



BIBLIOTECA DEL D.I.F.U.S.

UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

DEPARTAMENTO DE INVESTIGACIÓN EN FÍSICA

Un modelo semicontinuo para los centros F_2^+
en Halogenuros Alcalinos



TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS (FÍSICA)

PRESENTA

SERGIO GRIJALVA CASTILLO

Hermosillo, Sonora, Marzo de 2008

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



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



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

Contenido

Introducción	1
Capítulo 1 Centros de Color	4
1.1 Formación de los centros F	5
1.2 Clasificación de los Centros de Color	14
1.3 Caracterización de los Centros F_2^+	14
Capítulo 2. Centros F_2^+	16
2.1 Experimento de Mollenauer	16
Capítulo 3. Modelo de Potencial	19
3.1 Propuesta del Potencial	19
3.2 Ecuación de Schroedinger.....	23
Capítulo 4 Resultados y Discusión	31
Conclusiones.....	43
Apéndices.....	44
Bibliografía.....	68

Introducción

Los centros de color son impurezas dentro de un material halogenuro alcalino y son responsables del coloramiento de dichos materiales cuando se les hace incidir radiación electromagnética. Desde el siglo pasado los centros de color han sido objeto de una gran cantidad de estudios tanto teóricos como experimentales debido a su posible utilización en diversas ramas de la ciencia; por ejemplo, el desarrollo de la física nuclear ha requerido materiales que tengan una alta estabilidad ante daños por radiación, también estos defectos han sido utilizados para encontrar criterios de seguridad para guardar materiales de desechos radioactivos, y más recientemente, han sido objeto de estudio debido al papel relevante que han tenido estos defectos en distintas aplicaciones con nuevas e inusuales propiedades a escala nanométrica.

El descubrimiento de la acción láser en $\text{NaCl}:\text{OH}^-$ también introdujo los centros de color en la forma $(F_2^+)_H$, los cuales combinan las características ópticas de los centros F_2^+ (alta intensidad del oscilador y eficiencia cuántica) junto con la estabilidad debido al efecto de las impurezas de anión vecinas [1]. También algunos láseres que usan centros de color en cristales halogenuros alcalinos pueden entregar una potencia cerca del rango del infrarrojo 0.8 – 4.0 μm [2], este rango hace importantes a los láseres de estado sólido para la espectroscopía molecular, la detección de contaminantes, la comunicación por fibra óptica y otros campos de investigación científica.

En particular el centro de color conocido como centro F_2^+ fue descubierto [3] como un centro de acción láser. Para su estudio se aplicó el modelo teórico del ion molecular H_2^+ con bastante éxito; sin embargo hubo aspectos que no lograron explicarse por completo, como

por ejemplo el orden de los niveles de energía [4], ello nos ha motivado a buscar un nuevo modelo que se adecue a la realidad física de esta impureza.

Actualmente el novel concepto de sistema cuántico confinado ha sido muy útil para analizar y describir problemas en los cuales las características principales del sistema a estudiar son que sus dimensiones sean del orden de nanómetros y la existencia de un confinamiento espacial de algún tipo sobre el sistema. Por ejemplo, si algún electrón está confinado a moverse en una dirección espacial dentro de un cristal podríamos modelar a la partícula y al confinamiento como un alambre cuántico; si estamos hablando de un electrón confinado a moverse libremente dentro de una región muy pequeña dentro de algún cristal, entonces estamos hablando de un punto cuántico y a partir de dicho modelo podemos estudiar las propiedades y características de dicho sistema. Este concepto es el que aplicaremos nosotros en este trabajo.

El trabajo se ha organizado de la siguiente forma: En el primer capítulo se presenta información referente a los centros color, sus características y su utilidad como generadores de láseres, y también se comentan dos de las dos técnicas más ampliamente utilizadas para crear impurezas de centro F en halogenuros alcalinos; también en este capítulo se incorpora información acerca de las impurezas F_2^+ , las cuales son agregados de centros F y cuyo estudio es el propósito del presente trabajo.

En el capítulo 2 se hace referencia a la evidencia experimental obtenida por Mollenauer [4], en la cual se logró medir las transiciones entre los primeros cinco niveles de energía del centro F_2^+ .

En el capítulo 3 presentamos de manera detallada el modelo teórico que se propone para describir al centro F_2^+ .

En el capítulo 4 presentamos los resultados y conclusiones obtenidos, los cuales se comparan con los correspondientes resultados obtenidos por el trabajo experimental de Moltenauer [4].

Para finalizar, presentamos algunas conclusiones referentes al trabajo aquí desarrollado.

Capítulo 1

Centros de color

Los centros de color son defectos atómicos que producen bandas de absorción óptica en cristales los cuales, de otra forma, serían transparentes; por ejemplo los cristales de halogenuros alcalinos (HA). Se trata de un fenómeno general encontrado en un rango muy amplio de materiales. Un ejemplo muy conocido de centros F en halogenuros alcalinos es el caso del cloruro de sodio (NaCl), en el cual los centros F producen una banda de absorción óptica que va hacia el extremo azul del espectro visible, de modo que los cristales se observan amarillos cuando transmiten luz; de manera similar los centros F en cloruro de potasio (KCl) lo hacen aparecer de color magenta, mientras que el bromuro de potasio (KBr) aparece azul. Los centros de color pueden ser producidos por radiación gama o rayos X, por agregación de impurezas, así como a través de un proceso de electrólisis.

En la figura 1 podemos observar los picos de absorción de los centros F y de algunos de sus agregados en una muestra de KCl después de haber sido irradiados con una radiación ionizante [5].

Los agregados F_2 , F_3 , y F_4 se refieren a que dos vacancias de anión adjuntas atrapan a dos electrones, tres vacancias de anión adjuntas atrapan a tres electrones y así respectivamente. Estas absorciones son causadas por las transiciones electrónicas en los centros de color.

Entre las distintas aplicaciones prácticas de los centros de color se pueden mencionar su uso en dosimetría de radiaciones, en dispositivos de memoria de alta densidad, así como en la construcción de láseres sintonizables. [6]

Las impurezas juegan un papel importante en el fenómeno de los centros de color, ciertas

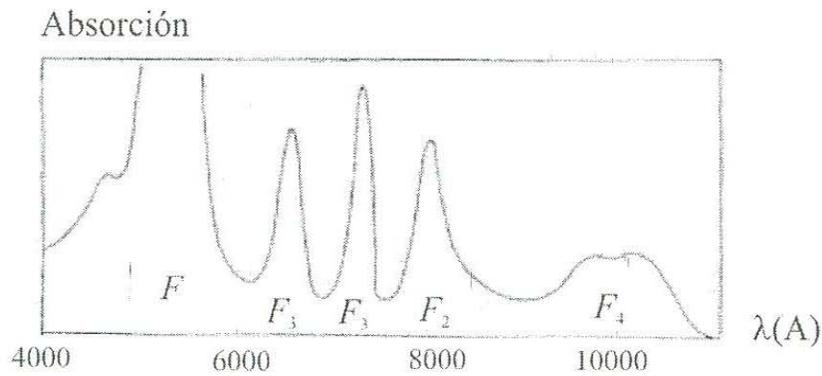


Figura 1: Espectro de absorción óptica para el cloruro de potasio medido a 95 K después de ser irradiado con rayos X a temperatura ambiente.

impurezas en cristales iónicos producen bandas de color características para iones extraños, por ejemplo el hidrógeno puede incorporarse dentro del halogenuro alcalino y dar como resultado una absorción en la banda U , es decir en la región ultravioleta.

1.1 Formación de los centros F

Las vacancias ordinarias de red por sí solas no producen coloración en los cristales halogenuros alcalinos, aunque sí afectan la absorción en el ultravioleta. Existen diversos métodos de coloración entre los cuales podemos mencionar los siguientes:

1. Por introducción de impurezas químicas.
2. Por introducción de un exceso de iones metálicos (podemos calentar el cristal en un vapor de un metal alcalino y entonces enfriar súbitamente; un cristal de NaCl calentado en la presencia de un vapor de sodio resulta amarillo; un cristal de KCl calentado en vapor de potasio resulta púrpura). Esto también se conoce como coloración aditiva.
3. Por irradiación con rayos X, rayos β , o rayos γ , o por bombardeo de electrones o de neutrones.

4. Por electrólisis.

A continuación presentamos brevemente dos de los métodos anteriores.

1.1.1. Centros F creados a partir de un exceso de iones metálicos o coloración aditiva

Cuando un exceso de átomos alcalinos se agregan a un cristal halogenuro alcalino se genera un conjunto de vacancias de ion negativo. Puesto que el electrón de valencia de los átomos alcalinos no está limitado al átomo, sino que se mueve dentro del cristal, puede quedar atrapado en un sitio de vacancia de ion negativo, ya que en un arreglo periódico perfecto esta vacancia tiene el efecto de una carga positiva aislada, esto es, atrae y atrapa al electrón. Puede simularse el efecto electrostático de una vacancia de ion negativo agregando cargas positivas q a la carga normal $-q$ de un sitio de vacancia de ion negativo ocupada.

En la Figura 2 se muestra el modelo del centro F comúnmente aceptado. Debido a que la carga eléctrica de la vacancia de ion negativo es positiva y la carga del electrón es negativa, el centro F es eléctricamente neutro en la red debido a que el electrón en la vacancia sustituye a la carga del ion negativo faltante. Está claro que si la vacancia no tiene un electrón atrapado entonces ésta es positiva en términos eléctricos. Puede ocurrir que la vacancia atrape a dos electrones, en este caso la impureza es negativa y se le conoce como centro F' .

La vacancia atrapa al electrón debido a la fuerza Coulombiana que ejerce sobre él. El origen de esta fuerza Coulombiana se puede ubicar en el centro de la vacancia.

Existe un modelo teórico que se puede aplicar a los centros F conocido como el modelo de Simpson, en el cual se considera que el centro de la vacancia es equivalente a un núcleo de un átomo de hidrógeno. Es equivalente debido a que la vacancia, al igual que el núcleo

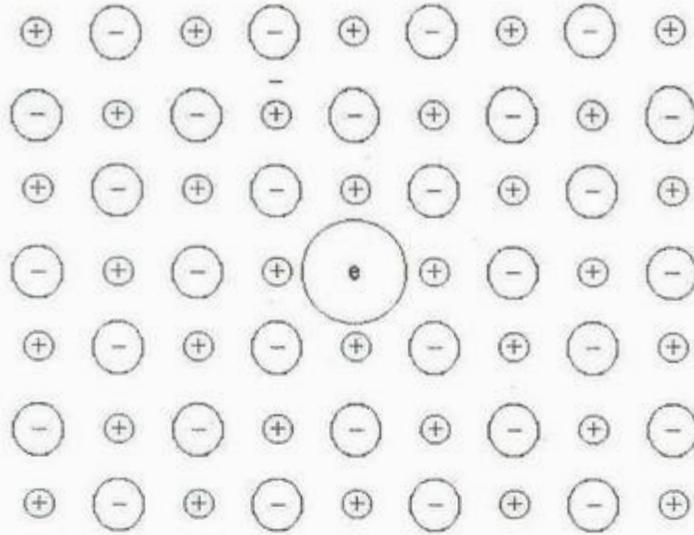


Figura 2: Esquema que muestra el modelo comunmente aceptado para el centro F .

del átomo de hidrógeno, tiene una carga positiva de igual magnitud a la del electrón pero de signo contrario. Sin embargo el núcleo del átomo de hidrógeno tiene masa y la vacancia de ion negativo no la tiene. Físicamente es preferible considerar que el electrón del centro F está cambiando de posición, pero que siempre está cerca de uno de los iones metálicos que rodean a la vacancia del halógeno.

Ahora que ya tenemos claro que para que se forme un centro F es necesario que se disponga de una vacancia de halógeno y de un electrón que se pueda atrapar en esa vacancia, estamos en posición de poder imaginar cómo se formarán los centros F en un cristal calentado en su propio vapor de metal.

Considérese el caso de cloruro de sodio calentado en vapor de sodio, en este caso el sodio no es iónico. Los átomos de sodio del vapor se absorben sobre la superficie del cristal de NaCl, es decir, se agregan a ella ocupando un lugar que normalmente correspondería a un ion metálico.

En la parte a) de la Figura 3 se muestra un fragmento de cristal (en dos dimensiones)

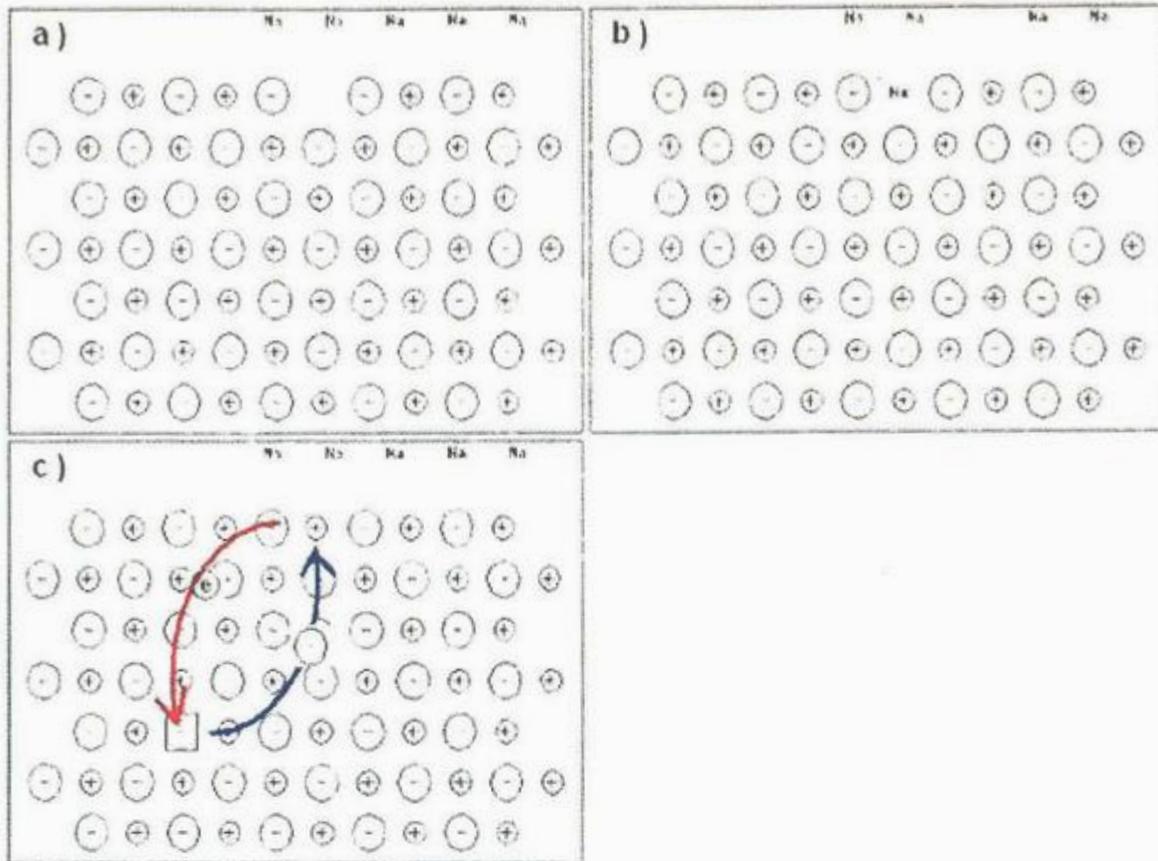


Figura 3:

que incluye a la superficie. En la parte b) el átomo absorbido se simboliza por el símbolo Na. A la derecha de ese átomo (siempre sobre la superficie) no hay otros iones. El átomo que se encuentra sobre la superficie no es estable energéticamente (en el lugar del átomo la configuración cristalina espera un ion) y es de esperarse que después de algún tiempo deje su lugar sobre la superficie o pierda el electrón que le sobra. En la parte c) se observa la creación del centro F . El electrón que pierde el átomo de sodio irá a la banda de conducción o, lo que es lo mismo, empezará a desplazarse de un ion de sodio a otro dentro del cristal. Ya tenemos un electrón disponible, pero, ¿de dónde saldrá la vacancia de halógeno que aún se necesita?

Al convertirse en ion el átomo de sodio estará listo para unirse con otros iones de cloro,

según la tendencia del cristal para ir alternando sus cargas positivas y negativas a lo largo de las tres direcciones del espacio. Entonces un ion de cloro puede saltar a la superficie de manera que sobre la superficie se empieza a completar una nueva capa cristalina (átomos de sodio absorbidos que han perdido un electrón y iones de cloro que salen del interior del cristal). En la parte c) de la figura 3 se observa al hueco que dejó el ion de cloro rodeado por cuatro cargas positivas (en tres dimensiones, que es el caso real, el hueco estará rodeado por seis iones positivos). Como el cristal está sometido a alta temperatura, la vacancia podrá moverse hacia el interior del cristal o, lo que es lo mismo, un ion de cloro que está en una capa cristalina más profunda que aquélla en donde está la vacancia saltará a ésta dejando un hueco más alejado de la superficie. Este proceso se puede repetir muchas veces hasta que la vacancia de ion negativo está lejos de la superficie. Ahora sólo falta que el electrón que ha cedido el átomo de sodio a la banda de conducción pase cerca de la vacancia de halógeno para que quede atrapado por la atracción eléctrica y el centro F quede formado.

1.1.2 Centros F creados a partir de radiación

La producción de defectos por radiación es un problema que ha adquirido una gran importancia en la física del estado sólido en los últimos treinta años, pero ¿cómo se produce la vacancia de halógeno con radiación? Recordemos que los rayos X son partículas de luz (fotones) de muy alta energía. ¿Son capaces de sacar un pesado ion de halógeno por choque directo? Tal vez si pensamos en electrones o neutrones que incidan sobre el cristal a altas velocidades podamos aceptar que el procedimiento de choque directo sea posible, sin embargo, hay casos en que los centros F se producen a bajas energías.

Los centros F pueden ser producidos también por irradiación de rayos X. Para estar

y llegar a una dislocación quedan atrapados, cediendo posteriormente su energía a la red en forma vibracional. Un ion vecino a la dislocación podría aprovechar esta energía para desplazarse a una posición cercana colocada en la prolongación de la dislocación, dejando en su sitio una vacancia que a su vez puede difundirse a través del cristal. Con radiación

ionizante se crean electrones libres que pueden quedar atrapados en las vacancias formando centros F .

Si este mecanismo juega un papel importante, se podría esperar una expansión de la red, pues al desplazarse los iones vecinos a la prolongación de la dislocación, estos irían formando una nueva hilera de iones, que harían que los iones colocados en las hileras vecinas se desplazasen hacia los lados.

Experimentalmente se observa que la formación de centros F por rayos X a bajas temperaturas es independiente de los defectos estructurales del cristal [8]. Además, en cristales conteniendo una elevada concentración de dislocaciones ha quedado probado que éstas no juegan un papel importante para la formación de defectos por radiación en cristales iónicos.

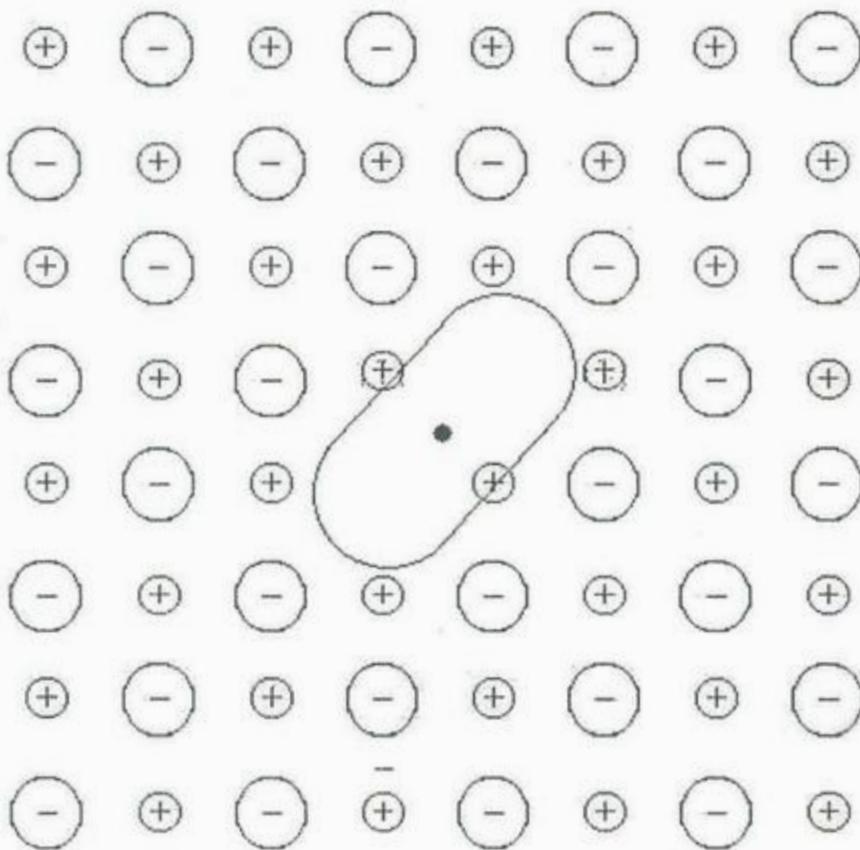


Figura 4:

Ya que tenemos una idea de lo que es un centro F , podemos explicar al centro F_2^+ como la impureza que se forma en un arreglo cristalino y que consiste de un electrón atrapado en dos vacancias de anión adjuntas, estas vacancias de anión se pueden formar mediante los mecanismos explicados anteriormente para los centros F , pero aquí las vacancias quedan en planos adjuntos (ver Figura 4). Los centros F_2^+ no son eléctricamente neutros ya que en este tipo de impurezas dos vacancias de anión atrapan a un solo electrón, de modo que la carga única del electrón es insuficiente para neutralizar el efecto de carga positiva de ambas vacancias de anión.

La producción de centros F_2^+ involucra la formación previa de centros F y su posterior conversión en centros F_2^+ . Consideremos una muestra cristalina, digamos NaCl, a la cual le deseamos generar centros de color por radiación con rayos X (o coloración aditiva). La radiación creará centros F y si la dosis de radiación es suficientemente alta, algunos de estos centros se encontrarán para producir una pequeña cantidad de agregados de centros F del tipo de centros F_2 . La posterior fotoestimulación (FE) con luz de longitud de onda correspondiente a la energía de absorción de los centros F ($\lambda = 600 \mu\text{m}$ para NaCl), producirá que los electrones de estos defectos se ionicen induciendo electrones móviles en la banda de conducción y vacancias móviles de anión en la banda de valencia. Los electrones y las vacancias liberadas en el proceso de FE poseen energía suficiente para moverse dentro del cristal y después de un tiempo pueden recombinarse formando diferentes tipos de centros F . Si se recombina una vacancia y un electrón se forma un nuevo centro F . También se pueden recombinar dos vacancias adyacentes con dos electrones, formando así los centros F_2 y si dos vacancias de anion que se estaban moviendo dentro del cristal quedan adjuntas y atrapan un electrón, se forma el llamado centro F_2^+ . Experimentalmente se encuentra que antes de la FE

los centros F son los defectos mayoritarios, y los demás centros de color sólo se observan en el caso en que la irradiación con rayos X se hace para tiempos largos de exposición. En una grafica de densidad óptica contra energía del fotón, antes de la FE los centros F muestran una banda de absorbancia muy intensa, mientras que los centros F_2 y F_2^+ son casi nulos. Por otro lado, después de la FE el pico de centros F en dicha gráfica sigue siendo el mayor, sin embargo, su intensidad disminuye debido a que una parte de los centros F se convierten en centros F_2 y F_2^+ , como se observa en los experimentos de absorción.

Debemos de comentar que el potencial de confinamiento V_0 (que está relacionado con la energía de Madelung y con la distancia de separación a entre los iones) al que se encuentra sometido el electrón en el centro F_2^+ es mayor que en el centro F , y esto se debe a que las dos vacancias de anión ejercen una atracción mayor sobre el electrón que cuando es una sola vacancia (ver Figura 5).

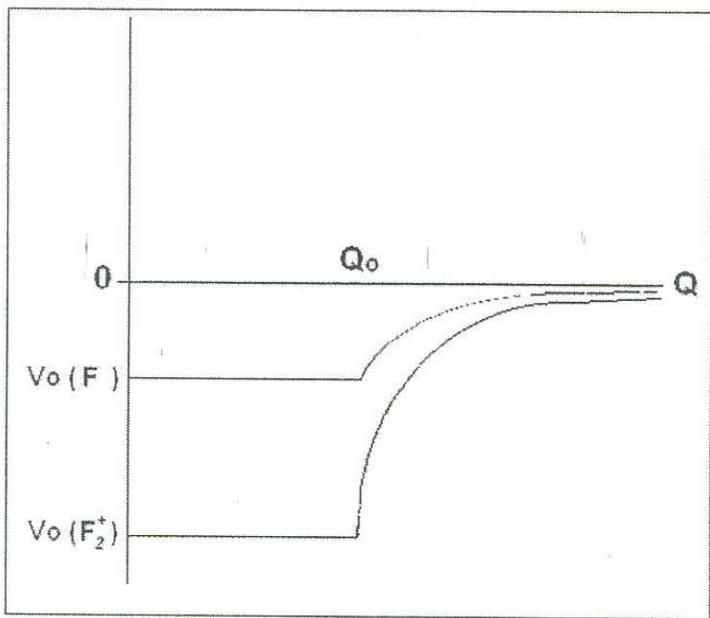


Figura 5:

1.2 Clasificación de los centros de color

Como es bien sabido una radiación ionizante que incide sobre los cristales halogenuros alcalinos tiene como efecto la producción de defectos Frenkel (centros F (electrón atrapado por una vacancia de anión) y H (átomo neutro de halógeno intersticial)) a través de procesos primarios de excitación. Dependiendo del tipo de radiación, de la energía y de la dosis se pueden formar los centros F , F_2^+ , F_2 , F_2^- , F_3 y F_3^+ .

Así como el centro F es similar al átomo de hidrógeno, también los centros F_2 , F_3 y posiblemente los centros F_4 , son análogos a los iones H_2 , H_3 y H_4 y el centro F' es análogo al H^- . Podemos considerar al centro F_2 como una molécula hidrogenoide insertada en un medio dieléctrico, ya que este centro se forma cuando dos vacancias de ion negativo vecinas en el plano (100) atrapan a dos electrones. El centro F_3 contiene tres vacancias de ion negativo vecinas en el plano (111), las cuales atrapan a tres electrones. Este criterio sirve para definir el número de electrones y las propiedades de simetría de estas "moléculas" y nos permite clasificar los estados en un modo particular.

Existe otro centro de color conocido como centro F_A , el cual se forma cuando uno de los seis iones vecinos cercanos ha sido reemplazado por un ion alcalino diferente, por ejemplo, si el halogenuro alcalino es el KCl, uno de los seis iones K^+ puede ser reemplazado por un ion alcalino de sodio Na^+ .

1.3 Caracterización de los centros F_2^+

Las distintas propiedades físicas que presentan los centros F_2^+ han sido estudiadas a través de diversas técnicas. Por ejemplo, algunas de sus propiedades ópticas fueron obtenidas mediante la determinación experimental de su espectro de absorción óptica [4]. Su luminiscencia

fue obtenida mediante espectrofluorimetría [1], sus razones de decaimiento fueron obtenidas usando el segundo armónico de un láser pulsado de Nd:YAG [1]. Su característico dicroísmo en la absorción de luz polarizada circularmente se usó para medir su espectro de resonancia de spin electrónica, con lo cual se logró obtener su estructura hiperfina [9].

Capítulo 2

Centros F_2^+

El modelo teórico utilizado para analizar los centros F_2^+ considera que un electrón se mueve dentro del campo de dos cargas eléctricas puntuales inmersas en un medio dieléctrico; en otras palabras, el modelo es muy similar al del ion molecular de hidrógeno dentro de un medio dieléctrico.

2.1. Experimento de Mollenauer

En 1979 L. F. Mollenauer [4] realizó un experimento en el cual deseaba comparar los resultados que se obtenían al aplicar el modelo del ion molecular H_2^+ inmerso en un medio continuo dieléctrico, al problema del centro F_2^+ en KF. Sin embargo, la capacidad predictiva de este modelo es limitada y por lo tanto es necesaria una determinación experimental de la estructura electrónica, del centro F_2^+ . El experimento consistió en medir las cinco primeras transiciones de energía (tres de las cuales parten del primer estado excitado) de los centros F_2^+ , debidas a absorción directa de la radiación proporcionada por un láser de Nd:YAIG. El bombeo controlado, el cual actúa sobre la transición fundamental de los centros completamente orientados, crea poblaciones dependientes del tiempo de igual amplitud en el estado $2p\sigma_u$ (en fase con el bombeo) y en el estado $1s\sigma_g$ (180° fuera de fase del bombeo).

En la Figura 6 podemos ver el orden en los niveles de energía obtenidos con dicho experimento. Las cinco primeras transiciones se indican por líneas verticales continuas y pertenecen a la absorción de radiación, mientras que la línea punteada representa emisión de radiación. La notación que se está usando será explicada un poco más adelante (Cap. 3).

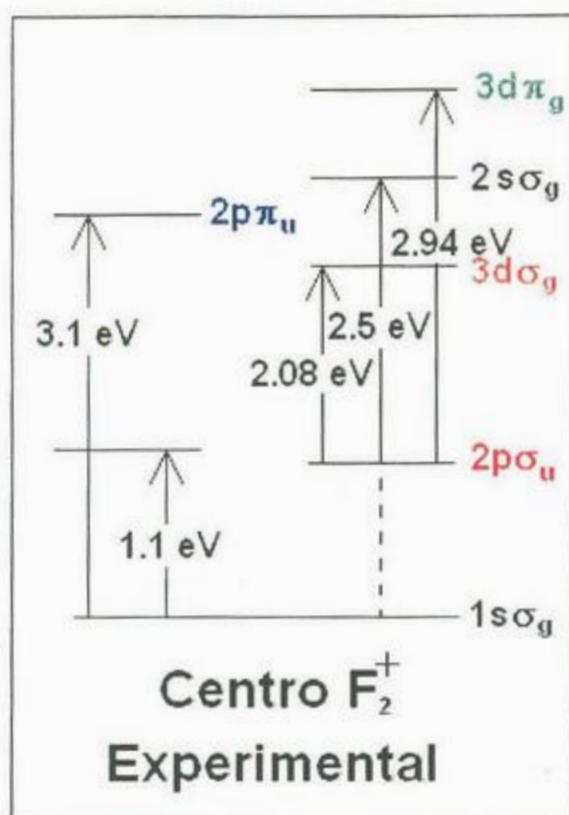


Figura 6: Resultados experimentales para las primeras cinco transiciones medidas en la absorción para el centro F_2^+ en el cristal iónico KF.

De acuerdo al modelo continuo del ion molecular aplicado al centro F_2^+ se obtienen las siguientes energías para las transiciones $2p\sigma_u \rightarrow 3d\pi_g = 2.94$ eV, $2p\sigma_u \rightarrow 2s\sigma_g = 2.50$ eV; estas mediciones concuerdan bien con los resultados experimentales, sin embargo, el resultado teórico para la transición $2p\sigma_u \rightarrow 3d\sigma_g = 2.69$ eV es aproximadamente 29% mayor que el resultado experimental el cual es 2.08 eV.

Como se puede ver de lo anterior, el alcance que tiene el modelo continuo del ion molecular es bastante bueno, sin embargo falla al predecir el orden de algunos estados, en particular, el resultado teórico implica que el nivel $3d\sigma_g$ queda por encima del estado $2s\sigma_g$, pero experimentalmente se obtuvo que ocurre lo inverso, esto es, el estado $2s\sigma_g$ está por encima del estado $3d\sigma_g$. En el ion molecular de hidrógeno los estados anteriores se cruzan pero

solamente para valores muy grandes de la separación de los núcleos, lo cual sería difícil de justificar en el caso presente, y de cualquier forma, de poder hacerse eso, se afectaría muy seriamente el resultado de las otras transiciones.

Capítulo 3

Modelo de Potencial

3.1 Propuesta del potencial

Como lo vimos en el capítulo anterior, el modelo continuo del ion molecular de hidrógeno presenta algunos problemas para la descripción de las características de los centros F_2^+ en halogenuros alcalinos y es por ello que a continuación presentaremos una propuesta del potencial al que está sometido el electrón debido a las dos vacancias de anión.

El análisis del problema del centro F_2^+ se abordará desde el punto de vista de un sistema cuántico confinado, esto es, lo asumiremos como un sistema físico que puede ser descrito mediante la ecuación de Schroedinger, pero en el cual la geometría del potencial tiene la característica de confinar por completo al sistema.

Básicamente este modelo supondrá al centro F_2^+ como un electrón encerrado por una caja esferoidal de paredes penetrables. La función de onda solución de la ecuación de Schroedinger se obtendrá dentro de la aproximación de Bohr-Oppenheimer. El potencial que hemos considerado tiene similitud con el usado por Ley-Koo [10, 11], para el estudio del ion molecular H_2^+ .

Podemos considerar al electrón dentro de una cavidad esferoidal hueca rodeado por un medio continuo polarizable representado por una constante dieléctrica k_0 (óptica ó de alta frecuencia). Bajo este esquema se puede expresar el potencial al que está sometido el electrón como sigue:

$$V(Q) = \begin{cases} -V_0, & Q < Q_0 \\ V_{ext}, & Q > Q_0 \end{cases}$$

donde Q es la coordenada de configuración que se puede asociar a los iones vecinos o al tamaño de la región de las vacancias adyacentes.

V_{ext} es el potencial que siente el electrón fuera de las vacancias y que puede representar la influencia del medio continuo polarizable a través de un potencial coulombiano efectivo.

V_0 está relacionado con la energía de Madelung, o sea la energía necesaria para crear las vacancias con respecto al cristal perfecto.

Un esquema de este potencial puede observarse en la Figura 7.

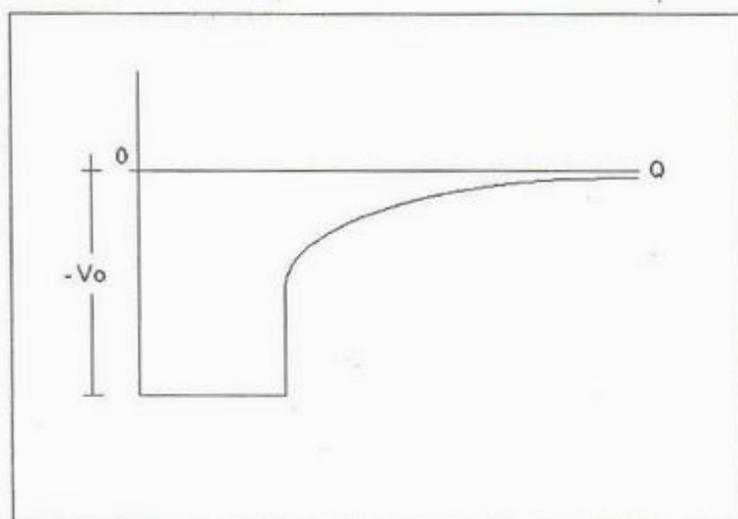


Figura 7: Esquema del potencial para el modelo de centro F_2^+ .

Si consideramos solamente transiciones que no destruyan al centro F_2^+ , es decir, solamente transiciones entre estados ligados, entonces este esquema puede modificarse para tener el esquema que se observa en la Figura 8.

Ahora, considerando que en la región externa el electrón siente una atracción debido a la presencia de las vacancias de anión, el potencial puede ser escrito entonces como

$$V(Q) = \left[V_C - \frac{Z_1 e^2}{r_1} - \frac{Z_2 e^2}{r_2} + \frac{Z_1 Z_2 e^2}{R} \right] \Theta(Q - Q_0) \quad (1)$$

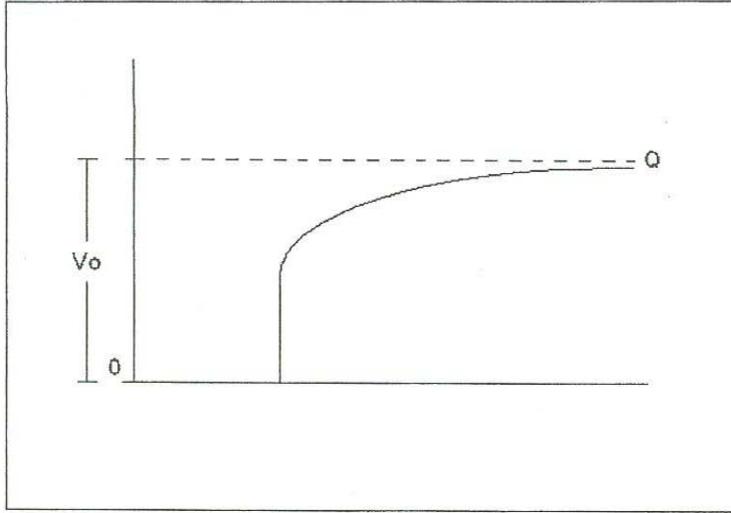


Figura 8: Esquema del potencial para el centro F_2^+ , pero con el origen de la energía ubicado en el fondo del pozo.

donde el primer término encerrado entre corchetes representa el potencial de confinamiento, el segundo y tercer términos emulan la acción que representan las vacancias de anión sobre el electrón como si fueran cargas positivas, y el cuarto término representa la energía potencial que se agrega debido a la interacción entre las dos vacancias de anión; las cantidades r_1 y r_2 son las distancias del electrón a cada una de las vacancias de anión y R es la distancia de separación entre dichas vacancias.

Como ya hemos mencionado, por las características del problema trabajaremos en coordenadas esferoidales prolatas, las cuales se definen como

$$\xi = \frac{r_1 + r_2}{R} \quad \eta = \frac{r_1 - r_2}{R} \quad (2)$$

donde r_1 y r_2 son las distancias de un punto cualquiera a dos puntos fijos separados por una distancia $R = 2a$: En estas coordenadas ($\xi = cte$, $-1 \leq \eta \leq 1$, $0 \leq \varphi \leq 2\pi$) generan una

familia de elipsoides de revolución, mientras que ($1 \leq \xi \leq \infty, \eta = cte, 0 \leq \varphi \leq 2\pi$) generan una familia de hiperboloides de revolución. En ambos casos $R = 2a$ es la distancia interfocal y φ es el ángulo azimutal usual (ver Figura 9).

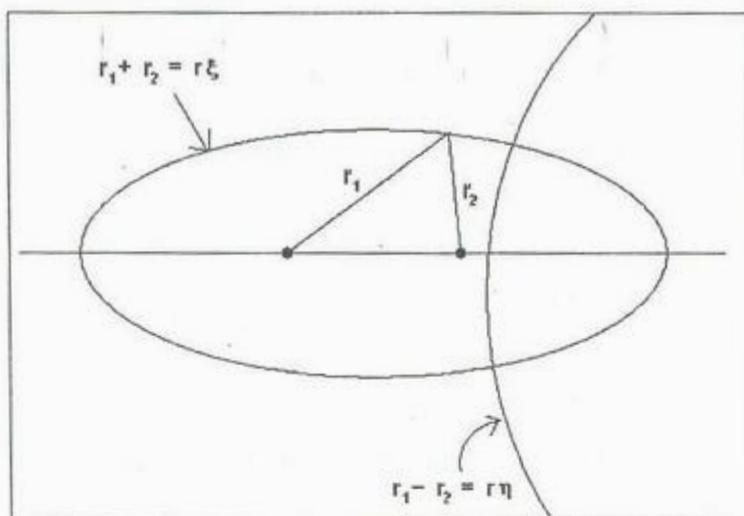


Figura 9: Ilustración de las coordenadas esféricas prolatas que se utilizan en el texto.

El potencial de confinamiento con las características deseadas tiene, en este sistema de coordenadas, la forma siguiente:

$$V_C = V_0 \frac{\xi^2}{\xi^2 - \eta^2} \Theta(\xi - \xi_0) \quad (3)$$

donde ξ_0 es el tamaño del esferoide consistente con la geometría del defecto, la función $\Theta(\xi - \xi_0)$ es la función escalón de Heaviside

$$\Theta(\xi - \xi_0) = \begin{cases} 0, & \xi < \xi_0 \\ 1, & \xi > \xi_0 \end{cases} \quad (4)$$

y V_0 es el factor de amplitud que define la altura de la barrera en el plano ecuatorial $r_1 = r_2$

y también en la región asintótica donde $r_1 \rightarrow \infty$ y $r_2 \rightarrow \infty$. Podemos notar que

$$\lim_{\xi \rightarrow \infty} V_C(\xi, \eta) = V_0$$

tal y como se desea que ocurra.

Ahora expresamos r_1 y r_2 en términos de las variables prolatas:

$$r_1 = \frac{1}{2}R(\xi + \eta) \quad y \quad r_2 = \frac{1}{2}R(\xi - \eta) \quad (5)$$

y sustituyendo en la expresión para el potencial, ecuación (1), obtenemos

$$V(\xi, \eta) = \left[\frac{V_0 e^2}{a_0} \frac{\xi^2}{\xi^2 - \eta^2} - \frac{2e^2}{R} \frac{\{(Z_1 + Z_2)\xi - (Z_1 - Z_2)\eta\}}{(\xi^2 - \eta^2)} + \frac{Z_1 Z_2 e^2}{R} \right] \Theta(\xi - \xi_0) \quad (6)$$

aquí Z_1 y Z_2 son los números atómicos que tendrían los supuestos núcleos, en los cuales se encuentran las vacancias de anión. La ventaja de este potencial es que además de incluir algunas características físicas del problema a estudiar permite que la ecuación de Schroedinger correspondiente sea separable en las coordenadas naturales a la geometría del sistema, es decir, en coordenadas esferoidales prolatas.

A continuación se realizará la separación de la ecuación de Schroedinger para establecer las condiciones que nos permitan encontrar las energías de los estados asociados a este defecto.

3.2 Ecuación de Schroedinger

Siguiendo el procedimiento usual de separación de variables tomamos el potencial (6)

propuesto y lo sustituimos en la ecuación de Schroedinger

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V(r_1, r_2, R) \right) \Psi = E\Psi; \quad (7)$$

luego, proponemos a la función de onda como el producto $\Psi(\xi, \eta, \varphi) = S(\xi) H(\eta) F(\varphi)$, y al sustituir esta función en la ecuación anterior, obtenemos el siguiente conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias (ver Apéndice I):

$$\left[-\frac{d}{d\eta} \left\{ (1 - \eta^2) \frac{d}{d\eta} \right\} + \frac{m^2}{1 - \eta^2} + p^2 \eta^2 \right] H = kH, \quad (8)$$

$$\left[-\frac{d}{d\xi} \left\{ (\xi^2 - 1) \frac{d}{d\xi} \right\} + \frac{m^2}{\xi^2 - 1} + q^2 \xi^2 - 2RZ\xi \right] S_e = -kS_e, \quad (9)$$

$$\left[-\frac{d}{d\xi} \left\{ (\xi^2 - 1) \frac{d}{d\xi} \right\} + \frac{m^2}{\xi^2 - 1} - p^2 \xi^2 \right] S_i = kS_i, \quad (10)$$

en donde

$$p^2 = \frac{1}{2} ER^2 \quad (11)$$

y

$$q^2 = \frac{1}{2} [V_0 - E] R^2 \quad (12)$$

Esta elección específica de la barrera del potencial que confina al electrón permite la separación de la ecuación de Schroedinger tanto dentro como fuera del esferoide $\xi = \xi_0$.

En el grupo de ecuaciones (8), (9) y (10), m representa la constante de separación de la

parte azimutal y sus valores están dados por $m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ etc., y corresponden a los estados $\sigma, \pi, \delta, \dots$ etc., mientras que k es otra constante de separación.

3.2.1 Ecuación angular (hiperboloidal)

Las soluciones de la ecuación (8) en la coordenada hiperboloidal son válidas tanto dentro como fuera del esferoide $\xi = \xi_0$. Puesto que esta ecuación contiene al operador de Legendre más un término adicional proporcional a η^2 , resulta conveniente expresar sus soluciones como una superposición de los polinomios ortonormales asociados de Legendre:

$$H(\eta) = \sum C_l \mathbb{P}_l^m(\eta) \quad (13)$$

donde $\mathbb{P}_l^m(\eta) = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2(l+|m|)!}} P_l^m(\eta)$ satisfacen, entre otras, la relación de recurrencia

$$\eta \mathbb{P}_l^m = \sqrt{\frac{(l+m)(l-m)}{(2l+1)(2l-1)}} \mathbb{P}_{l-1}^m + \sqrt{\frac{(l+m+1)(l-m+1)}{(2l+1)(2l+3)}} \mathbb{P}_{l+1}^m \quad (14)$$

y la relación de ortonormalidad

$$\int_{-1}^1 \mathbb{P}_l^m \mathbb{P}_l^m d\eta = \delta_{l,l} \quad (15)$$

Utilizando estas propiedades podemos obtener la representación matricial de la ecuación

(8) (ver Apéndice II)

$$\begin{aligned}
 & \frac{p^2}{(2l-1)} \sqrt{\frac{(l+m-1)(l+m)(l-m)(l-m-1)}{(2l+1)(2l-3)}} \delta_{l',l-2} \\
 & + \left[l(l+1) + p^2 \frac{(l+m)(l-m)(2l+3) + (2l-1)(l-m+1)(l+m+1)}{(2l+1)(2l-1)(2l+3)} - k \right] \delta_{l',l} \quad (16) \\
 & + \frac{p^2}{(2l+3)} \sqrt{\frac{(l-m+1)(l-m+2)(l+m+1)(l+m+2)}{(2l+1)(2l+5)}} \delta_{l',l+2} = 0
 \end{aligned}$$

Para valores dados de m , R y p^2 , la diagonalización de la matriz (16) nos lleva a encontrar los valores que puede tomar la constante de separación k . Como puede verse, esta constante de separación se reduciría al número cuántico de momento angular l , si la ecuación (8) no tuviera al término $p^2\eta^2$, y por ello, de manera análoga, asignamos el estado s al menor valor de k , el estado p lo asignamos al siguiente valor de k y así sucesivamente.

3.2.2. Ecuación radial (elipsoidal) externa

Para la ecuación radial externa (9) se propone la siguiente solución [10] para eliminar los polos en $\xi = \pm 1$:

$$S_e(\xi) = (\xi^2 - 1)^{\frac{|m|}{2}} e^{-q\xi} (\xi + 1)^\sigma \sum b_t \left(\frac{\xi - 1}{\xi + 1} \right)^t, \quad (17)$$

donde

$$\sigma = \frac{RZ}{q} - (|m| + 1); \quad (18)$$

sustituyendo esta forma de la solución en (9) podemos ver que los coeficientes b_t satisfacen

la relación de recurrencia de 3 términos [ver ecuación (III42)]

$$\alpha_1(t) b_{t-1} + \alpha_2(t) b_t + \alpha_3(t) b_{t+1} = 0, \quad (19)$$

donde [ver ecuación (30)]

$$\begin{aligned} \alpha_1(t) &= (t-1)(t-2\sigma-|m|-1) + \sigma(\sigma+|m|), \\ \alpha_2(t) &= -2t^2 + (2\sigma-4q)t + \sigma(1+2q) + |m|(|m|+1+\sigma) - (k+q^2), \\ \alpha_3(t) &= (t+1)(t+|m|+1), \end{aligned} \quad (20)$$

y q la podemos obtener a partir de la ecuación (12).

3.2.3 Ecuación radial (elipsoidal) interna

Por último, trabajamos con la ecuación radial interna (10). De manera similar que en la ecuación radial externa, la solución para la parte interna está dada por [10]

$$S_i(\xi) = (\xi^2 - 1)^{\frac{|m|}{2}} \sum d_s \left(\frac{\xi - 1}{\xi + 1} \right)^s \quad (21)$$

Sustituyendo esta forma de la solución en la ecuación radial interna encontramos que el coeficiente d_s obedece la relación de recurrencia de cinco términos (ver Apéndice III)

$$\beta_1(t) d_{t-3} + \beta_2(t) d_{t-2} + \beta_3(t) d_{t-1} + \beta_4(t) d_t + \beta_5(t) d_{t+1} = 0, \quad (22)$$

donde

$$\beta_1(t) = (t-3)(t-|m|-3)$$

$$\beta_2(t) = (m^2 + |m| - k + p^2) - 2(t-2)(2t-|m|-4)$$

$$\beta_3(t) = 6(t-1)^2 - 2(m^2 + |m| - k - p^2)$$

$$\beta_4(t) = (m^2 + |m| - k + p^2) - 2t(2t + |m|)$$

$$\beta_5(t) = (t+1)(t+|m|+1)$$

3.2.4 Condiciones en la frontera

Ahora, anteriormente comentamos que la forma del potencial propuesto produciría una separación del espacio en una región interna y una región externa y que esto se debería reflejar en la coordenada radial ξ ; así, tenemos que el requisito de continuidad de la función de onda y de su derivada obligan a que las soluciones de las ecuaciones (9) y (10) se acoplen en la frontera entre dichas regiones, o en otras palabras, tenemos que asegurar la continuidad de las funciones $S_i(\xi)$ y $S_e(\xi)$ y sus derivadas $S'_i(\xi)$ y $S'_e(\xi)$ en ξ_0 , lo cual se puede escribir en términos de la continuidad de la derivada logarítmica de $S_i(\xi)$ y $S_e(\xi)$:

$$\frac{S'_i(\xi)}{S_i(\xi)} = \frac{S'_e(\xi)}{S_e(\xi)} \quad (23)$$

La derivada de la función $S_i(\xi)$, ecuación (21), está dada por

$$S'_i(\xi) = \left[\frac{4z}{(1-z)^2} \right]^{\frac{|m|}{2}} \sum_{s=0}^{\infty} D_s z^s, \quad (24)$$

donde

$$D_s = \left[\frac{1}{2} \left(s + \frac{1}{2} |m| + 1 \right) d_{s+1} - s d_s + \frac{1}{2} \left(s - \frac{1}{2} |m| - 1 \right) d_{s-1} \right] \quad (25)$$

Seguimos ahora con la solución para la parte externa, ecuación (17), cuya derivada está dada por

$$S'_e(\xi) = \left[\frac{4z}{(1-z)^2} \right]^{\frac{|m|}{2}} e^{-q \frac{1+z}{1-z}} \left(\frac{2}{1-z} \right)^\sigma \sum B_t z^t \quad (26)$$

donde

$$B_t = \frac{1}{2} \left(s + \frac{1}{2} |m| + 1 \right) b_{t+1} + \left(\frac{1}{2} \sigma - q - s \right) b_t + \frac{1}{2} \left(s - 1 - \sigma - \frac{1}{2} |m| \right) b_{t-1}; \quad (27)$$

Reescribiendo la ecuación (23) tenemos

$$S'_e(\xi) S_e(\xi) - S'_i(\xi) S_i(\xi) = 0 \quad (28)$$

y sustituyendo las ecuaciones (17), (21), (24) y (26) en la expresión anterior, obtenemos la siguiente expresión

$$\sum_{s=0}^{\infty} \sum_{t=0}^{\infty} [D_s b_t - d_s B_t] \left(\frac{\xi_0 - 1}{\xi_0 + 1} \right)^{s+t} = 0 \quad (29)$$

La solución numérica de la expresión anterior, tomando un número finito de términos

en las sumas, determina el valor de ξ_0 . Los parámetros b_t , d_s los obtenemos a partir de las relaciones de recurrencia (19) y (22) considerando que $b_{-t} = 0$, $d_{-s} = 0$, $b_0 = 1$, $d_0 = 1$, y D_s y B_t están dadas por las relaciones (27) y (25).

Capítulo 4

Resultados y Discusión

Para realizar la diagonalización de la matriz y la obtención de los ceros mencionados en la sección 3.2, utilizamos rutinas que se encuentran en el paquete de subrutinas IMSL, y la programación se hizo en lenguaje Fortran. La matriz a diagonalizar fue de dimensión 30×30 , mientras que el polinomio fue de grado 30, con lo cual obtuvimos la precisión que consideramos suficiente. (Al final de este trabajo incluimos una copia de dicho programa).

Para este sistema hemos calculado distintos estados energéticos en función de la variable elipsoidal ξ_0 , la cual representa el recíproco de la excentricidad de la caja esferoidal. Para crear cada curva de energía tenemos que especificar el valor del potencial y la distancia de separación entre las vacancias, pero también cada curva de energía está caracterizada por los distintos valores de los números cuánticos m y k .

Primero analizamos el comportamiento de las curvas de energía cuando cambia la distancia de separación entre las vacancias de anión (R), manteniendo fijo el valor del potencial. Después se realizó un segundo análisis en el cual la distancia entre las vacancias de anión se mantuvo fija, pero el potencial se varió entre ciertos valores. A partir de estos dos procesos, logramos identificar los valores de los parámetros del potencial V_0 y de la distancia de separación R tales que fueran acordes a los resultados de transiciones de energía reportados en el trabajo de Mollenauer.

Primero veamos el caso en el que el potencial se mantiene fijo y variamos la distancia de separación entre las vacancias de anión. De acuerdo a las relaciones de transformación (2)

el semieje mayor y el semieje menor están dados por

$$A = \frac{1}{2}R\xi_0 \quad \text{y} \quad B = \frac{1}{2}R\sqrt{\xi_0^2 - 1}$$

mientras que el volumen del esferoide es

$$V = \frac{4\pi}{3}A^2B = \frac{1}{3}\pi R^3\xi_0^2\sqrt{\xi_0^2 - 1}$$

De aquí podemos ver que para un valor fijo de ξ_0 , al disminuir la separación entre las vacancias el esferoide disminuirá de tamaño y como puede observarse de la Figura 10, el estado $1s\sigma_g$ alcanza energías cada vez mayores. Este comportamiento es de esperarse, ya que de acuerdo con el principio de incertidumbre $\Delta p\Delta x \geq \frac{\hbar}{2}$, al disminuir el tamaño de la región de confinamiento, el momento lineal de la partícula atrapada, y por tanto su energía, deben aumentar. Este mismo comportamiento puede observarse para el caso de los estados $2p\sigma_u$ y $3d\pi_g$ (ver Figuras 11 y 12).

Ahora veamos el caso en el que se mantiene fija la distancia de separación entre las vacancias (tomamos el valor $R = 5$ radios de Bohr) y la altura del potencial varía desde 14 eV hasta 42 eV. De la Figura 13 podemos ver que al aumentar el valor del potencial, la energía del estado $1s\sigma_g$ también crece. Este resultado también es el esperado ya que el aumento en la altura de la barrera disminuye la posibilidad de que el electrón penetre a la región exterior del esferoide, esto es, el efecto del aumento de la altura de la barrera puede considerarse como un aumento en la "dureza" de la pared, lo cual impide que el electrón pierda energía al penetrar la barrera y de nuevo, como en el caso anterior, su energía tiene

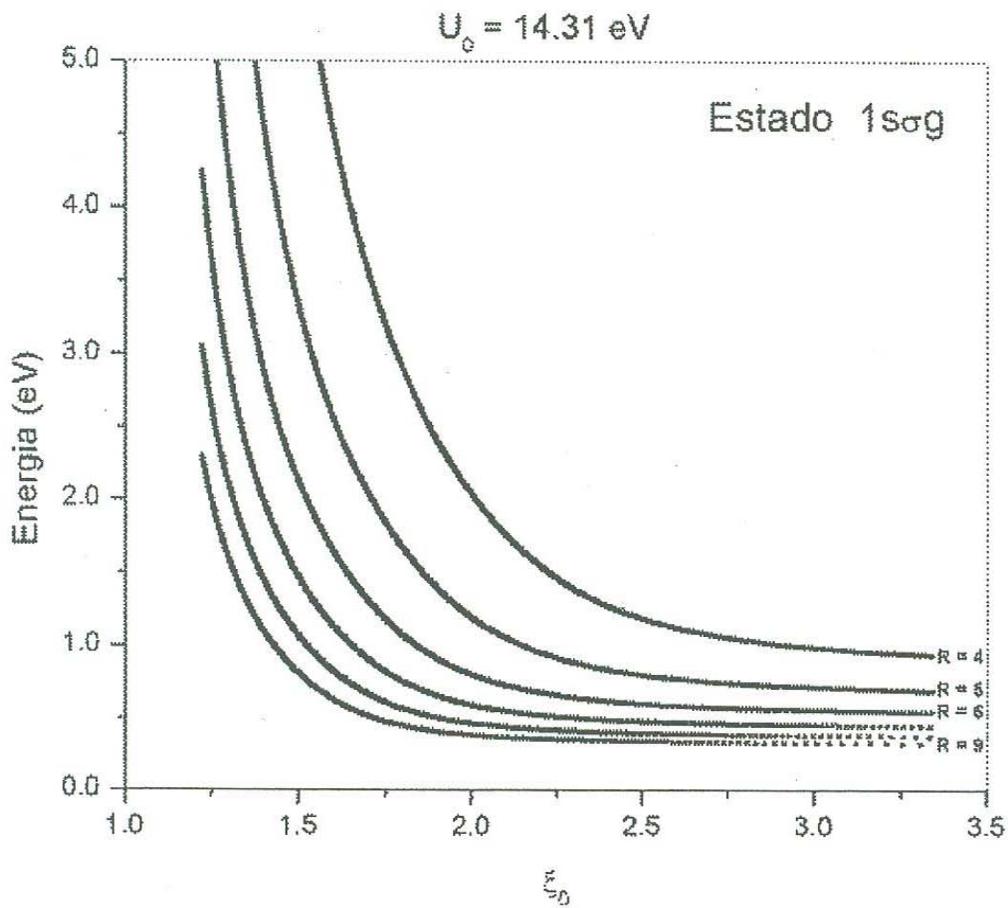


Figura 10: Gráfica de la variación de la energía en función de ξ_0 , manteniendo fijo el valor del potencial de confinamiento y para valores de la separación entre las vacancias aumentando de arriba a abajo. El estado que se presenta es el $1s\sigma_g$. Se observa que para valores grandes de ξ_0 , correspondientes a tamaños grandes de la caja esférica, las curvas de energía tienden asintóticamente a un valor estable. En cambio, para valores pequeños de ξ_0 (menor tamaño del confinamiento) la energía del sistema crece rápidamente.

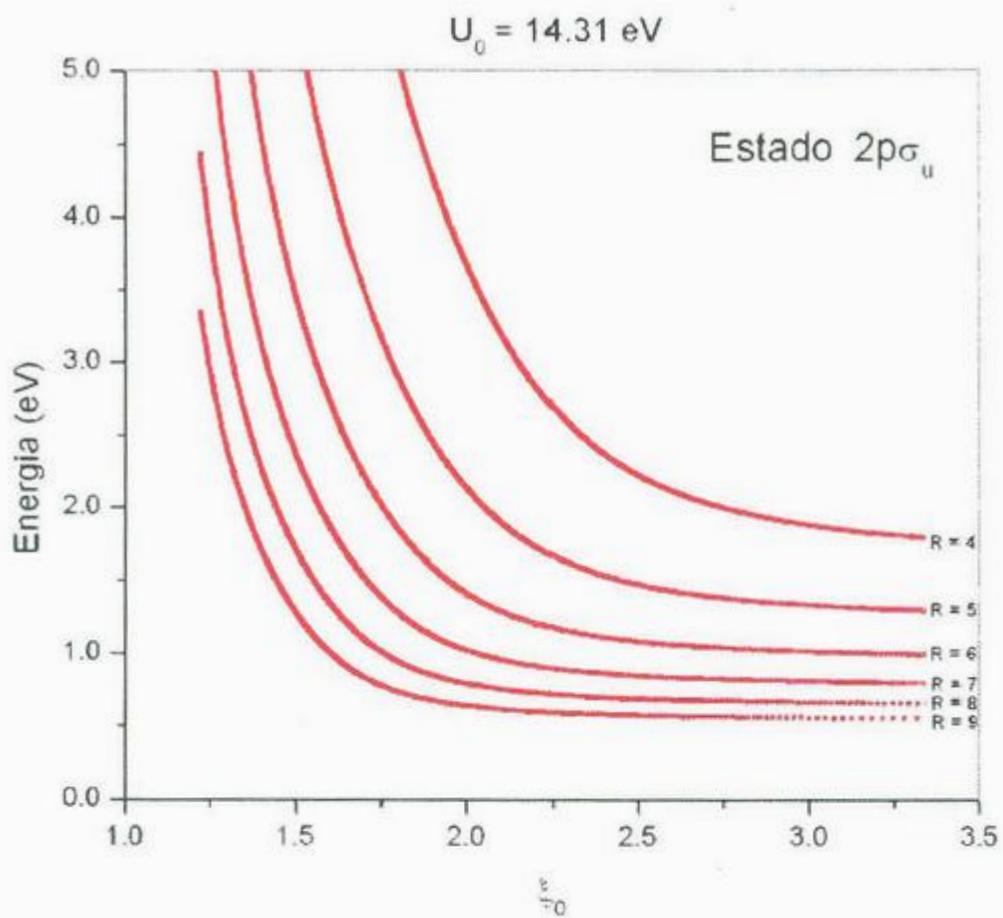


Figura 11: Esta figura también presenta la variación de la energía en función de ξ_0 , manteniendo el potencial fijo y con distintos valores de R . sólo que en este caso se trata del estado $2p\sigma_u$. El comportamiento de las curvas es similar al observado en la figura 10.

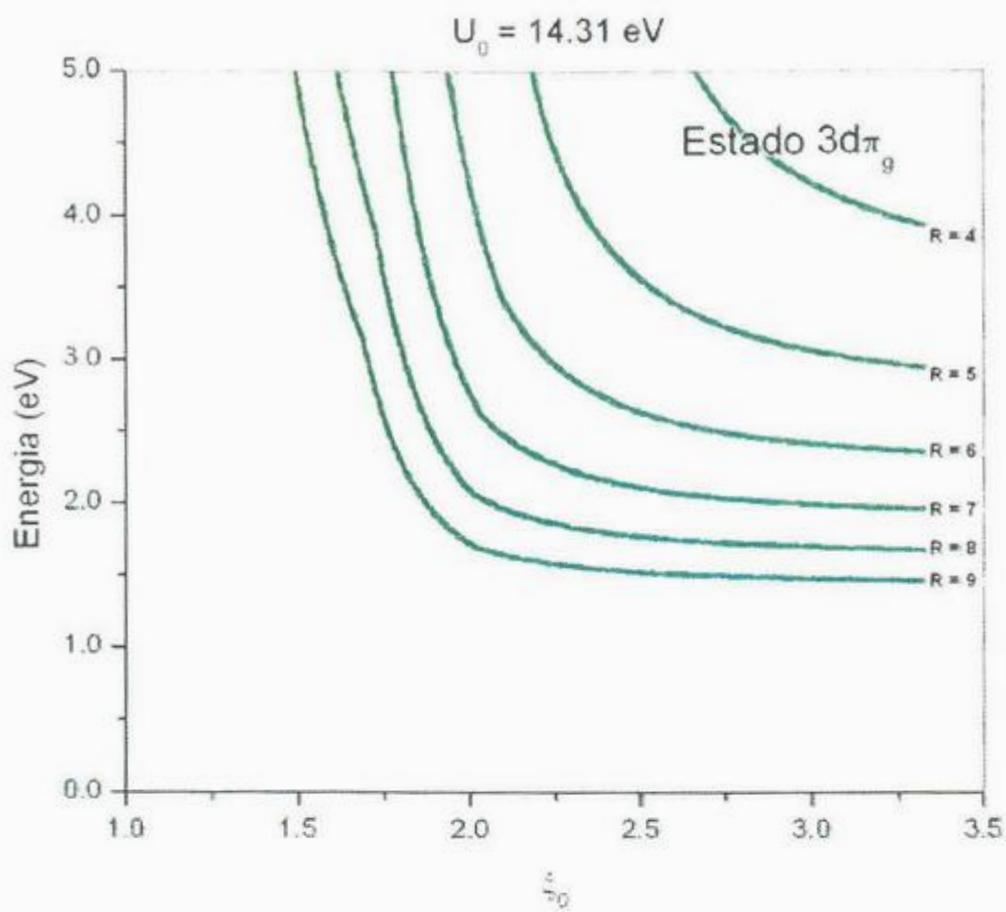


Figura 12: Esta figura es similar a las figuras 10 y 11, pero corresponde al estado $3d\pi_g$, y como en las anteriores, el comportamiento de las curvas es similar.

que aumentar.

Para propósitos de verificación de este comportamiento, en las Figuras 14 y 15 hemos incluido el resultado para los estados $3d\sigma_g$ y $3d\pi_g$.

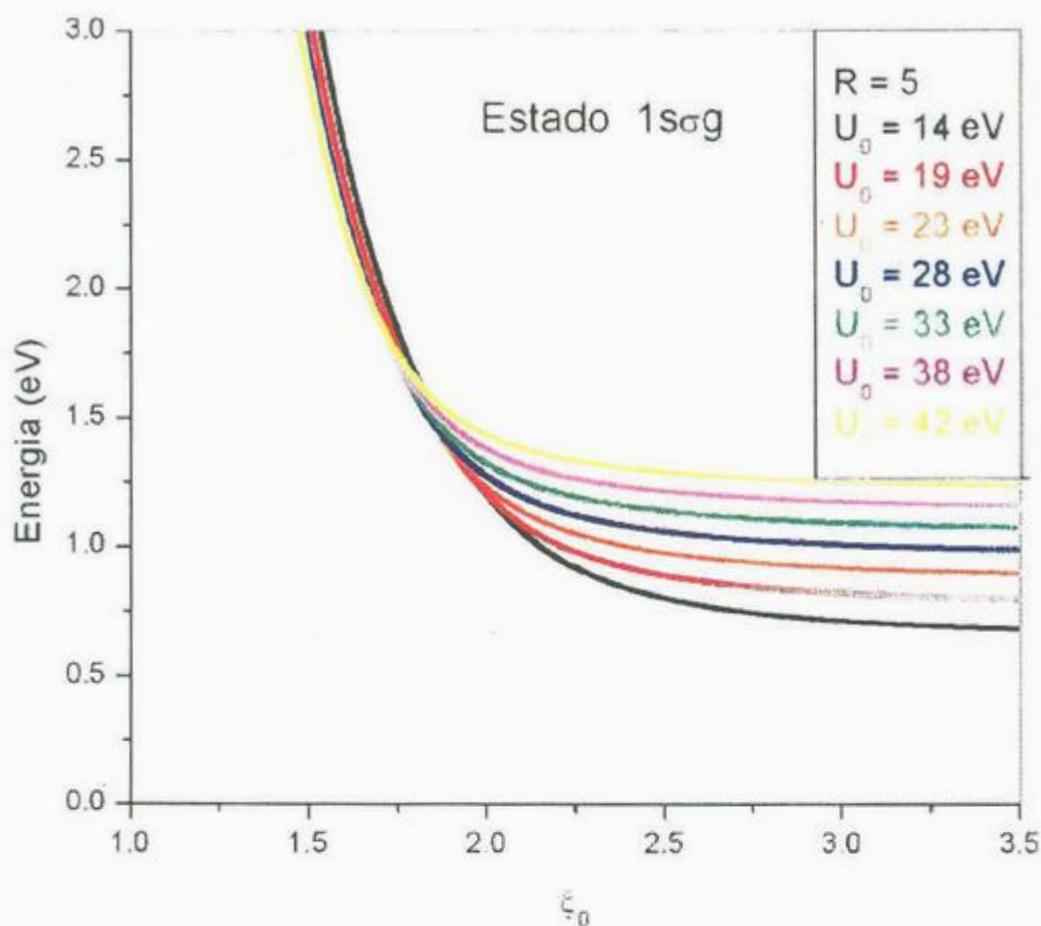


Figura 13: Gráfica de la variación de la energía en función de ξ_0 , manteniendo fija la separación entre las vacancias y tomando algunos valores del potencial de confinamiento. El estado que se observa es el $1s\sigma_g$. El comportamiento es similar al observado en la figura 10, excepto que ahora se observa que las curvas se aproximan unas a otras cuando ξ_0 disminuye, llegando incluso a observarse un cruce entre las curvas.

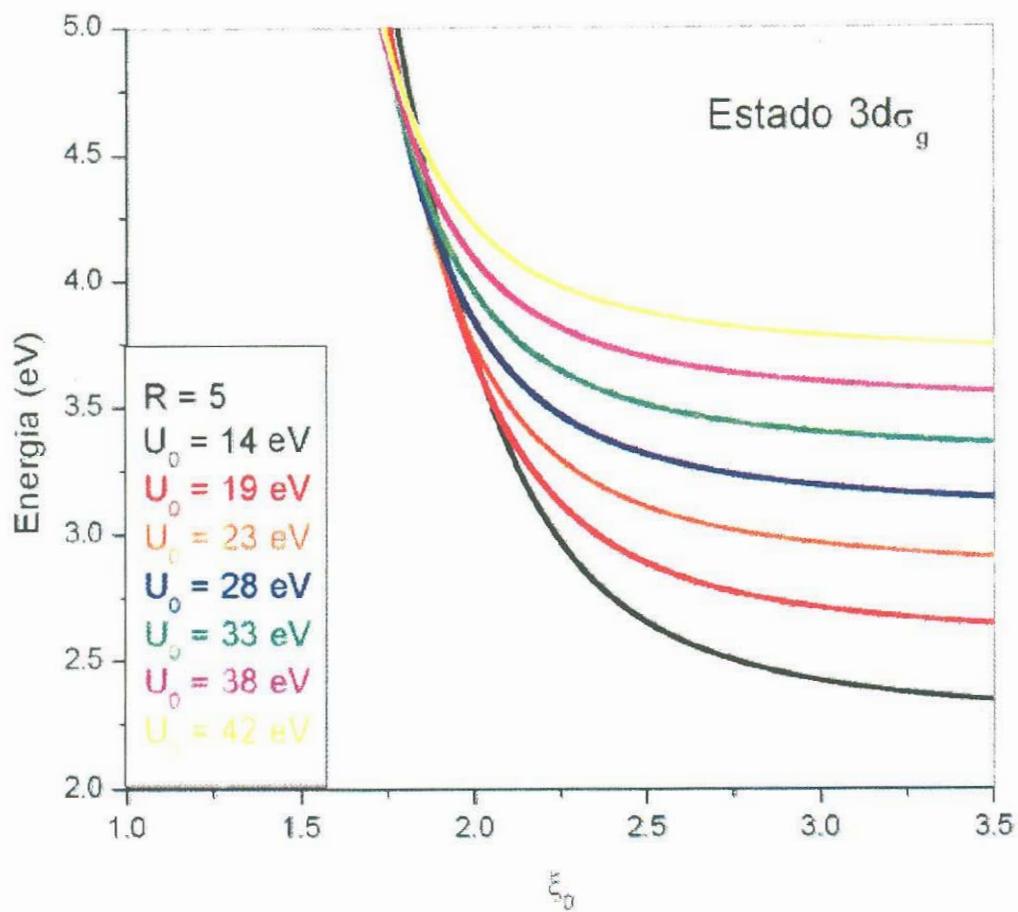


Figura 14: Esta gráfica es similar a la presentada en la figura 13, pero aquí corresponde al estado $3d\sigma_g$. El comportamiento de las curvas es similar al mostrado en la figura 13.

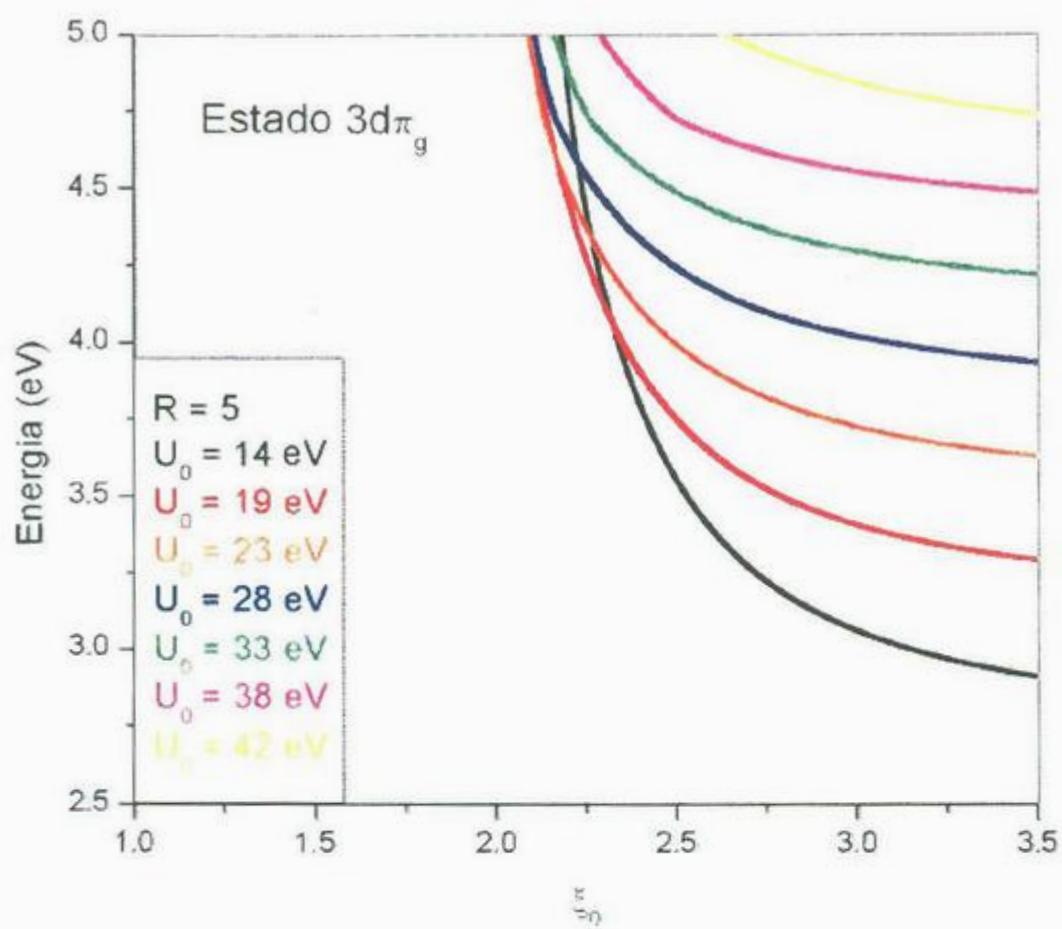


Figura 15: Esta gráfica es similar a la presentada en las figuras 13 y 14, pero aquí corresponde al estado $3d\pi_g$. El comportamiento de las curvas es similar al mostrado en las figuras 13 y 14.

Después de que verificamos que el comportamiento de las curvas de energía para los distintos estados es la correcta, procedimos a realizar una búsqueda de los valores apropiados de la distancia de separación entre las vacancias y la altura del potencial, de tal modo que la diferencia de energías entre los distintos estados correspondiera a los valores experimentales medidos por Mollenauer.

Los resultados que obtuvimos se muestran en la Figura 16. Los valores que mejor se aproximan al resultado experimental fueron obtenidos con los siguientes valores para el potencial y la separación entre vacancias: $V_0 = 14.31$ eV y $R = 9$. Es necesario señalar que las diferencias de energía entre los niveles que más se aproximaron a los valores experimentales se obtuvieron para un valor particular de $\xi_0 = 1.58$, esto es, para un tamaño específico del esferoide.

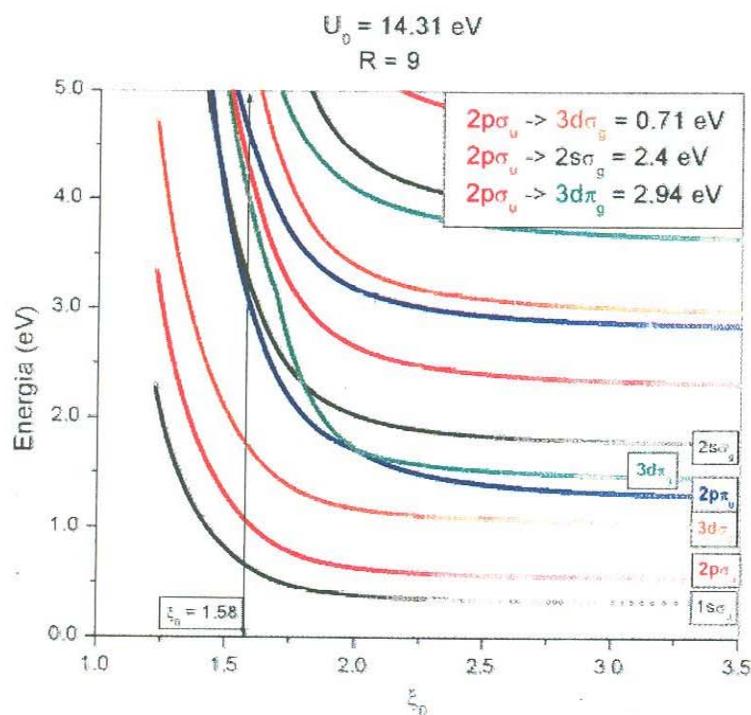


Figura 16: Gráfica que muestra los niveles de energía obtenidos para los valores específicos $R = 9$ y $V_0 = 14.31$ eV. Se ilustra también el valor de $\xi_0 = 1.58$ para el cual se indican las transiciones entre niveles.

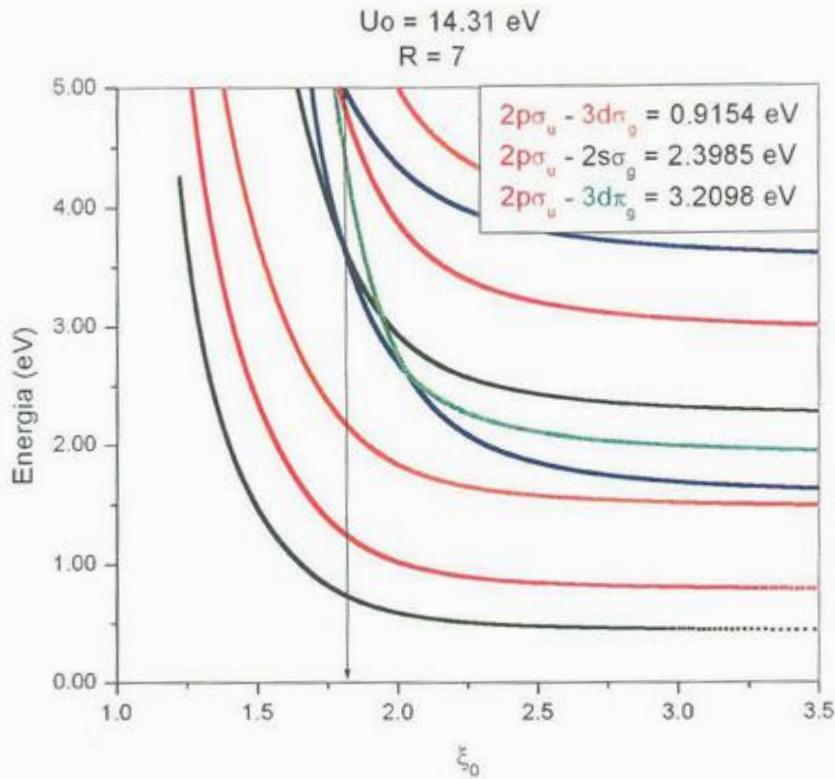


Figura 17: Esta gráfica se realizó considerando un valor de $R = 7$, el cual se obtiene del trabajo de Mollenauer, considerando un parametro de red $a = 5.04$ para KF.[12]

Para propósitos de comparación en la Figura 17 presentamos la gráfica correspondiente al caso con la misma altura de potencial, $V_0 = 14.31 \text{ eV}$, y con $R = 7.12$, valor que se acerca más al valor que se deduce ($R = 7$) en el trabajo de Mollenauer para KF.

En la Figura 18 presentamos los valores que aparecen en la Figura 16 comparados con los resultados experimentales reportados por Mollenauer. Como puede observarse, el orden de los niveles de energía que obtuvimos concuerda con el orden reportado en los experimentos. También obtuvimos concordancia razonable en los valores de las diferencias entre los distintos niveles, excepto en el caso de la diferencia entre los estados $2p\sigma_u$ y $3d\sigma_g$. También hubo una diferencia importante entre nuestro resultado y el obtenido experimentalmente para la diferencia de energía entre los estados $1s\sigma_g$ y $2p\pi_g$.

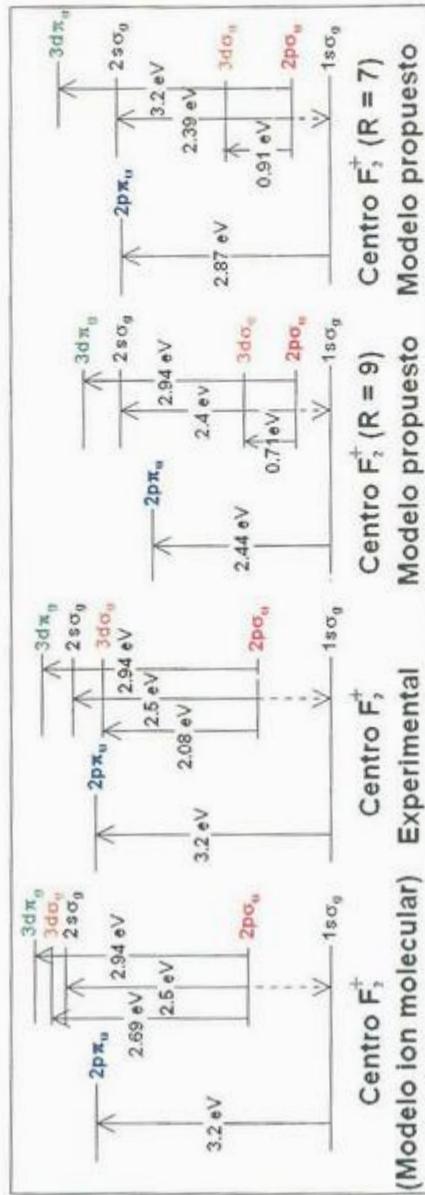


Figura 18: Aquí se presenta la comparación entre nuestros resultados, los predichos por el modelo de ion molecular de Hidrógeno y los resultados experimentales. Por completez, incluimos cómo quedarían nuestros resultados para el caso específico en el que la separación entre las vacancias tuviera el mismo valor que el utilizado por Mollenauer para KF ($R = 7$).

Si bien nuestros resultados aún son insuficientes para obtener concordancia con los obtenidos experimentalmente, sí podemos mencionar que nuestro modelo presenta claras ventajas respecto al modelo de ion molecular usado en trabajos previos. Esto lo podemos afirmar no sólo considerando que hemos obtenido el ordenamiento correcto de los niveles, sino que la distancia de separación entre las vacancias nos resulta mayor que la separación entre los iones negativos, lo cual es de esperarse, ya que al presentarse las vacancias, la acción repulsiva de las cationes debe producir un aumento en el tamaño de la región donde estaban los iones negativos. En el trabajo de Mollenauer, la separación entre las vacancias, la cual obtuvieron mediante ajuste del modelo de ion molecular, resulta menor a la distancia entre iones negativos, lo cual no es explicable en términos de la acción repulsiva de los cationes anteriormente mencionada.

Conclusiones

En este trabajo hemos presentado un modelo teórico que utilizamos para describir las características de los centros de color F_2^+ . El modelo es similar, en algunos aspectos, al usado previamente por distintos autores para estos centros de color. Es decir, nuestro modelo también se basa en la similitud de los centros F_2^+ con el ion molecular de hidrógeno.

La diferencia con el modelo usado por otros autores radica en la consideración de que los efectos de las vacancias de anión sobre el electrón atrapado se manifiestan fundamentalmente fuera de la región donde se ubicaban los iones negativos. Esto es, hemos considerado que el potencial que se ejerce sobre el electrón es distinto de cero fuera de la región de confinamiento, pero se anula en el interior de dicha región.

Para el tratamiento matemático de este modelo nos hemos basado en el trabajo de Ley-Koo [10], quien estudió el ion molecular de hidrógeno confinado en una región de simetría esférica. En nuestro caso, la diferencia estriba en la consideración de que en los focos del esferoide no tenemos carga alguna.

Como los resultados lo muestran, tenemos un acuerdo fundamentalmente cualitativo con los obtenidos experimentalmente por Mollenauer. Es decir, hemos obtenido el ordenamiento correcto de los niveles energéticos que presentan los centros F_2^+ , aunque numéricamente, algunos de nuestros resultados se separan demasiado de los resultados experimentales.

El proceso de obtención de mejores resultados cuantitativos está en marcha y esperamos que pronto podamos obtenerlos. También estamos en el camino de obtener algunas otras propiedades, como las probabilidades de transición entre los distintos niveles.

Apéndice I : Separación de Ecuaciones

La ecuación de Schroedinger es

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V(\xi, \eta) \right] \Psi = E\Psi \quad (\text{I1})$$

donde E es la energía total del sistema. Si utilizamos unidades atómicas $\hbar = m_e = e = 1$, la ecuación toma la forma siguiente:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V(\xi, \eta) \right] \Psi = E\Psi \quad (\text{I2})$$

con la energía expresada en hartrees. Si consideramos que $Z_1 = Z_2 = Z^*$ el potencial (6) queda de la forma siguiente:

$$V(\xi, \eta) = \frac{\xi}{\xi^2 - \eta^2} \left[V_0 \xi - \frac{4Z^*}{R} \right] \Theta(\xi - \xi_0) \quad (\text{I3})$$

(el término $Z_1 Z_2 / R$ no aparece por razones físicas) donde $\Theta(\xi - \xi_0)$ es la función escalón definida por

$$\Theta(\xi - \xi_0) = \begin{cases} 0, & \xi < \xi_0 \\ 1, & \xi > \xi_0 \end{cases} \quad (\text{I4})$$

En coordenadas esferoidales prolatas el laplaciano tiene la forma

$$\nabla^2 = \frac{4}{R^2 (\xi^2 - \eta^2)} \left\{ \frac{\partial}{\partial \xi} \left[(\xi^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \xi} \right] + \frac{\partial}{\partial \eta} \left[(1 - \eta^2) \frac{\partial}{\partial \eta} \right] + \frac{\xi^2 - \eta^2}{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right\} \quad (\text{I5})$$

De modo que, sustituyendo (I3) y (I5) en (I2) obtenemos

$$-\left\{ \frac{2}{R^2 (\xi^2 - \eta^2)} \left\{ \frac{\partial}{\partial \xi} \left[(\xi^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \xi} \right] + \frac{\partial}{\partial \eta} \left[(1 - \eta^2) \frac{\partial}{\partial \eta} \right] + \frac{\xi^2 - \eta^2}{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right\} \right. \quad (I6)$$

$$\left. + \frac{\xi}{\xi^2 - \eta^2} \left[V_0 \xi - \frac{4Z^*}{R} \right] \Theta (\xi - \xi_0) \right\} \Psi = E \Psi$$

Seguendo el método usual de separación de variables para una ecuación diferencial parcial, proponemos a la función de onda como el producto de tres funciones

$$\Psi (\xi, \eta, \varphi) = S (\xi) H (\eta) F (\varphi) \quad (I7)$$

de tal manera que al sustituir (I7) en (30) y multiplicar en ambos lados por el factor $-\frac{R^2(\xi^2-\eta^2)}{2}$ obtenemos

$$HF \frac{\partial}{\partial \xi} \left[(\xi^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \xi} S \right] + SF \frac{\partial}{\partial \eta} \left[(1 - \eta^2) \frac{\partial}{\partial \eta} H \right] + SH \frac{\xi^2 - \eta^2}{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} F - \quad (I8)$$

$$\frac{R^2 \xi}{2} \left[V_0 \xi - \frac{4Z^*}{R} \right] \Theta (\xi - \xi_0) SHF + \frac{1}{2} R^2 (\xi^2 - \eta^2) ESHF = 0$$

Dividimos ahora esta ecuación por la misma función de onda $\Psi (\xi, \eta, \varphi) = S (\xi) H (\eta) F (\varphi)$

$$\frac{1}{S} \frac{\partial}{\partial \xi} \left[(\xi^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \xi} S \right] + \frac{1}{H} \frac{\partial}{\partial \eta} \left[(1 - \eta^2) \frac{\partial}{\partial \eta} H \right] + \frac{1}{F} \frac{\xi^2 - \eta^2}{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} F - \quad (I9)$$

$$\frac{R^2 \xi}{2} \left[V_0 \xi - \frac{4Z^*}{R} \right] \Theta (\xi - \xi_0) + \frac{1}{2} (\xi^2 - \eta^2) ER^2 = 0$$

Reconociendo que la parte que contiene a la coordenada φ puede expresarse como $\frac{1}{F} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} F =$

$-m^2$, podemos reescribir (30) como

$$\begin{aligned} \frac{1}{S} \frac{\partial}{\partial \xi} \left[(\xi^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \xi} S \right] + \frac{1}{H} \frac{\partial}{\partial \eta} \left[(1 - \eta^2) \frac{\partial}{\partial \eta} H \right] - \left(\frac{1}{\xi^2 - 1} + \frac{1}{1 - \eta^2} \right) m^2 - \\ \frac{R^2 \xi}{2} \left[V_0 \xi - \frac{4Z^*}{R} \right] \Theta(\xi - \xi_0) + \frac{1}{2} (\xi^2 - \eta^2) ER^2 = 0 \end{aligned} \quad (\text{I10})$$

la cual podemos reescribir como

$$\begin{aligned} \frac{1}{S} \frac{\partial}{\partial \xi} \left[(\xi^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \xi} S \right] - \frac{m^2}{\xi^2 - 1} - \frac{R^2 \xi}{2} \left[V_0 \xi - \frac{4Z^*}{R} \right] \Theta(\xi - \xi_0) + \frac{1}{2} \xi^2 ER^2 = \\ = -\frac{1}{H} \frac{\partial}{\partial \eta} \left[(1 - \eta^2) \frac{\partial}{\partial \eta} H \right] + \frac{m^2}{1 - \eta^2} + \frac{1}{2} \eta^2 ER^2 \end{aligned}$$

y debido a que los términos dependen de manera independiente de las variables ξ y η , es necesario introducir una constante de separación que llamaremos k , para obtener

$$-\frac{1}{H} \frac{d}{d\eta} \left[(1 - \eta^2) \frac{d}{d\eta} H \right] + \frac{m^2}{1 - \eta^2} + \frac{1}{2} \eta^2 ER^2 = k \quad (\text{I11})$$

$$\frac{1}{S} \frac{d}{d\xi} \left[(\xi^2 - 1) \frac{d}{d\xi} S \right] - \frac{m^2}{\xi^2 - 1} - \frac{R^2 \xi}{2} \left[V_0 \xi - \frac{4Z^*}{R} \right] \Theta(\xi - \xi_0) + \frac{1}{2} \xi^2 ER^2 = k \quad (\text{I12})$$

Este par de ecuaciones pueden reescribirse como

$$\left\{ -\frac{d}{d\eta} \left[(1 - \eta^2) \frac{d}{d\eta} \right] + \frac{m^2}{1 - \eta^2} + \frac{1}{2} \eta^2 ER^2 \right\} H(\eta) = kH(\eta) \quad (\text{I13})$$

$$\left\{ -\frac{d}{d\xi} \left[(\xi^2 - 1) \frac{d}{d\xi} \right] + \frac{m^2}{\xi^2 - 1} + \frac{R^2 \xi}{2} \left[V_0 \xi - \frac{4Z^*}{R} \right] \Theta(\xi - \xi_0) - \frac{1}{2} \xi^2 ER^2 \right\} S(\xi) = -kS(\xi) \quad (\text{I14})$$

Al utilizar las propiedades de la función escalón, $\Theta(\xi - \xi_0)$, la ecuación (I14) se separa en una ecuación radial para la región interna del esferoide y una ecuación radial para la parte exterior. La parte interna nos queda como

$$\left\{ -\frac{d}{d\xi} \left[(\xi^2 - 1) \frac{d}{d\xi} \right] + \frac{m^2}{\xi^2 - 1} - \frac{1}{2} \xi^2 ER^2 \right\} S_i(\xi) = -kS_i(\xi)$$

mientras que la parte externa es

$$\left\{ -\frac{d}{d\xi} \left[(\xi^2 - 1) \frac{d}{d\xi} \right] + \frac{m^2}{\xi^2 - 1} + \frac{1}{2} \xi^2 [V_0 - E] R^2 - 2Z^* R \xi \right\} S_e(\xi) = -kS_e(\xi)$$

Para simplificar un poco la notación introducimos las cantidades $p^2 = \frac{1}{2} ER^2$ y $q^2 = \frac{1}{2} [V_0 - E] R^2$ con lo que las ecuaciones anteriores nos quedan como sigue:

$$\left\{ -\frac{d}{d\xi} \left[(\xi^2 - 1) \frac{d}{d\xi} \right] + \frac{m^2}{\xi^2 - 1} - p^2 \xi^2 \right\} S_i(\xi) = -kS_i(\xi) \quad (\text{I15})$$

y

$$\left\{ -\frac{d}{d\xi} \left[(\xi^2 - 1) \frac{d}{d\xi} \right] + \frac{m^2}{\xi^2 - 1} + q^2 \xi^2 - 2Z^* R \xi \right\} S_e(\xi) = -kS_e(\xi) \quad (\text{I16})$$

Las ecuaciones (I13), (I15) y (I16) son el grupo de ecuaciones que aparecen en el cuerpo de la tesis y corresponden a las ecuaciones (8), (9) y (10) de la página XX.

Apéndice II : Representación matricial de la ecuación angular

Primero reescribamos la ecuación angular (8):

$$\left[-\frac{d}{d\eta} \left\{ (1 - \eta^2) \frac{d}{d\eta} \right\} + \frac{m^2}{1 - \eta^2} + p^2 \eta^2 \right] H = kH \quad (\text{II1})$$

Como puede verse, esta ecuación incluye, además del término $p^2 \eta^2$, al operador de Legendre

$$\hat{\mathcal{L}} = -\frac{d}{d\eta} \left\{ (1 - \eta^2) \frac{d}{d\eta} \right\} + \frac{m^2}{1 - \eta^2} \quad (\text{II2})$$

cuyas eigenfunciones son los polinomios asociados de Legendre los cuales satisfacen la relación de recurrencia

$$\eta P_l^m(\eta) = \frac{(l+m)}{2l+1} P_{l-1}^m(\eta) + \frac{(l-m+1)}{2l+1} P_{l+1}^m(\eta) \quad (\text{II3})$$

y la relación de ortonormalidad

$$\int_{-1}^1 P_l^m(\eta) P_l^m(\eta) dx = \frac{2}{2l+1} \frac{(l+m)!}{(l-m)!} \delta_{l,l} \quad (\text{II4})$$

Así, la ecuación (II1) la podemos escribir como

$$\left[\hat{\mathcal{L}} + p^2 \eta^2 \right] H = kH \quad (\text{II5})$$

y por lo tanto, conviene expresar la solución a esta ecuación mediante una combinación lineal de polinomios asociados de Legendre normalizados:

$$H(\eta) = \sum C_l P_l^m(\eta) \quad (\text{II6})$$

donde

$$\mathbb{P}_l^m(\eta) = |l, m\rangle = \left[\frac{(2l+1)(l-m)!}{2(l+m)!} \right]^{\frac{1}{2}} P_l^m(\eta) \quad (\text{II7})$$

Sustituyendo la expresión para $H(\eta)$ en la ecuación (II5) nos queda

$$\sum C_l \left[\hat{\mathcal{L}} + p^2 \eta^2 - k \right] |l, m\rangle = 0 \quad (\text{II8})$$

Multiplicamos esta ecuación por el bra $\langle l', m|$ y tenemos:

$$\sum C_l \langle l', m| \hat{\mathcal{L}} + p^2 \eta^2 - k |l, m\rangle = 0 \quad (\text{II9})$$

Veamos la forma que tienen los elementos de matriz

$$\begin{aligned} \langle l', m| \hat{\mathcal{L}} + p^2 \eta^2 - k |l, m\rangle &= \langle l', m| \hat{\mathcal{L}} |l, m\rangle + \langle l', m| p^2 \eta^2 |l, m\rangle - k \langle l', m| |l, m\rangle \\ &= l(l+1) \langle l', m| |l, m\rangle + p^2 \langle l', m| \eta^2 |l, m\rangle - k \langle l', m| |l, m\rangle \\ &= [l(l+1) - k] \delta_{l', l} + p^2 \langle l', m| \eta^2 |l, m\rangle \end{aligned} \quad (\text{II10})$$

donde hemos usado la ortonormalidad de los estados $|l, m\rangle$ son ortonormales.

Ahora veamos el término del lado derecho de la ecuación (30) que incluye η^2 :

$$\langle l', m| \eta^2 |l, m\rangle = \int_{-1}^1 P_{l'}^m(\eta) \eta^2 P_l^m(\eta) dx \quad (\text{II11})$$

Podemos reescribir el factor $\eta^2 P_l^m(\eta)$ si en la relación de recurrencia (II3) multiplicamos en

ambos lados por η

$$\eta^2 P_l^m(\eta) = \frac{(l+m)}{2l+1} \eta P_{l-1}^m(\eta) + \frac{(l-m+1)}{2l+1} \eta P_{l+1}^m(\eta) \quad (\text{III12})$$

y usamos de nuevo la ecuación (II3) para obtener

$$\begin{aligned} \eta^2 P_l^m(\eta) = & \frac{(l+m)}{2l+1} \left[\frac{(l+m-1)}{2l-1} P_{l-2}^m(\eta) + \frac{(l-m)}{2l-1} P_l^m \right] \\ & + \frac{(l-m+1)}{2l+1} \left[\frac{(l+m+1)}{2l+3} P_l^m(\eta) + \frac{(l-m+2)}{2l+3} P_{l+2}^m \right] \end{aligned}$$

o bien, reacomodando términos

$$\begin{aligned} \eta^2 P_l^m(\eta) = & \frac{(l+m)(l+m-1)}{(2l+1)(2l-1)} P_{l-2}^m(\eta) \\ & + \frac{(l+m)(l-m)(2l+3) + (l-m+1)(l+m+1)(2l-1)}{(2l+1)(2l-1)(2l+3)} P_l^m(\eta) \\ & + \frac{(l-m+1)(l-m+2)}{(2l+1)(2l+3)} P_{l+2}^m(\eta) \end{aligned} \quad (\text{III13})$$

y al sustituir en la ecuación (III1) nos queda

$$\begin{aligned} \langle l', m | \eta^2 | l, m \rangle = & \frac{(l+m)(l+m-1)}{(2l+1)(2l-1)} \langle l', m | l-2, m \rangle \\ & + \frac{(l-m+1)(l-m+2)}{(2l+1)(2l+3)} \langle l', m | l+2, m \rangle \\ & + \frac{(l+m)(l-m)(2l+3) + (l-m+1)(l+m+1)(2l-1)}{(2l+1)(2l-1)(2l+3)} \langle l', m | l, m \rangle \end{aligned} \quad (\text{III14})$$

Ahora, usando las propiedades de ortonormalidad mencionadas anteriormente, podemos es-

cribir los elementos de matriz que quedan en esta ecuación como sigue:

$$\langle l', m | l - 2, m \rangle = \left[\frac{(2l + 1)(l - m)!}{2(l + m)!} \right]^{\frac{1}{2}} \left[\frac{(2l - 3)(l - m - 2)!}{2(l + m - 2)!} \right]^{\frac{1}{2}} \frac{2(l + m - 2)!}{(2l - 3)(l - m - 2)!} \delta_{l', l-2} \quad (\text{II15})$$

$$\langle l', m | l + 2, m \rangle = \left[\frac{(2l' + 1)(l' - m)!}{2(l' + m)!} \right]^{\frac{1}{2}} \left[\frac{(2l + 5)(l - m + 2)!}{2(l + m + 2)!} \right]^{\frac{1}{2}} \frac{2(l + m - 2)!}{(2l + 5)(l - m + 2)!} \delta_{l', l+2} \quad (\text{II16})$$

$$\langle l', m | l, m \rangle = \frac{(2l + 1)(l - m)!}{2(l + m)!} \frac{2(l + m)!}{(2l + 1)(l - m)!} \delta_{l', l} = \delta_{l', l} \quad (\text{II17})$$

y por tanto, la ecuación (30) queda ahora como

$$\begin{aligned} \langle l', m' | \eta^2 | l, m \rangle &= \frac{(l + m)(l + m - 1)}{(2l + 1)(2l - 1)} \left[\frac{(2l + 1)(l - m)!}{2(l + m)!} \right]^{\frac{1}{2}} \times \\ &\times \left[\frac{(2l - 3)(l - m - 2)!}{2(l + m - 2)!} \right]^{\frac{1}{2}} \frac{2(l + m - 2)!}{(2l - 3)(l - m - 2)!} \delta_{l', l-2} \\ &+ \frac{(l - m + 1)(l - m + 2)}{(2l + 1)(2l + 3)} \left[\frac{(2l' + 1)(l' - m)!}{2(l' + m)!} \right]^{\frac{1}{2}} \times \\ &\times \left[\frac{(2l + 5)(l - m + 2)!}{2(l + m + 2)!} \right]^{\frac{1}{2}} \frac{2(l + m - 2)!}{(2l + 5)(l - m + 2)!} \delta_{l', l+2} \\ &+ \frac{(l + m)(l - m)(2l + 3) + (l - m + 1)(l + m + 1)(2l - 1)}{(2l + 1)(2l - 1)(2l + 3)} \delta_{l', l} \end{aligned} \quad (\text{II18})$$

Sustutimos esto en la ecuación (30) y obtenemos

$$\begin{aligned} \langle l', m' | \hat{\mathcal{L}} + p^2 \eta^2 - k | l, m \rangle &= [l(l + 1) - k] \langle l', m' | l, m \rangle + p^2 \langle l', m' | \eta^2 | l, m \rangle \\ &= \frac{p^2}{2l - 1} \left[\frac{(l + m)(l + m - 1)(l - m)(l - m - 1)}{(2l + 1)(2l - 3)} \right]^{\frac{1}{2}} \delta_{l', l-2} \\ &+ \left\{ l(l + 1) + p^2 \left[\frac{(l + m)(l - m)(2l + 3) + (l - m + 1)(l + m + 1)(2l - 1)}{(2l + 1)(2l - 1)(2l + 3)} \right] - k \right\} \delta_{l', l} \\ &+ \frac{1}{(2l + 3)} \left[\frac{(l - m + 1)(l - m + 2)(l + m + 1)(l + m + 2)}{(2l + 1)(2l + 5)} \right]^{\frac{1}{2}} \delta_{l', l+2} \end{aligned}$$

Estos coeficientes deben anularse para que la ecuación (II9) se cumpla, con lo cual obtenemos la ecuación matricial (16).

Apéndice III : Obtención del polinomio

Considerando que la ecuación radial interna (I15) es singular en $\xi = 1$, proponemos su solución de la siguiente forma:

$$S_i(\xi) = (\xi^2 - 1)^{\frac{|m|}{2}} f(\xi) \quad (\text{III1})$$

Antes de sustituirla en la ecuación (I15) calculemos su derivada:

$$S'_i(\xi) = (\xi^2 - 1)^{\frac{|m|}{2}} f'(\xi) + |m| \xi (\xi^2 - 1)^{\frac{|m|}{2}-1} f(\xi) \quad (\text{III2})$$

aquí, multiplicando por el factor $(\xi^2 - 1)$, obtenemos

$$(\xi^2 - 1) S'_i(\xi) = (\xi^2 - 1)^{\frac{|m|}{2}+1} f'(\xi) + |m| \xi (\xi^2 - 1)^{\frac{|m|}{2}} f(\xi) \quad (\text{III3})$$

y derivando de nuevo tenemos

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\xi} \left\{ (\xi^2 - 1) \frac{d}{d\xi} \right\} S_i(\xi) &= (\xi^2 - 1)^{\frac{|m|}{2}+1} f''(\xi) + |m| (\xi^2 - 1)^{\frac{|m|}{2}} f(\xi) \\ &+ \xi(|m| + 2) (\xi^2 - 1)^{\frac{|m|}{2}} f'(\xi) + |m| \xi (\xi^2 - 1)^{\frac{|m|}{2}} f'(\xi) \\ &+ m^2 \xi^2 (\xi^2 - 1)^{\frac{|m|}{2}-1} f(\xi) \end{aligned} \quad (\text{III4})$$

o bien, reacomodando términos,

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\xi} \left\{ (\xi^2 - 1) \frac{d}{d\xi} \right\} S_i(\xi) &= (\xi^2 - 1)^{\frac{|m|}{2}+1} f''(\xi) + \left[|m| + \frac{m^2 \xi^2}{\xi^2 - 1} \right] (\xi^2 - 1)^{\frac{|m|}{2}} f(\xi) \\ &+ 2(|m| + 1) \xi^2 (\xi^2 - 1) f'(\xi) \end{aligned} \quad (\text{III5})$$

Sustituimos ahora (III1) y (30) en la ecuación radial interna (I15) para obtener

$$\begin{aligned}
 -(\xi^2 - 1)^{\frac{|m|}{2}+1} f''(\xi) - \left[|m| + \frac{m^2 \xi^2}{\xi^2 - 1} \right] (\xi^2 - 1)^{\frac{|m|}{2}} f(\xi) - 2(|m| + 1) \xi^2 (\xi^2 - 1) f'(\xi) \quad (\text{III6}) \\
 + \frac{m^2}{\xi^2 - 1} (\xi^2 - 1)^{\frac{|m|}{2}} f(\xi) - p^2 \xi^2 (\xi^2 - 1)^{\frac{|m|}{2}} f(\xi) + k (\xi^2 - 1)^{\frac{|m|}{2}} f(\xi) = 0
 \end{aligned}$$

donde hemos llamado $p^2 = \frac{1}{2} R^2 E$. Multiplicamos ahora por $-(\xi^2 - 1)^{-\frac{|m|}{2}}$ para obtener

$$(\xi^2 - 1) f''(\xi) + 2\xi (|m| + 1) f'(\xi) + \frac{m^2 \xi^2}{\xi^2 - 1} f(\xi) + |m| f(\xi) - \frac{m^2}{\xi^2 - 1} f(\xi) + p^2 \xi^2 f(\xi) - k f(\xi) = 0 \quad (\text{III7})$$

o bien, simplificando,

$$(\xi^2 - 1) f''(\xi) + 2\xi (|m| + 1) f'(\xi) + (m^2 + |m| + p^2 \xi^2 - k) f(\xi) = 0 \quad (\text{III8})$$

Si ahora introducimos el cambio de variable

$$z = \frac{\xi - 1}{\xi + 1} \quad \text{ó} \quad \xi = \frac{1 + z}{1 - z} \quad (\text{III9})$$

de modo que

$$\xi^2 - 1 = \frac{4z}{(1 - z)^2} \quad (\text{III10})$$

entonces la primera y segunda derivadas de $f(\xi)$ son ahora, en términos de la variable z ,

$$f'(\xi) = \frac{1}{2} (1 - z)^2 f'(z) \quad (\text{III11})$$

$$f''(\xi) = \frac{1}{4}(1-z)^4 f''(z) - \frac{1}{2}(1-z)^3 f'(z) \quad (\text{III12})$$

Bien, ahora sustituimos (III9), (III10), (III11) y (III12) en (III8)

$$\begin{aligned} \frac{4z}{(1-z)^2} \left\{ \frac{1}{4}(1-z)^4 f''(z) - \frac{1}{2}(1-z)^3 f'(z) \right\} + \\ 2 \left(\frac{1+z}{1-z} \right) (|m|+1) \frac{1}{2} (1-z)^2 f'(z) + \\ \left(m^2 + |m| + p^2 \frac{(1+z)^2}{(1-z)^2} - k \right) f(z) = 0 \end{aligned} \quad (\text{III13})$$

o bien, multiplicando por el factor $(1-z)^2$

$$\begin{aligned} z(1-z)^4 f''(z) - 2z(1-z)^3 f'(z) + (|m|+1)(1-z^2)(1-z)^2 f'(z) + \\ (m^2 + |m| - k)(1-z)^2 f(z) + p^2(1+z)^2 f(z) = 0 \end{aligned} \quad (\text{III14})$$

Si la función $f(z)$ la expresamos en términos de una serie de potencias, es decir,

$$f(z) = \sum d_s z^s \quad (\text{III15})$$

con derivadas

$$f'(z) = \sum d_s s z^{s-1} \quad (\text{III16})$$

y

$$f''(z) = \sum d_s s(s-1) z^{s-2} \quad (\text{III17})$$

y considerando que los binomios que aparecen en (30) pueden escribirse como

$$\begin{aligned}
z(1-z)^4 &= z - 4z^2 + 6z^3 - 4z^4 + z^5 \\
z(1-z)^3 &= z - 3z^2 + 3z^3 - z^4 \\
(1-z)^2(1-z^2) &= 1 - 2z + 2z^3 - z^4 \\
(1-z)^2 &= 1 - 2z + z^2 \\
(1+z)^2 &= 1 + 2z + z^2
\end{aligned} \tag{III18}$$

entonces al sustituir en (30) las expresiones (30), así como las derivadas de $f(z)$, obtenemos

$$\begin{aligned}
&(z - 4z^2 + 6z^3 - 4z^4 + z^5) \sum d_s s(s-1) z^{s-2} - \\
&\quad (2z - 6z^2 + 6z^3 - 2z^4) \sum d_s s z^{s-1} + \\
&(|m|+1) (1 - 2z + 2z^3 - z^4) \sum d_s s z^{s-1} + \\
&\quad (m^2 + |m| - k) (1 - 2z + z^2) \sum d_s z^s + \\
&\quad p^2 (1 + 2z + z^2) \sum d_s z^s = 0
\end{aligned} \tag{III19}$$

Esta ecuación la podemos reescribir como

$$\begin{aligned}
& \sum d_s s(s-1)z^{s-1} - 4 \sum d_s s(s-1)z^s + 6 \sum d_s s(s-1)z^{s+1} - 4 \sum d_s s(s-1)z^{s+2} + \\
& \sum d_s s(s-1)z^{s+3} + 2 \sum d_s s z^s + 6 \sum d_s s z^{s+1} + 6 \sum d_s s z^{s+2} - 2 \sum d_s s z^{s+3} + \\
& (|m|+1) \sum d_s s z^{s-1} - 2(|m|+1) \sum d_s s z^s + 2(|m|+1) \sum d_s s z^{s+2} \quad (\text{III20}) \\
& - (|m|+1) \sum d_s s z^{s+3} + (m^2 + |m| - k) \sum d_s z^s - 2(m^2 + |m| - k) \sum d_s z^{s+1} + \\
& (m^2 + |m| - k) \sum d_s z^{s+2} + p^2 \sum d_s z^s + 2p^2 \sum d_s z^{s+1} + p^2 \sum d_s z^{s+2} = 0
\end{aligned}$$

o bien, agrupando en términos de las potencias de z (empezando por la mayor),

$$\begin{aligned}
& \sum d_s \{s(s-1) - 2s - s(|m|+1)\} z^{s+3} + \\
& \sum d_s \{-4s(s-1) - 6s + 2s(|m|+1) + (m^2 + |m| - k) + p^2\} z^{s+2} + \\
& \sum d_s \{6s(s-1) + 6s - 2(m^2 + |m| - k) + 2p^2\} z^{s+1} + \quad (\text{III21}) \\
& \sum d_s \{-4s(s-1) - 2s - 2s(|m|+1) + (m^2 + |m| - k) + p^2\} z^s + \\
& \sum d_s \{s(s-1) + s(|m|+1)\} z^{s-1} = 0
\end{aligned}$$

Esta expresión puede reacomodarse recorriendo el valor de cada una de las potencias a s :

$$\begin{aligned}
& \sum d_{s-3} \{(s-3)(s-4) + 2(s-3) - (s-3)(|m|+1)\} z^s + \\
& \sum d_{s-2} \{-4(s-2)(s-3) - 6(s-2) + 2(s-2)(|m|+1) + (m^2 + |m| - k) + p^2\} z^s + \\
& \sum d_{s-1} \{6(s-1)(s-2) + 6(s-1) - 2(m^2 + |m| - k + p^2)\} z^s + \text{(III22)} \\
& \sum d_s \{-4s(s-1) - 2s - 2s(|m|+1) + (m^2 + |m| - k) + p^2\} z^s + \\
& \sum d_{s+1} \{(s+1)(s+|m|+1)\} z^s = 0
\end{aligned}$$

Ahora, considerando la independencia lineal de las potencias de z , los coeficientes en esta suma deben anularse para tener una solución distinta a la trivial, lo cual nos conduce a la siguiente relación de recurrencia:

$$\beta_1 d_{s-3} + \beta_2 d_{s-2} + \beta_3 d_{s-1} + \beta_4 d_s + \beta_5 d_{s+1} = 0 \quad \text{(III23)}$$

donde

$$\begin{aligned}
\beta_1 &= (s-3)(s-|m|-3) \\
\beta_2 &= (m^2 + |m| - k + p^2) - 2(s-2)(2s-|m|-4) \\
\beta_3 &= 6(s-1)^2 - 2(m^2 + |m| - k + p^2) \\
\beta_4 &= (m^2 + |m| - k + p^2) - 2s(2s+|m|) \\
\beta_5 &= (s+1)(s+|m|+1)
\end{aligned} \quad \text{(III24)}$$

Veamos ahora la solución para la ecuación radial externa (II6). Esta ecuación tiene también polos en $\xi = \pm 1$, de modo que se proponen la siguiente forma para la función $S_e(\xi)$:

$$S_e(\xi) = (\xi^2 - 1)^{\frac{|m|}{2}} f(\xi) \quad (\text{III25})$$

Siguiendo un procedimiento similar al caso de la función radial interna, calculamos la derivada de $S_e(\xi)$:

$$S'_e(\xi) = (\xi^2 - 1)^{\frac{|m|}{2}} f'(\xi) + \xi |m| (\xi^2 - 1)^{\frac{|m|}{2}-1} f(\xi) \quad (\text{III26})$$

y multiplicando en ambos lados por el factor $(\xi^2 - 1)$ nos queda

$$(\xi^2 - 1) S'_e(\xi) = (\xi^2 - 1)^{\frac{|m|}{2}+1} f'(\xi) + \xi |m| (\xi^2 - 1)^{\frac{|m|}{2}+1} f(\xi) \quad (\text{III27})$$

ahora derivamos nuevamente, para obtener

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\xi} \left\{ (\xi^2 - 1) \frac{d}{d\xi} S'_e(\xi) \right\} &= (\xi^2 - 1)^{\frac{|m|}{2}+1} f''(\xi) + 2\xi \left(\frac{|m|}{2} + 1 \right) (\xi^2 - 1)^{\frac{|m|}{2}} f'(\xi) + \\ &|m| (\xi^2 - 1)^{\frac{|m|}{2}} f(\xi) + |m|^2 \xi^2 (\xi^2 - 1)^{\frac{|m|}{2}-1} f(\xi) \quad (\text{III28}) \\ &+ |m| \xi (\xi^2 - 1)^{\frac{|m|}{2}} f'(\xi) \end{aligned}$$

o bien

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\xi} \left\{ (\xi^2 - 1) \frac{d}{d\xi} S'_e(\xi) \right\} &= (\xi^2 - 1)^{\frac{|m|}{2}+1} f''(\xi) + 2(|m| + 1) \xi (\xi^2 - 1)^{\frac{|m|}{2}} f'(\xi) + \\ &\left[|m| + \frac{m^2 \xi^2}{\xi^2 - 1} \right] (\xi^2 - 1)^{\frac{|m|}{2}} f(\xi) \quad (\text{III29}) \end{aligned}$$

Sustituimos la ecuación (30) en (I16) y obtenemos

$$\begin{aligned}
 & - (\xi^2 - 1)^{\frac{|m|}{2}+1} f''(\xi) + 2(|m| + 1) \xi (\xi^2 - 1)^{\frac{|m|}{2}} f'(\xi) - \quad (\text{III30}) \\
 & - \left[|m| + \frac{m^2 \xi^2}{\xi^2 - 1} \right] (\xi^2 - 1)^{\frac{|m|}{2}} f(\xi) + \left[\frac{m^2}{\xi^2 - 1} + q^2 \xi^2 - 2RZ\xi + k \right] (\xi^2 - 1)^{\frac{|m|}{2}} f(\xi) = 0
 \end{aligned}$$

o bien, dividiendo por $-(\xi^2 - 1)^{\frac{|m|}{2}}$,

$$(\xi^2 - 1) f''(\xi) + 2(|m| + 1) \xi f'(\xi) + [|m| + m^2 - q^2 \xi^2 + 2RZ\xi - k] f(\xi) = 0 \quad (\text{III31})$$

Proponemos a la función $f(\xi)$ de la siguiente forma:

$$f(\xi) = e^{-q\xi} (\xi + 1)^\sigma h(\xi) \quad (\text{III32})$$

donde

$$\sigma = \frac{2RZ}{2q} - (|m| + 1) \quad (\text{III33})$$

La primera y segunda derivadas de (III32) son

$$f'(\xi) = e^{-q\xi} (\xi + 1)^\sigma \left(\frac{\sigma}{\xi + 1} - q \right) h(\xi) + e^{-q\xi} (\xi + 1)^\sigma h'(\xi) \quad (\text{III34})$$

y

$$f''(\xi) = e^{-q\xi} (\xi + 1)^\sigma \left[h''(\xi) + 2 \left(\frac{\sigma}{\xi + 1} - q \right) h'(\xi) + \left\{ \frac{\sigma(\sigma - 1)}{(\xi + 1)^2} - \frac{2q\sigma}{\xi + 1} + q^2 \right\} h(\xi) \right] \quad (\text{III35})$$

y al sustituir (III34) y (III35) en (III31) nos queda

$$\begin{aligned}
& e^{-q\xi} (\xi + 1)^\sigma (\xi^2 - 1) \left[h''(\xi) + 2 \left(\frac{\sigma}{\xi + 1} - q \right) h'(\xi) + \left\{ \frac{\sigma(\sigma - 1)}{(\xi + 1)^2} - \frac{2q\sigma}{\xi + 1} + q^2 \right\} h(\xi) \right] + \\
& 2(|m| + 1) \xi e^{-q\xi} (\xi + 1)^\sigma \left[h'(\xi) + \left(\frac{\sigma}{\xi + 1} - q \right) h(\xi) \right] + \\
& [|m| + m^2 - q^2 \xi^2 + 2RZ\xi - k] e^{-q\xi} (\xi + 1)^\sigma h(\xi)
\end{aligned} \tag{III36}$$

o bien, simplificando,

$$\begin{aligned}
& (\xi^2 - 1) h''(\xi) + 2(\xi^2 - 1) \left(\frac{\sigma}{\xi + 1} - q \right) h'(\xi) + (\xi^2 - 1) \left\{ \frac{\sigma(\sigma - 1)}{(\xi + 1)^2} - \frac{2q\sigma}{\xi + 1} + q^2 \right\} h(\xi) + \\
& + 2(|m| + 1) \xi h'(\xi) + 2(|m| + 1) \xi \left(\frac{\sigma}{\xi + 1} - q \right) h(\xi) \\
& + [|m| + m^2 - q^2 \xi^2 + 2RZ\xi - k] h(\xi) = 0
\end{aligned} \tag{III37}$$

Ahora, usando el cambio de variable que usamos anteriormente, ecuación (III9), tenemos

que

$$h'(\xi) = \frac{1}{2} (1 - z)^2 f'(z) \tag{III38}$$

y

$$h''(\xi) = \frac{1}{4} (1 - z)^4 f''(z) - \frac{1}{2} (1 - z)^3 f'(z) \tag{III39}$$

de modo que, al sustituir (III9), (III38) y (III39) en (30) nos queda

$$\begin{aligned}
& z(1 - z)^2 f''(z) + [(-2\sigma + 1 - |m|) z^2 + (2\sigma - 4q - 2) z + |m| + 1] f'(z) + \\
& \{ \sigma z(\sigma + |m|) + \sigma(1 + 2q) + |m|(|m| + \sigma + 1) - k - q^2 \} f(z) = 0
\end{aligned} \tag{III40}$$

Ahora tenemos que asegurar la continuidad de las soluciones (III1) y (III32) en la frontera del sistema ξ_0 . Así, sean $S_i(\xi_0)$, $S_e(\xi_0)$ y sus derivadas $S'_i(\xi_0)$, $S'_e(\xi_0)$, entonces debe cumplirse la derivada logarítmica

$$\frac{S'_i(\xi_0)}{S_i(\xi_0)} = \frac{S'_e(\xi_0)}{S_e(\xi_0)} \tag{III44}$$

Ahora, como en el caso de la función radial interna, proponemos a la función $f(z)$ como una serie de potencias en z :

$$f(z) = \sum b_s z^s \quad (\text{III41})$$

de modo que al sustituir en (30) tanto la función como sus derivadas encontramos que los coeficientes de (III41) deben cumplir con la siguiente relacion de recurrencia:

$$\alpha_1 b_{s-1} + \alpha_2 b_s + \alpha_3 b_{s+1} = 0 \quad (\text{III42})$$

donde

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= (s-1)(s-2\sigma-|m|-1) + \sigma(\sigma+|m|) \\ \alpha_2 &= -2s^2 + (2\sigma-4q)s + \sigma(1+2q) + |m|(|m|+\sigma+1) - k - q^2 \\ \alpha_3 &= (s+1)(s+|m|+1) \end{aligned} \quad (\text{III43})$$

Ahora tenemos que asegurar la continuidad de las soluciones (III1) y (III32) en la frontera del sistema ξ_0 . Así, sean $S_i(\xi_0)$, $S_e(\xi_0)$ y sus derivadas $S'_i(\xi_0)$, $S'_e(\xi_0)$, entonces debe cumplirse la derivada logaritmica

$$\frac{S'_i(\xi_0)}{S_i(\xi_0)} = \frac{S'_e(\xi_0)}{S_e(\xi_0)} \quad (\text{III44})$$

Tenemos que la solución radial interna está dada por (III1) mientras que su derivada es

$$S'_i(\xi) = (\xi^2 - 1)^{\frac{|m|}{2}} f'(\xi) + |m| \xi (\xi^2 - 1)^{\frac{|m|}{2}-1} f(\xi) \quad (\text{III45})$$

Si consideramos el cambio de variable (III9) a partir del cual

$$\xi^2 - 1 = \frac{4z}{(1-z)^2}, \quad (\xi + 1)^2 = \frac{4}{(1-z)^2}, \quad z = \frac{\xi - 1}{\xi + 1} \quad (\text{III46})$$

entonces, utilizando la regla de la cadena tenemos que

$$f'(\xi) = \frac{1}{2}(1-z)^2 f'(z) \quad (\text{III47})$$

y por tanto la ecuación (III45) queda como

$$S_i(z) = \left[\frac{4z}{(1-z)^2} \right]^{\frac{|m|}{2}} \left[\frac{1}{2}(1-z)^2 f'(z) + |m| \frac{1+z}{1-z} \frac{(1-z)^2}{4z} f(z) \right] \quad (\text{III48})$$

Ahora, si la función $f(z)$ está dada por $f(z) = \sum d_s z^s$ y su derivada $f'(z) = \sum d_s s z^{s-1}$ podemos reescribir la ecuación (III48) como

$$S_i(z) = \left[\frac{4z}{(1-z)^2} \right]^{\frac{|m|}{2}} \left[\frac{1}{2}(1-z)^2 \sum d_s s z^{s-1} + \frac{|m|}{4z} (1-z^2) \sum d_s z^s \right] \quad (\text{III49})$$

o bien

$$S_i(z) = \left[\frac{4z}{(1-z)^2} \right]^{\frac{|m|}{2}} \times \left[\frac{1}{2} \sum d_s s z^{s-1} - \sum d_s s z^s + \frac{1}{2} \sum d_s s z^{s+1} + \frac{|m|}{4} \sum d_s z^{s-1} - \frac{|m|}{4} \sum d_s z^{s+1} \right] \quad (\text{III50})$$

Si agrupamos términos de potencias iguales de z tenemos

$$S_i(\xi) = \left[\frac{4z}{(1-z)^2} \right]^{\frac{|m|}{2}} \left[\sum d_s \frac{1}{2} \left\{ s - \frac{|m|}{2} \right\} z^{s+1} - \sum d_s s z^s + \sum d_s \frac{1}{2} \left\{ s + \frac{|m|}{2} \right\} z^{s-1} \right] \quad (\text{III51})$$

o bien, corriendo las sumatorias hasta que todas tengan la misma potencia z^s

$$S_i(\xi) = \left[\frac{4z}{(1-z)^2} \right]^{\frac{|m|}{2}} \sum \left[\frac{1}{2} \left\{ s - \frac{|m|}{2} - 1 \right\} d_{s-1} - s d_s + \frac{1}{2} \left\{ s + \frac{|m|}{2} + 1 \right\} d_{s+1} \right] z^s \quad (\text{III52})$$

o en forma compacta

$$S_i(\xi) = \left[\frac{4z}{(1-z)^2} \right]^{\frac{|m|}{2}} \sum D_s z^s \quad (\text{III53})$$

donde

$$D_s = \frac{1}{2} \left\{ s - \frac{|m|}{2} - 1 \right\} d_{s-1} - s d_s + \frac{1}{2} \left\{ s + \frac{|m|}{2} + 1 \right\} d_{s+1} \quad (\text{III54})$$

Ahora, la solución radial externa está dada por

$$S_e(\xi) = (\xi^2 - 1)^{\frac{|m|}{2}} e^{-q\xi} (\xi + 1)^\sigma f(\xi) \quad (\text{III55})$$

y su derivada es

$$S'_e(\xi) = (\xi^2 - 1)^{\frac{|m|}{2}} e^{-q\xi} (\xi + 1)^\sigma f'(\xi) + |m| \xi (\xi^2 - 1)^{\frac{|m|}{2}-1} e^{-q\xi} (\xi + 1)^\sigma f(\xi) - (\xi^2 - 1)^{\frac{|m|}{2}} q e^{-q\xi} (\xi + 1)^\sigma f(\xi) + \sigma (\xi^2 - 1)^{\frac{|m|}{2}} e^{-q\xi} (\xi + 1)^{\sigma-1} f(\xi) \quad (\text{III56})$$

reacomodando

$$S'_e(\xi) = (\xi^2 - 1)^{\frac{|m|}{2}} e^{-q\xi} (\xi + 1)^\sigma \left[\frac{|m|\xi}{\xi^2 - 1} f(\xi) - qf(\xi) + \sigma(\xi + 1)^{-1} f(\xi) + f'(\xi) \right] \quad (\text{III57})$$

Utilizando nuevamente las relaciones (III46) y (III47)

$$S'_e(z) = \left[\frac{4z}{(1-z)^2} \right]^{\frac{|m|}{2}} e^{-q\frac{1+z}{1-z}} \left(\frac{2}{1-z} \right)^\sigma \times \quad (\text{III58})$$

$$\times \left[\frac{|m|(1+z)(1-z)}{4z} f(\xi) - qf(z) + \sigma \left(\frac{1-z}{2} \right) f(z) + \frac{1}{2} (1-z)^2 f'(z) \right]$$

Se propone que la función $f(z)$ tenga la forma

$$f(z) = \sum b_t z^t \quad (\text{III59})$$

de modo que, al sustituir en (30), obtenemos

$$S'_e(z) = \left[\frac{4z}{(1-z)^2} \right]^{\frac{|m|}{2}} e^{-q\frac{1+z}{1-z}} \left(\frac{2}{1-z} \right)^\sigma \times \quad (\text{III60})$$

$$\times \left[\frac{1}{4z} |m| (1-z^2) \sum b_t z^t - q \sum b_t z^t + \frac{\sigma}{2} (1-z) \sum b_t z^t + \frac{1}{2} (1-z)^2 \sum b_t z^{t-1} \right]$$

o bien

$$S'_e(z) = \left[\frac{4z}{(1-z)^2} \right]^{\frac{|m|}{2}} e^{-q\frac{1+z}{1-z}} \left(\frac{2}{1-z} \right)^\sigma \left[\frac{1}{4} |m| \sum b_t z^{t-1} - \frac{1}{4z} |m| \sum b_t z^{t+1} - q \sum b_t z^t + \right.$$

$$\left. + \frac{\sigma}{2} \sum b_t z^t - \frac{\sigma}{2} \sum b_t z^{t+1} + \frac{1}{2} \sum b_t z^{t+1} - \sum b_t z^t + \frac{1}{2} \sum b_t z^{t+1} \right] \quad (\text{III61})$$

Si reacomodamos en términos de las potencias de z

$$\begin{aligned}
 S'_e(z) &= \left[\frac{4z}{(1-z)^2} \right]^{\frac{|m|}{2}} e^{-q\frac{1+z}{1-z}} \left(\frac{2}{1-z} \right)^\sigma \times \\
 &\times \left[\sum b_t \left\{ \frac{1}{2} \left(t + \frac{1}{2} |m| \right) \right\} z^{t-1} \right. \\
 &\left. + \sum b_t \left\{ \frac{\sigma}{2} - q - t \right\} z^t + \sum b_t \left\{ t - \sigma - \frac{1}{2} |m| \right\} z^{t+1} \right]
 \end{aligned} \tag{III62}$$

al recorrer las potencias de tal forma que sólo existan potencias z^t entonces

$$\begin{aligned}
 S'_e(z) &= \left[\frac{4z}{(1-z)^2} \right]^{\frac{|m|}{2}} e^{-q\frac{1+z}{1-z}} \left(\frac{2}{1-z} \right)^\sigma \times \\
 &\times \sum \left[b_{t+1} \left\{ \frac{1}{2} \left(t + \frac{1}{2} |m| + 1 \right) \right\} + b_t \left\{ \frac{\sigma}{2} - q - t \right\} + b_{t-1} \left\{ t - \sigma - \frac{1}{2} |m| - 1 \right\} \right] z^t
 \end{aligned} \tag{III63}$$

o bien

$$S'_e(z) = \left[\frac{4z}{(1-z)^2} \right]^{\frac{|m|}{2}} e^{-q\frac{1+z}{1-z}} \left(\frac{2}{1-z} \right)^\sigma \sum B_t z^t \tag{III64}$$

donde

$$B_t = b_{t+1} \left\{ \frac{1}{2} \left(t + \frac{1}{2} |m| + 1 \right) \right\} + b_t \left\{ \frac{\sigma}{2} - q - t \right\} + b_{t-1} \left\{ t - \sigma - \frac{1}{2} |m| - 1 \right\} \tag{III65}$$

Ahora de la ecuación (III44) tenemos

$$S_i(\xi_0) S_e(\xi_0) - S_i(\xi_0) S'_e(\xi_0) = 0 \tag{III66}$$

así que, sustituyendo (III1), (III53), (III55) y (III64) en (III66) obtenemos

$$\left[\frac{4z}{(1-z)^2} \right]^{\frac{|m|}{2}} \sum D_s z^s \left[\frac{4z}{(1-z)^2} \right]^{\frac{|m|}{2}} e^{-q \frac{1+z}{1-z}} \left(\frac{2}{1-z} \right)^\sigma \sum b_t z^t - \left[\frac{4z}{(1-z)^2} \right]^{\frac{|m|}{2}} \times \\ \times \sum b_t z^t \left[\frac{4z}{(1-z)^2} \right]^{\frac{|m|}{2}} e^{-q \frac{1+z}{1-z}} \left(\frac{2}{1-z} \right)^\sigma \sum B_t z^t = 0$$

En esta expresión sólo sobreviven los términos

$$\sum D_s z^s \sum b_t z^t - \sum b_t z^t \sum B_t z^t = 0 \quad (\text{III67})$$

o bien

$$\sum_{s=0}^{\infty} \sum_{t=0}^{\infty} [D_s b_t - b_t B_t] z^{s+t} = 0 \quad (\text{III68})$$

los ceros o raíces de esta ecuación, junto con la transformación (III9), nos proporcionan el tamaño del esferoide, ξ_0 , correspondiente a la energía E .

Bibliografía

References

- [1] " $(F_2^+)_H$ -centers in doped alkali halides - Production and optical properties", G. Liffante, P. Silfsten, F. Cusso, J. GarciaSole, F. Jaque, B. Henderson, J. of Lum. **48 & 49**, 779 (1991)
- [2] "An analytical model for two beam excited F_2^+ - like color center laser", B.Z. Lin, Optics Comm. **124**, 400 (1996)
- [3] "Simple two-step photoionization yields high densities of laser-active F_2^2 lasers", L. F. Mollenauer, D. M. Bloom, y H. Guggenheim, Appl. Phys. Lett. **33**, 506 (1978).
- [4] "Excited-State Absorption Spectrum of F_2^+ Centers and the H_2^+ Molecular-Ion Model", L. F. Mollenauer, Phys. Rev. Lett. **43**, 20 (1979)
- [5] "Defect process induced by electronic excitation in insulators", ed. N. Itoh, World Scientific 1989.
- [6] "An analytical model for two-beam excited F_2^+ -like color center laser", L. Bizhou, Optics Comm. **124**, 400 (1996)
- [7] "Color Centers in Alkali Halides Crystals. II", F. Seitz, Rev. Mod. Phys. **26** , 7 (1954)
- [8] "Formation of F Centers at Low and Room Temperatures", H. Rabin y C. C. Click, Phys. Rev. **117**, 1005 (1960)

- [9] "Optically detected spin resonance of F_2^+ and $(F_2^+)^*$ centres in NaF", D. M. Hofmann, F. Lohse, H. J. Paus, D. Y. Smith, y J.-M. Spaeth, J. Phys. C: Solid State Phys. **18**, 443 (1984).
- [10] "Hydrogen Molecular Ion Inside Penetrable Prolate Spheroidal Boxes: Electronic and Vibrational Properties", S. Mateos Cortes, Ley-Koo and S. A. Cruz, Int. J. Quantum Chem. **86**, 376 (2002)
- [11] "The hydrogen atom and the H_2^+ , and HeH^{++} molecular ions inside prolate spheroidal boxes", E. Ley-Koo and S. A. Cruz, J. Chem. Phys., **74**, 4603, (1981)
- [12] "An alternative semicontinuum model for the F center in Alkali Halides", J. L. Marin, A. Clark, R. Aceves, J. Chem.Phys. **76**, 3107 (1982)