.005020 5.914902	0.984558 5.849147	0.984558 5.849147	0.984553	0.984558
3.0	0.958342 0.907241	0.975153 0.905217	0.975153		0.975153
5.0	0.765026 0.502399	0.848799 0.504010	0.848799	0.848786	0.848799
7.0	0.584634 0.411877	0.665248 0.412383	0.665248		0.665249
10.0	0.451555 0.381435	0.492039 0.381139	0.492039	0.492028	0.492040
50.0	0.415295 0.375000				

donde el índice  $n$  corre sobre todos los estados cuya energía es menor a los indicados por el índice  $k$  y que a su vez son estados a los que se accede dipolarmente. Como se puede ver en la Fig.2.1  $E_{2s} > E_{2p}$  para todo el intervalo de confinamiento  $r_0 \in \{1.0 \text{ a.u.}, 7.0 \text{ a.u.}\}$ , por lo que es posible calcular la probabilidad de transición del estado  $2s$  al estado  $2p$ . En la Tabla 2.1 se muestran las probabilidades de transición  $A_{ki}$  para el átomo de hidrógeno bajo confinamiento esférico impenetrable. Consideremos la transición  $|2, 0, 0\rangle \rightarrow |2, 1, m_i\rangle$  de un subnivel no degenerado hacia un nivel degenerado en su momento angular. Su probabilidad de transición espontánea puede ser calculada usando la ecuación (3.5):

$$\begin{aligned}
 A_{2s2p} &= C\omega_{2s2p}^3 \sum_{m_i=-1}^1 |\langle 2, 1, m_i | \mathbf{r} | 2, 0, 0 \rangle|^2 = C\omega_{2s2p}^3 \sum_{m_i=-1}^1 |\langle 2, 1 | r | 2, 0 \rangle|^2 |\langle 1, m_i | \hat{r} | 0, 0 \rangle|^2 \\
 &= C\omega_{2s2p}^3 |D_{2s \rightarrow 2p}|^2 \sum_{m_i=-1}^1 \left| \int_{\Omega} Y_{1m_i}^*(\hat{r}) \hat{r} Y_{00}(\hat{r}) d\Omega \right|^2, \quad (3.9)
 \end{aligned}$$

donde la constante  $C = 2.1417 \times 10^{10} s^{-1}$  es un factor de conversión de unidades atómicas a unidades del sistema internacional, en el que todas las magnitudes de la



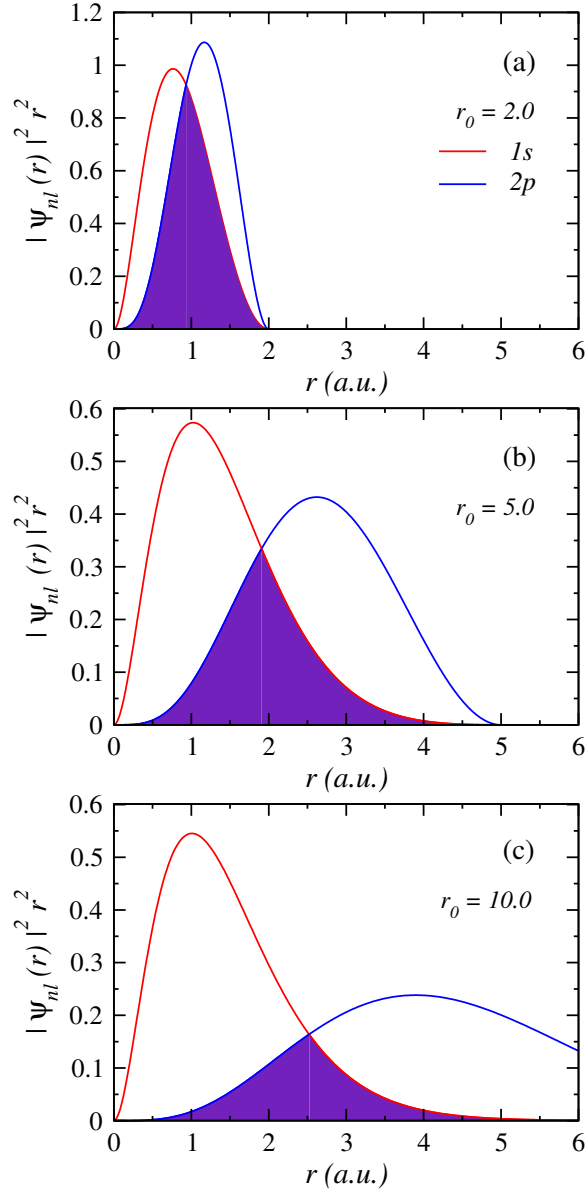
**Tabla 3.3:**  $|D_{n_k l_k \rightarrow n_i l_i}|^2$  para diferentes transiciones  $(n_k, l_k) \rightarrow (n_i, l_i = l_k + 1)$  para un átomo de hidrógeno comprimido por paredes impenetrables ( $U_0 = \infty$ ) y penetrables ( $U_0 = \text{constante finita, a.u.}$ ), como función del radio de la cavidad  $r_c$  (a.u.).

$r_c(\text{a.u.})$	$U_0 = \infty$			$U_0 = 100$			$U_0 = 10$		$U_0 = 1$
	$ D_{1s \rightarrow 2p} ^2$	$ D_{2p \rightarrow 3d} ^2$	$ D_{3d \rightarrow 4f} ^2$	$ D_{1s \rightarrow 2p} ^2$	$ D_{2p \rightarrow 3d} ^2$	$ D_{3d \rightarrow 4f} ^2$	$ D_{1s \rightarrow 2p} ^2$	$ D_{2p \rightarrow 3d} ^2$	$ D_{1s \rightarrow 2p} ^2$
1.0	0.252487	0.361925	0.431022	0.256247	0.367880	0.430384	0.387347	0.621879	0.340085
2.0	0.767203	1.401074	1.700399	0.767203	1.178319	1.406910	0.992413	1.673913	1.438966
3.0	1.615895	3.038096	3.767853	1.376810	2.336528	2.818393	1.659126	3.153065	2.072577
4.0	2.219122	5.180529	6.596390	1.946141	3.786057	4.629806	2.204401	4.957125	2.453982
5.0	2.526150	7.718922	10.132475	2.367529	5.476657	6.807911	2.524237	7.013183	2.569782
6.0	2.553054	10.528654	14.337700	2.592655	7.359869	9.324921	2.576303	9.249903	2.496741
7.0	2.419153	13.473111	19.127433	2.640001	9.386583	12.155928	2.497799	11.596967	2.339317
8.0	2.238486	16.382949	24.471412	2.567677	11.505804	15.277314	2.350422	13.981466	2.167690
9.0	2.070177	19.122007	30.282093	2.436565	13.664435	18.666323	2.190856	16.330536	2.020108
10.0	1.932470	21.541634	36.486166	2.290121	15.807930	22.300221	2.048505	18.570028	1.905239
15.0	1.684585	26.620908	70.261856	1.803043	24.485289	43.316431	1.709811	26.135667	1.683297
20.0	1.665677	24.671986	99.113193	1.684337	20.709971	66.658174	1.667717	26.778734	1.665703
25.0	1.664769	23.079627	112.929431	1.664808	26.005105	88.487271	1.664948	24.821016	1.664861
30.0	1.664778	22.637190	113.264178	1.664835	24.143938	104.464602	1.664813	23.330274	1.664791

**Tabla 3.4:** Intensidades de oscilador para diferentes transiciones  $(n_k, l_k) \rightarrow (n_i, l_i = l_k + 1)$  para un átomo de hidrógeno comprimido por paredes impenetrables ( $U_0 = \infty$ ) y penetrables ( $U_0 = \text{constante finita, a.u.}$ ), como función del radio de la cavidad  $r_c$  (a.u.).

$r_c(\text{a.u.})$	$U_0 = \infty$				$U_0 = 100$		$U_0 = 10$		$U_0 = 1$
	Ref. [43]				Este trabajo				
	$f_{1s \rightarrow 2p}$	$f_{1s \rightarrow 2p}$	$f_{2p \rightarrow 3d}$	$f_{3d \rightarrow 4f}$	$f_{1s \rightarrow 2p}$	$f_{2p \rightarrow 3d}$	$f_{1s \rightarrow 2p}$	$f_{2p \rightarrow 3d}$	$f_{1s \rightarrow 2p}$
1.0	0.984558	0.984559	1.084915	1.366959	0.965667	1.081150	0.992753	1.106908	0.190686
2.0	0.991058	0.991075	1.090689	1.370224	1.015110	1.131550	0.986168	1.124634	0.904466
3.0	0.975153	0.975158	1.095813	1.372790	1.015196	1.135672	0.981354	1.130054	0.932533
4.0	0.927251	0.927284	1.100181	1.376557	0.992327	1.138517	0.947806	1.133473	0.873498
5.0	0.848799	0.848804	1.103028	1.379376	0.946663	1.140414	0.887112	1.134017	0.791412
6.0	0.755211	0.755230	1.103855	1.383122	0.882197	1.141376	0.780562	1.134543	0.705160
7.0	0.665248	0.665079	1.102212	1.384948	0.807523	1.141293	0.701887	1.133447	0.627820
8.0	0.590249	0.590251	1.095897	1.387690	0.732349	1.139961	0.630775	1.130394	0.564590
9.0	0.533100	0.533095	1.085566	1.389779	0.663842	1.137127	0.571663	1.125094	0.517006
10.0	0.492039	0.491026	1.070062	1.391354	0.605496	1.132513	0.525428	1.117078	0.482656
15.0	0.421525	0.421403	0.924381	1.387212	0.453422	1.073415	0.428095	1.029907	0.421070
20.0	0.416381	0.416426	0.778832	1.346624	0.421269	0.726740	0.416959	0.892221	0.416432
25.0	—	0.416192	0.714752	1.259583	0.416205	0.836188	0.416237	0.781888	0.416215
30.0	0.416196	0.416194	0.698972	1.155629	0.416209	0.753592	0.416203	0.723329	0.416197

ecuación (3.5) quedaron concentradas en C sobreviviendo únicamente las unidades de tiempo.



**Figura 3.3:** Densidades radiales de los estados 1s y 2p como función de  $r$  calculada a diferentes radios de confinamiento  $r_0$ .

Expresando al operador de posición en coordenadas esféricas tenemos que

$$\begin{aligned}
 A_{2s2p} = & C \omega_{2s2p}^3 |D_{2s \rightarrow 2p}|^2 \sum_{m_i=-1}^1 \left\{ \left| \int_{\Omega} Y_{1m_i}^* \sin\theta \cos\varphi Y_{00} d\Omega \right|^2 \right. \\
 & + \left| \int_{\Omega} Y_{1m_i}^* \sin\theta \sin\varphi Y_{00} d\Omega \right|^2 + \left. \left| \int_{\Omega} Y_{1m_i}^* \cos\theta Y_{00} d\Omega \right|^2 \right\}. \quad (3.10)
 \end{aligned}$$

Haciendo uso de las siguientes relaciones  $\sin\theta\cos\varphi = \sqrt{2\pi/3}(Y_{1-1} + Y_{11})$ ,  $\sin\theta\sin\varphi = \sqrt{2\pi/3}(Y_{11} - Y_{1-1})$  y  $\cos\theta = \sqrt{4\pi/3}Y_{10}$  uno puede mostrar que

$$\begin{aligned}
A_{2s2p} &= C\omega_{2s2p}^3 |D_{2s\rightarrow 2p}|^2 \sum_{m_i=-1}^1 \left\{ \left[ \frac{1}{\sqrt{6}}(-\delta_{m_i1} + \delta_{m_i-1}) \right]^2 + \left[ \frac{i}{\sqrt{6}}(\delta_{m_i1} + \delta_{m_i-1}) \right]^2 \right. \\
&\quad \left. + \left[ \frac{1}{\sqrt{3}}\delta_{m_i0} \right]^2 \right\} \\
&= C\omega_{2s2p}^3 |D_{2s\rightarrow 2p}|^2 \frac{1}{3} \sum_{m_i=-1}^1 (\delta_{m_i1} + \delta_{m_i-1} + \delta_{m_i0}) \\
A_{2s2p} &= C\omega_{2s2p}^3 |D_{2s\rightarrow 2p}|^2 . \tag{3.11}
\end{aligned}$$

Consideremos ahora la transición  $|3, 1, m_k\rangle \rightarrow |3, 2, m_i\rangle$  que va desde un subnivel degenerado hacia un nivel degenerado en su momento angular. Su probabilidad de transición será entonces:

$$\begin{aligned}
A_{3p3d} &= C\omega_{3p3d}^3 |D_{3p\rightarrow 3d}|^2 \frac{1}{3} \sum_{m_k=-1}^1 \sum_{m_i=-2}^2 |\langle 2, m_i | \hat{\mathbf{r}} | 1, m_k \rangle|^2 \\
A_{3p3d} &= C\omega_{3p3d}^3 |D_{3p\rightarrow 3d}|^2 \frac{1}{3} \sum_{m_k=-1}^1 \sum_{m_i=-2}^2 \left[ \frac{2\pi}{3} |\langle 2, m_i | Y_{1-1} - Y_{11} | 1, m_k \rangle|^2 \right. \\
&\quad \left. + \frac{2\pi}{3} |\langle 2, m_i | Y_{11} + Y_{1-1} | 1, m_k \rangle|^2 + \frac{4\pi}{3} |\langle 2, m_i | Y_{10} | 1, m_k \rangle|^2 \right] . \tag{3.12}
\end{aligned}$$

Los términos con dependencia angular en la ecuación (3.12), son integrales de tres armónicos esféricos que pueden ser fácilmente calculados por el *Teorema de Wigner-Eckart*

$$\begin{aligned}
\int_{\Omega} Y_{l_i m_i}^* Y_{l m} Y_{l_k m_k} d\Omega &= \langle l_i, m_i | Y_{lm} | l_k, m_k \rangle \\
&= \sqrt{\frac{(2l+1)(2l_k+1)}{4\pi(2l_1+1)}} \langle l, l_k; 0, 0 | l, l_k; l_i, 0 \rangle \langle l, l_k; m, m_k | l, l_k; l_i, m_i \rangle . \tag{3.13}
\end{aligned}$$

Es importante notar que:

- (i) Los coeficientes de Clebsch-Gordan son cantidades reales.
- (ii) Para que sean cantidades diferentes de cero se debe cumplir que  $m_i = m + m_k$  y  $|l - l_k| \leq l_i \leq l + l_k$ .

**Tabla 3.5:** Vida media  $\tau_k(s)$  para el estado  $2s$  y vidas medias normalizadas  $\tau_k/\tau_0$  para el estado  $2p$  y  $3p$  incluyendo sus factores  $A_{k,i}$  ( $s^{-1}$ ) asociados para el átomo de hidrógeno bajo confinamiento esférico impenetrable, como función del radio de cavidad  $r_0$ . Los números en paréntesis ( $n$ ) denota el orden de magnitud ( $10^n$ ).

$r_0(a.u.)$	$\tau_{2s}$	$\tau_{2p}/\tau_0$	$\tau_{3p}/\tau_0$	$A_{2s,2p}$	$A_{2p,1s}$	$A_{3p,2s}$	$A_{3p,1s}$	$A_{3p,3d}$
1.0	5.6141(-13)	1.6650(-3)	3.8(-5)	1.7812(12)	3.7537(11)	2.2912(12)	2.0605(10)	2.5098(12)
2.0	1.3321(-11)	1.9855(-2)	5.33(-4)	7.5066(10)	3.1477(10)	1.9414(11)	3.5179(9)	2.8425(10)
3.0	1.1028(-10)	7.3992(-2)	2.289(-3)	9.0674(9)	8.4468(9)	2.8433(10)	2.0096(9)	3.0287(9)
4.0	6.5279(-10)	1.7099(-1)	6.413(-3)	1.5318(9)	3.6549(9)	6.3828(9)	1.0603(9)	4.6471(8)
5.0	3.4878(-9)	3.0225(-1)	1.4514(-2)	2.8670(8)	2.0677(9)	1.7796(9)	5.4679(8)	8.4191(7)
6.0	1.8042(-8)	4.4787(-1)	2.8527(-2)	5.5424(7)	1.3954(9)	5.6770(8)	2.7828(8)	1.6890(7)
7.0	9.1287(-8)	5.8847(-1)	5.0132(-2)	1.0954(7)	1.0620(9)	1.9902(8)	1.4138(8)	3.6614(6)
8.0	4.5359(-7)	7.1200(-1)	8.0262(-2)	2.2046(6)	8.7780(8)	7.4567(7)	7.2690(7)	8.4039(5)
9.0	2.2298(-6)	8.1251(-1)	1.1910(-1)	4.4845(5)	7.6921(8)	2.9170(7)	3.8276(7)	2.0020(5)
10.0	1.0915(-5)	8.8838(-1)	1.6648(-1)	9.1610(4)	7.0352(8)	1.1675(7)	2.0856(7)	4.8665(4)
15.0	2.1764(-2)	1.0114	5.1466(-1)	4.5945(1)	6.1790(8)	1.1298(5)	2.1429(6)	5.5467(1)

Por consiguiente, al calcular las integrales angulares en (3.12) usando la ecuación (3.13) y sujetos a las condiciones en (ii), muchos términos serán cero:

$$\begin{aligned}
 A_{3p3d} &= C\omega_{3p3d}^3 |D_{3p \rightarrow 3d}|^2 \frac{1}{3} \left\{ \frac{2\pi}{3} \left[ |\langle 1, 0 | -Y_{11} | 2, -1 \rangle|^2 + |\langle 1, 0 | -Y_{1-1} | 2, 1 \rangle|^2 \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. + |\langle 1, 0 | Y_{11} | 2, -1 \rangle|^2 + |\langle 1, 0 | Y_{1-1} | 2, 1 \rangle|^2 \right] + \frac{4\pi}{3} |\langle 1, 0 | Y_{10} | 2, 0 \rangle|^2 \right\} \\
 A_{3p3d} &= C\omega_{3p3d}^3 \frac{1}{3} |D_{3p \rightarrow 3d}|^2 .
 \end{aligned} \tag{3.14}$$

Como se puede observar en las ecuaciones (3.11) y (3.14) no existe contribución angular para la probabilidad de transición, por lo que toda información física de interés estará contenida en las integrales radiales de los elementos de la matriz de transición dipolar.

Como se puede ver en la Tabla 3.5 a medida que  $r_0 \rightarrow 1.0 a.u.$  la probabilidad de transición para estados intracapa  $\{2s \rightarrow 2p, 3p \rightarrow 3d\}$  es  $\sim 10^{12}$ ; esto sugiere que la separación entre niveles degenerados es muy probable que se de a medida que se comprime al átomo. Cuando  $r_0 \rightarrow 15.0 a.u.$  la probabilidad de transición entre estos estados ahora es de  $\sim 10^1$  lo que sugiere que la degeneración vuelve a surgir y el átomo se encuentra en un estado sin perturbar.

Debido a que las ecuaciones (3.5) y (3.6) involucran muchas integrales con dependencia en  $\theta$  y en  $\varphi$ , se puede demostrar [47] que estas ecuaciones pueden ser transformadas en el siguiente par de ecuaciones (ver apéndice B) en donde, solo existe dependencia

en  $l_k$  inicial y  $l_i$  final:

$$A_{k,i} = C(\Delta E)^3 \frac{l_i + 1}{2l_i + 1} |D_{if}|^2 \quad \text{si } l_i = l_k + 1 \quad (3.15)$$

$$A_{k,i} = C(\Delta E)^3 \frac{l_i}{2l_i + 1} |D_{if}|^2 \quad \text{si } l_i = l_k - 1 . \quad (3.16)$$

Las ecuaciones (3.5), (3.6), (3.15) y (3.16) son ecuaciones equivalentes, por lo que en este trabajo se utilizan las ecuaciones (3.15) y (3.16) para el cálculo de las vidas medias  $\{\tau_{2s}, \tau_{2p}, \tau_{3p}, \tau_{3d}, \tau_{4d}\}$ .

### 3.3 Vidas medias

Como se puede ver en la ecuación (3.8) la vida de un cierto estado atómico excitado  $k$  está relacionada a través de los *coeficientes de Einstein*  $A_{ki}$  para la emisión espontánea. De la misma manera, la vida media de un cierto estado excitado es igual al inverso de la suma de todas las contribuciones posibles debido a los decaimientos espontáneos dipolarmente permitidos, hacia niveles de energía menores al estado inicial  $E_k > E_n$  (ver Fig.3.4). Debido a que la compresión isotrópica rompe parcialmente la degeneración entre estados con el mismo número cuántico principal, ahora es posible calcular la vida media de estados intra-capa. De esta forma, para calcular la vida media de un estado para el AHC, uno debe guiarse por el diagrama de niveles de energía en el que aparecen los decaimientos espontáneos hacia niveles de menor energía y dipolarmente accesibles (ver Fig. 3.5). Para el AHC la vida media de los estados  $\{2s, 2p, 3p, 3d, 4d\}$  en términos de sus respectivas probabilidades de transición (y siguiendo el diagrama de la Fig. 3.5) están dadas por las siguientes expresiones

$$\tau_{2s}^{-1} = A_{2s2p} , \quad (3.17)$$

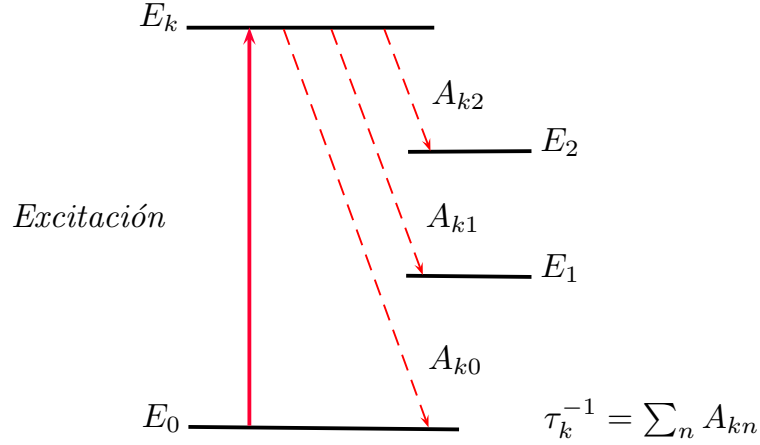
$$\tau_{2p}^{-1} = A_{2p1s} , \quad (3.18)$$

$$\tau_{3p}^{-1} = A_{3p2s} + A_{3p1s} + A_{3p3d} , \quad (3.19)$$

$$\tau_{3d}^{-1} = A_{3d2p} , \quad (3.20)$$

$$\tau_{4d}^{-1} = A_{4d4f} + A_{4d3p} + A_{4d2p} . \quad (3.21)$$

En la Fig.3.6 y en la Tabla 3.5 se muestra la evolución de estas cantidades bajo confinamiento impenetrable. En el caso cuando tenemos hidrógeno libre, la vida del estado  $2s$  es infinita (por lo que en el diagrama de la Fig.3.5 el estado  $2s$  y  $2p$  se



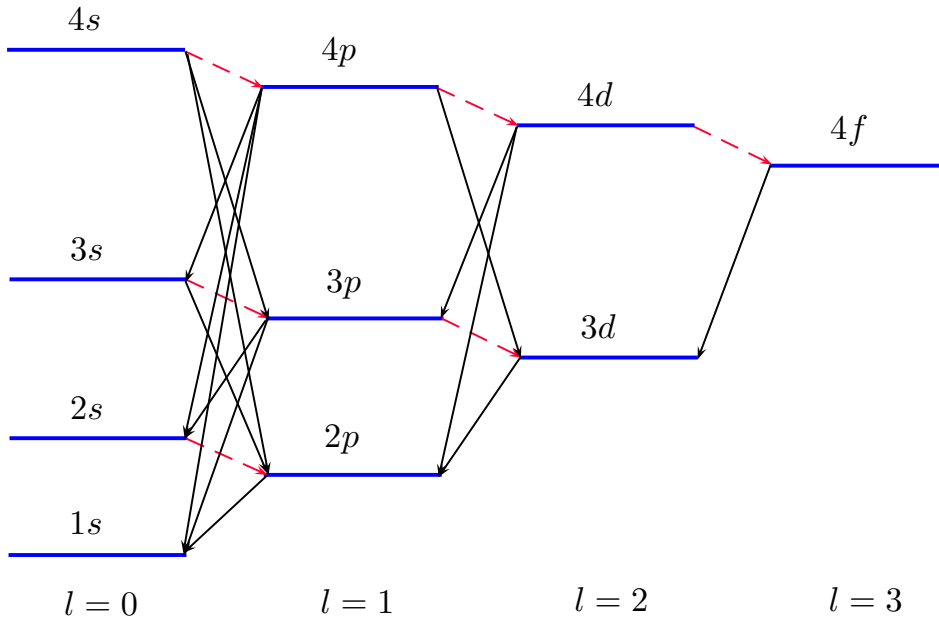
**Figura 3.4:** Decaimientos espontáneos desde un estado excitado  $k$  hacia niveles de energía menores  $E_n$ , donde la contribución total de todos estos decaimientos hacia niveles dipolarmente permitidos corresponde a la vida media del estado  $k$ .

encuentran degenerados). Esto es evidente si uno observa la ecuación (3.8) ya que la vida de un estado va como el inverso de la probabilidad de transición. Observe que si  $\Delta E \rightarrow 0$ , entonces  $\tau_k \rightarrow \infty$ . Sin embargo, para el caso confinado no es el caso, pues los estados se separan (ver Fig.3.5) y la energía de transición ya no es nula cuando  $r_0 \rightarrow 0 a.u.$  Esto da lugar al surgimiento de una contribución adicional en la transición correspondiente a medida que nos acercamos a regiones de alto confinamiento  $r_0 \leq 1.0 a.u.$  (ver Tabla 2.1).

En la Fig.3.6 se presentan las vidas medias  $\tau_k$  de los estados  $\{2s, 2p, 3p, 3d\}$  como función del radio de confinamiento  $r_0$  para el AHC mediante una barrera esférica impenetrable. Todas estas cantidades, con excepción de  $\tau_{2s}$ , han sido normalizadas<sup>2</sup> con su correspondiente valor  $\tau_0$  para el estado atómico del átomo de hidrógeno libre. Todas las vidas medias, como función del radio de la cavidad impenetrable, parecen disminuir rápidamente a medida que aumentamos la compresión sobre el sistema ( $r_0 \rightarrow 0 a.u.$ ). Como se puede observar en la Fig. 3.6(b) y en las subgráficas de la Fig. 3.6(c) y Fig.3.6(d) a medida que el confinamiento disminuye ( $r_0 \rightarrow 30 a.u.$ ) el valor de  $\tau_k$  tiende al de la vida media del estado correspondiente en el átomo libre. En el caso de  $\tau_{2s}$ , se puede observar que a medida que el confinamiento disminuye el valor de  $\tau_{2s}$  aumenta.

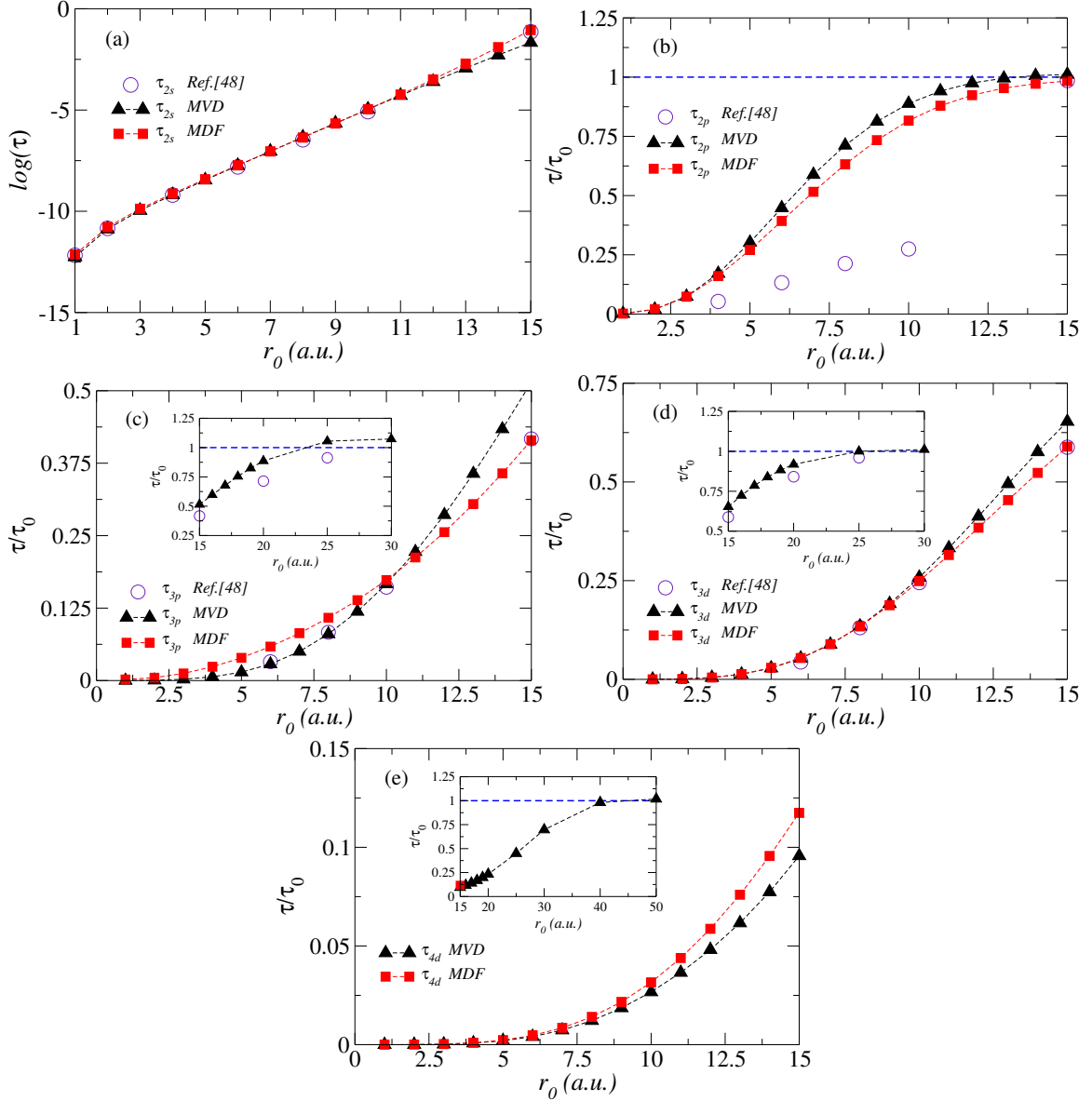
Es importante destacar que las curvas en la Fig.3.6 reportadas en [39] exhiben una buena correspondencia entre el método variacional y el método numérico y, los reportados en [48] para las vidas de los estados  $2s$  Fig.3.6(a) y  $3d$  Fig.3.6(d). Para la vida media del estado  $3p$  Fig.3.6(c) hay un buen acuerdo entre el MVD y los calculados en

<sup>2</sup>El estado  $2s$  claramente no puede ser normalizado como el resto de los estados ya que  $\tau_0 = \infty$  para el átomo de hidrógeno libre. Por lo tanto, se ha optado por una escala semi-log, para que los valores estén más equidistantes y se pueda apreciar más el existente cambio de  $\tau_{2s}$  bajo confinamiento.



**Figura 3.5:** Diagrama de niveles de energía que ilustra las transiciones dipolares permitidas a través de diferentes estados.

[48] para  $r_0 < 10 a.u.$ , mientras que para  $r_0 = 15.0 a.u.$  sólo lo hay entre el MDF y los de la [48]. Para el caso del estado  $2p$  el MVD y el MDF, aunque no son exactamente iguales, siguen la misma tendencia para todo valor de  $r_0$ , aproximándose al  $\tau_{2p}$  del átomo libre. Es importante enfatizar que los valores reportados en [48] sugieren una notable subestimación de la vida media de dicho estado para  $r_0 < 10 u.a.$ , coincidiendo el valor de  $\tau_{2p}$  con los dos métodos aquí analizados en relación a los de la [48] sólo en  $r_0 = 15 a.u.$ , que ya es muy cercano al límite del átomo libre.



**Figura 3.6:** Vida media de los estados  $\tau_{2s}$  en escala semilogarítmica (a),  $\tau_{2p}$  (b),  $\tau_{3p}$  (c),  $\tau_{3d}$  (d) y  $\tau_{4d}$  (e) calculados por el MVD y, comparados con el MDF y los calculados en [48]. La línea punteada en (b), (c), (d) y (e) es el correspondiente valor para la vida media del estado  $2p$ ,  $3p$ ,  $3d$  y  $4d$  en el átomo de H libre. En las subgráficas de (c), (d) y (e) se muestra el comportamiento del sistema para valores grandes de  $r_0$ .





## Parte II

# Confinamiento a través de cavidades moleculares



## Capítulo 4

# Átomos confinados por fulerenos

Desde el descubrimiento y síntesis de una nueva forma alotrópica del carbono, la comunidad científica a encontrado en esta familia de estructuras llamadas fulerenos un campo nuevo de investigación. Un fullereno es una molécula compuesta totalmente de carbón, en forma de esfera, elipsoide o tubo. El más común de los fulerenos es el  $C_{60}$  (una molécula compuesta por 60 carbonos), pero también podemos encontrar fulerenos con 20, 70, 76, 82, 84, 240 y hasta 540 carbonos (de estos dos últimos aun no se han estudiado del todo sus propiedades físicas). Una característica muy importante de los fulerenos  $C_n$  es el espacio vacío que existe en su interior. El tamaño de este vacío oscila entre un cuarto a unos pocos nanómetros de diámetro [51] por lo que de manera intuitiva uno puede pensar en utilizar estas moléculas como jaulas para encapsular átomos, moléculas o clusters, dando pie al surgimiento de una nueva familia de fulerenos, los llamados endofulerenos  $A@C_n$  [52], que se pueden construir de manera artificial al poder introducir átomos o moléculas dentro de un  $C_n$ , haciendo posible la síntesis de una gran variedad de nuevos materiales con propiedades únicas. En el caso de los endofulerenos, han surgido nuevas y prometedoras aplicaciones, por ejemplo:

- El encapsulamiento del átomo de nitrógeno, entre otros átomos, en el centro de en un  $C_{60}$  puede convertirse en la unidad fundamental q-bit para la construcción de computadoras cuánticas [53], [54].
- Como agentes para mejorar la superconductividad, ya que al crear el endofullereno  $La@C_{60}$ , éste se convierte en un superconductor estable [55].
- Como portadores precisos de un medicamento hacia una región afectada del tejido humano [56].

Experimentalmente existen varios mecanismos para sintetizar un endofullereno. En presencia de un átomo, uno puede hacer crecer el fullereno de tal manera que el átomo quede en el interior del  $C_n$ . Por otro lado, se encuentra otro mecanismo el cual somete a un fullereno vacío a altas temperaturas y a altas presiones [57] y, finalmente,

la captura por colisión. Este mecanismo de producción de  $A@C_n$  expone al  $C_n$  a un haz intenso de átomos de una cierta energía con la que pueden penetrar en la jaula sin destruirla. Sin embargo, todos estos métodos resultan ser poco convenientes para encapsular pequeñas moléculas [58]. En los últimos años, un cuarto método para sintetizar un endofulereo, el mecanismo quirúrgico molecular [59] ha resultado ser muy útil para introducir pequeñas moléculas [60] como por ejemplo, una molécula de agua aislada y poder de esta manera estudiar sus propiedades físicas. En la siguiente sección analizaremos la forma en que se puede modelar analíticamente un fulereo.

## 4.1 Formas de modelar una cavidad fullerénica $C_n$

En los últimos años ha sido manifiesto un creciente interés en esta área de investigación a través de un aumento considerable en el número de trabajos teóricos y experimentales relacionados con las propiedades electrónicas del  $C_n$  [61]–[64]. Teóricamente, la manera usual de estudiar la estructura electrónica de un endofulereo es a través de cálculos *ab initio* tipo DFT y con métodos semi empíricos que pueden requerir tiempos de cómputo muy largos y en los que además, en algunos casos, la convergencia en energía no es satisfactoria. Sin embargo, existe la posibilidad de estudiar estos sistemas desde un enfoque distinto. Supongamos que solo nos interesa saber lo que le sucede a los electrones del átomo o molécula confinados en el interior del  $C_n$  cuando un potencial esférico atractivo es usado para emular el efecto de tomar en cuenta todos los electrones de la totalidad de carbonos del fulereo. Para ello, sólo sería necesario agregar en el hamiltoniano del átomo o molécula el potencial que mejor describa esta situación física. Esta simplificación del problema tiene dos ventajas importantes: (i) reducir substancialmente el tiempo de cálculo y (ii) poder estudiar una gran variedad de endofulerenos.

Los modelos más usados para este propósito son el modelo de capa de corto alcance (ca) y de radio interior  $R$  con un espesor  $\Delta$  donde, el potencial de confinamiento tiene la siguiente forma [65]

$$U_{ca}(r) = \begin{cases} -U_0 & \text{para } R \leq r \leq R + \Delta \\ 0 & \text{de otra manera} \end{cases} .$$

Para un  $\Delta$  dado, la determinación de  $U_0$  está asociada con la afinidad electrónica del  $C_{60}$ , mientras que el modelo de una cáscara infinitamente delgada de radio  $R$  [66] también ha sido utilizado como una alternativa al potencial cuadrado

$$U_\delta(r) = -U_0\delta(r - R) . \quad (4.1)$$

Sin embargo, por tener bordes discontinuos, estos dos potenciales producen inestabilidades numéricas al tratar de resolver la ecuación de Schrödinger correspondiente,

por lo que una alternativa para evitar este problema es utilizar un potencial gaussiano (pg) invertido [67], que tiene la siguiente forma:

$$U_{pg}(r) = -U_0 \exp[-(r - r_c)^2/w^2] . \quad (4.2)$$

Este potencial modelo propuesto por Nascimento y colaboradores, que será utilizado en este trabajo, tiene las siguientes ventajas: (i) es una función continua que modela de manera más suave la jaula del fullereno, (ii) el cascarón esférico se describe de manera más realista y (iii) no introduce inestabilidad numérica.

Los parámetros  $U_0$ , profundidad del pozo (ver Fig. 4.1 (a) y Tabla 4.1) y  $r_c^1$ , radio del fullereno y distancia del átomo al cascaron esférico (ver Fig. 4.1 (a) y Tabla 4.1) son cantidades que pueden ser extraídas vía datos experimentales o datos teóricos [34], [68]. Por ejemplo, para encontrar la profundidad del pozo  $U_0$  es necesario resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo de un electrón colocado en el interior de un cascaron esférico atractivo (sin el término Coulombiano). Por otra parte, la afinidad del electrón calculada de manera teórica debe ser comparada y ajustada después con los valores experimentales para el ion negativo del  $C_{60}$  [68], el cual determina la afinidad electrónica o capacidad de la molécula de ganar un electrón. En este trabajo se ha utilizado el potencial gaussiano para modelar el cascaron esférico atractivo que puede generar un fullereno y, aunque ya existen parámetros reportados en la literatura (ver Tabla 4.1), para modelar un  $C_{60}$  y un  $C_{36}$  con este potencial, es necesario, si uno desea trabajar con el  $C_{240}$  o un fullereno más grande, como lo es el  $C_{540}$ , que los parámetros que se encuentren se comparen con otros ya calculados usando otro tipo de potencial. Estos parámetros, como lo son  $U_0$  y  $\sigma$  deben de satisfacer la siguiente condición

$$\int_{-2\sigma}^{2\sigma} U_{pg}(r)dr = \int_{-2\Delta}^{2\Delta} U_{ca}(r)dr = U_0\Delta . \quad (4.3)$$

Dependiendo del modelo y de la aproximación teórica que se utilice, algunos parámetros serán más adecuados que otros, por lo que es importante contar con datos experimentales actualizados para el ion negativo de un  $C_n$ .

## 4.2 Aproximación teórica

Para resolver el problema de un átomo de uno o más electrones en el interior de un fullereno utilizando *teoría de funcionales de la densidad* (DFT)[71], tomando en cuenta el spin, necesitamos obtener las ecuaciones de Kohn-Sham (EKS). Esto se logra minimizando el funcional de la energía

$$\delta E [\rho] = 0 . \quad (4.4)$$

---

<sup>1</sup>Para el cálculo de átomos confinados por fulerenos el radio de confinamiento  $r_c$  es una distancia que se mantendrá fija y que solo variará dependiendo del fullereno que se esté estudiando.

**Tabla 4.1:** Parámetros para modelar el potencial atractivo de un cascarón esférico debido a los electrones de un fullereno via tres modelos diferentes (potencial modelo cuadrado, de cáscara esférica infinitamente delgada y gaussiano).

$C_n$	$r_c$ (a.u.)	$\Delta$ (a.u.)	$\sigma$ (a.u.)	$U_0$ (ev)	Referencia
$C_{36}$	4.7243			9.29	[67]
$C_{60}$	6.6896		1.0771	8.8028	[67]
	6.6896	1.9		17.5	[65]
	6.01	1.25		11.48	[69]
$C_{240}$	12.875	1.25		14.15	[69]
	12.6	1.9		10.0	[70]
$C_{540}$	18.8	1.9		12	[69]

Para que este funcional se vuelva estacionario, es necesario encontrar la densidad electrónica tal que se obtenga un valor extremal para la ecuación (4.4). Escrito en unidades atómicas, el funcional de la energía adquiere la siguiente forma

$$E_{\text{KS}} [\rho^\alpha, \alpha^\beta] = T_s [\{\phi_i^\sigma\}] + J [\rho^\alpha(\mathbf{r}) + \rho^\beta(\mathbf{r})] + E_{\text{xc}} [\rho^\alpha, \rho^\beta] + \int d\mathbf{r} [\rho^\alpha(\mathbf{r}) + \rho^\beta(\mathbf{r})] v(\mathbf{r}), \quad (4.5)$$

donde el conjunto ortonormal  $\{\phi_i^\sigma\}$  son los spin-orbitales. El primer término en la ecuación (4.5) corresponde a la energía cinética

$$T_s [\{\phi_i^\sigma\}] = \sum_{\sigma=\alpha,\beta} \sum_i^{N_\sigma} \int d\mathbf{r} \phi_i^{\sigma*}(\mathbf{r}) \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \phi_i^\sigma(\mathbf{r}) \quad (4.6)$$

de electrones que no interactúan y que tienen la misma densidad  $\rho(\mathbf{r})$ , el término  $J [\rho^\alpha + \rho^\beta]$  es interacción Coulombiana electrón-electrón,  $E_{\text{ex}} [\rho^\alpha, \rho^\beta]$  es el funcional de la correlación de intercambio, y el último término es una contribución debido al potencial externo  $v(\mathbf{r})$  que tiene la siguiente forma:

$$v(\mathbf{r}) = -\frac{Z}{r} + U_g(\mathbf{r}). \quad (4.7)$$

Después de minimizar y transformar la ecuación (4.5) con las restricciones correspondientes, uno puede obtener la ecuación radial de KS la cual adquiere la siguiente forma

$$-\frac{d^2 y_{nl}^\sigma}{dr^2} + 2 [\epsilon_{nl}^\sigma - v_{\text{eff}}^\sigma(r)] y_{nl}^\sigma = 0, \quad (4.8)$$

donde  $y_{nl}^\sigma(r) = r R_{nl}^\sigma(r)$  son los orbitales de spin. El código que resuelve las ecuaciones de KS para átomos multielectrónicos con el potencial propuesto por Nascimento y

colaboradores, fue realizado por Garza y colaboradores reportado en [72] para estudiar a los gases nobles encapsulados en un  $C_{60}$ .

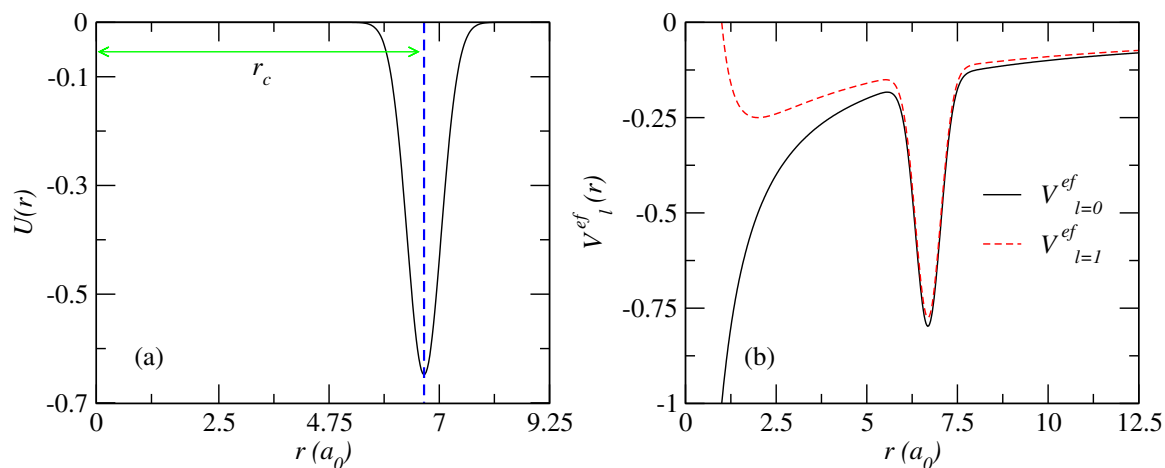
En el caso cuando tenemos confinamiento impenetrable en átomos multi-electrónicos bajo el esquema de KS, el confinamiento se introduce requiriendo que la densidad electrónica total se anule en las fronteras del cascarón esférico, el cual rodea a la especie atómica, i.e.,

$$\rho(r) = \begin{cases} \rho(\mathbf{r}) & \text{si } r < r_c \\ 0 & \text{si } r \geq r_c \end{cases}, \quad (4.9)$$

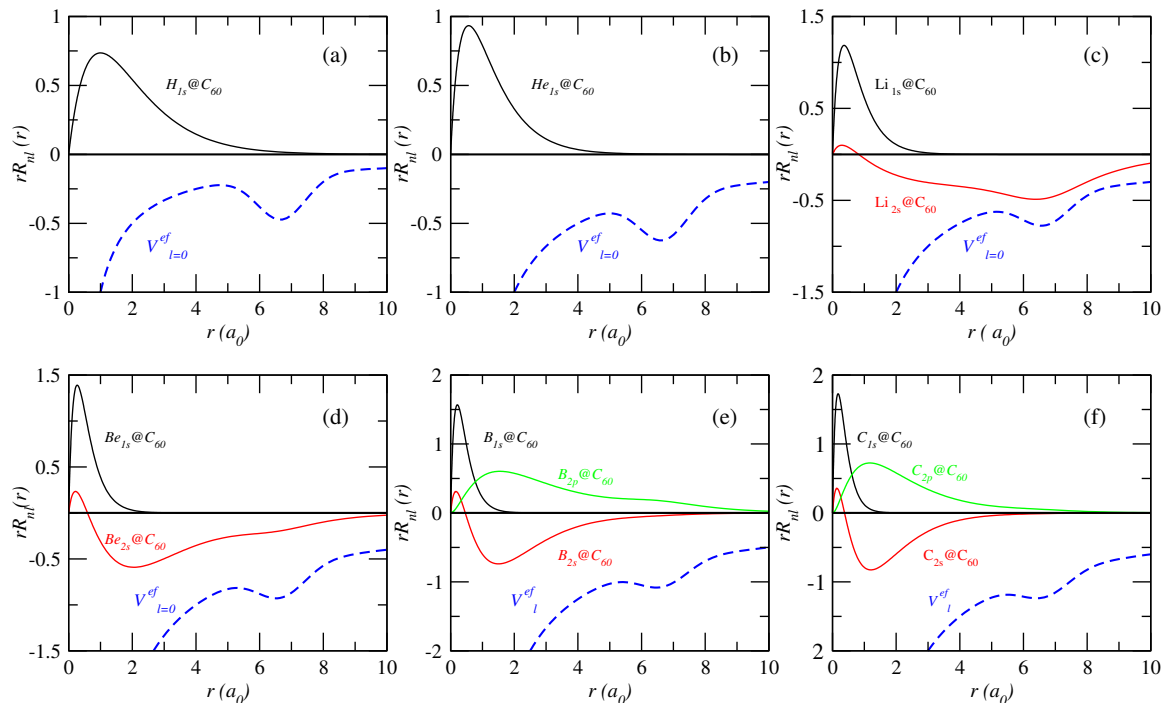
donde  $r_c$  es el radio del fullereno o del cascarón esférico.

Al resolver las ecuaciones de KS equivalentes a las de Schrödinger para el problema de un átomo dentro de un  $C_{60}$ , se obtienen los orbitales KS radiales y las densidades de probabilidad radiales para diferentes átomos dentro de un  $C_{60}$ . Como se puede ver en las Figs. 4.2 y 4.3, los orbitales para el estado más bajo de simetría  $S$  para el  $H@C_{60}$  y  $He@C_{60}$  se mantienen inalterados sin mostrar cambio alguno ante la presencia del potencial efectivo que emula el cascarón esférico. Para átomos con un mayor número de electrones  $Be@C_{60}$ ,  $B@C_{60}$  y  $C@C_{60}$  los orbitales para los dos niveles más bajos de simetría  $S$  muestran un ligero cambio comparado a los orbitales de las especies libres. Sin embargo, para el  $Li@C_{60}$  este no es el caso, mientras que el orbital  $1s$  no se ve afectado, el orbital  $2s$  del  $Li$  reacciona altamente ante la presencia del cascarón. Recordemos que el orbital  $1s$  se encuentra ocupado en su totalidad con dos electrones, uno con spin  $\alpha$  y otro con spin  $\beta$ , y muy lejos del cascarón, con lo cual este orbital resulta prácticamente no influenciado por el potencial efectivo. En cambio, el orbital  $2s$ , con un electrón de spin  $\alpha$ , se encuentra más alejado del núcleo y, como puede verse en la Fig 4.3, existe una alta probabilidad de encontrar a este electrón sobre el cascarón del fullereno, pues el máximo en la densidad de probabilidad radial del orbital  $2s$  se encuentra alrededor de  $6.689 \text{ Bohr}$ s que es la distancia del cascarón esférico al átomo. Lo anterior provoca que este endofullereno sea una molécula altamente reactiva e ideal para algunas de las aplicaciones que se mencionaron al inicio de este capítulo.

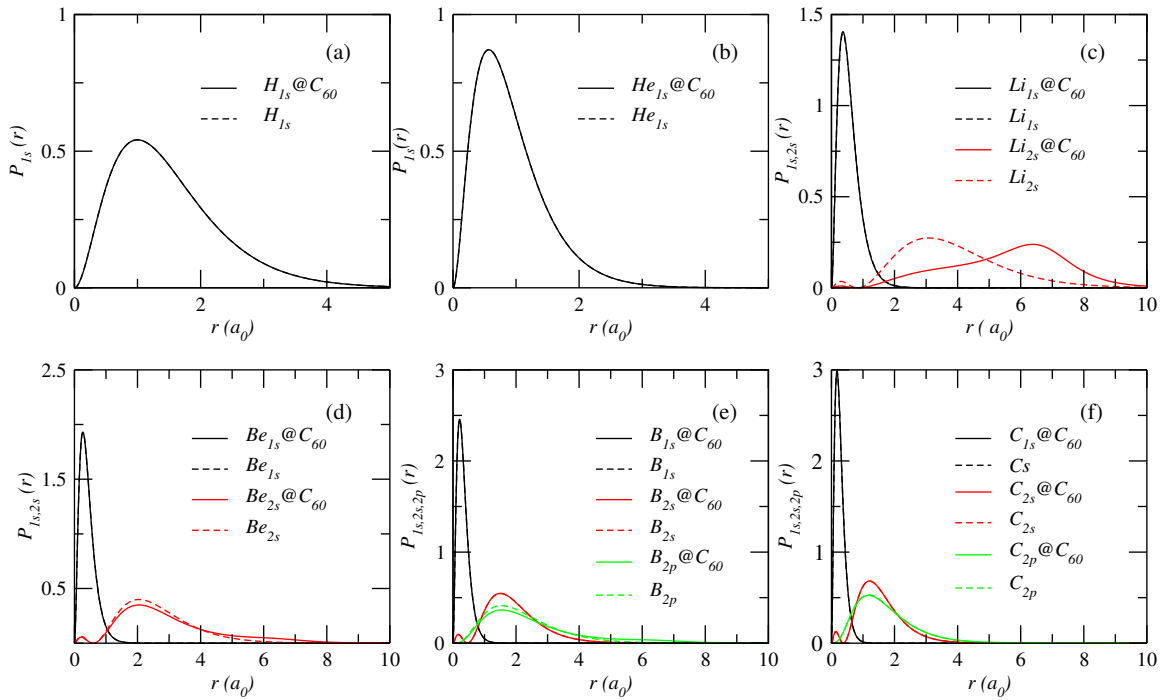




**Figura 4.1:** (a) Representación unidimensional del potencial de confinamiento de un  $C_{60}$ . (b) Potencial efectivo compuesto por el potencial Coulombiano+confinamiento Gaussiano+término centrífugo para el estado más bajo de simetría  $S$  y  $P$ , con  $r_c = 6.689$  *Bohrs*,  $\sigma = 0.4913$  *Bohrs* y  $U_0 = 0.648$  *Hartrees*.



**Figura 4.2:** Funciones de onda radiales para el estado fundamental de simetría  $S$  del  $H@C_{60}$  (a) y  $He@C_{60}$  (b). Funciones de onda radiales para los dos estados más bajos de simetría  $S$  del  $Li@C_{60}$  (c),  $Be@C_{60}$  (d),  $B@C_{60}$  (e) y  $C@C_{60}$  (f), junto con el potencial efectivo (línea azul punteada).



**Figura 4.3:** Densidades de probabilidad radiales para el estado fundamental de simetría  $S$  del  $H@C_{60}$  (a) y  $He@C_{60}$  (b). Densidades de probabilidad radiales para los dos estados más bajos de simetría  $S$  del  $Li@C_{60}$  (c),  $Be@C_{60}$  (d),  $B@C_{60}$  (e) y  $C@C_{60}$  (f). Las curvas punteadas en cada gráfica representan esta misma cantidad pero para el átomo libre respectivamente.

# Capítulo 5

## Conclusiones y Perspectivas

Mediante un enfoque cuántico y utilizando métodos variacionales<sup>1</sup> y teoría de funcionales de la densidad que toman en cuenta el efecto de spin<sup>2</sup>, se han estudiado los efectos de confinamiento cuántico en el átomo de hidrógeno a través de cavidades esféricas impenetrables y penetrables en función del radio de caja, así como el confinamiento de átomos de uno o más electrones dentro de un fullereno. En este contexto se han investigado (1) la evolución de las energías para estados de diferentes simetrías<sup>3</sup>, (2) las transiciones dipolares que están asociadas a las intensidades de oscilador, (3) la evolución en las vidas medias para algunos estados del AHC mediante paredes esféricas impenetrables y (4) la evolución de la densidad de probabilidad radial para átomos de uno o más electrones confinados en un  $C_{60}$ .

Al inicio de la Parte I se han estudiado a través del MVD la evolución de las energías optimizadas para los estados  $\{1s, 2s, 2p, 3p, 3d, 4d, 4f\}$  para el AHC encapsulado por paredes rígidas<sup>4</sup>, en donde el estado más bajo y el primer excitado de cada simetría han sido explícitamente ortogonalizados. Adicionalmente, para comparar la precisión de nuestros cálculos variacionales se ha resuelto numéricamente la ecuación de Schrödinger radial por el método de Lindberg obteniendo así una precisión de 6 dígitos para la energía y 5 dígitos para las propiedades de la función de onda [39]. Como era de esperarse las energías calculadas variacionalmente se encuentran por arriba de las calculadas por el MDF y las reportadas en la Tabla 2.1. Este resultado no es de sorprender ya que una función de onda variacional que depende de solo un parámetro, difícilmente nos daría un valor preciso en la energía comparado con aquellos calculados por un método numérico exacto [40]. Sin embargo, el método variacional nos permite mejorar la precisión de los valores propios al aumentar el número de parámetros en la función de onda de prueba. Adicionalmente, al seguir un esquema variacional se puede contar con una expresión analítica para las funciones

---

<sup>1</sup>Capítulo 1.

<sup>2</sup>Capítulo 4.

<sup>3</sup>Capítulo 2.

<sup>4</sup>Sección 2.2.

de onda de prueba permitiéndonos calcular propiedades físicas que dependen de esta cantidad<sup>5</sup>. De manera similar, se ha estudiado variacionalmente al AHC mediante paredes penetrables gracias a un potencial logístico que simula razonablemente un escalón ideal<sup>6</sup> pero sin una discontinuidad en  $r$ . Gracias a esto es posible integrar sobre todo el espacio sin la necesidad de imponer a priori una solución que tenga que ser separada en una solución interior y en una solución exterior para el electrón<sup>7</sup>. Se ha encontrado que para obtener una energía razonablemente buena y de moderada precisión numérica, las bases de 5, 15, 20 y 28 términos para los estados S, P, D y F, son adecuadas, donde las energías evolucionan correctamente respecto al radio de confinamiento de la cavidad que contiene al átomo.

Uno de los efectos físicos más interesantes que se obtienen al estudiar confinamiento con barrera penetrable es el hecho de que la nube electrónica en el átomo se “expande” bajo compresión suave (lo cual podría parecer contraintuitivo), es decir, bajo tales condiciones, existe (como lo constatan los cálculos en este trabajo y otros reportados en la literatura<sup>8</sup>) una probabilidad importante de encontrar al electrón a una distancia mayor respecto a la posición de la barrera. Además, tal efecto se acentúa mientras más pequeña es la barrera confinante y el estado cuántico del electrón es de mayor energía. En el apartado final de la Parte I se mostró cómo ciertas cantidades que dependen de las funciones propias optimizadas (via MVD o MV), tales como las transiciones dipolares<sup>9</sup>, ocurren cerca de la región límite en donde se puede considerar al átomo de hidrógeno prácticamente libre, con mínima influencia del efecto de confinamiento (ver Fig. 3.1). Esto abre la interesante posibilidad de inducir una transición dipolar sin requerir que el sistema sea sometido a altas presiones, por lo que la compresión atómica sería experimentalmente factible de implementar.

Los tiempos de vida media<sup>10</sup> estudiados y calculados para los estados  $2s$ ,  $3p$ ,  $3d$  y  $4d$  para el AHC por dos métodos diferentes (MVD y MDF) evolucionan de la misma manera siguiendo un comportamiento similar al obtenido por Goldman y Joslin [48]. No obstante, la vida media del estado  $2p$  calculado por Goldman y colaboradores [48] difiere de los que hemos obtenido a través del MVD y MDF, donde la tendencia en función del radio de confinamiento es la misma para ambos métodos [39]. No tenemos explicación para esta discrepancia entre nuestros resultados y los reportados en [48] donde la vida media para tal estado está numéricamente subestimada y no evoluciona correctamente hacia el límite del átomo libre, especialmente considerando que las vidas medias de los demás estados,  $2s, 3p$  y  $3d$ , se comparan razonablemente bien con los de dicha referencia para los dos métodos. En este mismo contexto se puede observar una evolución muy interesante en la probabilidad de transición espontánea

---

<sup>5</sup>sección 2.2.

<sup>6</sup>Sección 2.3.

<sup>7</sup>Sección 2.3.1.

<sup>8</sup>Sección 2.3.1.

<sup>9</sup>Sección 3.1.

<sup>10</sup>Sección 3.3.

(cantidad que está estrechamente relacionada con el tiempo de vida media<sup>11</sup> de un cierto estado) para el AHC<sup>12</sup>, ya que en virtud al rompimiento parcial en la degeneración de la energía debido al confinamiento, se pueden inducir transiciones nuevas que no ocurren para el átomo libre (cuando  $r_0 \rightarrow \infty$ ), como se muestra en el diagrama de la Fig. 3.5. Esto nos ha permitido estudiar la vida media del estado  $2s$  (ver Fig. 3.6 (a)) y mostrar como el confinamiento induce un rompimiento en la degeneración entre los estados  $2s$  y  $2p$ , provocando que éstos se separen y con ello obtener una vida media para el decaimiento dipolar  $2s \rightarrow 2p$  y la forma en que evoluciona  $\tau_{2s}$  en función del radio de la cavidad.

No existe actualmente en la literatura (salvo los datos mostrados en [48]) un estudio con el tratamiento teórico y numérico como el que se ha presentado en este trabajo para las vidas medias del AHC, por lo que consideramos que los resultados mostrados al final de la Parte I y reportados en [39], pueden resultar tanto novedosos como interesantes para la comunidad científica pues contribuye al entendimiento de las propiedades espectroscópicas del AHC.

En la Parte II hemos estudiado las EKS<sup>13</sup> para resolver el problema de un átomo dentro de un fullereno en donde la atracción que ejerce el cascarón esférico sobre los electrones del átomo que se encuentran en el interior se simula mediante el potencial modelo propuesto por Nascimento y colaboradores. Como se puede observar en la Fig. 4.2 los orbitales que sufren cambio ante la presencia del potencial efectivo son los orbitales del  $Be@C_{60}$  y el  $Li@C_{60}$  siendo el orbital  $2s$  de este último el más susceptible, sufriendo mayores cambios que los demás orbitales para los otros átomos. En este mismo contexto la densidad de probabilidad radial (ver Fig. 4.3) para el orbital  $2s$  del  $Li@C_{60}$  es el que muestra cambios físicos interesantes, pues al comparar esta densidad de probabilidad radial con la del átomo libre, se puede observar un claro desplazamiento del máximo (caso confinado) hacia las paredes del cascarón. Esto significa que existe una probabilidad de encontrar al electrón del orbital  $2s$  muy cerca del cascarón esférico del fullereno. En otras palabras, el átomo de Li en el interior del fullereno aumenta considerablemente de tamaño volviéndolo altamente reactivo, por lo que el  $Li@C_{60}$  es un candidato ideal para aplicaciones tecnológicas.

Como perspectivas sería de gran interés estudiar utilizando métodos variacionales las energías para el estado mas bajo de simetría  $S$  en moléculas electrónicas tales como  $H_2^+$ ,  $HD^+$  y  $HT^+$ , así como también analizar los cambios en la densidad de una partícula y la presión sobre las paredes de la cavidad. Para moléculas exóticas, tales como  $dt\mu^+$ ,  $pd\mu^+$  y  $pt\mu^+$ , se podría comparar la forma en que se modifican las energías de algunos de los estados ligados de estas moléculas y sus índices de fusión, respecto a las especies libres.

En este mismo contexto, todos los resultados obtenidos en la primera parte de este trabajo pueden extenderse mediante el uso del MVD. Por ejemplo, confinamiento

---

<sup>11</sup>Sección 3.3.

<sup>12</sup>Sección 3.2.

<sup>13</sup>Sección 4.2.

cuántico del átomo de hidrógeno por medio de cavidades penetrables, utilizando funciones de onda de prueba que contengan varios parámetros variacionales (exponente y coeficientes de expansión), y de esta manera calcular polarizabilidad, el término de contacto de Fermi y presión, los que podrían compararse con los reportados en [15]. Además, resultaría de gran interés implementar el MVD para estudiar el confinamiento cuántico en sistemas atómicos de dos y tres electrones y moléculas simples, colocando en las funciones de onda de prueba el término explícito para la interacción entre electrones.

El método variacional perturbativo también puede ser empleado para estudiar sistemas confinados en donde el potencial logístico puede ser tratado como un término perturbativo. En este sentido sería de gran interés observar si existen ligeras modificaciones a la energía de un cierto estado y en sus propiedades físicas.

En lo que respecta al cálculo de las energías del estado más bajo de simetría  $S$  en moléculas electrónicas (objetivo 2), y la forma en que se modifican las energías de algunos estados ligados en moléculas muónicas (objetivo 3), se ha decidido continuar con estos temas en alguna estancia de investigación a mediano-corto plazo, debido a que la implementación del cálculo de las energías variacionales en los programas correspondientes ha requerido más tiempo que el anticipado originalmente y no se han concluido.

En la segunda parte de este trabajo, es importante ampliar el estudio de una cavidad confinante formada por un fullereno con un número de carbonos mayor a 60 y de aquellas formadas por capas de fullerenos en donde el átomo huésped se encuentra en el centro de esta jaula molecular. Sistemas como éstos, se han estudiado muy poco y es de gran interés el conocer bien sus propiedades físicas para usarlos en futuras aplicaciones tecnológicas similares a las ya propuestas por átomos confinados en un  $C_{60}$ <sup>14</sup>.

---

<sup>14</sup>Capítulo 4.

# Apéndice A

## Demostración del Principio Variacional

**Teorema A.0.1.** *Dado un sistema cuyo operador hamiltoniano  $H$  es independiente del tiempo y cuyo autovalor de energía más bajo es  $E_0$ . Si  $\psi^{var}$  es cualquier función bien comportada que depende de las coordenadas del sistema y satisface las condiciones de frontera del problema entonces*

$$\langle H \rangle \geq E_0 . \quad (\text{A.1})$$

*Demostración.* Expresemos a  $\psi^{var}$  como una combinación lineal de las autofunciones de  $H$ , donde  $\{\psi_n\}$  forma un conjunto completo y ortonormal.

$$\psi^{var} = \sum_n C_n \psi_n \quad (\text{A.2})$$

y

$$H\psi_n = E_n\psi_n . \quad (\text{A.3})$$

Usando las ecuaciones (1.10) y (A.3) tenemos que:

$$\langle H \rangle = \frac{\left\langle \sum_m C_m \psi_m \left| H \right| \sum_n C_n \psi_n \right\rangle}{\left\langle \sum_m C_m \psi_m \left| \sum_n C_n \psi_n \right\rangle} = \frac{\sum_m \sum_n C_m^* C_n E_n \langle \psi_m | \psi_n \rangle}{\sum_m \sum_n C_m^* C_n \langle \psi_m | \psi_n \rangle} \quad (\text{A.4})$$

si las autofunciones han sido previamente normalizadas entonces

$$\langle \psi_m | \psi_n \rangle = \delta_{mn} . \quad (\text{A.5})$$

Por lo tanto

$$\langle H \rangle = \frac{\sum_n |C_n|^2 E_n}{\sum_n |C_n|^2} \quad (\text{A.6})$$

$$\langle H \rangle - E_0 = \frac{\sum_n |C_n|^2 E_n}{\sum_n |C_n|^2} - E_0 \quad (\text{A.7})$$

$$\langle H \rangle = \frac{\sum_n |C_n|^2 (E_n - E_0)}{\sum_n |C_n|^2} + E_0 . \quad (\text{A.8})$$

Pero la energía del estado base es por definición el autovalor más pequeño, por lo que  $E_0 \leq E_n$  entonces

$$\langle H \rangle \geq E_0 .$$

□



# Apéndice B

## Aproximación de campo central

Consideremos la siguiente expresión

$$T_{ki} = \sum_{ki} |\langle i, m_i | \mathbf{D} | k, m_k \rangle|^2, \quad (\text{B.1})$$

donde  $\mathbf{D} = e\mathbf{r}$  es el operador de momento dipolar y elemento de la matriz de transición dipolar

$$\langle i | \mathbf{r} | k \rangle = \int_0^\infty R_{n_i l_i}^*(r) r R_{n_k l_k}(r) r^2 dr \int_\Omega Y_{l_i m_i}^*(\hat{r}) \hat{r} Y_{l_k m_k}(\hat{r}) d\Omega. \quad (\text{B.2})$$

Considere la siguiente expansión para el operador de posición

$$\mathbf{r} = \frac{1}{2}[(x + iy) + (x - iy)]\hat{x} + \frac{1}{2i}[(x + iy) - (x - iy)]\hat{y} + z\hat{z}, \quad (\text{B.3})$$

donde  $\mathbf{r}$ , dado en coordenadas esféricas, puede escribirse de la siguiente manera:

$$\mathbf{r} = r\hat{r} = \frac{r}{2}(\sin\theta e^{i\varphi} + \sin\theta e^{-i\varphi})\hat{x} + \frac{r}{2i}(\sin\theta e^{i\varphi} - \sin\theta e^{-i\varphi})\hat{y} + r\cos\theta\hat{z}. \quad (\text{B.4})$$

Para llevar acabo las integrales angulares hacemos uso de las siguientes relaciones de recurrencia:

$$\begin{aligned} \cos\theta Y_l^m &= \left[ \frac{(l-m+1)(l+m+1)}{(2l+1)(2l+3)} \right]^{1/2} Y_{l+1}^m + \left[ \frac{(l-m)(l+m)}{(2l-1)(2l+1)} \right]^{1/2} Y_{l-1}^m \\ e^{i\varphi} \sin\theta Y_l^m &= - \left[ \frac{(l+m+1)(l+m+2)}{(2l+1)(2l+3)} \right]^{1/2} Y_{l+1}^{m+1} + \left[ \frac{(l-m)(l-m-1)}{(2l-1)(2l+1)} \right]^{1/2} Y_{l-1}^{m+1} \\ e^{-i\varphi} \sin\theta Y_l^m &= \left[ \frac{(l-m+1)(l-m+2)}{(2l+1)(2l+3)} \right]^{1/2} Y_{l+1}^{m-1} - \left[ \frac{(l+m)(l+m-1)}{(2l-1)(2l+1)} \right]^{1/2} Y_{l-1}^{m-1}. \end{aligned}$$

Escribiendo de manera más compacta  $\langle i|z|k \rangle \equiv z_{n_k l_k m_k}^{n_i l_i m_i}$  y, haciendo uso de la primera relación de recurrencia, podemos expresar el elemento de la matriz de transición en términos de  $l$  y  $m$

$$\begin{aligned}
 z_{n_k l_k m_k}^{n_i l_i m_i} &= \int_0^\infty R_{n_i l_i}^* r R_{n_k l_k} r^3 dr \int_\Omega d\Omega Y_{l_i m_i}^* \cos\theta Y_{l_k m_k} \\
 &= \int_0^\infty R_{n_i l_i}^* r R_{n_k l_k} r^3 dr \left\{ \int_\Omega d\Omega Y_{l_i m_i}^* \left[ \frac{(l_k - m_k + 1)(l_k + m_k + 1)}{(2l_k + 1)(2l_k + 3)} \right]^{1/2} Y_{l_k + 1, m_k} \right. \\
 &\quad \left. + \left[ \frac{(l_k - m_k)(l_k + m_k)}{(2l_k - 1)(2l_k + 1)} \right]^{1/2} Y_{l_k - 1, m_k} \right\} \\
 &= \int_0^\infty R_{n_i l_i}^* r R_{n_k l_k} r^3 dr \left\{ \left[ \frac{(l_k - m_k + 1)(l_k + m_k + 1)}{(2l_k + 1)(2l_k + 3)} \right]^{1/2} \delta_{l_i l_{k+1}} \delta_{m_i m_k} \right. \\
 &\quad \left. + \left[ \frac{(l_k - m_k)(l_k + m_k)}{(2l_k - 1)(2l_k + 1)} \right]^{1/2} \delta_{l_i l_{k-1}} \delta_{m_i m_k} \right\}. \tag{B.5}
 \end{aligned}$$

Similarmente para el resto de la componentes y haciendo uso del resto de las relaciones de recurrencia tenemos que:

$$\begin{aligned}
 (x \pm iy)_{n_k l_k m_k}^{n_i l_i m_i} &= \int_0^\infty R_{n_i l_i}^* r R_{n_k l_k} r^3 dr \left\{ \left[ \frac{(l_k \pm m_k + 1)(l_k \pm m_k + 2)}{(2l_k + 1)(2l_k + 3)} \right]^{1/2} Y_{l_k + 1, m_k \pm 1} \right. \\
 &\quad \left. \mp \left[ \frac{(l_k \mp m_k)(l_k \mp m_k + 1)}{(2l_k - 1)(2l_k + 1)} \right]^{1/2} Y_{l_k - 1, m_k \pm 1} \right\}. \tag{B.6}
 \end{aligned}$$

De acuerdo a la regla de selección los términos diferentes de cero en la ecuación (B.5) serán aquellos que cumplan con las siguientes condiciones:  $\Delta m = m_i - m_k = 0$  y  $\Delta l = l_i - l_k = \pm 1$ . Por lo que las componentes que sobreviven de  $z_{n_k l_k m_k}^{n_i l_i m_i}$  son:

$$\begin{aligned}
 z_{n_k l_k m_k}^{n_i, l_k + 1, m_i} &= \left[ \frac{(l_k + 1)^2 - m_k^2}{(2l_k + 1)(2l_k + 3)} \right]^{1/2} R_{n_k l_k}^{n_i, l_k + 1}, \\
 z_{n_k l_k m_k}^{n_i, l_k - 1, m_i} &= \left[ \frac{(l_k^2 - m_k^2)}{(2l_k - 1)(2l_k + 1)} \right]^{1/2} R_{n_k l_k}^{n_i, l_k - 1}, \tag{B.7}
 \end{aligned}$$

Donde

$$R_{n_k l_k}^{n_i l_i} = \int_0^\infty R_{n_i l_i}^*(r) R_{n_k l_k}(r) r^3 dr. \tag{B.8}$$

Nuevamente y de acuerdo a la regla de selección los términos diferentes de cero en la ecuación (B.6) serán aquellos que cumplan con las siguientes condiciones:  $\Delta m = m_i - m_k = \pm 1$  y

$\Delta l = l_i - l_k = \pm 1$ . Por lo que las componentes que sobreviven son

$$\begin{aligned}
(x + iy)_{n_k l_k m_k}^{n_i l_k + 1, m_k + 1} &= \left[ \frac{(l_k + m_k + 1)(l_k + m_k + 2)}{(2l_k + 1)(2l_k + 3)} \right]^{1/2} R_{n_k l_k}^{n_i, l_k + 1}, \\
(x + iy)_{n_k l_k m_k}^{n_i l_k - 1, m_k + 1} &= - \left[ \frac{(l_k - m_k)(l_k - m_k - 1)}{(2l_k - 1)(2l_k + 1)} \right]^{1/2} R_{n_k l_k}^{n_i, l_k - 1}, \\
(x - iy)_{n_k l_k m_k}^{n_i l_k + 1, m_k - 1} &= - \left[ \frac{(l_k - m_k + 1)(l_k - m_k + 2)}{(2l_k + 1)(2l_k + 3)} \right]^{1/2} R_{n_k l_k}^{n_i, l_k - 1}, \\
(x - iy)_{n_k l_k m_k}^{n_i l_k - 1, m_k - 1} &= \left[ \frac{(l_k + m_k)(l_k + m_k - 1)}{(2l_k - 1)(2l_k + 1)} \right]^{1/2} R_{n_k l_k}^{n_i, l_k - 1}. \tag{B.9}
\end{aligned}$$

Si todas las direcciones son equivalentes en el espacio, entonces el átomo puede estar en cualquiera de los  $m_k$  estados con la misma probabilidad. Sumando todas las intensidades de las transiciones desde un cierto estado  $|n_k, l_k, m_k\rangle$  a todos los subniveles de  $m_i$  del nivel  $n_i, l_i$ , sin tener en cuenta la dirección de la polarización del fotón que interactúa, uno puede encontrar que la suma es independiente de  $m_i$ . Sustituyendo  $|k\rangle \equiv |n_k, l_k, m_k\rangle$  y  $|i\rangle \equiv |n_i, l_i, m_i\rangle$  tenemos que para la transición  $l_i = l_k + 1$ ,

$$T_{ki} = \sum_{m_i} |\langle n_i, l_{k+1}, m_i | \mathbf{r} | n_k, l_k, m_k \rangle|^2 \tag{B.10}$$

$$= \sum_{m_i} |\langle n_i, l_{k+1}, m_i | \frac{1}{2} [(x + iy) + (x - iy)] \hat{x} + \frac{1}{2i} [(x + iy) - (x - iy)] \hat{y} + z \hat{z} | n_i, l_i, m_i \rangle|^2$$

$$\begin{aligned}
T_{ki} &= \sum_{m_i} \left\{ \frac{1}{4} |\langle n_i, l_{k+1}, m_i | (x + iy) + (x - iy) | n_i, l_i, m_i \rangle|^2 \right. \\
&\quad \left. + \frac{1}{4} |\langle n_i, l_{k+1}, m_i | (x + iy) - (x - iy) | n_i, l_i, m_i \rangle|^2 + |\langle n_i, l_{k+1}, m_i | z | n_i, l_i, m_i \rangle|^2 \right\} \tag{B.11}
\end{aligned}$$

Usando las ecuaciones (B.7) y (B.9) para reescribir los elementos de matriz tenemos que:

$$\begin{aligned}
 T_{ki} &= \sum_{m_i} \left\{ \frac{1}{4} \left| (x + iy)_{n_k l_k m_k}^{n_i l_k + 1, m_i} + (x - iy)_{n_k l_k m_k}^{n_i l_k + 1, m_i} \right|^2 \right. \\
 &\quad \left. + \left\{ \frac{1}{4} \left| (x + iy)_{n_k l_k m_k}^{n_i l_k + 1, m_i} - (x - iy)_{n_k l_k m_k}^{n_i l_k + 1, m_i} \right|^2 + \left| z_{n_k l_k m_k}^{n_i, l_k + 1, m_i} \right|^2 \right\} \right\} \\
 &= \frac{1}{2} \left| (x + iy)_{n_k l_k m_k}^{n_i l_k + 1, m_k + 1} \right|^2 + \frac{1}{2} \left| (x - iy)_{n_k l_k m_k}^{n_i l_k + 1, m_k + 1} \right|^2 + \left| z_{n_k l_k m_k}^{n_i, l_k + 1, m_i} \right|^2 \\
 &= \frac{1}{2} \left[ \frac{(l_k + m_k + 1)(l_k + m_k + 2)}{(2l_k + 1)(2l_k + 3)} - \frac{(l_k - m_k + 1)(l_k - m_k + 2)}{(2l_k + 1)(2l_k + 3)} \right] \left| R_{n_k l_k}^{n_i, l_k + 1} \right|^2 \\
 &\quad + \left[ \frac{(l_k + 1)^2 - m_k^2}{(2l_k + 1)(2l_k + 3)} \right] \left| R_{n_k l_k}^{n_i, l_k + 1} \right|^2 \\
 T_{ki} &= \frac{l_k + 1}{2l_k + 1} \left| R_{n_k l_k}^{n_i, l_k + 1} \right|^2. \tag{B.12}
 \end{aligned}$$

Por lo que la probabilidad de transición espontánea se puede expresar en términos del momento angular  $l_k$  del estado  $|m_k, n_k, l_k\rangle$ . En donde se han eliminado todas las integrales con dependencia angular y toda la contribución para el elemento  $A_{ki}$ , estará en la parte radial de los elementos cuadrados de la matriz de transición dipolar:

$$A_{ki} = C \omega_{ki}^3 \frac{l_k + 1}{2l_k + 1} \left| R_{n_k l_k}^{n_i, l_k + 1} \right|^2. \tag{B.13}$$

De manera similar, y tomando como punto de partida la ecuación (B.12) para una transición desde un nivel excitado hacia uno de menor energía (donde  $l_i = l_k - 1$ ) tenemos que:

$$\begin{aligned}
 T_{ki} &= \frac{1}{2} \left| (x + iy)_{n_k l_k m_k}^{n_i l_k - 1, m_k - 1} \right|^2 + \frac{1}{2} \left| (x - iy)_{n_k l_k m_k}^{n_i l_k - 1, m_k - 1} \right|^2 + \left| z_{n_k l_k m_k}^{n_i, l_k + 1, m_i} \right|^2 \\
 &= \frac{1}{2} \left[ \frac{(l_k - m_k)(l_k - m_k - 1)}{(2l_k - 1)(2l_k + 1)} + \frac{(l_k + m_k)(l_k + m_k - 1)}{(2l_k - 1)(2l_k + 1)} \right] \left| R_{n_k l_k}^{n_i, l_k - 1} \right|^2 \\
 &\quad + \left[ \frac{(l_k)^2 - m_k^2}{(2l_k - 1)(2l_k + 1)} \right] \left| R_{n_k l_k}^{n_i, l_k - 1} \right|^2 \\
 T_{ki} &= \frac{l_k}{2l_k + 1} \left| R_{n_k l_k}^{n_i, l_k - 1} \right|^2. \tag{B.14}
 \end{aligned}$$

En consecuencia, la probabilidad de transición espontánea ahora puede ser escrita como:

$$A_{ki} = C \omega_{ki}^3 \frac{l_k}{2l_k + 1} \left| R_{n_k l_k}^{n_i, l_k - 1} \right|^2. \tag{B.15}$$

# Bibliografía

- [1] Z. K. Tang, Y. Nouze and T. J. Goto, *J. Phys. Soc. Japan* **61**, 2943 (1992).
- [2] K. H. Frank, R. Didde, H. J. Sanger and W. Eberhardt, *Phys. Rev. B* **39**, 940 (1989).
- [3] J. Cioslowski and E. Fleischmann, *J. Chem. Phys.* **94**, 3730 (1991).
- [4] J. P. Connerade, V. K. Dolmatov, P. A. Lakshmi and S. T. Manson, *J. Phys., B: At. Mol. Opt. Phys.* **32**, L239-245 (1999); J. P. Connerade, V. K. Dolmatov and S. T. Manson, *J. Phys., B: At. Mol. Opt. Phys.* **32**, L395-403 (1999).
- [5] N. Aquino, *Adv. Quant. Chem.* **57**, 123 (2009); F. M. Fernández and E. A. Castro, 1982 *kinam*, **4**, 193-223 (1982).
- [6] K. D. Sen, J. Garza, R. Vargas and N. Aquino, *Phys. Lett. A* **295**, 299 (2002).
- [7] E. M. Korson and I Kaplan, *Phys. Rev.* **71**, 130 (1947).
- [8] L. Bányai and S. W. Koch, *Semiconductor Quantum Dots*(World Scientific, London, 1993).
- [9] W. Jaskólski, *Phys. Rep.* **271**, 1 (1996).
- [10] N. Aquino, E. Castaño, V. Granados and G. Campoy, *Eur. J. Phys.* **22**, 645 (2001).
- [11] G. Campoy, N. Aquino and V. Granados, *J. Phys. A: Math. Gen. Phys.* **35** 1 (2002).
- [12] P. O. Fröman, S. Yngve and N. J. Fröman, *J. Math. Phys.* **28**, 1813 (1987); S. J. Yngve, *J. Math. Phys.* **29**, 931 (1988).
- [13] A. L. Buchachenko, *J. Phys. Chem. A* **105**, 5839 (2001).
- [14] A. Michels, J. de Boer and A. Bijl, *Physica* **4**, 981 (1937).
- [15] E. Ley-Koo and S. Rubinstein, *J. Chem. Phys.* **71**, 351 (1979).
- [16] G. D. Smith, *Numerical Solution of Partial Differential Equations: Finite Difference methods*,(Claredon Press, Oxford 1985).
- [17] B. Lindberg, *J. Chem. Phys.* **88** (1988) 3805.
- [18] J. Garza, R. Vargas and A. Vela, *Phys. Rev.* **EE58**, 3949 (1998).

- 
- [19] N. Aquino, *Mol. Phys.* **107** (2009) 2319.
- [20] N. Aquino, *Int. J. Quant. Chem.* **54**, 107 (1995).
- [21] T. Guillot, *Planet. Space Sci.* **47**, 1183 (1999).
- [22] N. Aquino, A. Flores-Riveros and J. F. Rivas-Silva, *Phys. Lett. A* **307/5-6**, 326 (2003); A. Flores-Riveros and A. Rodríguez-Contreras, *Phys. Lett. A* **372**, 6175 (2008).
- [23] A. Flores-Riveros, N. Aquino and H. E. Montgomery, Jr. *Phys. Lett. A* **374**, 1246-1252 (2010).
- [24] N. Aquino, Jorge Garza, A. Flores-Riveros, J. F. Rivas-Silva and K. D. Sen *J. Chem. Phys.* **124**, 054311 (2006).
- [25] F. M. Fernández, N. Aquino and A. Flores-Riveros, *Int. J. Quant. Chem.*, **112**, 823-828 (2012).
- [26] N. Aquino and A. Flores-Riveros, *Electronic Structure of Quantum Confined Atoms and Molecules* k. D. Sen, Editor, Chap. 3, p 59, Springer International Publishing Switzerland, 2014.
- [27] N. Aquino, A. Flores-Riveros and J. F. Rivas-Silva, *Phys. Lett. A* **377**, 2062-2068 (2013).
- [28] L. W. Alvarez, *Phys. Rev.* **105**, 1127 (1957); J. D. Jackson, *Phys. Rev.* **106**, 330 (1957); S. E. Jones, *Nature* **321**, 127 (1986); P. Froelich, A. Flores-Riveros and S. Alexander, *Phys. Rev. A* **46**, 2330 (1992); P. Froelich and A. Flores-Riveros, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 1595 (1993).
- [29] A. C. Dillon, K. M. Jones, T. A. Bekkedahl, C. H. Kiang, D. S. Bethune and J. M. Hebel, *Nature* **386**, 377 (1997).
- [30] M. Saunders, H. A. Jiménez-Vázquez, R. J. Cross, S. Mrockzowski, M. L. Gross, D. E. Giblin and R. J. Poreda, *Am. Chem. Soc.* **116**, 2193 (1994).
- [31] H. Shinohara, *Rep. Prog. Phys.* **63**, 843 (2000).
- [32] K. Kuroboti and Y. Murata, *Science* 29 July 2011: 613-616.
- [33] V. K. Dolmatov, A.S. Baltenkov, J. P. Connerade and S. T. Manson, *Radiat. Phys. Chem.* **70** 417 (2004).
- [34] V. K. Dolmatov, P. Brewer and S. T. Manson, *Phys. Rev. A* **78**, 013415 (2008).
- [35] *Advances in Quantum Chemistry*, **57**, Elsevier (2009).
- [36] J. L. Marín and S. A. Cruz, *J. Phys.* **59** (1991) 931.
- [37] J.L. Marín and S. A. Cruz, *J. Phys. B.* **24** (1991) 2899.

- [38] Y. P. Varshni, *J. Phys. B: At. Mol. Opt.* **30** (1997) 589.
- [39] A. Solórzano, N. Aquino and A. Flores-Riveros, *Can. J. Phys.* **94**:894-901 (2016).
- [40] N. Aquino, G. Campoy, H. E. Montgomery, *Int. J. Quantum Chem.*, **107**, 1548, (2007).
- [41] Ira N. Levine, *Quantum Chemistry*, Pearson Education Inc., 2009.
- [42] A. Sommerfeld, H. Welker, *Ann. Phys.* **32** (1938) 56.
- [43] Lj Stevanović, *J. Phys. B* **43** (2010) 165002.
- [44] V. K. Dolmatov, J. L. King, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **45** (2012) 225003.
- [45] A. Corney, *Atomic and Laser Spectroscopy* (Oxford University Press, New York, 1977).
- [46] W. Demtröder, *Atoms, Molecules and Photons, And introduction to atomic, Molecular and Quantum Physics* (Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2006).
- [47] A. K. Pradhan and S. N. Nahar, *Atomic Astrophysics and Spectroscopy* (Cambridge University Press, Cambridge, 2011), pp 81-83.
- [48] S. Goldman, C. Joslin, *J. Phys. Chem.* **96** (1992) 6021.
- [49] R. Cabrera- Trujillo, S. A. Cruz, *Phys. Rev. A* **87** (2013) 012502.
- [50] C. Laughlin, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **37** (2004) 4085.
- [51] M. E. Madjet, T. Renger, D. E. Hopper, M. A. McCune, H. S. Chakraborty, J. M. Rost and S. T. Manson, *Phys. Rev. A* **81**, 013202 (2010).
- [52] L. Dunchs and S. Yang, *Small* **3**, 1298 (2007).
- [53] W. Harneit, C. Boehme, S. Schaefer, K. Huebner, K. Fostiropoulos, and K. Lips, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 216601 (2007).
- [54] W. Harneit, *Phys. Rev. A* **65**, 032322 (2002).
- [55] Dietel et al, *J. Am. Chem. Soc.* 121, p. 2432 (1999).
- [56] A. Takeda, Y. Yokoyama, S. Ito, T. Miyazaki, H. Shimotani, K. Yakihaya, T. Kakiuchi, H. Sawa, H. Takagi, K. Kitazawa, and N. Dragoe, *Chem. Commun.* **8**, 912 (2006).
- [57] T. Akasaka, S. Nagase, Eds., *Endofullerenes: A New Family of Carbon Clusters* (Kluwer Academic, Dordrecht, Netherlands, 2002).
- [58] K. Kurotobi and Y. Murata. *Science.* **333** 2011.
- [59] Y. Rubin, *Chem. Eur. J.* **3**, 1009 (1997).
- [60] M. Murata, Y. Murata, K. Komatsu, *Chem. Commun.* 2008, 6083 (2008).

- 
- [61] J. H. Weaver, J.L. Martins, T. Komeda, Y. Chen, T. R. Ohno, G. H. Kroll, N. Troullier, R. E. Haufler, and R. E. Smalley, *Phys. Rev. Lett.***66**, 1741 (1991).
- [62] J. H. Weaver and D. M. Poirer, in *Solid state Physics*, edited by H. Ehrenreich and F. Spaepen, (Academic Press, New York, 1994), Vol. 48.
- [63] P. J. Benning, D. M. Poirier, N. Troullier, J. L. Martins, J. H. Weaver, R. E. Haufler, L. P. Chibante, and R. E. Smalley, *Phys. Rev. B* **44**, 1962 (1991).
- [64] J. Wu, Z. Shen, D. Dessau, R. Cao, D. Marshall, P. Pianetta, I. Lindau, X. Yang, J. Terry, D. King, B. Wells, D. Elloway, H. Wend, C. Brown, H. Hunziker, and M. de Vries, *Physica (Amsterdam)* **197 C**, 251 (1992).
- [65] Y. B. Xu, M. Q. Tan, and U. Becker, *Phys. Rev. Lett.***76**, 19 3538 (1996).
- [66] A. S. Baltenkov, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.***32** 2745 (1999).
- [67] E. M. Nascimento, F. V. Prudente, M. N. Guimarães and A. M. Maniero, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **44** 015003 (7pp) (2011).
- [68] L. S. Wang, J. M. Chai, Y. Diener, M. Smalley, R. E. Z Phys D. **26** S297-S305 (1993).
- [69] V. K. Dolmatov, D. A. Keating, arXiv:1109.5292 [Atomic-Physics] (24 Sep 2011).
- [70] V. K. Dolmatov, P. Brewer, S. T. Manson, *Phys. Rev. A* **78** 013415 (2008).
- [71] R. G. Parr and W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*(Oxford University Press, New York, 1989).
- [72] A. C. Santiago, R. Vargas and J. Garza, *J. Mex. Chem. Soc.* **56(3)**, 170-274 (2012).
- [73] J. P. Connerade, V. H. Dolmatov and P.A. Lakshmi, *J. Phys. B* **33** (2000) 251.
- [74] J. R. Sabin, E. Brändas and S. A. Cruz, editors of *Adv. Quantum Chem.*, where volumes 57 and 58 are entirely devoted to the theory of confined quantum systems.



# ANEXO

894



ARTICLE

## Compression effects on dipole transitions and state lifetimes for a hydrogen atom

A. Solórzano, N. Aquino, and A. Flores-Riveros

**Abstract:** The quantum mechanical problem of a hydrogen atom placed at the center of an impenetrable sphere of radius  $r_0$  is solved by using two different methods, where, in the first, a trial wave function, consisting of a hydrogen-like function times a cutoff factor that ensures fulfillment of Dirichlet boundary condition, is proposed, whereas in the second, the radial Schrödinger equation is solved by means of an accurate numerical technique. We computed the energies for the ground and first excited states of S-, P-, and D-symmetry, as well as dipole transitions, oscillator strengths, and a few state lifetimes. Although the variational method and the numerical solution are found to give similar qualitative behaviours, which, in general, compare reasonably well with some results published previously, the 2p state lifetimes obtained in the present calculations appear to be at variance with the latter at some particular box radii.

*Key words:* confined hydrogen atom, variational calculations, dipole transitions, oscillator strengths, lifetime.

**Résumé :** Deux méthodes sont ici utilisées pour étudier le problème quantique d'un atome d'hydrogène placé au centre d'une sphère impénétrable de rayon  $r_0$ . Dans la première, nous proposons une fonction d'onde d'essai qui consiste en une fonction de type hydrogène, avec un seuil de coupure de façon à satisfaire la condition limite de Dirichlet. Dans la seconde, nous solutionnons l'équation radiale de Schrödinger par méthode numérique précise. Nous calculons les énergies pour le fondamental et les premiers états excités de symétrie S, P et D, ainsi que les transitions dipolaires, les forces d'oscillateur et les temps de vie pour quelques états. Même si la méthode variationnelle et la solution numérique décrivent qualitativement le même comportement en général, et se comparent raisonnablement bien avec des résultats déjà publiés, le temps de vie de l'état 2p obtenu ici est en désaccord avec ces derniers pour certains rayons. [Traduit par la Rédaction]

*Mots-clés :* atome d'hydrogène confine, calcul variationnel, transitions dipolaires, forces d'oscillateur, temps de vie.

### 1. Introduction

Confined quantum systems have prompted a wide variety of applications in physics and chemistry, where some refer to the electronic structure of atoms and molecules subjected to external high pressures, cell models in liquid state, atoms embedded in fullerenes, zeolite cages, helium droplets [1–8], and specific heat of a crystal under high pressures [9], among others. Further applications in this regard are given in the review articles refs. [6, 7], and book chapter ref. [8]. A growing interest in the study of quantum systems under compression has been clearly manifested given the increasing number of papers on the subject over the last 10 years.

Michels et al. [10] proposed the confined hydrogen atom (CHA) model to analyze polarizability changes in the hydrogen atom when subjected to high external pressure. The model consists of a nucleus clamped at the center of a spherical cavity with impenetrable walls that simulate the potential energy generated for all charges around a single hydrogen atom, where the electron moves in the interior of a spherical box under Coulomb interactions. After Michels et al.'s work, many papers on that problem have been published, giving rise to a variety of methods that provide analytical as well as numerical solutions [6].

One of the simplest approaches was given by the so-called direct variational method (DVM) [11, 12], applied to the hydrogen atom and harmonic oscillator confined by spherical boxes [11]. Varshni

[13] improved the trial wave functions proposed by Marín and Cruz [12], obtaining accurate energy eigenvalues for small cavity confinement regimes. In those papers the authors studied the 1s, 2p, and 3d state energy eigenvalues — whose eigenfunctions, corresponding to the lowest energy for each symmetry, are of course nodeless — in terms of the spherical cavity radius.

The DVM represents one of the simplest approaches to study quantum confined systems subjected to Dirichlet boundary conditions. The energy values obtained by such a method can be used as starting or reference points to introduce more refined models like the shooting method, which leads to accurate solutions of the radial Schrödinger equation. The DVM results provide a qualitative behavior of the confined system that is fairly close to the one obtained via more elaborate theoretical frameworks.

In the original DVM approach the trial wave function is constructed as a product of a free particle  $\psi$  function (unbounded) times a cutoff factor,  $\chi$ , where the most widely used is of the form  $\chi = r_0 - r$ , as a function of the spherical cavity radius, which ensures fulfillment of Dirichlet boundary condition (vanishing of the trial function at the cavity edge), because the CHA is embedded in an impenetrable sphere.

In the present work we propose a simple extension within the DVM framework that allows one to calculate the ground and first excited state for each of the symmetries here considered (i.e., we obtain energy eigenvalues and eigenfunctions of the (1s, 2s), (2p, 3p),

Received 2 July 2015. Accepted 7 June 2016.

**A. Solórzano and A. Flores-Riveros.** Instituto de Física, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Apartado Postal J-48, 72570 Puebla, Pue., Mexico.

**N. Aquino.** Departamento de Física, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Apartado Postal 55-534, 09340 México D.F., Mexico.

**Corresponding author:** N. Aquino (email: [naa@xanum.uam.mx](mailto:naa@xanum.uam.mx)).

Copyright remains with the author(s) or their institution(s). Permission for reuse (free in most cases) can be obtained from [RightsLink](#).