



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

“EFECTOS DE CONFINAMIENTO ESPACIAL
EN ÁTOMOS MULTIELECTRÓNICOS”
TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO
DE DOCTOR EN CIENCIAS PRESENTA:
CECILIA DÍAZ GARCÍA.

JULIO DE 2009.

Director de Tesis:
Dr. Salvador Cruz Jiménez.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA.
DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA.

Efectos de Confinamiento Espacial en Átomos Multielectrónicos

Índice general

Introducción	5
---------------------------	---

CAPÍTULO 1

Marco teórico	8
1.1 Motivación	8
1.2 Método exacto	12
1.2.1 Átomo de hidrógeno confinado en paredes infinitas. Método exacto ...	13
1.2.2 Átomo de hidrógeno confinado en paredes finitas. Método exacto	16
1.3 Aplicación del Método Variacional directo a sistemas confinados	21
1.3.1 Átomo de hidrógeno confinado en paredes impenetrables. Método variacional directo	21
1.3.2 Átomo de hidrógeno confinado en paredes penetrables. Método variacional directo	24
1.3.3 Átomo de hidrógeno confinado en paredes impenetrables. Método Hartree-Fock	27

CAPÍTULO 2

Efectos de confinamiento en átomos de dos electrones	29
2.1 Antecedentes	29
2.2 Motivación	33
2.3 Tratamiento Variacional para sistemas helioides confinados en cajas esféricas.	35
Barrera infinita (caso impenetrable)	35
Barrera finita (caso penetrable)	42
2.4 Radios críticos de “ionización” y escape electrónico.	46
Método de superposición	46
Formulación del método de partición	47

2.5 Conclusiones	57
------------------------	----

CAPÍTULO 3

Átomos multielectrónicos libres y confinados en cavidades esféricas impenetrables estudiados mediante el formalismo de Thomas-Fermi-Dirac-Weizsäcker.

3.1 Antecedentes	58
3.2 Motivación	60
3.3 Método	60
Dos aspectos importantes a considerar en el modelo.....	64
Potencial electrostático (ecuación de Poisson)	64
Singularidad en el término de energía cinética de Weizsäcker.....	66
3.4 Resultados para el caso de átomos libres	67
3.5 Resultados para átomos confinados (barrera impenetrable)	74
3.6 Discusión	80
3.7 Conclusiones	84

CAPÍTULO 4

Átomos multielectrónicos confinados en cajas esféricas penetrables

4.1 Antecedentes	86
4.2 Motivación	87
4.3 Método	88
4.4 Resultados	94
4.5 Conclusiones	110

CAPÍTULO 5

Método $TFD\lambda W$ y energías de excitación en sistemas atómicos

5.1 Antecedentes	112
5.2 Energías medias de excitación	114
Átomos libres	115
Átomos confinados (efecto de presión)	118
5.3 Conclusiones	120

Capítulo 6

Conclusiones generales y perspectivas	121
---	-----

APÉNDICE I

Modelo de Thomas-Fermi -Dirac	123
-------------------------------------	-----

APÉNDICE II

Valores de energía del estado basal del Litio y sus especies iónicas $V=5$ empleando una función de acoplamiento lineal y cuadrática	128
--	-----

Referencias	130
-------------------	-----

Introducción

El avance tecnológico en las últimas décadas ha sido muy rápido e importante; anteriormente las dimensiones espaciales de interés, en las que se desarrollaban componentes electrónicas era en un espacio microscópico $10^{-6} m$. Sin embargo, ahora podemos relacionar eventos que suceden en un espacio nanoscópico de $10^{-9} m$. Debido a la construcción de elementos tan pequeños se han observado propiedades que se asocian a la baja dimensionalidad en la que están restringidos algunos de sus componentes. En esta situación, las propiedades del sistema se ven modificadas en comparación con las propiedades que se observan cuando no existen restricciones espaciales causadas por agentes externos o por sus dimensiones características.

El estudio de nanoestructuras ha propiciado la construcción de modelos teóricos para comprender la física de sistemas muy pequeños como lo son átomos o moléculas limitadas espacialmente de tal manera que resulta importante predecir el comportamiento de estos sistemas que se encuentran formando parte de estructuras más complejas dentro de un medio. Estos modelos y técnicas de aproximación dirigidos al desarrollo de la tecnología de semiconductores ha sido muy exitoso. En este tipo de estudios es fundamental considerar la interacción del sistema con el medio, como por ejemplo el comportamiento de electrones y excitones en materiales de capas delgadas o pequeñas cristalitas [1,2], impurezas hidrogenoides en la superficie de semiconductores [3-9], átomos y moléculas encerradas en nanocavidades [10-13], nanotubos de carbono [14,15], etc.

Uno de los modelos desarrollados para el estudio de los sistemas anteriormente descritos es el modelo de confinamiento cuántico, en este modelo tanto la función de onda como su Hamiltoniano deben incorporar ciertas condiciones de confinamiento debidas a las restricciones espaciales o a perturbaciones externas. Las propiedades electrónicas y estructurales sufren modificaciones cuando hay confinamiento, de manera que el comportamiento de estos sistemas es muy diferente a cuando están libres. En general, los modelos de confinamiento cuántico consideran las interacciones con el medio, a través de un potencial efectivo, consecuencia de la interacción promedio entre el sistema de interés y el medio circundante.

El efecto de limitación espacial en propiedades electrónicas en átomos de uno y dos electrones ha sido estudiado extensamente utilizando modelos de confinamiento espacial, considerando distintas geometrías, como es el caso de sistemas hidrogenoides estudiados con confinamiento de paredes duras [3-9,16-25] y suaves [23,26], paredes con simetrías diversas [27,28], los casos de átomos y moléculas sometidos a altas presiones [29-39], excitones en puntos cuánticos [40], excitones cerca de superficies semiconductoras [1,4] procesos de ionización [16,17,37-39,41], por mencionar algunos.

Las técnicas más usuales para tratar estos sistemas consisten en la solución “exacta” de la ecuación de Schroedinger, el Método Variacional, Teoría de Perturbaciones y el Método auto-consistente de Hartree-Fock, entre otros.

Cantidades físicas como polarizabilidad, efectos de presión sobre los niveles de energía, potenciales de ionización de átomos, etc., dependen del tipo y grado de confinamiento.

El objetivo de esta tesis consiste en estudiar los efectos de confinamiento espacial en átomos multielectrónicos confinados en cajas con simetría esférica con paredes impenetrables y penetrables. Primordialmente nos interesa analizar la evolución de la energía del estado base y el estudio de la ionización debida al cambio en el volumen de confinamiento, lo que se puede interpretar como efectos de altas presiones. Para ello hemos utilizado el Método Variacional en el caso de átomos de uno y dos electrones y la Teoría de Funcionales de la Densidad a través del Método de Thomas-Fermi-Dirac-Weizsäcker para átomos multielectrónicos.

Esta tesis se conforma de cinco capítulos, cada uno de ellos es auto-contenido, por lo que se ha optado por incluir las referencias asociadas por capítulo y se encuentran al final del texto.

El capítulo uno, contiene esencialmente los métodos teóricos utilizados para tratar sistemas confinados y la forma de calcular las cantidades de interés.

En el capítulo dos se obtiene la energía del estado base de sistemas de dos electrones confinados en simetría esférica, con paredes duras y suaves a través del método variacional y se propone el método de partición de la energía total para tratar los potenciales de ionización [42].

Por otro lado, en los capítulos tres y cuatro se utiliza otra vía importante de estudio, el modelo de Thomas-Fermi-Dirac- λ Weizsäcker ($TFD\lambda W$) para sistemas

multielectrónicos confinados en cajas de simetría esférica, impenetrables y penetrables, respectivamente. En el capítulo tres se analiza la capacidad del método $TFD\lambda W$ para el estudio de átomos multielectrónicos libres y se lleva a cabo su primera aplicación al caso de confinamiento impenetrable calculando cantidades de interés como la energía del estado base [43]. En el capítulo 4 se extiende el método $TFD\lambda W$ al caso penetrable, con lo que se pueden analizar las diferentes etapas que llevan al escape electrónico de la región de confinamiento, lo cual puede interpretarse como la verdadera ionización del sistema debido al confinamiento [44].

En el capítulo cinco, como una aplicación del modelo de confinamiento, se calculan las energías de excitación promedio de sistemas multielectrónicos, utilizando el modelo de Thomas-Fermi-Dirac-Weizsäcker $TFD(1/8)W$ y la Aproximación de Plasma Local [45], en sistemas tanto libres como confinados en simetría esférica dentro de paredes impenetrables. En el caso de sistemas libres, el buen acuerdo obtenido para estas cantidades con las obtenidas con métodos más sofisticados permite analizar de manera confiable los efectos de presión sobre las energías de excitación, lo cual es de interés en problemas de penetración de partículas cargadas en materia a altas presiones [46,47].

Capítulo 1

Marco teórico

En este capítulo presentamos el desarrollo del formalismo de algunos métodos para tratar sistemas cuánticos confinados.

De los distintos métodos mostrados en este capítulo y con el fin de dar una idea de la aplicación, mostramos algunos resultados obtenidos a través del método exacto y el método variacional para el átomo de hidrógeno confinado en cajas esféricas con paredes impenetrables y penetrables, con el fin de que estos resultados nos sirvan de guía para calibrar la confiabilidad del método empleado en este trabajo.

1.1 Motivación

Sabemos que la materia está constituida por una gran cantidad de componentes como lo son átomos y moléculas que interactúan entre sí, siendo la descripción de estos sistemas uno de los desarrollos exitosos de la mecánica cuántica.

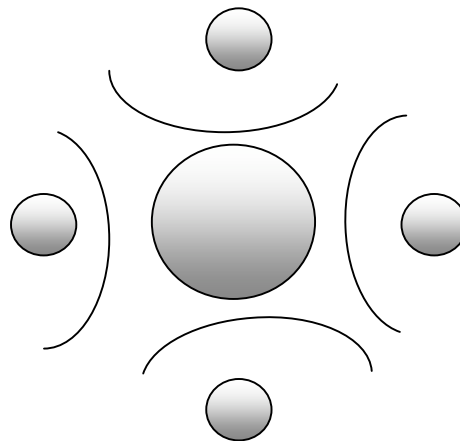
En la búsqueda de la solución de problemas más complejos y no sólo de interés académico en donde se involucra la interacción de partículas localizadas dentro o en la superficie de sólidos, o bien sistemas que están obligados o restringidos a existir en regiones muy pequeñas, como por ejemplo en medios condensados o debido a limitaciones espaciales como sucede en materiales semiconductores nanoestructurados, las interacciones entre ellos son más apreciables y como es de esperar sus propiedades se ven modificadas con respecto a aquellas que tenían de manera aislada. Ejemplos muy específicos son: impurezas en la superficie de un semiconductor [1-3], defectos en cristales iónicos como centros de color [4], átomo de hidrógeno dentro del cuarzo-alfa [5-9], entre otros. Para el análisis del comportamiento de estos sistemas, el uso del modelo de confinamiento cuántico es adecuado debido a que dichos sistemas sufren grandes cambios en sus propiedades físicas, por la interacción de éstos con el medio. Un

primer cuestionamiento en el planteamiento del modelo de confinamiento es la adecuada representación de las complejas interacciones del sistema bajo estudio con el medio que lo rodea.

Por ello, a través de los años se han desarrollado modelos y técnicas de aproximación que permitan simplificar su estudio a nivel de las propiedades individuales de cada componente y considerando el efecto de las interacciones con el medio a través de un potencial efectivo. Este potencial es debido al efecto causado por las interacciones del sistema bajo estudio con sus vecinos y puede ser simulado como si este estuviera encerrado dentro de una caja con paredes impenetrables o penetrables, según el grado de confinamiento que se desee modelar. Esta caja puede tener distintas simetrías, dependiendo del sistema físico que se trate. Esto puede visualizarse a través de la Figura 1.

Figura 1.

La figura muestra un sistema (atómico o molecular) limitado por partículas vecinas. Los potenciales de repulsión que se generan entre éste y las partículas vecinas confinan al sistema bajo estudio. Este confinamiento puede simularse a través de un potencial promedio con barreras de distintos grados de confinamiento dentro de cajas con diferentes simetrías.



Para un sistema confinado, el Hamiltoniano debe contener la información de la interacción con los alrededores, en nuestro caso esta interacción promedio se incorpora mediante un potencial modelo V_c de confinamiento. Para un sistema limitado por una cavidad de simetría esférica, un caso extremo es el de confinamiento impenetrable, en el

que el potencial que limita a cada una de las partículas que constituyen al sistema es V_c , definido como:

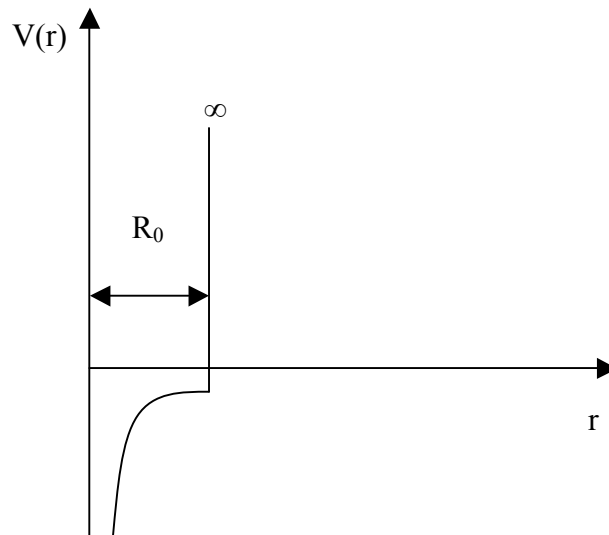
$$V_c(r) = \begin{cases} \infty, & r \geq R_0 \\ 0, & r < R_0 \end{cases}, \quad (1)$$

donde R_0 indica el radio de la caja de confinamiento.

Desde luego considerando lo impuesto por la ecuación (1), la pared no permitirá que las partículas que están dentro de la región de confinamiento puedan abandonar la caja mientras el radio se reduce. Este potencial de confinamiento puede visualizarse a través de la Figura 2.

Figura 2.

Barrera de potencial de confinamiento impenetrable para una cavidad esférica de radio R_0 . Dentro de la caja, el potencial corresponde a las interacciones propias del sistema, representadas por la línea curva. En la frontera ($r=R_0$) se representa a la barrera de confinamiento que en este caso es infinita.



Sin embargo, el uso de paredes infinitamente rígidas nos lleva a sobreestimar el valor de la energía mientras el radio de confinamiento se hace más pequeño, debido a que las partículas se desligan y no pueden escapar del sistema. Esta situación no es realista

porque mientras el volumen de confinamiento se reduce los electrones ganan suficiente energía cinética para desligarse del sistema y posteriormente escapar del mismo.

Para representar un potencial de confinamiento más realista, donde los electrones puedan escapar de la región de confinamiento se debe considerar un potencial de paredes suaves, representado a través de una función escalón, la cual representa a la capacidad de confinamiento del medio.

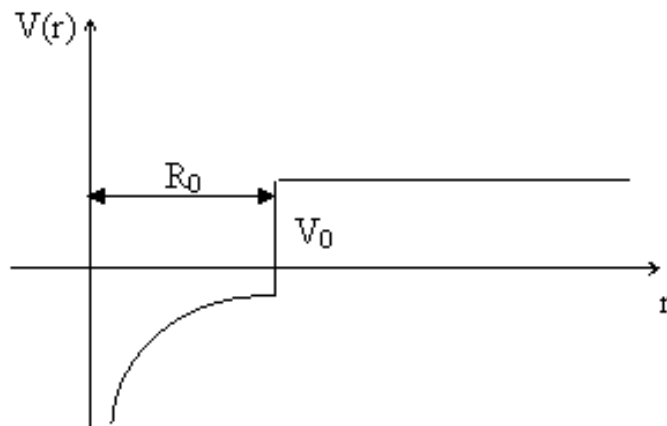
En el caso de una cavidad esférica, definimos la barrera de confinamiento penetrable para cada componente del sistema como:

$$V_c(r) = \begin{cases} V_0, & r \geq R_0 \\ 0, & r < R_0 \end{cases}, \quad (2)$$

V_0 indica la altura de barrera y R_0 es el radio de la caja de confinamiento. Este potencial se representa a través de la Figura 3.

Figura 3.

Barrera de potencial de confinamiento penetrable, para una cavidad esférica de radio R_0 . La barrera de confinamiento se modela mediante una función escalón de altura V_0 , la cual representa el potencial efectivo que actúa sobre cada componente del sistema debido al medio circundante. La línea curva dentro de la cavidad de confinamiento corresponde a las interacciones propias del sistema.



Desde luego, el grado de complejidad de un sistema confinado (ya sea un átomo o molécula multielectrónicos) requiere del uso de métodos aproximados para predecir o describir el comportamiento de dicho sistema. La elección del método aproximado adecuado tiene como referente importante a estudios realizados en donde la ecuación de Schroedinger puede resolverse en forma exacta con un alto grado de precisión. Aún cuando son pocas las situaciones en que se cuenta con soluciones exactas, fundamentalmente para sistemas hidrogenoides y el oscilador armónico, éstas permiten generar un criterio inicial para representar a un sistema más complejo.

Por ello, empezaremos a continuación por describir el formalismo exacto desarrollado por otros autores [9] donde se ha utilizado el modelo de confinamiento cuántico para el átomo de hidrógeno confinado en una caja esférica con el núcleo atómico localizado en su centro.

1.2 Método exacto.

Un sistema hidrogenoide libre, como es bien sabido, está formado por un electrón que interacciona con el núcleo. Aún cuando se trata de un sistema sencillo y es tema obligado en cualquier curso introductorio de mecánica cuántica, la parte inherente a la solución matemática en coordenadas esféricas del sistema hidrogenoide libre tiene un cierto grado de complejidad. La idea es la búsqueda de la función de onda que satisfaga las condiciones a la frontera impuestas para este sistema, la técnica en general es separar la ecuación de Schroedinger en las coordenadas relevantes, haciendo un desarrollo en serie de potencias de éstas coordenadas y sustituyendo en la ecuación de Schroedinger para encontrar la relación de recurrencia con la finalidad de generar los coeficientes de la serie infinita y de allí obtener las condiciones para la cuantización de la energía. Para el caso confinado, la solución de la ecuación de Schoedinger correspondiente requiere de un replanteamiento en función de las nuevas condiciones a la frontera, como describimos a continuación.

1.2.1 Átomo de hidrógeno confinado en paredes infinitas. Método exacto.

Un sistema hidrogenoide confinado puede ser descrito a través del siguiente Hamiltoniano en unidades atómicas ($e = \hbar = m = 1$) y considerando el potencial V_c de la pared dado en la ecuación (1), como sigue:

$$H = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z}{r} + V_c. \quad (3)$$

El primer término es la energía cinética del único electrón que contiene el sistema, $\frac{Z}{r}$, es la interacción coulombiana que hay entre el electrón y su núcleo de carga Z , donde para este caso $Z = 1$.

Es importante señalar que este problema fue resuelto por primera vez de forma completa por Ley-Koo y Rubinstein [9]. Aquí mostraremos de forma general su método de solución de la ecuación (3). Considerando que el Hamiltoniano es separable en coordenadas esféricas, la función de onda completa está dada por:

$$\psi(r, \theta, \varphi) = AR(r)Y_l^m(\theta, \varphi), \quad (4)$$

donde $Y_l^m(\theta, \varphi)$ son los armónicos esféricos, A es la constante de normalización y $R(r)$ es la parte radial de la función de onda, que satisface la siguiente ecuación:

$$\left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{2}{r} + 2E \right) R(r) = 0, \quad (5)$$

siendo E la energía del sistema.

Debido a las características del potencial de confinamiento dado en la ecuación (1), la función de onda debe anularse cuando se cumpla la condición de frontera:

$$\psi(r = R_0, \theta, \varphi) = 0. \quad (6)$$

Hacemos la siguiente sustitución $R(r) = r^l f(r)$ en la ecuación (5), por lo que $f(r)$ satisface la siguiente ecuación:

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2(l+1)}{r} \frac{d}{dr} + \frac{2}{r} + 2E \right\} f(r) = 0. \quad (7)$$

Proponemos que $f(r)$ sea una solución en serie de potencias de la siguiente forma:

$$f(r) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k r^k \quad (8)$$

y substituyendo (8) en (7) se puede encontrar una relación de recurrencia para los coeficientes a_k . Esta relación de recurrencia tiene la siguiente forma:

$$a_{k+2} = -2(Ea_k + a_{k-1})/(k+2)(k+2l+3). \quad (9)$$

Por lo que la función de onda total se puede escribir:

$$\psi(r, \theta, \varphi) = Ar^l Y_l^m(\theta, \varphi) \sum_k a_k r^k, \quad (10)$$

con la condición a la frontera impuesta:

$$R(R_0) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k R_0^k = 0. \quad (11)$$

La solución para este problema consiste ahora en encontrar las raíces de la ecuación (11), requiriéndose un número finito de términos en la serie para lograr convergencia en la energía.

Para una energía E dada y un valor de l , se encuentran los valores de R_0 para el cual se satisface la ecuación de Schroedinger con la condición (11), además de cumplir con la condición de normalización

$$1 = \langle \psi | \psi \rangle = \int_0^R |\psi|^2 dV. \quad (12)$$

En la Tabla I mostramos la energía del estado base del átomo de hidrógeno confinado en una caja esférica impenetrable obtenidos por los autores Ley-Koo y Rubinstein [9], en este caso dados en unidades de Rydbergs. Como es de esperarse, conforme el radio de la caja de confinamiento crece, la energía tiende a la del sistema libre.

Tabla I.
Valores de la energía del estado base para el átomo de hidrógeno confinado en una caja esférica impenetrable [9]. Todas las unidades están en Rydbergs.

$V_c = \infty$	
$R[a_0]$	$E[e^2/2a_0]$
0.53622	25.0000
0.91333	6.2500
1.05486	4.0000
1.22195	2.3669
1.41279	1.2346
1.51301	0.8264
1.71208	0.2500
1.90192	-0.1111
2.0000	-0.2500
2.44558	-0.6400
3.04187	-0.8573
4.08671	-0.9707
4.93358	-0.9920
5.37065	-0.9960
5.80119	-0.9980

1.2.2 Átomo de hidrógeno confinado en paredes finitas. Método exacto.

Para describir qué es lo que sucede en el caso de paredes penetrables mostramos también de forma general, siguiendo el trabajo de Ley-Koo y Rubinstein [9], cómo se aplica el método exacto al átomo de hidrógeno dentro de una caja esférica con paredes penetrables.

Las características de V_c son las descritas en la ecuación (2). En este caso, el Hamiltoniano también puede separarse y admite solución exacta en las dos regiones, interior y exterior.

Las funciones de onda para cada región las podemos escribir como sigue:

$$\Psi_i(r, \theta, \varphi) = A[R_i(r)Y_l^m(\theta, \varphi)], \quad (13) \text{ subíndice "i" indica interior.}$$

$$\Psi_e(r, \theta, \varphi) = B[R_e(r)Y_l^m(\theta, \varphi)], \quad (14) \text{ subíndice "e" indica exterior.}$$

La parte de interés a analizar es la parte radial, ya que es la que define a la energía, por ello, la ecuación para el interior de la caja es (de acuerdo al trabajo de Ley-Koo et al. [9]):

$$\left\{ \frac{d^2}{dx^2} + \frac{2}{x} \frac{d}{dx} - \frac{l(l+1)}{x^2} + \frac{2v}{x} \pm 1 \right\} R_i(x) = 0, \quad (15)$$

$$\text{donde } x = \frac{r}{v}, \quad v^2 = \pm \frac{1}{2E}, \quad (16)$$

E es la energía del sistema, los signos positivos y negativos son usados tanto para energías positivas y negativas, respectivamente, dado que v es real. Además considerando que $E < V_0$ el problema corresponde al de estados ligados.

Para la región exterior la ecuación es:

$$\left\{ \frac{d^2}{dy^2} + \frac{2}{y} \frac{d}{dy} - \frac{l(l+1)}{y^2} - 1 \right\} R_e(y) = 0, \quad (17)$$

con $y = \kappa r$, $\kappa^2 = 2(V_0 - E)$. (18)

La solución de las ecuaciones (15) y (17) pueden ser obtenidas mediante el método estándar de desarrollo en series de potencias de r , removiendo las singularidades en $r \rightarrow 0$ y considerando el comportamiento asintótico cuando $r \rightarrow \infty$. Procediendo como en el caso anterior, la solución para la parte interior es:

$$R_{vl}(x) = A_{vl} x^l \phi_{vl}(x) = A_{vl} x^l \sum_{s=0}^{\infty} c_s^{(l)} x^s. \quad (19)$$

La ecuación que satisface $\phi_{vl}(x)$ es:

$$\left\{ \frac{d^2}{dx^2} + \frac{2l+2}{x} \frac{d}{dx} + \frac{2v}{x} \pm 1 \right\} \phi_{vl}(x) = 0, \quad (20)$$

donde los coeficientes $c_s^{(l)}$ satisfacen la relación de recurrencia

$$c_{N+1}^{(l)} = -\frac{2vc_N^{(l)} \pm c_{N-1}^{(l)}}{(N+1)(N+2l+2)}, \quad c_1^{(l)} = -\frac{v}{l+1}. \quad (21)$$

Por otro lado, la solución para la región de externa es:

$$R_{kl}(y) = B_{kl} y^{-l-1} e^{-y} f_l(y), \quad (22)$$

donde la función $f_l(y)$ satisface la siguiente ecuación:

$$2y \frac{d^2 f_l}{d(2y)^2} + (-2l - 2y) \frac{df_l}{d(2y)} - l f_l = 0. \quad (23)$$

Esta ecuación corresponde a una función hipergeométrica confluyente [10]

$$f_l(y) = {}_1F_1(-l, -2l; 2y), \quad (24)$$

la cual, se reduce a un polinomio de grado l .

Dada la condición a la frontera y para determinar los eigenvalores de la energía utilizamos la condición de continuidad, es decir, la función de onda y su derivada interior y exterior deben ser iguales en la frontera de la caja. Esto es:

$$\frac{R_{vl}'(x_0)}{R_{vl}(x_0)} = \frac{R_{kl}'(y_0)}{R_{kl}(y_0)}. \quad (25)$$

Empleando las ecuaciones (16) y (18), la condición (25) queda como:

$$\frac{1}{v} \left[\frac{l}{x_0} + \frac{\phi_{vl}'(x_0)}{\phi_{vl}(x_0)} \right] = \kappa \left[-\frac{l+1}{y_0} - 1 + \frac{f_l'(y_0)}{f_l(y_0)} \right]. \quad (26)$$

De acuerdo a la ecuación (24) y para algunos valores específicos de l , tenemos:

$$l = 0 \quad f_0(y_0) = 1 \quad f_0'(y_0) = 0 \quad \text{estados s} \quad (27)$$

$$\text{y para } l = 1 \quad f_1(y_0) = 1 + y_0 \quad f_1'(y_0) = 1 \quad \text{estados p} \quad (28)$$

Por lo que, de las ecuaciones (25) y (26) esto es equivalente a encontrar los ceros, respectivamente, de:

$$G_0(x) = x\phi'_{v_0}(x_0) + (1 + \kappa'x_0)\phi_{v_0}(x_0) = \sum_{s=0}^{\infty} \left[c_s^{(0)}(s+1) + \kappa'c_{s-1}^{(0)} \right]^{(s)} = 0 \quad (29) \quad \text{estados s}$$

y

$$G_1(x) = x(1 + \kappa'x_0)\phi'_{vl}(x_0) + (3 + 3\kappa'x_0 + \kappa'^2x_0^2)\phi_{vl}(x_0) = \sum_{s=0}^{\infty} \left[c_s^{(1)}(s+3) + \kappa'c_{s-1}^{(1)}(s+2) + \kappa'^2c_{s-2}^{(1)} \right]^{(s)} = 0 \quad (30) \quad \text{estados p}$$

La solución consiste en encontrar las raíces de estas ecuaciones, dado un valor de energía [ecuación (16)] y generando los coeficientes $c_s^{(l)}$ usando la ecuación (21). Por otro lado, dada una altura de barrera [ecuación (18)], obtenemos los coeficientes de las ecuaciones (29) y (30). Los ceros de estas funciones se determinan tomando un número finito de términos para la serie, dependiendo de la precisión deseada. Cada uno de estos ceros determinan el valor de R_0 , (radio de la caja) consistente con el valor de la energía seleccionada.

Por otro lado, los coeficientes A_{vl} , B_{kl} de las ecuaciones (19) y (22), respectivamente, se determinan a través de la condición de continuidad:

$$R_{vl}(x_0 = \frac{Zr_0}{a_0\nu}) = R_{kl}(y_0 = \kappa r_0), \quad (31)$$

$$(\frac{Z}{a_0\nu})R'_{vl}(x_0 = \frac{Zr_0}{a_0\nu}) = \kappa R'_{kl}(y_0 = \kappa r_0), \quad (32)$$

y de normalización

$$\int_0^{R_0} R_{vl}^2(x)r^2 dr + \int_{R_0}^{\infty} R_{kl}^2(y)r^2 dr = 1. \quad (33)$$

Como ilustración, en la Tabla II, mostramos los valores proporcionados por Ley-Koo y Rubinstein[9] para la energía del estado base del átomo de hidrógeno en función del radio de confinamiento en unidades de Rydbergs y para una altura de barrera $V_0 = 0$.

$V_c = 0$	
$R[a_0]$	$E[e^2/2a_0]$
0.72288	-0.0000
0.83155	-0.0625
0.85089	-0.0816
0.96240	-0.2066
1.00000	-0.2500
1.25921	-0.5102
1.43831	-0.6400

Tabla II.
Valores de la energía del estado base para el átomo de hidrógeno confinado en una caja esférica penetrable [9]. Todas las unidades están dadas en Rydbergs.

Si comparamos los resultados de las Tablas I (caso impenetrable) y II, (caso penetrable) podemos distinguir en general fuertes diferencias en los valores de las energías en función del radio de confinamiento, haciéndose más notables para radios de confinamiento pequeños. Por ejemplo, para $V_c = \infty$ y $R = 1.05486$, $E = 4e^2 / 2a_0$ (ver Tabla I), mientras que para $V_c = 0$ y $R = 1.0$, $E = -0.25e^2 / 2a_0$ (ver Tabla II). Esto, señala la importancia que tiene el asignar un valor más realista a la barrera de confinamiento. Los valores de energía mostrados en las Tablas I y II, así como la forma funcional de las soluciones a la ecuación de Schroedinger obtenidas para el caso penetrable nos han servido como referencia importante, a lo largo de nuestro trabajo.

1.3 Aplicación del Método Variacional Directo a Sistemas confinados

Dentro de los métodos aproximados, el método variacional nos permite tratar la ecuación de Schroedinger independiente del tiempo. Con este método podemos obtener una aproximación de la energía del estado fundamental sin resolver la ecuación de Schroedinger. De manera general, el método variacional directo consiste en considerar un Hamiltoniano independiente del tiempo, y cuyo valor propio más bajo de la energía sea E y ψ cualquier función de onda que depende de las coordenadas del sistema, que esté normalizada y satisfaga las condiciones de frontera del problema.

De manera que para resolver de forma aproximada la ecuación de Schrödinger asociada a un sistema confinado utilizando el método variacional directo, es necesario construir una función de prueba que satisfaga las condiciones de frontera según sea el caso. Esta función puede construirse utilizando la información inherente que guarda la función de onda que describe al sistema libre. Así la función variacional se puede definir como el producto de la función de onda libre por una función auxiliar que satisfaga las condiciones a la frontera y que contenga los parámetros variacionales que sustituyen a los números cuánticos asociados a la energía del sistema libre; estos parámetros se determinan al minimizar la funcional de la energía.

Una manera de calibrar el método y decidir sobre la idoneidad del criterio para definir la función de prueba utilizada es comparar con cálculos exactos disponibles, como se verá a continuación.

1.3.1 *Átomo de hidrógeno confinado en paredes impenetrables. Método Variacional Directo*

La aplicación del método variacional directo para la obtención de la energía del estado base de este sistema, como lo indican Marín y Cruz [8,11-12], requiere de buscar una función de prueba adecuada. Esta función variacional ψ se propone del tipo hidrogenoide para el estado base del átomo libre, con α_i parámetros variacionales y multiplicada por una función de corte $f(r)$ que debe satisfacer la condición de frontera de confinamiento, esto es,

$$\psi(r, \alpha_i) = \phi(r, \alpha_i) f(r). \quad (34)$$

En particular, para el átomo de hidrógeno en su estado base

$$\phi(r, \alpha) = A e^{-\alpha r} (R - r). \quad (35)$$

Donde A , es la constante de normalización y $(R - r)$, es la forma que tiene la función de corte $f(r)$ la cual debe cumplir:

$$f(r = R_0) = 0. \quad (36)$$

La constante de normalización A se determina a través de la siguiente condición:

$$1 = \langle \psi | \psi \rangle = \int_0^{R_0} |\psi|^2 dv. \quad (37)$$

Por lo que la funcional de la energía la podemos expresar como:

$$E(\alpha_i, R_0) = \langle \psi(\alpha_i, R_0) | \hat{H} | \psi(\alpha_i, R_0) \rangle, \quad (38)$$

donde \hat{H} es el Hamiltoniano del átomo de hidrógeno confinado dado por la ecuación (3).

Esta ecuación debe minimizarse respecto al parámetro variacional para un radio de caja dado:

$$\frac{\partial E(\alpha, R_0)}{\partial \alpha} = 0. \quad (39)$$

En la Tabla III, mostramos los valores de la energía del estado base del átomo de hidrógeno obtenidos variacionalmente por Marín y Cruz [12], para compararse con algunos de los valores exactos obtenidos por Ley-Koo y Rubinstein [9]. Todos los valores están en Rydbergs.

Tabla III.

Átomo de hidrógeno confinado en una caja esférica impenetrable. La energía E del estado base es obtenida en función del radio de confinamiento R . α es el parámetro variacional correspondiente. Todas las unidades están dadas en Rydbergs.

$V_c = \infty$			
$R[a_0]$	α	^a $E[e^2/2a_0]$	^b $E[e^2/2a_0]$
0.53622	0.4137	25.2474	25.0000
0.8100	0.4275	8.8550	
1.1500	0.4462	2.9906	
1.22195	0.4505	2.3803	2.3669
1.7110	0.4806	0.2534	
2.0000	0.4999	-0.2500	-0.2500
2.2005	0.5141	-0.4642	
2.44558	0.5322	-0.6390	-0.6400
3.04187	0.5786	-0.8544	-0.8573
3.5287	0.6178	-0.9277	
4.08671	0.6616	-0.9663	-0.9707
4.4153	0.6859	-0.9781	
5.0200	0.7262	-0.9896	
5.80119	0.7691	-0.9956	-0.9980
6.2253	0.7883	-0.9971	

^a Cálculos variacionales por Marín y Cruz.[12]

^b Cálculos exactos por Ley-Koo y Rubinstein.[9]

Como puede apreciarse de la Tabla III, los valores de la energía variacional muestran un acuerdo razonable respecto de los exactos aún cuando la función de onda de prueba [ecuación (35)] es sumamente simple. Marín y Cruz mostraron también que esta estrategia para elegir la función de onda de prueba funciona igualmente bien para estados excitados sin nodos radiales [12].

1.3.2 *Átomo de hidrógeno confinado en paredes penetrables. Método Variacional Directo*

Para este caso es necesario proponer sendas funciones prueba para las regiones interior y exterior, con sus respectivos parámetros variacionales, tal que cumplan cada una de ellas con las condiciones a la frontera.

Se proponen las funciones interior y exterior (de acuerdo al trabajo de Marín y Cruz [8]) como:

$$\psi_i(1s) = N_i \exp^{-\alpha r} (R_0 - \gamma r), \quad (r \leq R_0). \quad (40)$$

La forma propuesta para la función exterior sigue la forma de la solución exacta obtenida por Ley-Koo y Rubinstein[9].

$$\psi_e(1s) = N_e r^{-l-1} \exp^{-\beta r}, \quad (r > R_0). \quad (41)$$

N_i , N_e constantes de normalización para la región interior y la región exterior, respectivamente. α , β y γ son parámetros variacionales y R_0 es el radio de la caja. Además la función auxiliar $f(r) = (R_0 - \gamma r)$ ha sido incorporada en la función interior con el fin de que las funciones ψ_i, ψ_e satisfagan las condiciones de frontera.

Las constantes de normalización N_i, N_e , se determinan con la condición de normalización y de continuidad en la frontera:

$$1 = \langle \psi | \psi \rangle = \int_0^{R_0} |\psi_i|^2 dv + \int_{R_0}^{\infty} |\psi_e|^2 dv. \quad (42)$$

Por otro lado, los parámetros variacionales α, β y γ se determinan a través de la siguiente condición:

$$\left. \frac{\psi_i'}{\psi_i} \right|_{r=R_0} = \left. \frac{\psi_e'}{\psi_e} \right|_{r=R_0}. \quad (43)$$

El Hamiltoniano para la región interior, en unidades atómicas, es:

$$H_i = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z}{r}, \quad (r \leq R_0) \quad (44)$$

y para la región exterior

$$H_e = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_0, \quad (r > R_0) \quad (45)$$

donde V_0 es la altura de la barrera.

Por lo que la funcional de la energía se escribe como:

$$E(\varepsilon_k; R_0, V_0) = \langle \psi_i | \hat{H}_i | \psi_i \rangle + \langle \psi_e | \hat{H}_e | \psi_e \rangle, \quad \varepsilon_k = \alpha, \gamma, \beta \quad (46)$$

y que debe ser minimizada, respecto a los parámetros variacionales y para un radio de caja fijo:

$$\left. \frac{\partial E}{\partial \varepsilon_k} \right|_{R_0} = 0, \quad (\varepsilon_k = \alpha, \gamma), \quad (47)$$

El parámetro β queda expresado en términos de α y γ , como lo indican Marín y Cruz [8]:

$$\beta = [\alpha R_0(1 - \gamma) + 2\gamma - 1]/[R_0(1 - \gamma)], \quad (48)$$

por lo que sólo es necesario determinar dos parámetros variacionales (α, γ) para minimizar la energía, como se indica en la ecuación (47).

En la Tabla IV, se comparan los valores de la energía del estado base del átomo de hidrógeno obtenidos por Marín y Cruz [8] contra los valores exactos obtenidos por Ley-Koo y Rubinstein [9]. Todos los valores están en Rydbergs.

Tabla IV.

Átomo de hidrógeno confinado en una caja esférica penetrable. La energía E del estado base es obtenida en función del radio de confinamiento R . α y γ son parámetros variacionales. Todas las unidades están dadas en Rydbergs.

$V_c = 0$				
$R[a_0]$	α	γ	^a $E[e^2/2a_0]$	^b $E[e^2/2a_0]$
0.72288				-0.0000
0.83155	0.4684	0.4500	-0.0625	-0.0625
0.85089				-0.0816
0.96240				-0.2066
1.00000	0.499	0.5000	-0.2500	-0.2500
1.25921	0.5522	0.5460	-0.5102	-0.5102
1.43831				-0.6400
2.04918	0.6651	0.6030	-0.8732	-0.8734
2.51847				-0.9426
3.15412	0.7716	0.6000	-0.9799	-0.9803
3.45203				-0.9881
4.08889	0.8453	0.5450	-0.9957	-0.9960
4.87924				-0.9990
5.77827	0.9223	0.4050	-0.9998	-0.9998

^a Cálculos variacionales por Marín y Cruz.[8]

^b Cálculos exactos por Ley-Koo y Rubinstein.[9]

Nuevamente, aún cuando el método variacional es sencillo, los resultados en la Tabla IV muestran un buen acuerdo con los valores más precisos obtenidos a través del tratamiento exacto. Esto es útil para el tratamiento de otros sistemas, en los que no es posible resolver exactamente la ecuación de Schroedinger, como veremos más adelante en esta tesis.

1.3.3 Átomo de hidrógeno confinado en paredes impenetrables. Método Hartree-Fock.

Antes de terminar este capítulo, es conveniente presentar los primeros resultados obtenidos por Ludeña [15] para el átomo de hidrógeno confinado empleando el método autoconsistente de Hartree-Fock en el que la función de onda se construye como una superposición de orbitales tipo Slater multiplicados por la potencia “k” de una función de corte similar al dado por la ecuación (35) donde “k” es un parámetro a optimizar junto con los parámetros de Slater.

Este tratamiento –a diferencia del tratamiento exacto y variacional directo- emplea el método autoconsistente originalmente diseñado por Hartree [13] y refinado por Fock [14] para el estudio de sistemas multielectrónicos (método Hartree-Fock) y que es ampliamente utilizado en el estudio de átomos y moléculas libres. La adaptación de esta metodología por Ludeña al estudio del átomo de hidrógeno confinado constituye el primer paso de este tipo, el cual fue más tarde extendido por el mismo autor para otros sistemas confinados de más electrones [16]. Desde luego, la aplicación de esta metodología para átomos confinados implica la adaptación del programa numérico para incorporar las nuevas condiciones de frontera, lo cual es sumamente laborioso.

En la Tabla V se comparan los valores obtenidos por Marín y Cruz (método variacional) [12]; Ley-Koo y Rubinstein (método exacto) [9]; Ludeña (método Hartree-Fock) [15] para el estado basal del átomo de hidrógeno confinado en cajas esféricas impenetrables.

$V_c = \infty$				
$R[a_0]$	α	^a E _{var}	^b E _{exacta}	^c E _{SCF}
0.53622	0.4137	25.2474	25.0000	
0.8100	0.4275	8.8550		8.784
1.1500	0.4462	2.9906		2.972

Tabla V.

Átomo de hidrógeno confinado en una caja esférica impenetrable. La energía E del estado base es obtenida en función del radio de confinamiento R de la caja y α parámetro variacional. Todas las unidades están dadas en Rydbergs.

^a Cálculos variacionales por Marín-Cruz.[12].

^b Cálculos exactos por Ley-Koo y Rubinstein.[9].

^c Cálculos SCF por Ludeña[15].

La idea de conjuntar en la Tabla V los valores de la energía obtenidos por estos tres métodos nos permite observar la confiabilidad que tiene el método variacional frente al método exacto y al Hartree-Fock. Desde luego, en el método variacional la elección de la función de onda de prueba es fundamental para obtener un acuerdo cuantitativo razonable con los cálculos exactos. Hemos visto que la estrategia discutida para construir una función variacional de prueba es adecuada, por lo que la adoptaremos para los estudios subsecuentes en esta tesis. Sin embargo, cabe mencionar que una ventaja del método Hartree-Fock sobre los cálculos exactos y variacionales es que permite desarrollar una estrategia para el análisis confiable de sistemas multielectrónicos para los que no existen soluciones exactas; la energía, así como la función de onda correspondiente son obtenidas de manera auto-consistente.

Es importante mencionar que existen cálculos recientes de muy alta precisión para el átomo de hidrógeno confinado para diferentes estados realizados por Aquino et. al [17] los cuales desde luego son un referente importante para cálculos similares de alta precisión.

Capítulo 2

Efectos de confinamiento en átomos de dos electrones

En este capítulo se estudian los efectos de confinamiento en átomos de dos electrones en su estado base con su núcleo centrado en cavidades esféricas penetrables e impenetrables empleando el método variacional. El objetivo central de este capítulo es proponer un modelo de partición del Hamiltoniano para calcular los potenciales de ionización de dichos sistemas de manera consistente.

2.1 Antecedentes

A un sistema atómico que consta de dos electrones y su núcleo, se le denomina sistema tipo helioide. Suponemos que el núcleo de carga Z se encuentra en reposo y situando en este punto el origen de coordenadas el Hamiltoniano en unidades atómicas, ($e = \hbar = m = 1$), puede escribirse como sigue:

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

Los primeros dos términos de la ecuación (1) corresponden a la energía cinética para cada electrón, los siguientes dos términos corresponden a las interacciones electrón núcleo y el último término es la energía de interacción coulombiana entre los electrones. Debido a este último término, la ecuación de Schroedinger para sistemas de dos electrones no es separable en ningún sistema coordenado, este hecho nos lleva a emplear métodos aproximados. Esto es cierto inclusive para el caso confinado.

Los sistemas atómicos libres de dos electrones han sido extensamente estudiados a través de diferentes metodologías, desde variacionales, perturbativas, hasta métodos autoconsistentes¹.

¹ [Ira N. Levine, Química Cuántica, 5ª Edición, Prentice Hall, 2001].

Uno de los objetivos de cualquier modelo teórico es incorporar términos que tengan sentido físico, con la finalidad de tener una mejor descripción del problema bajo estudio. Sabemos que los electrones son partículas indistinguibles y que el movimiento de un electrón afecta al del otro, es decir se mueven de manera correlacionada. Hylleraas [1] fue el primero en explorar el efecto de correlación electrónica mediante el uso de funciones variacionales que contienen la distancia interelectrónica r_{12} .

Todo lo que se ha aprendido sobre sistemas atómicos libres de dos electrones, nos ayuda en el estudio del mismo sistema pero considerando el confinamiento. En este caso, incorporar el término de potencial de la barrera de confinamiento en el Hamiltoniano descrito por la ecuación (1), complica la obtención de la energía para el estado basal. Esto es parte de la búsqueda de modelos que se adecuen a lo que se observa experimentalmente, o poder predecir el comportamiento del sistema bajo condiciones no usuales. Por ello los cálculos realizados para un sistema de dos electrones que se encuentran confinados son múltiples y variados [2], no sólo buscan la obtención de la energía del sistema sino también cada uno de estos trabajos ha tratado de modelar el efecto que causan sus vecinos sobre las propiedades físicas de dicho sistema.

Uno de los primeros trabajos propuestos fue el realizado por Ten Seldam y De Groot [3], en el que se modela la compresión del Helio por sus vecinos a través de una caja con simetría esférica de radio R_0 . Estos autores realizaron cálculos de la polarizabilidad como función del radio de confinamiento y la presión correspondiente. Posteriormente, Gimarc [4] estudió el efecto de correlación sobre la energía del Helio confinado en una cavidad de paredes impenetrables. En su trabajo Gimarc muestra que el efecto de correlación entre los electrones es un aspecto importante que hay que considerar. Para ello utiliza algunas funciones de onda prueba tipo Hylleraas, adicionando un término de corte en la función de onda, para crear la condición de que la función se anule en la frontera, con el objetivo de simular la pared de confinamiento impenetrable. Utilizando el método variacional, obtuvo la evolución de la energía del estado base en función del radio de la caja. Otros autores, buscando una mejor descripción del sistema, han propuesto otras funciones tipo Hylleraas para el sistema libre.

Entre las contribuciones más recientes, Le Sech ha propuesto una forma para determinar funciones de onda analíticas con más precisión para sistemas de dos electrones [5]. Por otro lado, dentro de los trabajos variacionales recientes en los que se emplean funciones de onda correlacionadas tipo Hylleraas para el estudio del átomo de Helio confinado resalta el de Aquino et. al. [6], quienes han obtenido los valores más precisos para la energía del estado base y algunos estados excitados en configuración singulete y triplete [7]. Así mismo, una contribución alternativa para el sistema libre, adaptable al caso confinado, ha sido reportada por Rodríguez y Gasaneo [8], quienes emplearon series de potencias en términos de las coordenadas de Hylleraas con términos exponenciales, obteniendo valores para la energía muy cercanos al valor experimental. Un método alternativo para el estudio de átomos confinados es el método de Hartree-Fock, usado originalmente por Ludeña [9]. Bajo el formalismo de Roothaan-Hartree-Fock, este autor encuentra una base de funciones orbitales tipo Slater, introduciendo en sus funciones un término de corte que incorpora las condiciones a la frontera y calcula la energía para el estado base de átomos desde H hasta Ne que corresponden a las primeras capas electrónicas internas K-L de la tabla periódica y muestra también la variación de la energía cinética en función de la presión. Otro dato importante que podemos encontrar en el trabajo de Ludeña es que proporciona la presión para la cual puede ocurrir la ionización, comentando sobre el colapso de la estructura electrónica de los átomos. Posteriormente, junto con Gregori [10], Ludeña estudia la energía de correlación para el estado base de un sistema de dos electrones en simetría esférica y paredes duras, utilizando el método de Interacción de Configuraciones (CI) y encuentran que aunque el término de correlación aumenta cuando el radio de la esfera se hace pequeño, este incremento es pequeño con respecto al cambio en la energía total. Siguiendo con los cálculos tipo Hartree-Fock, Gorecki y Byers Brown [11], estudian el efecto de la presión en el átomo de Helio debido al confinamiento de paredes penetrables y alturas de barrera negativas para simular el efecto de confinamiento por vecinos. Por otro lado, Boeyens [12] proporciona los “radios críticos de ionización” de los elementos químicos conocidos; así como los las energías de ionización, aunque se ha reconocido que éste método es inadecuado por no representar correctamente el término de corte [13].

El átomo de Helio confinado en diferentes geometrías ha sido estudiado, como por ejemplo en cajas paraboloidales y atrapado en un espacio semi-infinito delimitado por una frontera paraboloidal [14,15]. Este tipo de modelos se han desarrollado

principalmente para el estudio de impurezas helioides localizadas en la superficie de sólidos. Un átomo en la superficie no está completamente rodeado por vecinos como sucede con un átomo confinado en el volumen del material. Este tipo de modelos han sido desarrollados originalmente por Levine [16], Satpathy [17], para impurezas hidrogenoides y por Ley-Koo y colaboradores, para el helio [14,15].

Definitivamente las presiones de ionización observadas en átomos superficiales son sustancialmente distintas a las observadas en átomos que se encuentran en el interior del material; razón por la cual estos autores proponen estos modelos con el objeto de estudiar la posible ionización de átomos confinados en la superficie, debido a la compresión del material.

Por otro lado, con el fin de explorar las bondades del método variacional y siguiendo con la simetría esférica, Marín y Cruz [19,20], proponen un producto de funciones simples, tipo hidrogenoide para encontrar la energía de sistemas de uno y dos electrones en ambos tipos de confinamiento impenetrable y penetrable.

Otros cálculos variacionales sobre el Helio fueron realizados por Varshni y Lam [21], quienes obtienen la energía de ionización del Helio en un plasma, reemplazando el potencial Coulombiano por un potencial efectivo de apantallamiento conocido como el potencial de Debye-Hückel. Calculando variacionalmente la energía del estado base del átomo y luego la energía de ionización como función del parámetro de apantallamiento. Más tarde, Saha et. al. [22], mediante cálculos variacionales, encuentran la energía del estado base de sistemas atómicos confinados con dos electrones. Construyendo una función producto de una base de orbitales tipo Slater y utilizando también potenciales de apantallamiento obtenidos del modelo de Debye.

Los cálculos, para encontrar la energía del estado base y radios críticos de ionización también se han extendido a teoría de funcionales de la densidad (DFT), utilizando el método de Kohn-Sham, no sólo para el Helio sino para átomos de varios electrones confinados, en simetría esférica y paredes impenetrables [13,23,24].

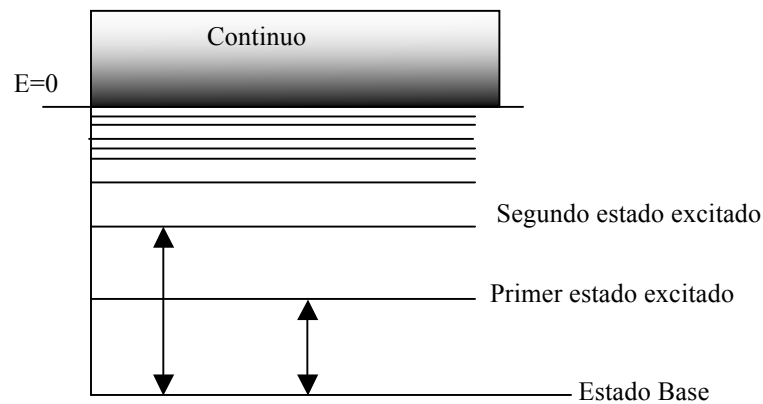
No sólo encontramos en la literatura cálculos para la obtención de la energía del estado base del átomo de Helio confinado, también se han realizado cálculos para estados excitados [7,25-28]. Otro cálculo importante sobre el helio confinado en una caja impenetrable es el que realizaron Joslin y Goldman, usando el método Monte Carlo Cuántico [29]. Sin embargo, muy pocos estudios se han realizado para el caso de confinamiento penetrable sin profundizar más en sus consecuencias, como por ejemplo los radios críticos de ionización y escape electrónico.

2.2 Motivación

En este capítulo se estudia el comportamiento del estado base de sistemas tipo helioides confinados en cavidades esféricas impenetrables y penetrables. Esto tiene como propósito encontrar las condiciones críticas de confinamiento para las que un electrón se desligue de su núcleo padre (conocido como radio crítico de ionización) y en el caso de paredes penetrables, las condiciones para que ocurra el escape electrónico.

Para un sistema atómico libre, sabemos que la ionización ocurre cuando un electrón adquiere energía total igual a cero. Este electrón no ligado puede pasar al continuo, como puede verse en el dibujo esquemático de la Figura 1. La energía requerida para que un electrón pase de la energía de su estado base estacionario inicial a la de energía total cero, se conoce como energía de ionización o potencial de ionización.

Figura 1.
Diagrama esquemático de los niveles de energía de un átomo.



Para un átomo con N -electrones, el potencial de ionización²

² El potencial de ionización se define como la diferencia en energía del estado inicial (electrón ligado) y el estado final (electrón desligado), i.e. el trabajo necesario para llevar al electrón más externo del estado ligado al estado libre el infinito.

por electrón se puede describir mediante la ecuación $E = \varepsilon(N) - \varepsilon(N - 1)$, donde $\varepsilon(N)$ y $\varepsilon(N - 1)$ corresponden a la energía del sistema con N y $N - 1$ electrones. Así, por ejemplo, para el átomo de He, el primer potencial de ionización corresponde a $E_I = \varepsilon(2) - \varepsilon(1) = \varepsilon(He) - \varepsilon(He^+)$ y el segundo potencial de ionización a $E_{II} = \varepsilon(1) - \varepsilon(0) = \varepsilon(He^+)$.

Para un átomo de más electrones, los sucesivos potenciales de ionización se obtienen de esta manera. Evidentemente, para el átomo de hidrógeno el potencial de ionización coincide con su energía total (como ocurre con el ión He^+ arriba).

No olvidemos que esta definición es adecuada para un sistema libre de confinamiento; sin embargo, para un sistema confinado, el electrón que adquiere un potencial de ionización $E = 0$ se encuentra desligado del núcleo pero necesita alcanzar la suficiente energía para que su potencial de ionización alcance la altura de barrera de confinamiento y poder escapar al continuo. Inclusive, en el caso de confinamiento por barreras impenetrables, el electrón desligado seguirá confinado por la pared bajo cualquier condición. En este sentido, el verdadero significado para el radio de ionización debe corresponder al caso de barrera de confinamiento finita y es el radio de la cavidad para el que el electrón escapa al continuo dejando al resto del sistema ionizado dentro de la cavidad de confinamiento. Así, cuando el potencial de ionización de un electrón es $E = 0$, el radio de confinamiento correspondiente debería llamarse “radio de desligamiento”, tanto para el caso penetrable como impenetrable. A pesar de esto y para evitar confusiones en esta tesis, emplearemos los términos comúnmente utilizados en la literatura para estas cantidades.

Dada la definición de potencial de ionización $E = \varepsilon(N) - \varepsilon(N - 1)$, es evidente que para un sistema confinado esta energía depende de las condiciones de confinamiento, que se traducen en la dependencia correspondiente de los sistemas con N y $N - 1$ electrones, es decir $E(R, V_c) = \varepsilon[N, R, V_c] - \varepsilon[(N - 1), R, V_c]$, donde R es el radio de la cavidad y V_c la altura de la barrera de confinamiento. En este capítulo se analizará este aspecto en detalle para el caso de átomos helioides, señalándose la importancia del tratamiento consistente de esta cantidad.

2.3 Tratamiento Variacional para sistemas helioides confinados en cajas esféricas

Barrera Infinita (Caso impenetrable)

Consideremos el Hamiltoniano dado en la ecuación (1) para el átomo libre de dos electrones. Para el mismo sistema, confinado en una caja esférica de radio R y barrera V_0 de confinamiento el Hamiltoniano lo escribimos de la siguiente forma:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 + V(r_1, r_2), \quad (2)$$

donde V es:

$$V(r_1, r_2) = \begin{cases} -\frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} & (r_1, r_2 < R), \\ V_0(1) + V_0(2) & (r_1, r_2 \geq R). \end{cases} \quad (3)$$

Consideramos el núcleo fijo en el centro de la caja de confinamiento. Los subíndices 1 y 2 etiquetan a los electrones del sistema, el término $r_{12} = |r_2 - r_1|$ es la distancia relativa entre los electrones y las posiciones radiales r_1, r_2 , son las posiciones relativas al origen, de cada electrón. En la ecuación (3) V_0 representa la altura de la barrera, potencial de confinamiento que siente cada uno de los electrones. V_0 puede ser barrera finita o infinita, con las características discutidas en el capítulo anterior.

En el caso del átomo de helio, para una altura de barrera infinita $V_0 \rightarrow \infty$, decidimos usar la función de prueba ψ_6 propuesta por Gimarc [4], la cual se representa de la siguiente manera:

$$\psi(r_1, r_2) = N \phi(r_1, r_2) f(r_1) f(r_2), \quad (4)$$

donde N es la constante de normalización evaluada en la región de confinamiento correspondiente. Como se indica más adelante, $\phi(r_1, r_2)$ es una función simple

correlacionada radialmente y $f(r_i)$ es la función de corte para cada electrón, como se discutió en la sección 1.3.1 del Capítulo 1, [ecuación (34)]. Explícitamente $\phi(r_1, r_2)$ y $f(r_i)$ tienen la siguiente forma³

$$\phi(r_1, r_2) = e^{-\alpha r_1} e^{-\beta r_2} + e^{-\beta r_1} e^{-\alpha r_2}, \quad (5)$$

con α, β parámetros variacionales y la función de corte es,

$$f(r_i) = (1 - r_i / R); i = 1, 2. \quad (6)$$

N es la constante de normalización,

$$\int_0^R |\psi(1,2)|^2 d\tau_1 d\tau_2 = 1, \quad (7)$$

y la energía, puede expresarse como:

$$E(\omega_i, R) = \langle \psi(\omega_i, R) | \hat{H} | \psi(\omega_i, R) \rangle, \quad (8)$$

la cual debe minimizarse respecto a los parámetros variacionales ω_i como sigue:

$$\frac{\partial E(\omega_i, R_0)}{\partial \omega_i} = 0. \quad (9)$$

Como es de esperar, los valores de la energía del estado base del Helio obtenidos aquí para el caso de confinamiento impenetrable, coinciden con los de Gimarc [4] para su función de prueba ψ_6 radialmente correlacionada y son mostrados en la Tabla I por completez. Nuestro objetivo al escoger esta función es analizar el comportamiento del apantallamiento entre los electrones y el núcleo [dado por los parámetros α, β en la ecuación (5)] conforme el grado de confinamiento aumenta. Esto a la vez permite

³ Esta forma funcional, aparentemente fue primeramente propuesta por Eckart [30], aunque Gimarc no lo cita explícitamente.

interpretar la evolución del término de correlación radial [ecuación (5)], el cual físicamente puede interpretarse como una medida del nivel de proximidad de cada electrón al núcleo considerando el apantallamiento que produce el electrón más cercano sobre el más alejado. En este sentido, es interesante saber qué sucede con los electrones cuando el radio de la cavidad de confinamiento se acerca a un valor crítico, a partir del cual los electrones adquieren energía positiva, desligándose del campo nuclear (“radio de desligamiento”). Por lo que, bajo esta “visión” mostramos nuestros resultados.

Tabla I.

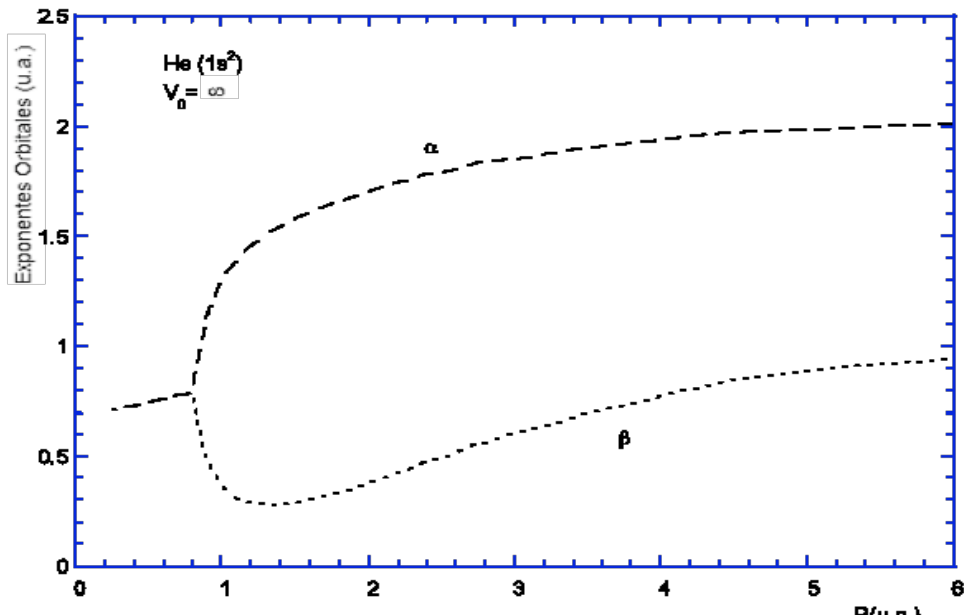
Valores de la energía del átomo de Helio estado base para distintos radios de confinamiento y sus respectivos parámetros variacionales. Mostramos también valores de energía estado base para el ión He^+ y su correspondiente parámetro variacional, ambos para una barrera de confinamiento infinita. La energía se expresa en hartrees.

$V_0=\infty$										
R	α	β	E^a	E^b	E^c	E^d	E^e	α		
6	2.0168	0.9537	-2.8760	-2.8426	-2.9032	-2.9024	-2.0000		1.8084	
5	1.9848	0.8855	-2.8755	-2.8392	-2.9028	-2.9020	-1.9996		1.7629	
3.5	1.9011	0.6973	-2.8635	-2.8189	-2.8928	-	-1.9971		1.6338	
He	3	1.8536	0.6020	-2.8407	-2.7935	-2.8780	-2.8708	He^+	-1.9929	1.5568
	2.2	1.7463	0.4291	-2.6791	-2.6359	-2.7140	-	-1.9553		1.3697
	2	1.7030	0.3789	-2.5678	-2.5285	-2.6036	-2.6026	-1.9244		1.3099
	1.5	1.5806	0.2894	-1.8692	-1.8456	-1.9067	-	1.6902		1.1504
	1.4	1.5447	0.2787	-1.5792	-1.5597	-1.6171	-1.6156	1.5823		1.1187
	0.9	1.1475	0.4796	2.5110	2.5117	2.4633	2.4652	0.1310		0.9728

- (a) Valores de energía obtenidos usando la función ψ_6 de Gimarc [4].
 (b) Valores de energía obtenidos variacionalmente por Marín-Cruz con una función producto de dos funciones tipo hidrogenoides simples [19].
 (c) Valores obtenidos por Aquino et. al. con una función tipo Hylleraas y un conjunto base de orden $N=10$ [6].
 (d) Valores obtenidos por Ludeña usando el tratamiento Hartree-Fock [9].
 (e) Valores obtenidos para el ión de Helio.

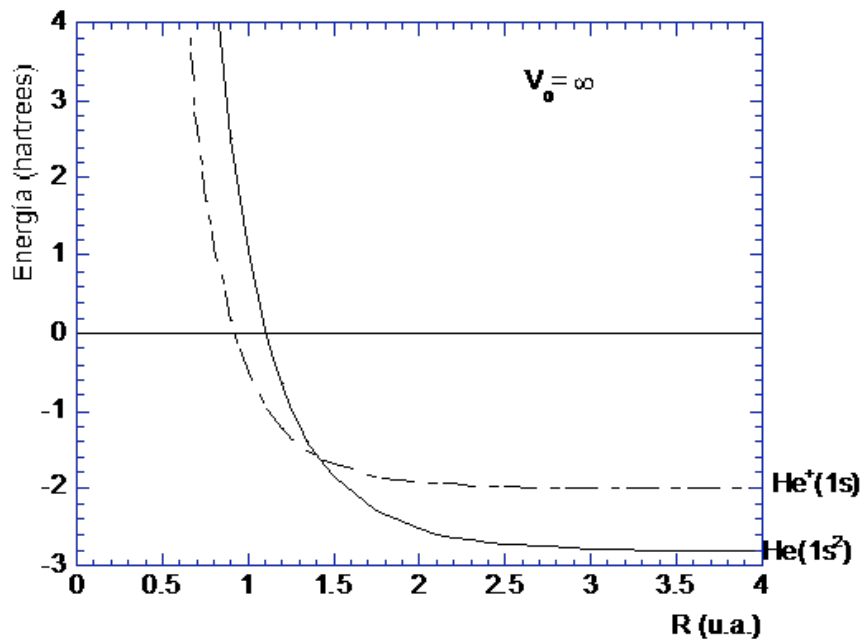
Figura 2.

Evolución de los exponentes orbitales α, β de la función de onda prueba dada en la ecuación (5) como función del radio de confinamiento para el átomo de Helio confinado en una caja esférica impenetrable.



Por otro lado, en la Figura 2, observamos la evolución de los parámetros variacionales de la función de onda de prueba mostrada en la ecuación (5). La Figura 2, muestra el comportamiento de los parámetros α y β en función del radio de confinamiento para el átomo de Helio. La ecuación (5) es simétrica ante el intercambio de electrones 1 y 2. El significado físico que puede asociarse a los parámetros α y β es al grado de apantallamiento entre los electrones cuando se mueven dentro del campo nuclear. Los valores de estos parámetros para el átomo libre ($R \rightarrow \infty$) obtenidos en este trabajo son $\alpha = 2.1732, \beta = 1.1789$ y $E = -2.8477$ hartrees. Es importante mencionar que este sistema libre ha sido estudiado históricamente empleando el mismo tipo de función [30-34].

Figura 3.
Evolución de la energía del estado base del Helio (línea continua). La línea cortada muestra la evolución de la energía del estado base del He^+ . Ambos sistemas bajo las mismas condiciones de confinamiento.



Nótese de la Figura 2 que, mientras el radio de confinamiento se reduce, puede observarse claramente que el comportamiento entre los parámetros α y β es asimétrico, manifestándose una región crítica para el parámetro β en donde se presentan cambios notables justo en la vecindad del radio crítico ($R_c \approx 1.5$, ver Figura 3) asociado al desligamiento del primer electrón (cruce de curvas en Figura 3), después del cuál, las curvas α y β se fusionan para el valor de R en el que ocurre el desligamiento del segundo electrón

($R_{II} \approx 1$, ver Figuras 2 y 3). En términos de la longitud de apantallamiento (α^{-1}, β^{-1}) podemos observar que –mientras mayor sea el confinamiento- ambos electrones tienden a apantallarse uno al otro en la misma proporción. En el punto donde uno de ellos se desliga (R_I) el balance de apantallamiento cambia hasta que la segunda ionización toma lugar en (R_{II}) donde ambos electrones se apantallan de la misma manera dentro de la caja de confinamiento (ver Figuras 2 y 3).

Por completez se han calculado de la misma manera los valores de energía del estado base de otros sistemas tipo helioides e hidrogenoides, en función del radio de confinamiento. La Tabla II muestra estos valores así como sus respectivos parámetros variacionales.

Tabla II.

Valores de energía del estado basal de iones tipo helioides e hidrogenoides en hartrees y sus respectivos parámetros variacionales.

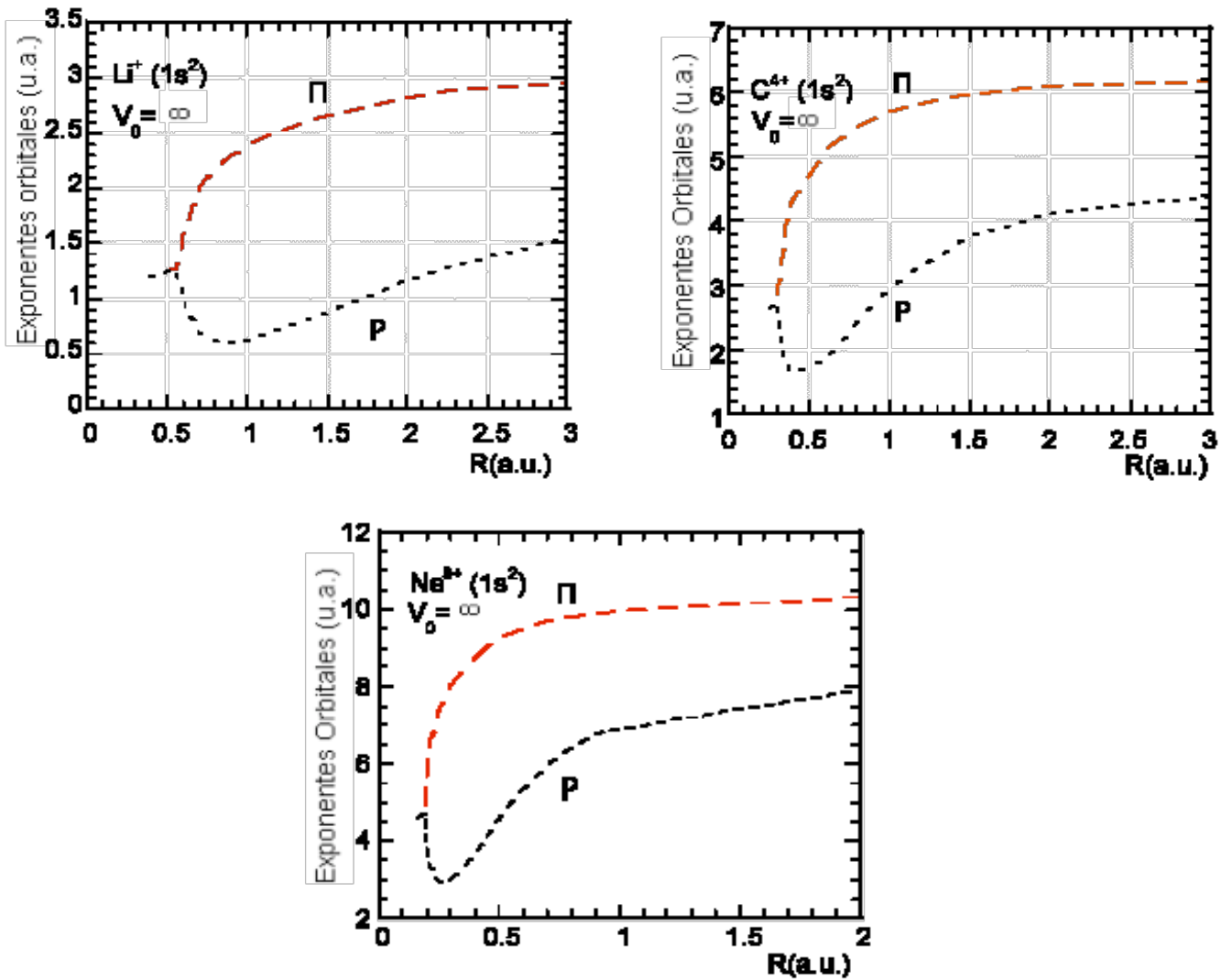
$V_0=\alpha$									
R	α	β	E ^a	E ^b	E ^c	E ^d	α		
	6	3.1296	1.8738	-7.2489	-7.2799	-7.2784	-4.5000	2.8177	
	5	3.0978	1.8208	-7.2490	-7.2799	-7.2784	-4.4999	2.7770	
	3.5	3.0194	1.6610	-7.2486	-7.2798	-	-4.4993	2.6643	
Li ⁺	3	2.9774	1.5579	-7.2469	-7.2791	-7.2772	Li ²⁺	-4.4984	2.5966
	2.2	2.8680	1.2757	-7.2231	-	-	-4.4909	2.4090	
	2	2.8250	1.1746	-7.1983	-7.2383	-7.2356	-4.4840	2.3353	
	1.5	2.6673	0.8781	-6.9561	-	-	-4.4114	2.0760	
	1.4	2.6245	0.8166	-6.8275	-6.8732	-6.8713	-4.3695	2.0105	
	0.9	2.3042	0.5957	-4.3523	-4.3937	-4.3918	-3.4058	1.6547	
	6	4.2250	2.7905	-13.6231	-13.6555	-13.6539	-7.9999	3.8219	
	4	4.1461	2.6675	-13.6231	-13.6555	-13.6539	-7.9998	3.7232	
	2	3.9322	2.1599	-13.6146	-13.6521	-13.6493	-7.9947	3.3791	
Be ²⁺	1.5	3.7877	1.7612	-13.5500	-	-	Be ³⁺	-7.9714	3.1137
	1	3.4797	1.1865	-12.7801	-12.8393	-12.8369	-7.6975	2.6199	
	0.9	3.3836	1.0768	-12.2075	-12.2645	-12.2624	-7.4767	2.4938	
	0.8	3.2681	0.9849	-11.2151	-11.2679	-11.2658	-7.0753	2.3650	
	0.6	2.9070	0.9413	-6.2000	-6.2423	-6.2402	-4.8958	2.1150	
	0.4	1.7401	1.7401	13.7130	13.6333	13.6356	4.3571	1.8937	
	6	6.3849	4.6407	-32.3723	-	-	-18.0000	5.8259	
	4	6.3055	4.5324	-32.3723	-	-	-17.9999	5.6917	
	2	6.0863	4.1247	-32.3715	-	-	-17.9986	5.4254	
C ⁴⁺	1.5	5.9579	3.7718	-32.3652	-	-	C ⁵⁺	-17.9938	5.1932
	1	5.6995	2.9516	-32.2366	-	-	-17.9357	4.6706	
	0.9	5.6023	2.6940	-32.0945	-	-	-17.8787	4.4908	
	0.8	5.4755	2.4102	-31.7839	-	-	-17.7560	4.2741	
	0.6	5.0978	1.8400	-29.5181	-	-	-16.8227	3.7407	
	0.4	4.3406	1.6181	-16.6291	-	-	-11.0156	3.3095	
R	α	β	E	E	α				
	6	10.6379	8.3947	-93.871	-50.000	9.8290			
	4	10.5584	8.2959	-93.871	-50.000	9.7937			
	2	10.3324	7.9552	-93.871	-49.999	9.4583			
Ne ⁸⁺	0.9	9.8797	6.7721	-93.851	-	-	Ne ⁹⁺	-49.821	7.7844
	0.6	9.5008	5.3578	-93.545	-	-	-49.466	7.2509	
	0.5	9.2226	4.5755	-92.762	-	-	-48.109	6.5498	
	0.4	8.7687	3.7073	-89.692	-	-	-42.254	5.7521	
	0.3	8.0191	3.0100	-76.869	-	-			

- a) Valores de energía obtenidos usando una función ψ_6 de Gimarc [4].
b) Valores de energía obtenidos empleando una base de funciones de Hylleraas [35]
c) Valores de obtenidos por Ludeña usando el tratamiento Hartree-Fock[9].
d) Valores obtenidos para los iones

En la Figura 4 se muestra el comportamiento de los parámetros α, β de algunos de los sistemas tipo helioides, contenidos en la Tabla II.

Figura 4.

Evolución de los parámetros orbitales α, β de la función de onda [ecuación (5)], para los sistemas helioides $\text{Li}^+, \text{C}^{4+}, \text{Ne}^{8+}$, mostrados en la Tabla II, en función del radio de confinamiento.



Es interesante observar de la Figura 4, no sólo el comportamiento asimétrico entre los parámetros α y β de cada sistema, sino cómo se contraen las curvas conforme el número atómico crece. La carga nuclear se hace más grande y los electrones se sienten más atraídos al núcleo, por lo que se requiere confinar más el sistema para que los electrones puedan ionizarse. Así mismo, conforme el número atómico aumenta la asimetría en la correlación radial se hace más notable alrededor de la región crítica de desligamiento.

Del mismo modo que en el caso del Helio (Figura 2), el comportamiento del electrón que se desliga primero puede vincularse al comportamiento que se observa en la curva asociada al parámetro β de cada sistema mostrado en la Figura 4.

Barrera finita (Caso penetrable)

En el caso penetrable con altura de barrera V_0 finita en el Hamiltoniano descrito por las ecuaciones (2) y (3), hay dos regiones, una interior y otra exterior, lo cual nos lleva a elegir sendas funciones de prueba, las cuales deben cumplir con las condiciones de frontera entre las regiones correspondientes, como fue discutido en el Capítulo 1. En este caso, seguiremos de cerca el tratamiento de Marín y Cruz [20], aunque agregando mayor flexibilidad a la función de prueba. De acuerdo con lo anterior, la función de prueba propuesta para la región interior consiste en un producto de funciones tipo hidrogenoides como primera aproximación.

Las funciones de prueba propuestas para la región interior ψ^i y exterior ψ^e son:

$$\psi^i(1,2) = A\phi_{1s}^i(r_1)\phi_{1s}^i(r_2), \quad (r_1, r_2 < R). \quad (10)$$

$$\psi^e(1,2) = B\phi_{1s}^e(r_1)\phi_{1s}^e(r_2), \quad (r_1, r_2 \geq R), \quad (11)$$

donde ϕ_{1s}^i y ϕ_{1s}^e corresponden a las funciones interior y exterior de un electrón y están dadas por:

$$\phi_{1s}^i(r_i) = e^{-\lambda r_i} (R - \gamma r_i), \quad (12)$$

$$\phi_{1s}^e(r_i) = e^{-\mu r_i} / r_i, \quad (i = 1,2). \quad (13)$$

La función exterior dada por la ecuación (13) se toma explícitamente de la solución exacta desarrollada por Ley-Koo y Rubinstein [18] para el estado base del hidrógeno confinado en una caja esférica de paredes suaves y discutido en el Capítulo 1. A, B son constantes de normalización, r_i la coordenada radial del electrón “ i ”, y λ, μ , son parámetros variacionales, con γ parámetro de acoplamiento y se pueden relacionar mediante la condición de continuidad de la derivada logarítmica en $r = R$:

$$\frac{\psi^i(r_1, r_2)}{\psi^i(r_1, r_2)} \Big|_{r=R} = \frac{\psi^e(r_1, r_2)}{\psi^e(r_1, r_2)} \Big|_{r=R}. \quad (14)$$

De esta última relación, el parámetro μ queda expresado en términos de los otros dos parámetros λ y γ como:

$$\mu = \frac{2\gamma - 1}{R\lambda(1 - \gamma)}, \quad (15)$$

de manera que sólo es necesario determinar dos parámetros λ, γ para minimizar la funcional de la energía.

Las funciones dadas en las ecuaciones (10-12) son básicamente las propuestas por Marín y Cruz [20]. A diferencia de estos autores, usamos un parámetro adicional de acoplamiento γ en la función interior, con el fin de hacerla más flexible. Esto nos llevará a obtener mejores resultados para la energía, comparados con los de estos autores.

Por otro lado, para calcular las constantes A, B en las ecuaciones (10) y (11) se requiere de la condición de normalización y de la condición de continuidad de la función de onda en la frontera:

$$\int_{\Gamma_i} |\psi^i(1,2)|^2 d\tau_1 d\tau_2 + \int_{\Gamma_e} |\psi^e(1,2)|^2 d\tau_1 d\tau_2 = 1, \quad (16)$$

$$\psi^i(1,2) \Big|_{r=R} = \psi^e(1,2) \Big|_{r=R}, \quad (17)$$

donde Γ_i, Γ_e denotan los dominios de integración interior y exterior, respectivamente.

Así, la energía para este caso queda expresada como sigue:

$$E(\varepsilon_k; R, V_0) = \langle \psi^i(1,2) | \hat{H}^i | \psi^i(1,2) \rangle_{\Gamma_i} + \langle \psi^e(1,2) | \hat{H}^e | \psi^e(1,2) \rangle_{\Gamma_e}, \quad (18)$$

con $\varepsilon_k = \lambda, \gamma$, donde H^i, H^e corresponden al Hamiltoniano interior y exterior definidos, respectivamente, por:

$$H^i = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}, \quad (r_1, r_2 \leq R), \quad (19)$$

$$H^e = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 + V_0(1) + V_0(2), \quad (r_1, r_2 > R). \quad (20)$$

La ecuación (18) se minimiza para un radio de caja fijo R y una altura de barrera dada V_0 .

$$\left. \frac{\partial E}{\partial \varepsilon_k} \right| = 0, \quad (\varepsilon_k = \lambda, \gamma). \quad (21)$$

En la Tabla III mostramos los valores de la energía del Helio estado base, obtenidos en este trabajo comparados con los de Marín y Cruz [20]. Como se mencionó anteriormente, a diferencia con estos autores, la función de prueba utilizada en nuestros cálculos es un producto de funciones hidrogenoides como las que usaron Marín y Cruz, con un tercer parámetro adicional en el factor de acoplamiento de la función interior. Este tercer parámetro hace que la función sea más flexible y es la razón de la mejora en nuestros valores que pueden apreciarse de la Tabla III, para algunos valores de R entre 6 y 0.5. Además se muestran los valores de la energía del estado base del ión He^+ , así como el del sistema helioide C^{4+} y el sistema hidrogenoide C^{5+} para la altura de barrera $V_0 = 5$ y distintos radios de confinamiento, así como los respectivos valores de los parámetros variacionales. Para la barrera $V_0 = 0$, mostramos los valores de energía del estado base del átomo de Helio y el ión He^+ .

Tabla III.

En esta tabla mostramos los valores de la energía del estado base del átomo de helio y el ión He^+ , así como sus respectivos parámetros variacionales en función del radio de confinamiento y altura de barrera de confinamiento. Mostramos también al sistema helioide C^{4+} y al hidrogenoide C^{5+} , en función del radio de confinamiento y altura de barrera de confinamiento. Energías y radios en unidades atómicas.

$V_0=5$											
	R	6	4	3	2.2	2	1.5	1.35	1.0	0.9	0.5
He	E	-2.8476	-2.8475	-2.8459	-2.8301	-2.8126	-2.6253	-2.4738	-1.6287	-1.1272	4.6434
	α	1.6875	1.6876	1.6874	1.6445	1.7129	1.6728	1.5103	1.3756	1.3437	0.9788
	γ	0.0008	5.8E-5	0.0003	8.1E-5	3.2E-6	0.3227	0.4443	0.5564	0.5711	0.5896
He	E ^a	-2.8341	-2.8054	-2.7579	-	-2.6179	-2.4201	-	-1.4621	-	4.6722
	α	1.4924	1.3701	1.2428	-	1.0435	0.9330	-	0.8320	-	0.7465
He^+	E	-2.0000	-1.9999	-1.9980	-1.9820	-1.9685	-1.8661	-1.7906	-1.3852	-1.1524	1.3969
	α	1.9725	1.9131	1.7357	1.5398	1.4831	1.3256	1.2741	1.1402	1.0948	0.7941
	γ	0.1616	0.3266	0.6704	0.7901	0.8003	0.8029	0.7976	0.7709	0.7583	0.6613
C^{4+}	E	-32.3477	-32.3477	-32.3477	-32.3477	-32.3477	-32.3476	-32.3476	-32.3456	-32.3426	-31.9960
	α	5.6924	5.6874	5.6857	5.6873	5.6872	5.6875	5.6875	5.6867	5.6797	5.6049
	γ	0.0304	0.0003	0.0053	0.0003	0.0005	5.0E-5	0.0001	0.0021	0.0001	4.7E-6
C^{5+}	E	-18.0000	-18.0000	-18.0000	-18.0000	-18.0000	-18.0000	-17.9999	-17.9994	-17.9682	-17.3843
	α	5.8908	5.9972	5.9234	5.9287	5.8659	5.8683	5.8388	5.7791	5.3920	4.3967
	γ	0.6378	0.0110	0.1879	0.1540	0.2579	0.1931	0.2114	0.2539	0.4845	0.6588
$V_0=0$											
He	E	-2.8476	-2.8472	-2.8418	-2.8355	-2.8277	-2.7555	-2.6842	-2.5536	-1.9450	-0.2450
	α	1.6875	1.6876	1.6832	1.6749	1.6654	1.6860	1.7381	1.8200	1.5028	1.1515
	γ	0.0005	0.0001	1.0E-6	1.4E-5	2.0E-6	5.5E-5	1.8E-5	0.0001	0.3595	0.5609
He	E ^a	-2.8341	-2.8054	-2.7579	-	-2.6184	-2.5086	-	-2.0522	-	-0.2412
	α	1.3855	1.2264	1.0746	-	0.8438	0.6592	-	0.6081	-	0.5199
He^+	E	-2.0000	-1.9999	-1.9981	-1.9949	-1.9901	-1.9480	-1.9145	-1.7244	-1.6130	-0.5
	α	1.9653	1.9397	1.8027	1.7305	1.6762	1.5186	1.4644	1.3197	1.2711	1.000
	γ	0.2036	0.2037	0.4399	0.5125	0.5497	0.6031	0.6085	0.6010	0.5925	0.5000

a) Valores de energía obtenidos variacionalmente por Marín y Cruz con una función producto de dos funciones tipo hidrogenoides simples [20].

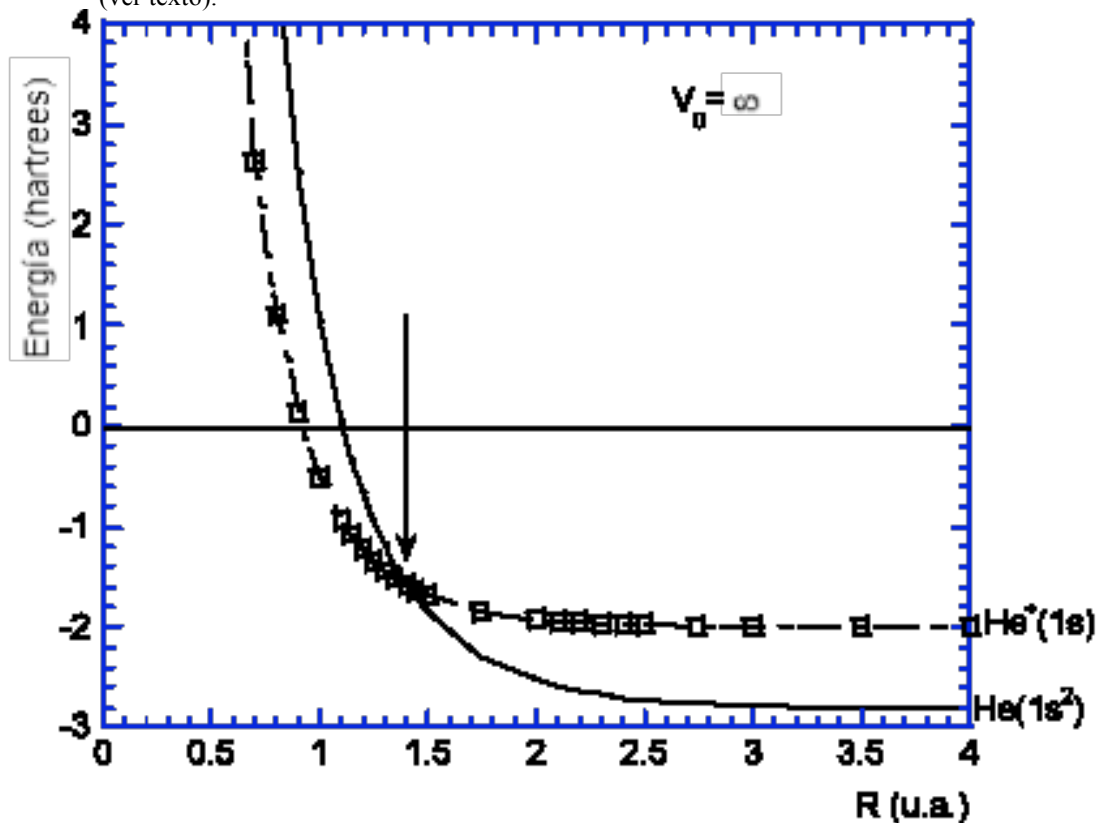
2.4 Radios críticos de “ionización” y escape electrónico.

Método de superposición.

Comúnmente en la literatura los radios críticos asociados a la primera ionización, por ejemplo, para la transición $\text{He} \rightarrow \text{He}^+$ se estiman cuando las curvas de energía versus radio de confinamiento, para los sistemas neutro (núcleo + dos electrones) y ionizado (núcleo + un electrón), se cruzan (como se observa en la Figura 5). En este sentido, el radio crítico de “ionización” corresponde a un punto donde las energías $\varepsilon(\text{He}) = \varepsilon(\text{He}^+)$ y por tanto el potencial de ionización se hace cero, como se discutió al principio de este capítulo.

Figura 5.

La línea continua indica la evolución de la energía del estado base del átomo de Helio y la línea cortada con cuadros corresponde a la evolución de la energía del estado base del He^+ , ambos sistemas están bajo las mismas condiciones de confinamiento y la evolución de la energía proviene de distintos Hamiltonianos (ver texto).



La Figura 5 muestra la evolución de la energía basal del átomo de helio y del ión He^+ en función del radio de confinamiento para una barrera infinita. El cruce de estas curvas ocurre para un valor de R denotado como el radio crítico de “ionización”. Sin embargo, nótese que este radio crítico ha sido estimado tratando separadamente a los sistemas diferentes He y He^+ , bajo las mismas condiciones de confinamiento. Desde este punto de vista, a esta aproximación la llamamos “método de superposición”.

En un sentido estricto, no es apropiado encontrar los radios de “ionización” comparando sistemas confinados que son completamente diferentes, debido a que no son gobernados por el mismo Hamiltoniano. Por lo que, nuestro objetivo se enfoca en encontrar la manera de estudiar el proceso de “ionización” buscando la forma de representar el comportamiento de los electrones desligados, pero atrapados en el sistema confinado y todavía descritos en conjunto por el mismo Hamiltoniano. Para este propósito nos centraremos en el caso del helio confinado en cajas esféricas con paredes penetrables e impenetrables.

Formulación del método de partición.

Proponemos en nuestro modelo que el comportamiento de los electrones desligados siga siendo representado por el Hamiltoniano original mientras permanecen confinados. La energía de cada electrón es representada a través de una adecuada partición del Hamiltoniano llamando a este el “método de partición”. Mediante este método es posible analizar la evolución de la energía de un electrón respecto al radio de confinamiento y consecuentemente puede analizarse el comportamiento del primero y segundo potencial de ionización. Como veremos este método es aplicable al caso impenetrable como al penetrable. En este último caso, es posible establecer el radio de confinamiento para el cual se da el escape electrónico.

Consideremos las ecuaciones (1-3) que son ecuaciones que describen a un átomo de dos electrones confinados en una caja esférica de radio R y barrera V_0 de confinamiento y carga nuclear Z , como se mencionó al principio del Capítulo. La energía asociada a la ecuación (2) y (3) es:

$$E(\eta_1, \dots, \eta_k; R, V_0) = \langle \psi^i(1,2) | \hat{H} | \psi^i(1,2) \rangle_{\Gamma_i} + \langle \psi^e(1,2) | \hat{H} | \psi^e(1,2) \rangle_{\Gamma_e} \quad (22)$$

donde R es el radio de la caja, V_0 es una altura de barrera que puede ser finita o infinita, según las características discutidas en el Capítulo anterior y η_k parámetros variacionales.

Para estudiar la evolución del primer y segundo potencial de ionización proponemos la partición de la energía total de la ecuación (22), de la siguiente manera explícita:

$$E_I = \langle \psi^i(1,2) | -\frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{z}{r_2} | \psi^i(1,2) \rangle + \langle \psi^e(1,2) | -\frac{1}{2} \nabla_2^2 + V_0(2) | \psi^e(1,2) \rangle + \langle \psi^i(1,2) | \frac{1}{r_{12}} | \psi^i(1,2) \rangle, \quad (23)$$

$$E_{II} = \langle \psi^i(1,2) | -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{z}{r_1} | \psi^i(1,2) \rangle + \langle \psi^e(1,2) | -\frac{1}{2} \nabla_1^2 + V_0(1) | \psi^e(1,2) \rangle. \quad (24)$$

De manera que sumando estas dos últimas ecuaciones, recuperamos la energía total del sistema completo, [ecuación (22)]:

$$E = E_I + E_{II}. \quad (25)$$

Esta descomposición nos permite identificar al término E_{II} como el segundo potencial de ionización, haciendo referencia al caso del átomo libre, en el que el segundo término de la ecuación (24) es nulo. En este sentido, de acuerdo con la ecuación (25), el término E_I se puede identificar como el primer potencial de ionización. Esto lo consideraremos igualmente válido para el sistema confinado. Este es el concepto sobre el que se basa el "método de partición".

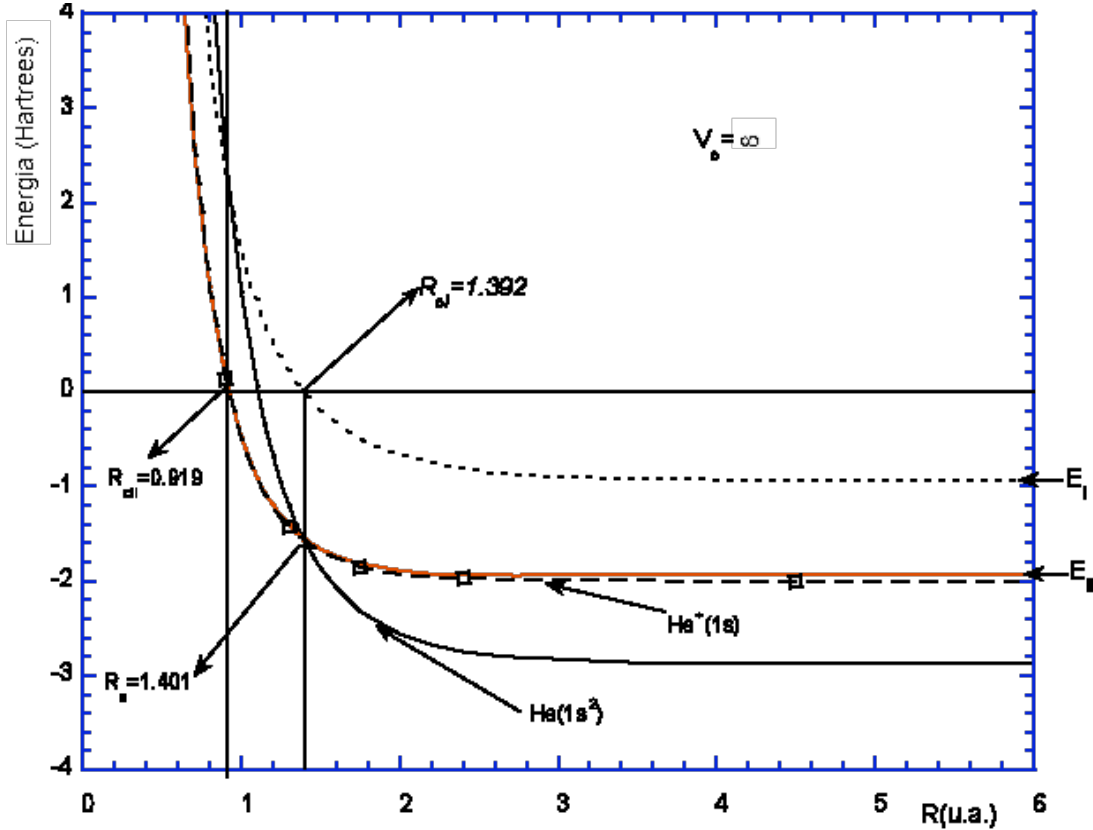
El método de partición establece entonces, que bajo el mismo Hamiltoniano para dos electrones puede estudiarse la evolución de los potenciales de ionización, haciendo una adecuada separación del mismo. Consecuentemente, el concepto de potencial de ionización para un átomo confinado corresponde a la energía umbral que se requiere para producir un electrón desligado, pero que permanece todavía confinado, hasta que posteriormente alcanza la altura de barrera y salta al continuo. Mientras que, para una barrera impenetrable, los electrones desligados estarán obligados a permanecer confinados permanentemente debido a que las paredes tienen altura infinita. Bajo este modelo fueron calculados nuestros potenciales de ionización para distintos radios de

confinamiento y para las distintas regiones de confinamiento que corresponden paredes duras y paredes suaves.

En la Figura 6, mostramos la evolución del primer potencial de ionización E_I (curva punteada) y del segundo potencial E_{II} (curva continua color naranja) obtenidas a través de la partición de la energía como se indica en las ecuaciones (22-25); así como la energía total del sistema neutro He (línea negra continua). Así mismo, en la misma figura se muestra la curva correspondiente al sistema ionizado He^+ , calculada de manera independiente (curva cortada a cuadros). Todas las curvas están en función del radio de confinamiento y para una altura de barrera infinita. Nótese que mediante el método de partición propuesto, cuando $R \rightarrow \infty$, $E_I = 0.8965$ hartrees corresponden a (24.4 eV) y $E_{II} = 1.9512$ hartrees (53.1 eV), los cuales son comparables con los valores obtenidos experimentalmente [36] $E_I^{\text{exp}} = 24.6$ eV y $E_{II}^{\text{exp}} = 54.4$ eV, respectivamente. De la Figura 6 se observa el radio crítico de la primera “ionización” utilizando la superposición de curvas de los sistemas independientes He y He^+ (método de superposición). Las curvas etiquetadas como E_I y E_{II} corresponden al primero y segundo potencial de ionización obtenidos utilizando el método de partición de la energía total del helio propuesto en este capítulo.

Figura 6.

Se muestran la evolución del primer potencial de ionización E_I (curva punteada) y del segundo potencial E_{II} (curva continua color naranja) como función del radio de confinamiento para una barrera impenetrable. La curva continua color negro, muestra la evolución de la energía del Helio y la curva cortada con cuadros muestra el sistema He^+ sistema aislado. R_{cI} y R_{cII} es el radio crítico de la primera y segunda "ionización", obtenido cuando E_I y E_{II} se hacen cero. R_{cs} es el radio crítico obtenido a través de la superposición de curvas del Helio y el He^+ sistema aislado.



Observamos, de la figura anterior que mediante la superposición de las curvas del sistema neutro $\text{He}(1s^2)$ y el ionizado $\text{He}^+(1s)$ (sistema independiente), la "ionización" ocurre cuando las dos curvas se intersectan (método de superposición), como puede verse para un radio $R_s = 1.401$ u.a. Mientras que por el método de partición de la energía propuesto, la primera "ionización" ocurre para un radio $R_{cI} = 1.392$ u.a., cuando ($E_I = 0$). En este momento el sistema se comporta como un ión He^+ y un electrón desligado dentro de la caja ($\text{He}^+ + e^-$). Recordemos que el sistema presenta confinamiento impenetrable, por ello, una vez que el primer electrón es desligado, éste sigue "atrapado" en dicho sistema. Mediante este método, la segunda ionización ($E_{II} = 0$), ocurre para un radio de caja $R_{cII} = 0.919$ u.a. (mientras que usando el método de superposición el radio crítico resulta $R_{sII} = 0.918$ u.a.), quedando el sistema $\text{He}^{++} + 2e^-$, es decir: dos electrones desligados y un núcleo donde los electrones

permanecen dentro del sistema “obligados” por la pared infinita. En todo momento, el sistema sigue gobernado por el mismo Hamiltoniano.

Como se ha mencionado, algunos autores calculan los radios críticos de “ionización” superponiendo las curvas del Helio y del He^+ , utilizando distintos métodos. Así por ejemplo Aquino y colaboradores [6], haciendo uso de una función base tipo Hylleraas de orden $N=10$, calculan el radio crítico en $R_{N=10} = 1.385$ u.a. Por otro lado, Ludeña [9], por medio de cálculos SCF, estima que el radio crítico de ionización se encuentra en $R_{HF} = 1.413$ u.a.; otros autores; K. D. Sen et. al. [24], por medio de cálculos tipo DFT, tratando consistentemente el proceso de ionización estiman el radio de ionización en $R_{DFT} = 1.351$ u.a.

La forma usual de obtener la energía de la primera ionización para un radio dado, es restando la energía total del sistema neutro y la del átomo ionizado independiente, este último, bajo las mismas condiciones de confinamiento. En la Tabla IV mostramos los valores del primer potencial de ionización del Helio obtenidos en este trabajo (método de partición E_I) comparados con los obtenidos mediante el método de superposición [$(E_{He} - E_{He^+})$]. Para algunos radios de confinamiento seleccionados, comparamos con los correspondientes valores obtenidos por los autores citados en el párrafo anterior. En general, se observa un acuerdo cuantitativo razonable entre todos los cálculos.

Tabla IV.

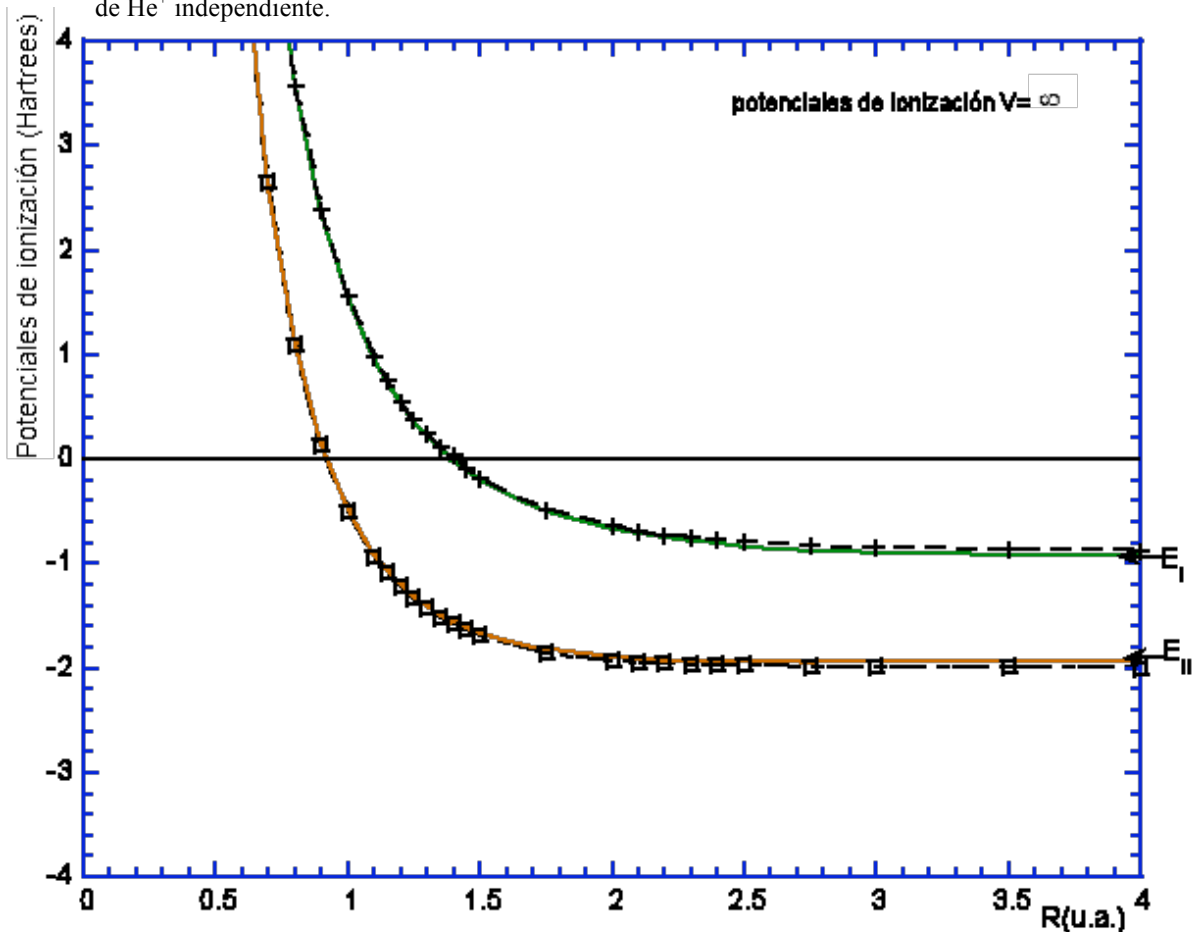
Comparación de diferentes estimaciones para la primera ionización del átomo de Helio para algunos radios de confinamiento. [$-\Delta SCF$: diferencias en la energía total Hartree-Fock de un átomo neutro y el átomo “ionizado”, bajo las mismas condiciones de confinamiento. $-E_{DFT}$: cálculos de funcionales de la densidad. $-E_{VH}^{N=10}$: cálculo variacional de una función base Hylleraas de orden $N=10$. E_I método de partición de la energía propuesto en este capítulo. Finalmente $-(E_{He} - E_{He^+})$ cálculo variacional con la función ψ_6 de Gimarc y el ión de He^+ independiente, obtenidos en este capítulo. $V_0 = \infty$].

R_c (a.u.)	-DSCF[9]	- E_{DFT} [24]	- E_{VH} ($N=10$)[6]	- E_I	$-(E_{He} - E_{He^+})$
1.5	-	-	0.210	0.200	0.180
2	0.731	0.728	0.670	0.672	0.643
3	0.935	0.929	0.874	0.899	0.848
4	0.963	0.955	0.899	0.935	0.873
5	0.967	0.958	0.902	0.941	0.876

En la Figura 7 mostramos la evolución de los potenciales de ionización, correspondientes a valores de E_I (método de partición), (curva continua color verde) en comparación con el que se obtiene restando de la energía total del átomo de Helio, la del ión de He^+ (método de superposición) ($E_{\text{He}} - E_{\text{He}^+}$) (curva cortada con cruces). Mostramos también, la evolución del segundo potencial de ionización $E_{II} = \text{He}^+$ obtenida por el método de partición de la energía total del átomo de Helio (curva continua color naranja), comparando con la energía del ión He^+ sistema aislado (curva cortada con cuadros).

Figura 7.

Evolución de los potenciales de ionización contra el radio de confinamiento. Curva verde continua es la evolución del primer potencial de ionización E_I . Línea cortada con cruces es el potencial obtenido a través de $(E_{\text{He}} - E_{\text{He}^+})$, (método de superposición). El segundo potencial de ionización E_{II} es la curva continua color naranja y la curva cortada con cuadros es el ión de He^+ independiente.



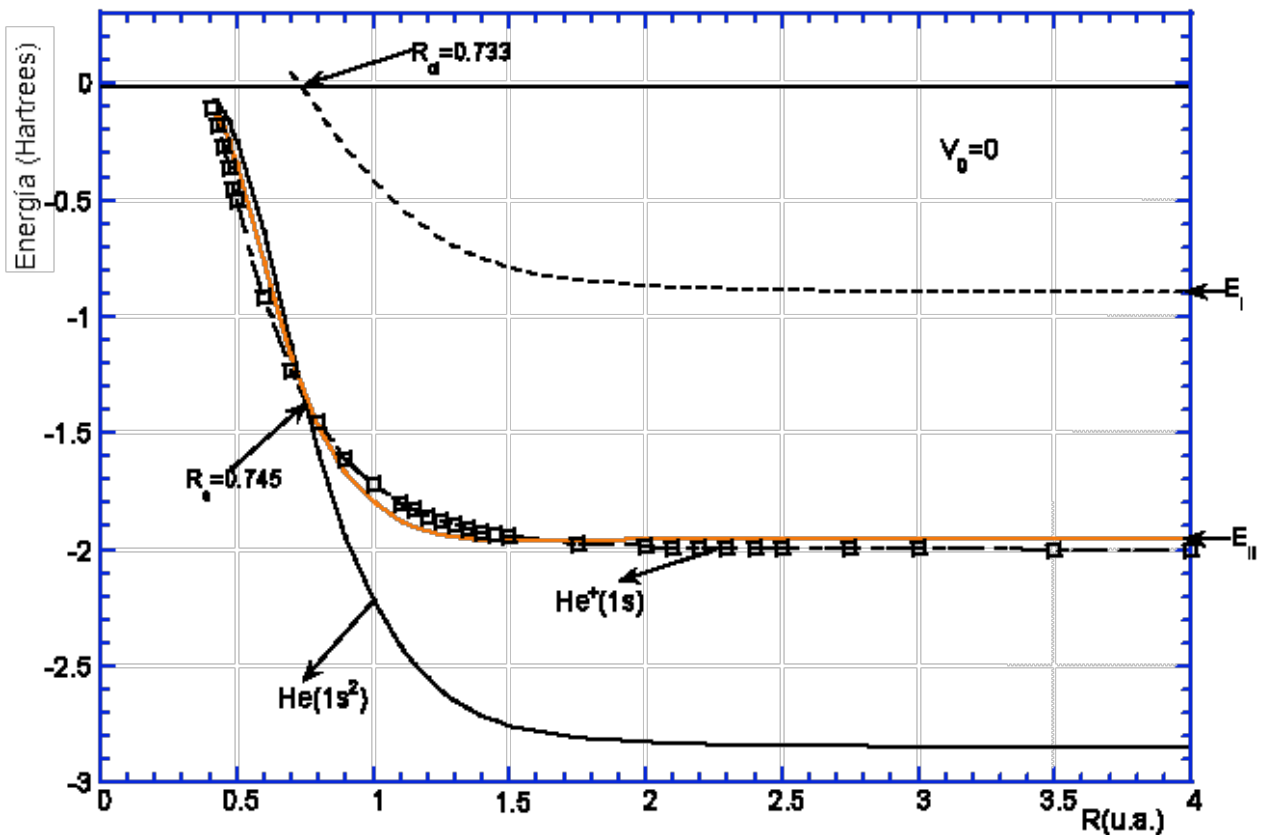
Como puede observarse las diferencias son mínimas para el caso impenetrable, la predicción de los radios críticos de “ionización” son muy cercanos, lo cual justifica el uso del método de superposición. Sin embargo, más adelante veremos que en el caso penetrable las diferencias son más notables.

En un sistema penetrable los electrones sí pueden escapar de la región de confinamiento, por lo que, los resultados obtenidos pueden mostrar comportamientos muy diferentes a los obtenidos para el caso impenetrable.

En las Figuras 8 y 9, mostramos el comportamiento del He neutro y He^+ (sistemas independientes) así como la evolución del primero E_I y segundo E_{II} potencial de ionización obtenido a través de la partición de la energía total de átomo de Helio, como lo indican las ecuaciones (22-25) para barreras $V_0 = 0$ y $V_0 = 5$, respectivamente.

Figura 8.

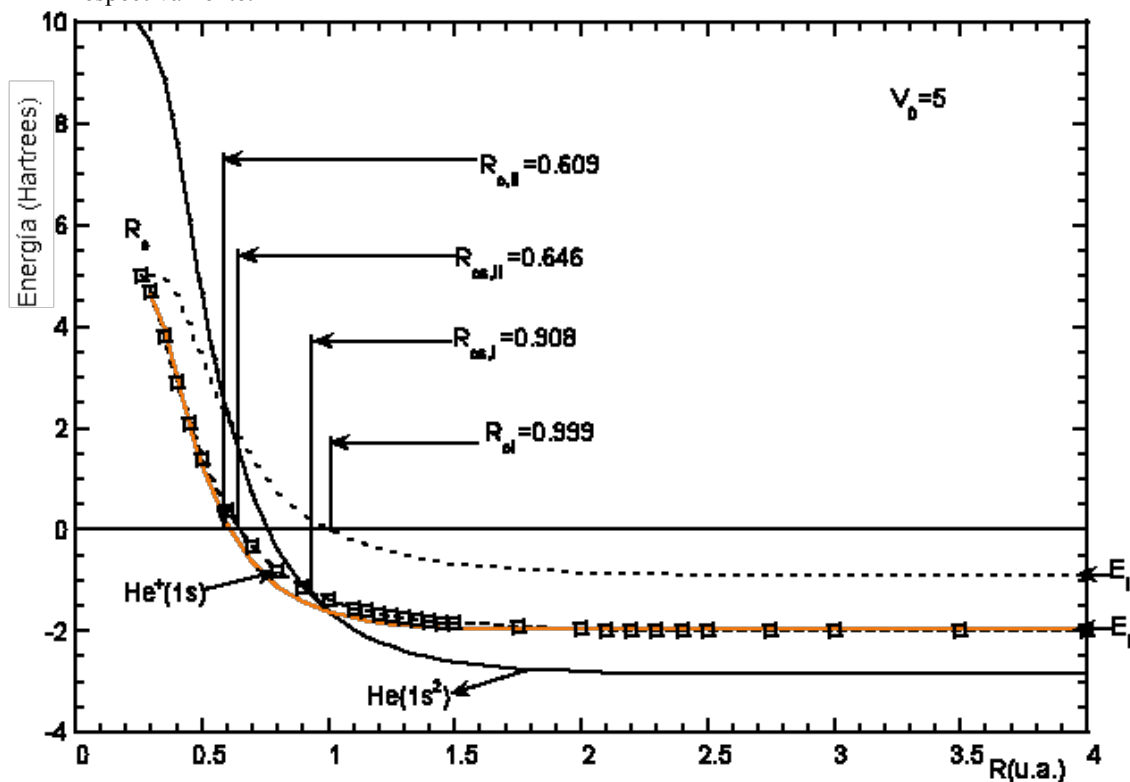
La figura muestra el comportamiento de la energía del estado base del Helio con altura de barrera $V_0 = 0$. Las flechas nos indican el radio crítico de la primera “ionización” $E_I = 0$, el cual corresponde a $R_{c,I} = 0.733$ u.a. y el radio crítico estimado a través de la superposición de curvas del He y el He^+ en $R_{cs,I} = 0.745$ u.a.



Recordemos que la interacción promedio de los vecinos con el átomo confinado se modeló a través de un potencial escalón por lo que $V_0 = 0$, no indica que el átomo se encuentre libre de confinamiento. En este caso, para un radio de confinamiento dado, todavía existe una diferencia energética entre la altura de la barrera ($V_0 = 0$) y cualquiera de los posibles estados del sistema confinado. La barrera $V_0 = 0$ representa el efecto promedio del medio como “transparente”. Le llamamos “transparente” por corresponder a su análogo cuántico en el que el coeficiente de transmisión es máximo en comparación con alturas de barrera superiores.

Figura 9.

La figura muestra el comportamiento de la energía del estado base del Helio con altura de barrera $V_0 = 5$. Las flechas nos indican el radio crítico de la primera “ionización” $E_I = 0$, el cual corresponde a $R_{cI} = 0.999$ u.a. y $E_{II} = 0$ (segunda “ionización”, $R_{cII} = 0.609$ u.a.). Los valores del radio crítico estimado a través de la superposición de curvas del He y el He^+ en $R_{cs,I} = 0.908$ u.a., primera “ionización” y $R_{cs,II} = 0.646$ u.a., segunda “ionización” respectivamente.



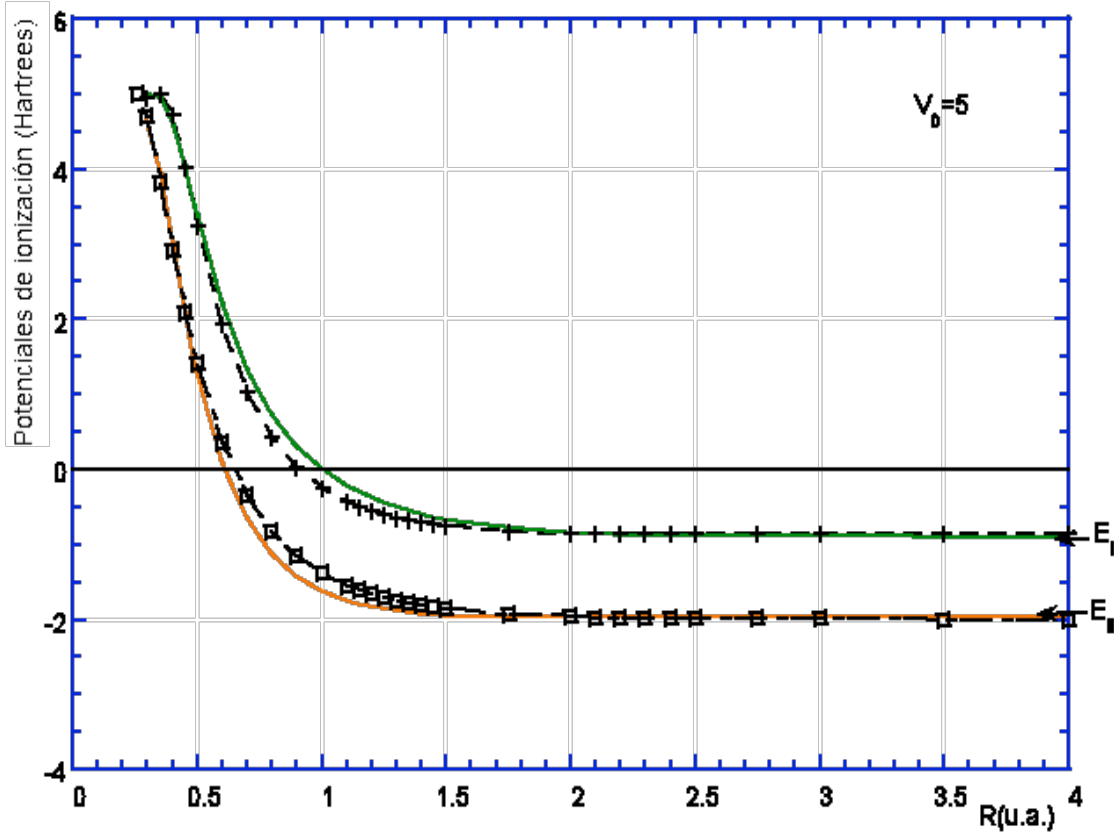
De las figuras anteriores el cambio en los radios críticos de “ionización” calculados por el método de partición de la energía total E_I y E_{II} son sensiblemente distintos en comparación con los estimados a través de la superposición de curvas del átomo neutro y el ionizado (sistemas independientes) y a los observados en el caso impenetrable. De la Figura 9, para $V_0 = 5$ el primer radio crítico de “ionización” ocurre en $R_I = 0.999$ u.a., calculado con el método propuesto [37]; contra $R_{S,I} = 0.908$ u.a. predicho por el método de superposición.

Del mismo modo calculamos la segunda “ionización”, cuando $E_{II} = 0$, en ese punto se estima el segundo radio crítico de “ionización” $R_{II} = 0.609$ u.a., contra $R_{S,II} = 0.646$ u.a. radio en el cual el He^+ como sistema independiente cruza el cero. Cuando los dos electrones se desligan del núcleo, se tiene un sistema ($\text{He}^{++}+2e^-$) confinado y gobernado por el Hamiltoniano del Helio. Cuando el potencial de ionización de cada electrón alcanza la altura de barrera, se da su escape del sistema y se dice que se ha alcanzado el radio crítico umbral de escape. En este caso, este radio se estima como $R_e \approx 0.3$ u.a.

Por completez, en la Figura 10 mostramos, del mismo modo que lo hicimos para el caso impenetrable, los potenciales de ionización calculados a través del método de partición E_I, E_{II} (curvas continua verde y curva continua naranja; respectivamente) y el primer potencial de ionización (curva cortada con cruces) así como la energía del He^+ (segundo potencial de ionización), (curva cortada con cuadros), calculados mediante el método de superposición.

Figura 10.

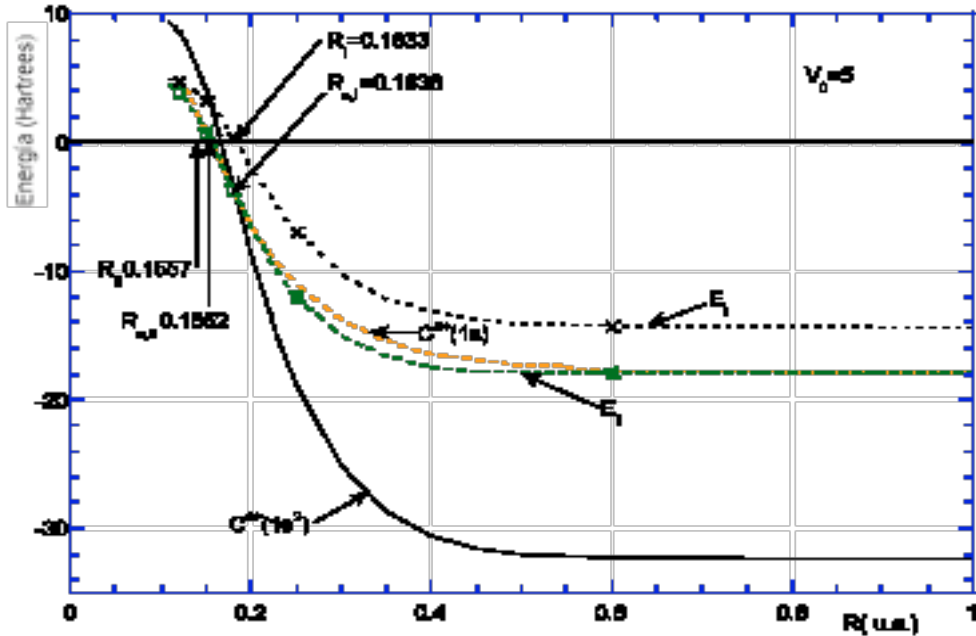
Evolución de los potenciales de ionización contra el radio de confinamiento para el He. Curva verde continua es la evolución del primer potencial de ionización E_I . Línea cortada con cruces es el potencial obtenido a través del método de superposición. El segundo potencial de ionización E_{II} es la curva continua color naranja y la curva cortada con cuadros es el ión de He^+ independiente.



Para sistemas helioides con carga nuclear grande; observamos un comportamiento muy peculiar. Las diferencias entre los radios críticos de “ionización” calculados por ambos métodos no son muy apreciables, como puede verse de la Figura 11 en donde se presentan las curvas de energía basal del C^{4+} y C^{5+} tomando los valores correspondientes de la Tabla III para una altura de barrera $V_0 = 5$ y empleando el método de superposición. E_I y E_{II} son los valores obtenidos mediante el método de partición para el primero y segundo potencial de ionización. Esto lo podemos explicar debido a que los electrones se sienten más atraídos al núcleo debido a que su carga nuclear es grande.

Figura 11.

La figura muestra el comportamiento de la energía del estado base del sistema helioide C^{4+} y el hidrogenoide C^{5+} con altura de barrera $V_0 = 5$. Las flechas nos indican el radio crítico de la primera “ionización” $E_I = 0$, el cual corresponde a $R_I = 0.1833$ u.a. y $E_{II} = 0$ (segunda “ionización”, $R_{II} = 0.1557$ u.a.). Los valores del radio crítico estimado a través de la superposición de curvas del He y el He^+ en $R_{s,I} = 0.1836$ u.a., primera “ionización” y $R_{s,II} = 0.1552$ u.a., segunda “ionización” respectivamente.



2.5 Conclusiones

Creemos que no es necesario superponer las curvas de sistemas independientes para encontrar los radios críticos de “ionización” para átomos que contienen dos electrones, sin embargo, pensamos que es importante señalar, que si tratamos de forma consistente el Hamiltoniano para dicho sistema, éste mismo nos proporciona la evolución de los potenciales de ionización; así como el comportamiento de los electrones desligados, hasta su posible radio de escape umbral, (lugar donde se lleva a cabo la verdadera ionización) en una misma curva para todo el proceso. Recordemos que el radio umbral de escape dependerá del tipo de barrera de confinamiento, es decir, para nuestro caso se propuso una barrera tipo escalón. Este potencial representa de manera promedio la interacción del sistema con el medio pero no es la única forma de modelarlo. Por otra parte, modelar potenciales de interacción con el medio más “realistas” podría ser una línea de investigación abierta.

Capítulo 3

Átomos multielectrónicos libres y confinados en cavidades esféricas impenetrables estudiados mediante el formalismo de Thomas-Fermi-Dirac-Weizsäcker.

El objetivo de este capítulo es presentar una forma alternativa de calcular la energía del estado base de átomos multielectrónicos libres y confinados en simetría esférica con paredes impenetrables. Estudiamos estos sistemas a través del formalismo del funcional de la densidad de Thomas-Fermi-Dirac-Weizsäcker (TFDW) y el método variacional.

3.1 Antecedentes

La teoría de funcionales de la densidad (DFT) ha sido desarrollada y usada exitosamente para estudiar átomos de muchos electrones y moléculas. Sin embargo, aún hay trabajo en la dirección de investigar el funcional de energía cinética y el funcional de energía de intercambio, lo cual puede constituir un mayor avance para (DFT) y convertirse en un método *ab initio* alternativo al método Hartree-Fock (HF) para estudiar átomos y moléculas de capas abiertas y cerradas.

Las ideas básicas de la teoría (DFT) fueron propuestas por Hohenberg y Kohn [1] y después desarrolladas por Kohn y Sham [2] las cuales han crecido aceleradamente. Sin embargo, consideramos que es necesario re-explorar algunas viejas ideas de las cuales podría desprenderse información adicional sobre lo adecuado del funcional de la densidad básico de Thomas-Fermi-Dirac-Weizsäcker (TFDW) (**Apéndice I**). En su versión original, el modelo de Thomas-Fermi (TF) no tiene la posibilidad de predecir la estructura atómica de capas, inclusive introduciendo la corrección de Weizsäcker a la energía cinética y de Dirac para la energía de intercambio (TFDW). Sin embargo, el modelo de TFDW permite representar a la energía del átomo como un funcional de la densidad en el que es posible tomar en cuenta representaciones adecuadas para la densidad electrónica asociadas a la estructura de capas.

En este capítulo se aprovechan las ideas de Wang y Parr [3-4], extendidas por Hernández y Gázquez [5], sobre el modelo del átomo empleando propiedades conocidas

de densidades electrónicas orbitales. Estas propiedades son explotadas y adaptadas al caso de átomos de muchos electrones bajo confinamiento.

Wang y Parr [3-4] han mostrado que el funcional de *TFDW* puede incorporar información sobre las características de la estructura de capas atómica a través del uso de densidades atómicas formadas por representaciones exponenciales decrecientes para cada capa y requiriendo ortogonalidad entre las diferentes capas. Empleando estas ideas, estos autores lograron acuerdo cuantitativo razonable con densidades precisas y energías correspondientes (con diferencias del 5%) para el caso de varios sistemas atómicos. Este esquema fue extendido más tarde por Hernández y Gázquez [5], quienes usaron la densidad de energía de intercambio de Kohn-Sham, adicionando la corrección de Hodges [6] a cuarto orden de la expansión en series del gradiente de la densidad de la energía cinética. Estos autores usaron densidades electrónicas de prueba a partir de orbitales construidos mediante una ortogonalización de Schmidt entre funciones radiales tipo Slater idénticas a aquellas utilizadas como base mínima en los cálculos HF de Clementi et. al. [7]. En general, estos autores concluyeron que aunque se observa una mejor descripción de la densidad de carga radial y energía del He y Ne, para átomos más grandes como Ar y Kr, aún se observa un gran desacuerdo con cálculos HF.

En contraste con el método descrito anteriormente, en este capítulo emplearemos el funcional de *TFDW* en donde cada orbital atómico es construido a partir de orbitales tipo Slater sin nodos no necesariamente ortogonales entre sí (para las mismas simetrías). Supondremos entonces que los términos fuera de la diagonal de la matriz de traslape son cero, lo cual corresponde a la aproximación de Desprecio Total de Traslape Diferencial (CNDO) introducido por Pople y Segal [8-9]. Mostraremos que la minimización del funcional de energía de *TFDW* relativa a los parámetros orbitales producen una energía total en muy buen acuerdo con los cálculos correspondientes HF [10] para átomos multielectrónicos libres así como bajo confinamiento [11-13]. Mostraremos también que la descripción de la densidad electrónica radial así como la estructura de capas son moderadamente representadas al compararse con las provenientes de cálculos HF, excepto para la posición y amplitud de las capas K y L, donde hay un acuerdo muy satisfactorio.

3.2 Motivación

El estudio de átomos multielectrónicos confinados hasta ahora se reduce a unos cuantos artículos en la literatura, todos ellos basados en metodologías sofisticadas tipo HF y teoría DFT de Kohn-Sham [11-16]. Los resultados que se presentan en este capítulo son los primeros publicados en su género, en donde se emplea el formalismo $TFDW$ para átomos multielectrónicos confinados. La simplicidad y confiabilidad de los resultados obtenidos mediante este procedimiento, comparados con los obtenidos con los métodos más sofisticados pone de manifiesto su utilidad en el estudio de estos sistemas. Un elemento importante que agrega flexibilidad al método $TFDW$ es el factor de Weizsäcker λ , el cual ha sido utilizado como parámetro que permite calibrar la energía del sistema libre, a partir de lo cual se estudia al sistema confinado. Por este motivo, en lo sucesivo, al método se le denotará como $TFD\lambda W$.

Como todo método nuevo, su calibración es importante. Por lo que en este capítulo se inicia con el análisis del método $TFD\lambda W$ para átomos libres, comparando con cálculos precisos HF tanto las energías como densidades electrónicas. Hecho esto, el método se aplica a varios sistemas confinados por cajas esféricas impenetrables.

3.3 Método

Consideremos a un átomo multielectrónico encerrado dentro de una cavidad esférica impenetrable de radio R y observemos la evolución de la energía del estado base cuando el volumen se reduce. Este problema ha sido tratado a través de la teoría de HF por Ludeña [11,12] y más recientemente por Connerade et. al. [13] y a través de la teoría de Kohn y Sham por Garza et. al. [14-16]. Sin embargo hasta donde sabemos, no se ha hecho el intento de usar funcionales $TFD\lambda W$ para este problema antes del presente trabajo. Como se mencionó en la introducción, estamos interesados en analizar la capacidad del funcional de densidad $TFD\lambda W$ para obtener valores de la energía del estado base de átomos multielectrónicos libres y confinados cuando usamos una descripción apropiada de la densidad orbital.

Construyamos el funcional $TFD\lambda W$, para átomos confinados dentro de una cavidad esférica de radio R como:

$$E[\rho, R] = T[\rho, R] + V_{ne}[\rho, R] + V_{ee}[\rho, R], \quad (1)$$

$T[\rho, R]$ es la energía cinética, la cual se expresa en función de dos términos,

$$T[\rho, R] = T_0[\rho, R] + \lambda T_w[\rho, R], \quad (2)$$

donde

$$T_0[\rho, R] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int_{\Gamma} \rho^{5/3} d\tau, \quad (3)$$

es el término original para la energía cinética de Thomas-Fermi [18,19], mientras el segundo término corresponde a la expansión del gradiente [3-5,17] y es la corrección por inhomogeneidad de Weiszäcker [20].

$$T_w[\rho, R] = \frac{1}{8} \int_{\Gamma} \frac{\nabla \rho \cdot \nabla \rho}{\rho} d\tau, \quad (4)$$

Aquí y en lo sucesivo, Γ indica el dominio de integración dentro del volumen de confinamiento. El factor λ mostrado en el término de Weiszäcker [ecuación (2)] se ha establecido formalmente como $\lambda = 1/9$ del análisis de la corrección a segundo orden de la expansión en serie del gradiente de energía cinética de Thomas-Fermi [21]. Sin embargo, otros valores para λ han sido propuestos empíricamente para un mejor acuerdo con los valores obtenidos HF [17, 22]. Por esta razón, la funcional descrita en la ecuación (1) es conocida por $TFD\lambda W$.

El término de interacción electrón-núcleo está dado como:

$$V_{ne}[\rho, R] = -Z \int_{\Gamma} \frac{\rho}{r} d\tau, \quad (5)$$

con Z la carga nuclear. Por otra parte, $V_{ee}[\rho, R]$ es la interacción electrón-electrón y puede separarse en dos partes,

$$V_{ee}[\rho, R] = J[\rho, R] + K[\rho, R], \quad (6)$$

donde la cantidad,

$$J[\rho, R] = \frac{1}{2} \int_{\mathbf{r}} \rho \varphi d\tau, \quad (7)$$

es la interacción Coulombiana clásica electrón-electrón, φ es el potencial electrostático debido a la densidad de carga total ρ . El último término de la ecuación (6), corresponde a la aproximación de Dirac, para la energía de intercambio [23] dada como:

$$K[\rho, R] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int_{\mathbf{r}} \rho^{4/3} d\tau. \quad (8)$$

Siguiendo a Wang y Parr, el procedimiento de optimización variacional del funcional de la energía dado por la ecuación (1) puede definirse por una representación apropiada para la densidad electrónica de prueba $\rho(\xi_1, \dots, \xi_n; r, R)$ donde ξ_i son parámetros variacionales tales que:

$$\frac{\partial E(r, R, \xi_i)}{\partial \xi_i} = 0, \quad (i = 1, \dots, n), \quad (9)$$

con la restricción

$$N = \int_{\mathbf{r}} \rho d\tau, \quad (10)$$

donde N es el número total de electrones. En nuestro caso tratamos con átomos neutros ($N = Z$).

La función orbital prueba propuesta es una función sin nodos, de orbitales tipo Slater promediados angularmente:

$$\phi_i(r) = N_i r^{n_i-1} e^{-\xi_i r} (1 - r/R)^{1/2}, \quad (11)$$

donde n_i el número cuántico principal asociado al orbital “ i ” y ξ_i el exponente correspondiente. La función ϕ_i , cumple con las condiciones a la frontera de Dirichlet impuestas y se satisfacen para cada orbital (y densidad), cuando $\phi_i = (r = R) = 0$. También, la potencia 1/2 en el término de corte se escoge por simplicidad en este análisis, aunque pueden escogerse otras opciones convenientes para ciertas aplicaciones. Por ejemplo, si requiriésemos que la densidad y su pendiente sean cero en la frontera, es más apropiado usar el exponente 1.

Siguiendo las ideas de Pople y Segal para el método CNDO [8-9], suponemos que los orbitales atómicos ϕ_i forman un conjunto ortonormal, tal que, sus integrales de traslape satisfacen la condición:

$$S_{ij} = \langle i | j \rangle = \delta_{ij}, \quad (12)$$

y la densidad electrónica total está dada como:

$$\rho = \sum_k^{occ} \omega_k |\phi_k|^2, \quad (13)$$

con ω_k la población electrónica del orbital k y la suma se hace sobre todos los orbitales ocupados.

Desde luego, estas suposiciones parecen demasiado arbitrarias, porque sabemos que, en este caso, los orbitales atómicos de la misma simetría tienen traslape no cero y aquellos de simetría diferente son ortogonales en virtud de su dependencia angular a través de los armónicos esféricos [(no se muestran en la ecuación (11)]. Sin embargo, dentro de esta aproximación, nos interesa explorar la robustez del funcional de densidad de energía de $TFD\lambda W$ para analizar el problema.

Dos aspectos importantes a considerar en el modelo.

Usando las expresiones dadas en las ecuaciones (11)-(13) dentro de las ecuaciones (2)-(8), el funcional de la energía $E[\rho, R]$ puede construirse y optimizarse de acuerdo con las ecuaciones (9) y (10). Sin embargo, antes de proceder con el tratamiento, es conveniente discutir primero dos aspectos importantes: uno relacionado con el criterio para definir la segunda constante de integración del potencial electrostático resultante de la solución a la ecuación de Poisson para el sistema confinado. El otro aspecto está relacionado con el manejo de la singularidad en el término de Weizsäcker [ec. (4)] cuando $\rho = 0$ en $r = R$. A continuación analizamos cada uno de estos aspectos.

Potencial electrostático (Ecuación de Poisson)

Uno de los puntos importantes del cálculo es la obtención del potencial electrostático $V(r)$, debido a la densidad de carga de cada orbital electrónico. Como es bien sabido, esto se logra a través de la ecuación de Poisson, la condición a la frontera en el origen nos lleva inmediatamente a la definición de la primera constante de integración. De hecho la expansión en serie del potencial electrostático $V(r)$ (electrónico más nuclear) cerca del origen produce (γ y β son constantes no relevantes para la presente discusión):

$$V(r) = Z/r - (\gamma - C_1)/r - \beta + C_2 + \dots \quad (14)$$

Lo interesante de este punto es la obtención de las constantes que deben satisfacer las condiciones a la frontera.

Recordemos que en el caso libre, la primera constante $C_1 = \gamma$, se determina con la condición:

$$r \rightarrow 0, V(r) \rightarrow \frac{Z}{r}, \quad (15)$$

y $C_2 = 0$, cuando se cumple la siguiente condición a la frontera:

$$r \rightarrow \infty, V(r) \rightarrow 0. \quad (16)$$

Cuando el sistema está confinado no es tan obvio cómo obtener la constante C_2 ; debido a que ahora la frontera es $r = R$. La constante aditiva C_2 es arbitraria y una elección juiciosa es necesaria – sobre una base física- para definirla, como discuten Slater y Krutter [24] en su análisis de soluciones a la ecuación de Thomas-Fermi para átomos de tamaño finito. Una inspección de la ecuación (14) podría sugerir tomar $C_2 = \beta$, $C_2 = 0$ ó $C_2 = V(R)$, tal que recuperemos el caso libre cuando $R \rightarrow \infty$. Ninguna de estas posibilidades lleva a un comportamiento razonable de la energía cuando el radio de confinamiento cambia. Entre las diferentes posibilidades, encontramos un criterio que lleva a la determinación de la constante aditiva que puede entenderse mejor con el siguiente ejemplo:

Supongamos que se ha obtenido el potencial electrostático del orbital 2s mediante la solución a la ecuación de Poisson a partir de una densidad de carga dada por las ecuaciones (11) y (13). El comportamiento del potencial al origen es:

$$\varphi_{2s}(r) \approx - \left[C_1 - B \left(\frac{5 - 2\xi_{2s} R}{2\xi_{2s}^6 R} \right) \right] r^{-1} + \left[C_2 - B \left(\frac{2 - \xi_{2s} R}{2\xi_{2s}^5 R} \right) \right] + \dots, \quad (17)$$

con B una constante no relevante para el caso. De la ecuación anterior la primera constante de integración se obtiene al garantizar que $\varphi(r)$ no diverja cuando $r \rightarrow 0$:

$$C_1 = B \left(\frac{5 - 2\xi_{2s} R}{2\xi_{2s}^6 R} \right), \quad (18)$$

y la segunda constante se expresa como:

$$C_2 = B \left(\frac{2 - \xi_{2s} R}{2\xi_{2s}^5 R} \right) = \frac{B}{\xi_{2s}^5 R} \left(1 - \xi_{2s} \frac{R}{2} \right) \approx \frac{B}{\xi_{2s}^5 R} e^{-\xi_{2s} R/2}. \quad (19)$$

El último término de la ecuación (19) es la mejor elección para la constante C_2 pues cuando $R \rightarrow \infty$, $C_2 \rightarrow 0$; mientras que para valores pequeños de R , C_2 adquiere el comportamiento correcto, para la evolución de la energía.

Del mismo modo se han calculado todas las constantes para los distintos orbitales, los cuales nos permiten obtener un desarrollo satisfactorio en la evolución de la energía total en función de R . Este procedimiento es fundamental para el estudio de átomos confinados dentro de la aproximación $TFD\lambda W$ presentada aquí. Sin embargo, es pertinente mencionar que la representación exponencial de la constante aditiva (“aproximación de cerradura”) [25], como en la ecuación (19), constituye una buena aproximación para radios de confinamiento no muy pequeños ($R > 1$), como lo muestran cálculos recientes en donde la interacción electrón- electrón es calculada exactamente empleando la expansión multipolar [26]. La ventaja de usar la aproximación de cerradura es que los cálculos pueden realizarse analíticamente y con resultados precisos, para $R > 1$ lo cual reduce el tiempo de cómputo en el proceso de optimización de la energía. En este trabajo se ha empleado esta aproximación en todos los casos.

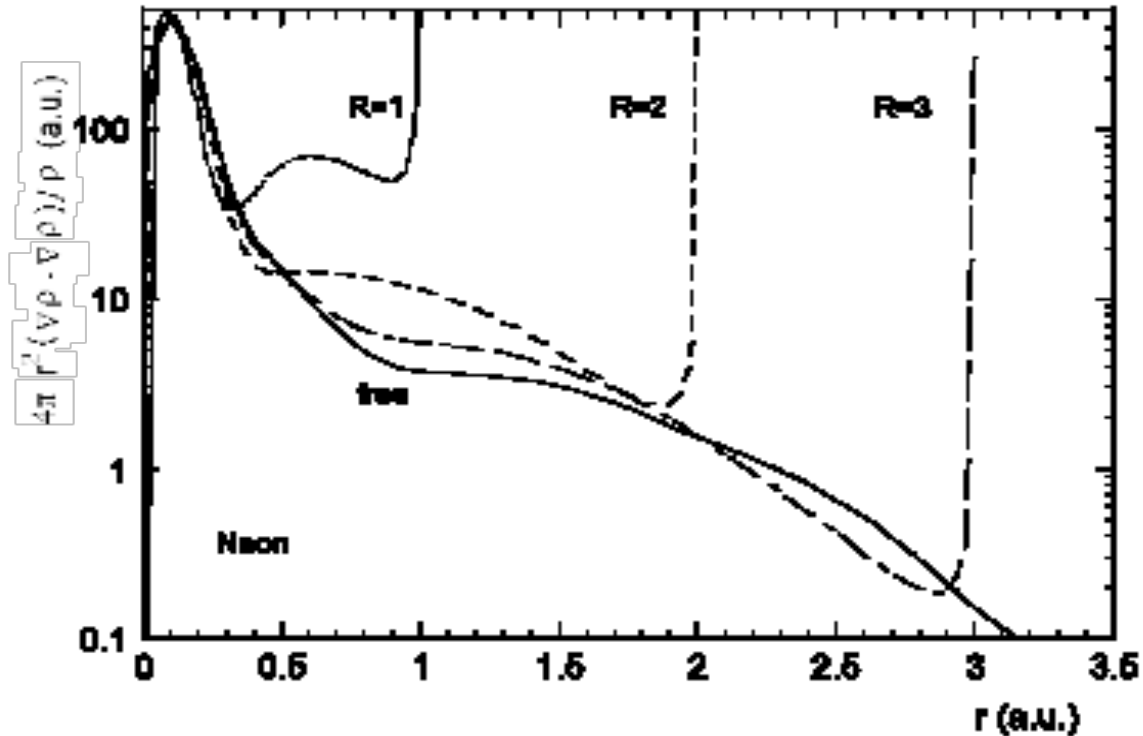
Singularidad en el término de energía cinética de Weizsäcker

El segundo aspecto es la singularidad que implica la densidad electrónica en $\rho(r = R) = 0$ en el término de Weizsäcker [ecuación (4)]. Un análisis cuidadoso para todos los sistemas tratados indica que hay una singularidad relevante solamente para radios de confinamiento $R \leq 1$ y números atómicos Z pequeños, como puede apreciarse en la Figura 1, donde el integrando de la ecuación (4) es graficado contra la distancia radial para el Ne con diferentes valores de R . De esta figura, la singularidad es claramente localizada en $r = R$, donde el rápido crecimiento de la curva, es una consecuencia del confinamiento sobre la densidad electrónica. La prueba numérica indica que lo calculado en las ecuaciones de energía cinética de (2)- (4) es estable después de definir una región de exclusión $\delta = 10^{-6}$ alrededor de la singularidad. Las razones para esta estabilidad podría ser explicada en el trabajo de Silverstone y Stuebing [27] sobre los valores esperados de la energía cinética con funciones de onda aproximadas discontinuas. En todos los casos, la integración de la ecuación (4) fue

realizado numéricamente definiendo la región de exclusión $\delta = 10^{-6}$ alrededor de la singularidad.

Figura 1.

Comportamiento del término de la densidad de energía cinética de Weizsäcker para el átomo de Ne, en función del radio de confinamiento para cajas esféricas duras y radios $R=1,2$ y 3 u.a.



Nótese que, para el átomo libre, los problemas descritos anteriormente no aparecen. A continuación analizaremos la potencialidad del método $TFD\lambda W$ para el caso de átomos libres, lo cual permitirá contar con un referente importante para el tratamiento correspondiente a los sistemas confinados.

3.4 Resultados para el caso de átomos libres.

Como se mencionó en la sección anterior, el factor λ en el término de Weizsäcker [ecuación (2)] será utilizado como parámetro que nos permita obtener energías cercanas a las obtenidas mediante cálculos HF. Para ejemplificar esto, hemos empleado varios valores del parámetro λ para calcular la energía de varios sistemas atómicos, del He al Kr y compararlos con los cálculos obtenidos con otros métodos. En la Tabla I, se muestran los valores de la energía optimizados para un conjunto de átomos libres y

neutros comparados con los correspondientes cálculos HF [10], Wang y Parr [3,4] y Hernández y Gázquez [5].

Tabla I.

Valores de la energía del estado base para un conjunto de átomos de la tabla periódica. Las unidades de los valores mostrados en la tabla son hartrees.

Átomo	$-E_{TFD(1/9)W}$	$-E_{TFD(1/8)W}$	$-E_{TFD(1/5)W}$	$-E^{(b)}$	$-E^{(c)}$	$-E^{(d)}$	$-E^{(e)}$	$-E^{(f)}$	$-E_{HF}^{(g)}$
He	2.62	2.59	2.42		2.886		2.848	2.86	2.862
Li	7.10	7.01	6.58	7.565				7.40	7.433
Be	14.29	14.13	13.31	14.67			14.786	14.68	14.573
B	24.51	24.24	22.90	24.58					24.529
N	55.18	54.63	51.85	53.67			55.326		54.401
Ne	129.59	128.40	122.43	123.1	127.353	125.893	128.70	130.01	128.547
Mg	201.16	199.41	190.62				198.43	200.60	199.615
Ar	531.98	527.85	506.20		527.562		521.62	526.83	526.817
K	605.60	600.98	577.09					599.26	599.165
Ca	684.77	679.62	653.77			666.688	671.15	677.24	676.758
V	956.42	949.52	915.053						942.884
Fe	1282.27	1273.37	1228.56						1262.443
Cu	1663.83	1652.65	1596.35						1638.962
Zn	1803.56	1792.01	1731.63			1762.61			1777.848
Ge	2104.34	2090.62	2019.64						2075.359
Kr	2787.12	2769.44	2681.33		2793.115	2719.37	2742.7	2754.79	2752.055

a) Las etiquetas marcadas con $TFD(\lambda)W$ corresponden a $\lambda=1/9, 1/8$ y $1/5$. Ref. [28].

b) Ref. [3-4]; c) Ref. [5]; d) Ref. [29]; e) Ref. [30]; f) Ref. [31]; g) Ref. [10].

En esta tabla también se incluyen otros resultados para comparación, como por ejemplo aquellos que hacen un tratamiento cuántico en la vecindad del núcleo, basados en el método Thomas-Fermi y Thomas-Fermi-Dirac, [29], el tratamiento de simetrización para la funcional de energía cinética no local, con una densidad promedio anisotrópica (ADA) [30] y la aproximación pesada de la densidad no local (WDA) [31]. El valor de $\lambda = 1/8$ reproduce los mejores valores de energía relativos a cálculos HF y compiten con los cálculos WDA, los cuales parecen ser los más precisos de entre los

cálculos tipo Thomas- Fermi. En todos los casos se satisface el Teorema del Virial, por otro lado, la energía total tiene generalmente una diferencia de 0.1% con los valores estimados HF excepto para valores bajos Z ($2 \leq Z \leq 5$). Nótese que en la mayor parte de los sistemas, las energías $TFD(1/8)W$ están sistemáticamente debajo de los valores HF por el mismo porcentaje de diferencia, entre 1 y 10 %, indicando que el mejor valor de este parámetro es para $\lambda = 1/8$, en contraste a los estudios previos que sugieren $\lambda = 1/5$ [21] y otros [17,22]. Sin embargo, notamos que la razón de la diferencia en la elección óptima del valor de λ puede estar inherentemente relacionada con el tipo de aproximación. En nuestro cálculo hemos permitido la libre evolución de los parámetros orbitales hasta que la energía total dada en la ecuación (1) alcance su mínimo valor sujeto a la condición de normalización [ecuación (9)]. Esto difiere del trabajo de Hernández y Gázquez, donde se incorpora una restricción adicional $\xi_{ns} = \xi_{np}$ para orbitales dentro de la misma capa (además de usar una base ortogonal).

La Tabla II muestra los mejores parámetros orbitales de algunos átomos seleccionados de la tabla periódica, obtenidos después de optimizar la funcional $TFD\lambda W$, con $\lambda = 1/8$. Por inspección, los valores indican una cercanía para orbitales de la capa K con aquellos obtenidos originalmente por Clementi y Raimondi [7] usando un conjunto base mínimo de cálculos tipo HF. Sin embargo, los parámetros para otros orbitales difieren sustancialmente, lo cual podría atribuirse al carácter no ortogonal y sin nodos de los orbitales atómicos usados en este estudio.

En la figura 2 (a-f) se compara la distribución de carga radial del Litio, Neón, Silicio, Argón, Calcio y Kriptón, (curvas con puntos) calculadas con $TFD(1/8)W$ contra las tipo HF (curvas continuas). Como es de esperarse del análisis previo, las características de las capas son moderadamente reproducidas excepto el pico en la capa K. Nótese sin embargo, que la posición de las capas K y L es más definida para átomos con $Z > 10$. En el caso del Kriptón, es también notable esta característica, así como el comportamiento asintótico correcto.

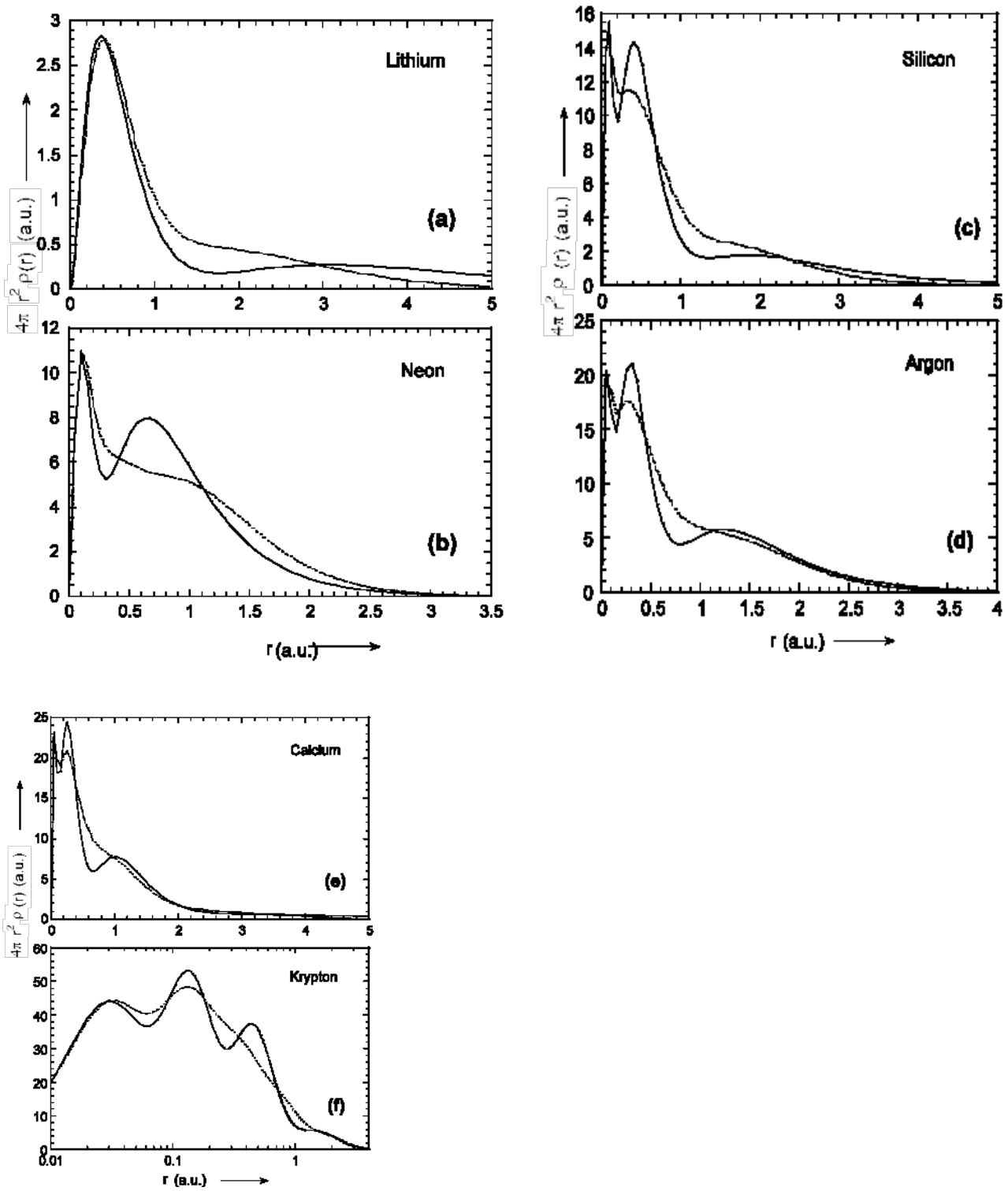
Tabla II.

Se muestran los mejores parámetros orbitales para el estado base de átomos libres obtenidos después de optimizar la funcional de la energía de TFD(1/8)W. Los valores entre paréntesis corresponden a los calculados por Clementi-Raimondi (Single-Zeta) [7].

Átomo	ξ_{1s}	ξ_{2s}	ξ_{2p}	ξ_{3s}	ξ_{3p}	ξ_{4s}	ξ_{3d}	ξ_{4p}
He	1.57037 (1.6875)							
Li	2.55235 (2.69063)	1.05692 (0.63961)						
Be	3.54836 (3.68478)	1.42164 (0.95603)						
B	4.55849 (4.67939)	2.05527 (1.28808)	0.99375 (1.21066)					
N	6.59768 (6.66507)	3.38293 (1.92368)	1.46496 (1.91703)					
Ne	9.67590 (9.64200)	5.48817 (2.87923)	2.06103 (2.87923)					
Mg	11.76150 (11.60880)	6.82008 (3.69601)	2.90497 (3.91288)	1.33922 (1.10250)				
Si	13.86020 (13.57450)	8.12421 (4.51060)	3.76604 (4.97254)	2.00485 (1.63429)	1.60051 (1.42841)			
Ar	18.08160 (17.50730)	10.71390 (6.11518)	5.50149 (7.00409)	3.90858 (2.58564)	2.18202 (2.25467)			
K	19.14180	11.34470	5.95581	4.26005	2.56374	1.29965		
Ca	20.20440	11.97030	6.41473	4.58075	2.94994	1.56869		
V	23.39690	13.82100	7.81109	5.37609	4.15865	2.68549	1.47729	
Fe	26.59770	15.7075	9.20273	4.48724	5.87129	4.20259	1.86247	
Cu	29.81310	17.58530	10.60450	6.66496	6.67718	1.21892	2.72315	
Zn	30.87630	18.19150	11.09780	6.86750	6.99212	6.09266	2.40198	
Ge	33.00720	19.39990	12.06328	7.50866	7.77131	6.95344	2.90454	1.42514
Kr	37.09510	22.32520	13.96380	8.25558	9.45648	8.60998	3.94612	2.18436

Figura 2.

La distribución de carga radial del Litio, Neón, Silicio, Argón, Calcio y Kriptón, (curvas con puntos) calculadas con $TFD(1/8)W$ contra las tipo HF (curvas continuas).



En la Tabla III, se muestra la posición y amplitud del pico de la capa K para varios sistemas atómicos, comparadas con los valores más precisos obtenidos a través de la aproximación HF y con aquellos obtenidos por otros métodos [10, 29, 31, 33]. Se observa un buen acuerdo cuantitativo con los valores correspondientes HF para todos los sistemas y diferencias notables con otros métodos más elaborados, basados en modelos estadísticos.

Tabla III.

Densidad electrónica en el núcleo en (u.a.) obtenida con la funcional de TFD(1/8)W comparada con otras densidades más precisas estimadas con HF.

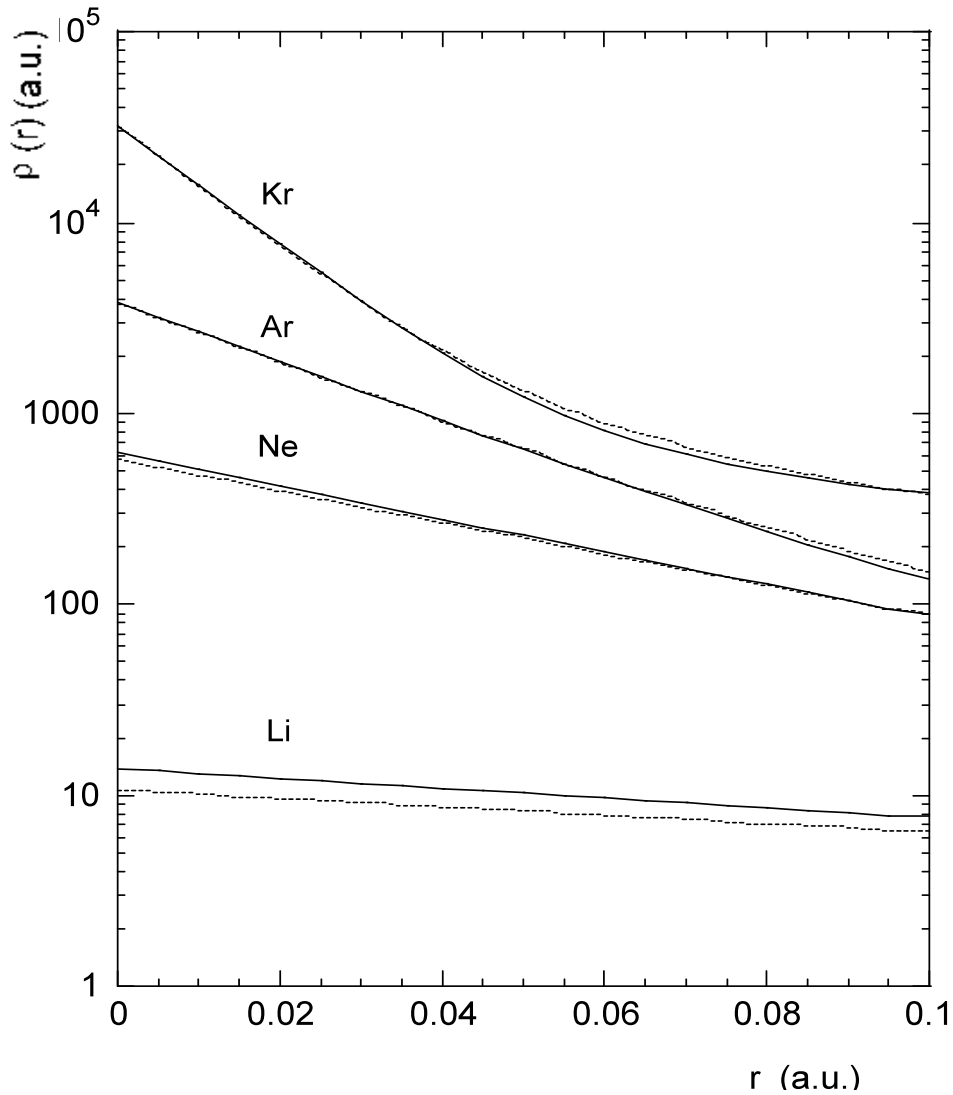
Átomo	$\rho(0)_{TFD(1/8)W}$	$\rho(0)^{(a)}$	$\rho(0)^{(b)}$	$\rho(0)^{(c)}$	$\rho(0)_{HF}^{(d)}$
He	2.49		3.6	5.208	3.60
Li	10.59				13.83
Ne	576.70	653.47	556	788.2	620.15
Si	1695.7				1765.42
Ar	3763.5		3365.6	4811	3840.20
Zn	18739.4	19071.92			18448.59
Ca	5250.70	5513.45			5133.83
Kr	32496	33358	27807	40064	32228.20

(a) Ref. [29]; (b) Ref. [31]; (c) Ref. [33]; (d) Ref. [10]

Este aspecto, junto con el comportamiento correcto de la densidad electrónica radial para las capas K observadas en la figura 2 (a-f) apunta hacia una característica importante del método $TFD(1/8)W$, es decir, satisface la condición cúspide de Kato [34-37]. Una prueba de esta afirmación puede obtenerse de la Figura 3, donde graficamos la densidad como función de la distancia al núcleo para $TFD(1/8)W$ (línea con puntos) y cálculos HF [10] (línea continua) para distintos sistemas.

Figura 3.

Comportamiento de la densidad electrónica para el Kriptón, Argón y Litio cerca del núcleo (curvas con puntos) calculadas con $TFD(1/8)W$ contra las tipo HF (curvas continuas).



Podemos concluir, de lo analizado, que el método $TFD\lambda W$ permite estimar la energía basal de átomos multielectrónicos libres con precisión razonable, así como características promedio adecuadas para la densidad electrónica radial. Esto nos da cierta confiabilidad para estudiar los mismos sistemas bajo condiciones de confinamiento.

3.5 Resultados para átomos confinados (barrera impenetrable).

Ahora ponemos nuestra atención para el caso de átomos confinados en una cavidad esférica impenetrable con radio finito y analizaremos la evolución de la energía total del estado base mientras el tamaño de la caja se reduce. En este caso, para un radio R dado de la caja, el funcional de la densidad de $TFD(1/8)W$ es optimizado como se ha discutido antes. En la Tabla IV, se muestran los valores de la energía total, energía cinética y parámetros orbitales como función de R para algunos átomos de la tabla periódica, comparados con los cálculos HF para los valores de la energía correspondientes de Ludeña y Gregori [11,12].

Tabla IV

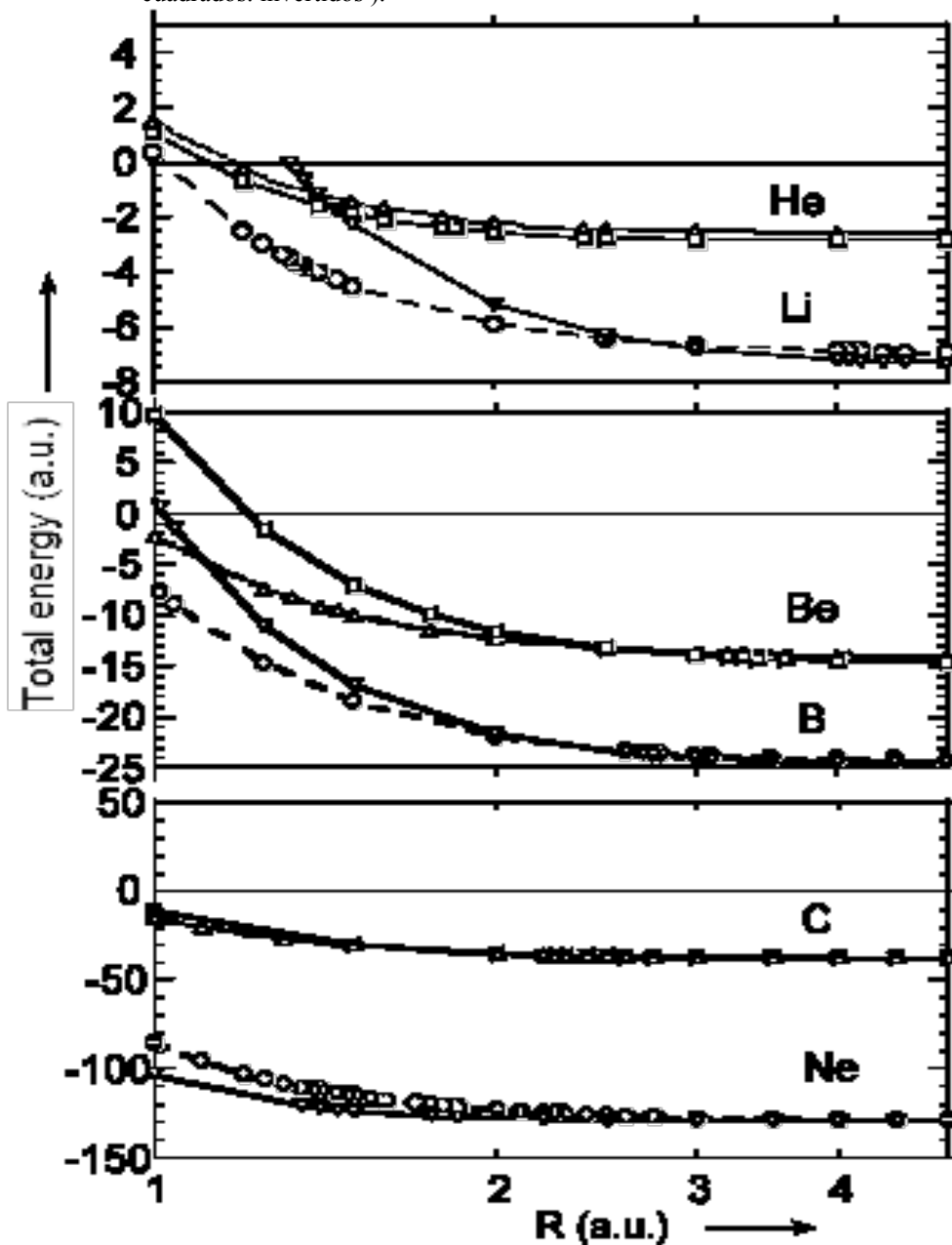
Energía total ($E_{TFD(1/8)W}$), energía cinética ($\langle K \rangle$) y parámetros orbitales, (ζ_i) obtenidos en este trabajo para átomos B, C, Ne y Ca confinados como función del radio (R); también se muestran los correspondientes valores HF dados por Ludeña [11,12] para B, C, y Ne. Todas las cantidades en unidades atómicas.

átomo	R(u.a.)	$-E_{TFD(1/8)W}$	$-E_{HF}^{(a)}$	$\langle K \rangle^{(b)}$	ζ_{1s}	ζ_{2s}	ζ_{2p}	ζ_{3s}	ζ_{3p}	ζ_{4s}
B	5.0	24.176	24.492	24.464	4.45258	1.4711	1.97812			
	4.0	24.074	24.389	24.780	4.43093	1.65328	1.65347			
	3.0	23.689	23.945	25.887	4.40434	1.73921	1.73921			
	2.0	21.845	21.604	29.687	4.35468	2.04317	2.04317			
	1.5	18.468	16.830	35.049	4.26823	2.41202	2.41202			
	∞	37.683	37.688	37.683	5.57071	2.70341	1.23526			
C	5.0	37.567	37.668	38.055	5.47361	2.52875	1.29362			
	4.0	37.407	37.603	38.394	5.44864	2.38861	1.46103			
	3.0	36.971	37.257	39.359	5.41386	1.95635	1.95635			
	2.0	34.793	35.059	44.486	5.38896	2.20629	2.20629			
	1.5	30.472	30.217	52.171	5.35735	2.54212	2.54212			
Ne	4.5	128.238	128.535	129.010	9.56438	5.36513	1.95014			
	4.0	128.101	128.523	129.621	9.55227	5.34519	1.95503			
	3.0	127.232	128.415	132.339	9.52203	5.26512	2.02487			
	2.0	122.787	127.231	141.850	9.48471	4.85826	2.35794			
	1.5	115.009	123.310	153.517	9.45004	3.08702	3.08861			
Ca	5.5	678.969		681.312	20.1129	11.8845	6.31784	4.50237	2.84009	2.06591
	5.0	678.713		681.853	20.1038	11.8721	6.30832	4.51174	2.82355	2.20307
	4.0	677.708		683.755	20.0722	11.8295	6.28785	4.53982	2.77686	2.66333
	3.0	674.738		690.400	20.0428	11.7492	6.28835	4.20657	2.86644	3.43568
	2.5	670.968		698.084	20.0208	11.6608	6.31219	3.24512	3.23454	3.94078
	2.0	662.176		716.507	19.9824	11.6428	6.29861	3.5103	3.50994	4.42675

a) Ref. [11,12]; b) Ref. [28]

Puede observarse de la Tabla IV, un razonable acuerdo general cuantitativo en todos los casos, reflejando la habilidad del método $TFD(1/8)W$ descrito aquí, para la energía del estado base de átomos multielectrónicos confinados. En la Figura 4 se muestra la dependencia de la energía con el radio confinamiento calculado aquí y comparado con los cálculos de Ludeña para el He, Li y Be.

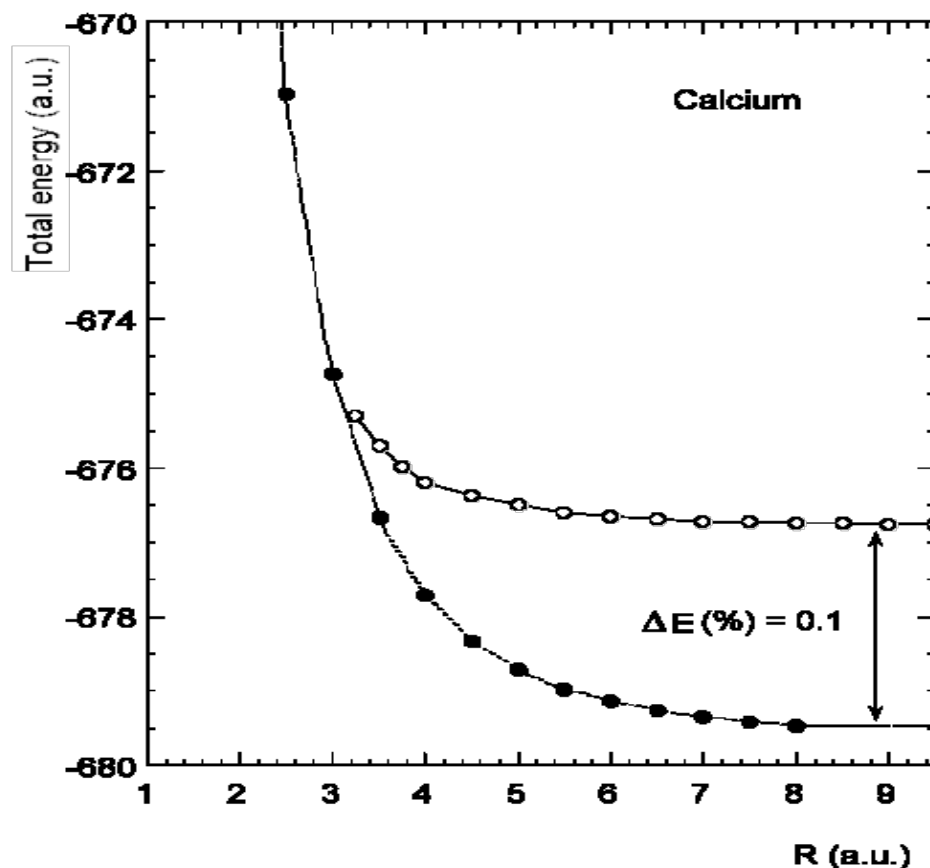
Figura 4.
Energía total del estado base de átomos confinados como función del radio R , (curvas con triángulos y círculos abiertos) calculadas con $TFD(1/8)W$ contra las tipo HF[11,12] (curvas con triángulos y cuadrados invertidos).



Se observa un buen acuerdo cuantitativo para radios de caja $R > 2$; sin embargo, mientras R se hace pequeña las diferencias se incrementan. Notamos, sin embargo, que para los cálculos del campo autoconsistente (SCF) de Ludeña la optimización se realizó sin un conjunto base completo para cada valor de R y suponiendo que el tamaño extendido de la base de orbitales podría compensar la falta de optimización de los exponentes en el tratamiento HF de átomos comprimidos. Un cálculo reciente HF por Connerade et. al.[13] para elementos de la tercera y cuarta fila en la tabla periódica, bajo las mismas condiciones de confinamiento, permite una comparación alternativa. Estos autores no proporcionan tablas de los valores de energía reportados; por lo que no es posible hacer una comparación más detallada. Sin embargo, proporcionan una gráfica del comportamiento de la energía del estado base del Calcio, de la que se tomaron los valores aproximados para hacer una comparación. En la Figura 5, se muestran los valores de la energía del estado base del átomo de Calcio en función del radio de confinamiento. Nuestros valores son los tomados de la Tabla IV (círculos sólidos), y los extraídos gráficamente del trabajo de Connerade et. al. (círculos abiertos). Nótese la amplificación en la escala vertical.

Figura 5.

Evolución de la energía del estado base del átomo de Ca en función del radio de confinamiento (curvas círculos sólidos) calculadas con $TFD(1/8)W$ contra las tipo HF (curca con círculos abiertos), obtenidos por Connerade et. al. [13].



En la gráfica anterior se observa una gran cercanía cuantitativa ($\leq 0.1\%$) y acuerdo cualitativo entre ambos cálculos, con una clara tendencia a unirse para $R \leq 3$, confirmando lo adecuado del método $TFD(1/8)W$ para esta clase de estudios, al menos para el cálculo de la energía total.

Claramente, una cantidad de interés de evaluar para átomos bajo confinamiento es la presión ejercida por la densidad electrónica sobre la pared de confinamiento. En este caso, se cumple el teorema del virial [11] que permite evaluar a la presión como:

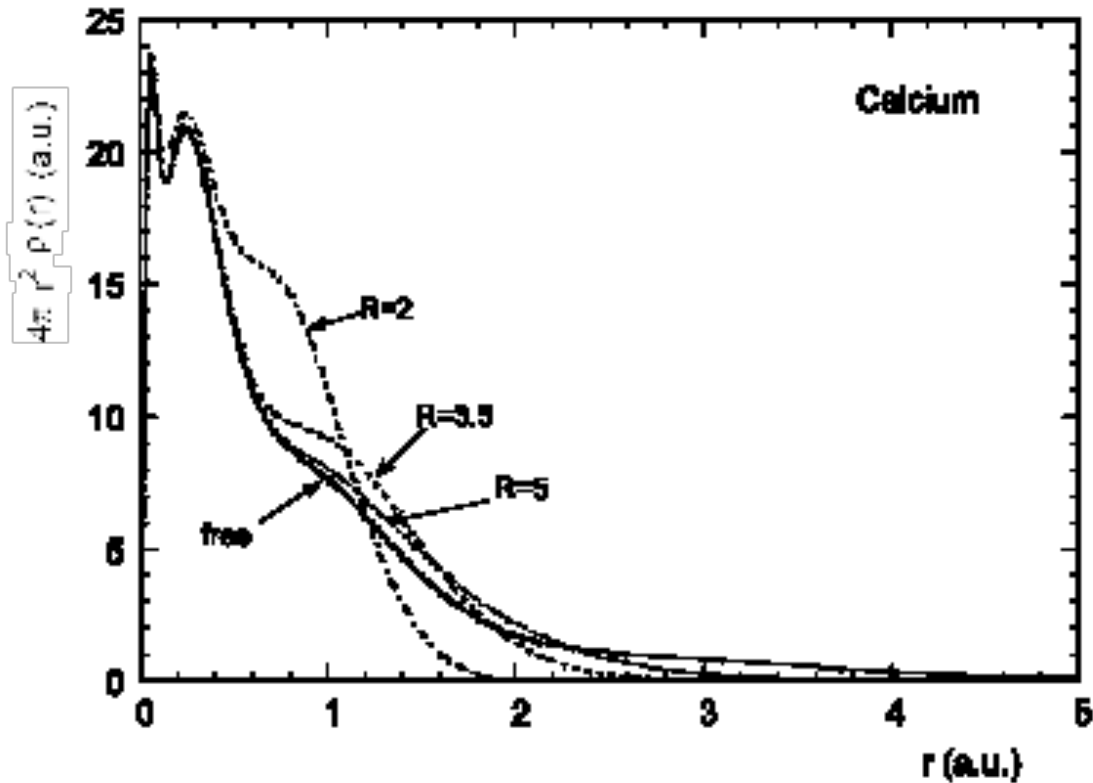
$$P = \frac{\langle E \rangle + \langle K \rangle}{3V}, \quad (20)$$

Donde V el volumen de confinamiento, $\langle E \rangle$ la energía total y $\langle K \rangle$ la energía cinética, la cual en este caso está dada por la ecuación (2). La presión medida en bars se puede obtener de las cantidades de la Tabla IV usando la relación $e^2 / a_0^4 = 2.94 \times 10^8 \text{ bar}$.

Es interesante analizar ahora el comportamiento de la densidad electrónica conforme se incrementa el confinamiento, aún cuando hemos observado que las características de las capas para átomos libres no son completamente reproducidas por el método $TFD(1/8)W$ aquí propuesto. En la Figura 6 se muestra la densidad de carga radial $TFD(1/8)W$ del Ca, como un ejemplo, para diferentes radios de confinamiento comparados con el caso del átomo libre. Primero notamos el incremento de la densidad de carga de las capas más externas para valores moderados de R ($R=5$).

Figura 6.

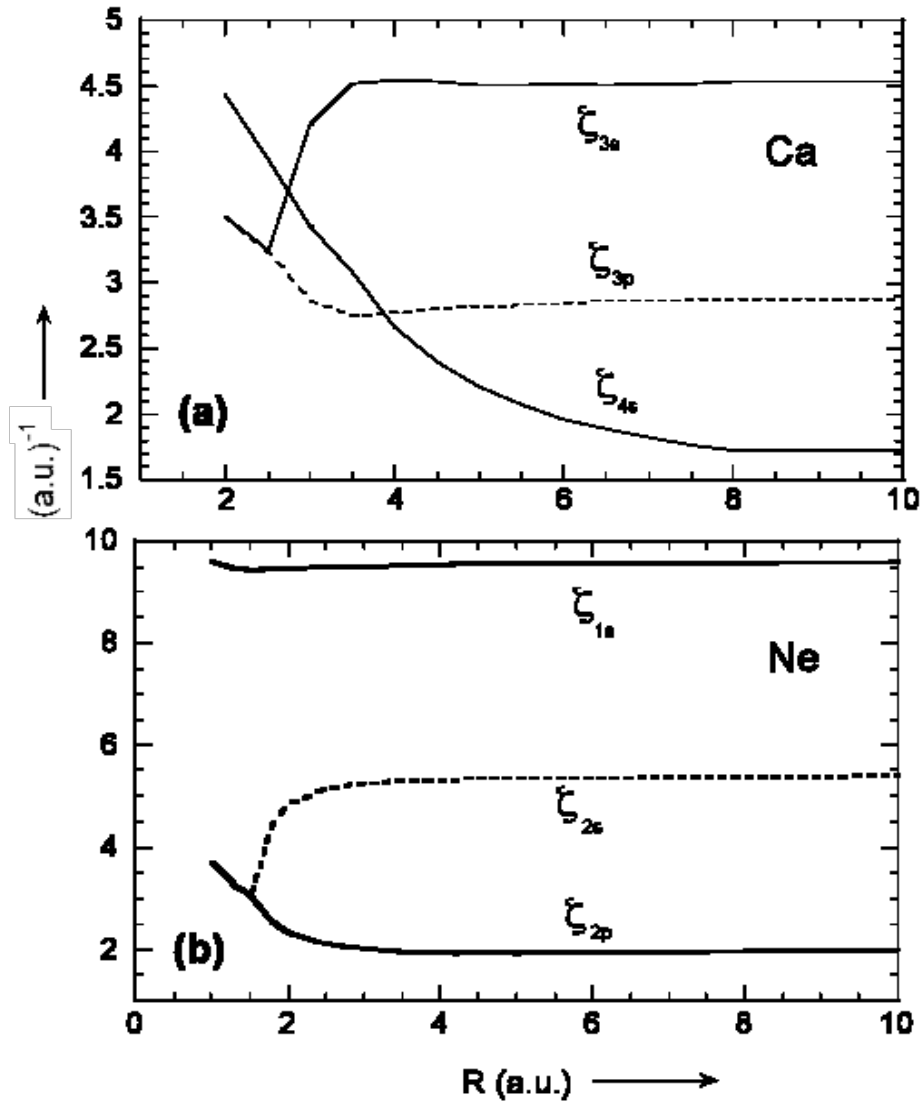
Evolución de la densidad de carga electrónica del Ca en función del radio de confinamiento



Para radios más pequeños, la estructura de capas tiende a perderse, lo cual está de acuerdo con las observaciones hechas por Garza et. al. [16] en su tratamiento Kohn-Sham para átomos multielectrónicos confinados. De hecho, cuando la caja se reduce, los electrones más externos son los primeros en reaccionar y reajustar sus órbitas y perturban a otros electrones de valencia interna, los cuales incrementarían el apantallamiento nuclear. Esto podría juzgarse cualitativamente observando la evolución de los parámetros orbitales optimizados del Ne y Ca como función del radio de la caja, como se observa en la Figura 7.

Figura 7.

Evolución de parámetros orbitales para el Ca y el Ne en función del radio R de confinamiento. Mientras el radio se reduce los orbitales 3s-3p se juntan en un radio aproximado de $R \approx 2.5$ u.a. y para los orbitales 2s-2p del Ne en $R \approx 1.5$ u.a.



Como puede observarse de la Figura 7, los orbitales del carozo (mostrado solamente para el Ne) están menos perturbados, y las características orbitales individuales de las capas de valencia tienden a disiparse conforme el confinamiento se incrementa. Nótese la coalescencia para los parámetros orbitales (ξ_{3s}, ξ_{3p}) para el Ca y (ξ_{2s}, ξ_{2p}) para el Ne en $R \approx 2.5$ y $R \approx 1.5$, respectivamente. Aunque no pretendemos obtener conclusiones definitivas sobre el comportamiento orbital dentro de los cálculos presentados aquí - donde ignorar el traslape entre orbitales es una aproximación burda- parece razonable que el mismo comportamiento cualitativo podría ser observado a través de cálculos más

elaborados, como lo son los cálculos tipo Kohn-Sham realizados por Garza et. al. [16], en átomos confinados. Hasta donde sabemos, no hay ningún cálculo disponible del tipo $TFD\lambda W$ en la literatura para confirmar esta observación.

3.6 Discusión.

Hemos mostrado que el uso de aproximaciones del tipo CNDO para orbitales no ortogonales sin nodos, el funcional de la energía de $TFD(1/8)W$ lleva a una estimación razonable de la energía total para átomos libres y confinados. Por otra parte, aunque se predicen bien la posición y amplitud para las capas de densidad electrónica K y L, el patrón de capas correspondiente a electrones de valencia es moderadamente descrito en todos los casos. En este aspecto -y dentro del mismo nivel de cálculo- los trabajos pioneros hechos por Wang y Parr [3,4] usando sectores bien definidos para cada capa junto con el requerimiento de ortogonalización predicen mejor la distribución de densidad radial, pero dan una estimación más pobre de la energía .

Una extensión natural del análisis presentado aquí es el uso de orbitales ortogonalizados. A continuación damos un adelanto de algunos cálculos preliminares en esta dirección para considerar orbitales ortogonalizados. El tratamiento se basa sobre una idea propuesta originalmente por Csavinsky [37], considerando el carácter nodal de los diferentes orbitales mediante la propuesta:

$$\phi_{1s}(r) = N_{1s} e^{-\xi_{1s} r} (1 - r/R)^{1/2} \quad (21-a)$$

$$\varphi_{2s}(r) = N_{2s} (r_{2s} - r) e^{-\xi_{2s} r} (1 - r/R)^{1/2} \quad (21-b)$$

$$\varphi_{2p}(r) = N_{2p} r e^{-\xi_{2p} r} (1 - r/R)^{1/2} \quad (21-c)$$

$$\varphi_{3s}(r) = N_{3s} (r - ar + br^2) e^{-\xi_{3s} r} (1 - r/R)^{1/2} \quad (21-d)$$

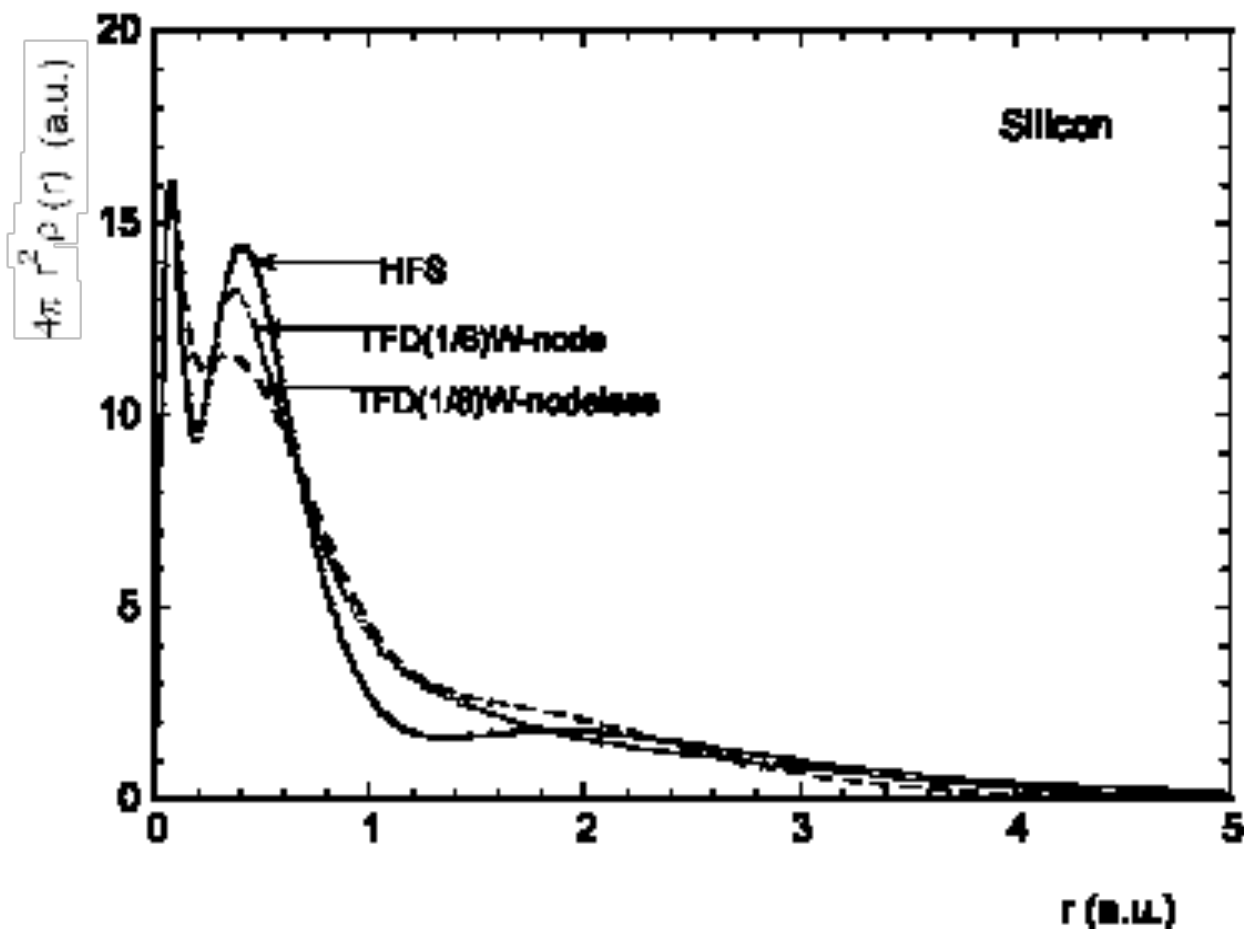
$$\varphi_{3p}(r) = N_{3p} (r_{3p} - r) r e^{-\xi_{3p} r} (1 - r/R)^{1/2} \quad (21-e)$$

Donde $N_{n\sigma}$ es la constante de normalización y r_{2s} es la posición del nodo para el orbital 2s, definido mediante la condición de ortogonalidad $\langle \varphi_{1s} | \varphi_{2s} \rangle = 0$. Análogamente, para los orbitales 3s y 3p, las cantidades (a,b) y r_{3p} se definen imponiendo ortogonalidad con los orbitales de la misma simetría, esto es, $\langle \varphi_{3s} | \varphi_{1s} \rangle = \langle \varphi_{3s} | \varphi_{2s} \rangle = 0$ y $\langle \varphi_{3p} | \varphi_{2p} \rangle = 0$. Una sencilla aplicación para otros orbitales nos lleva a definir las cantidades correspondientes. Claramente, dados un radio R de confinamiento, la posición del nodo depende finalmente de R y de los parámetros orbitales a ser optimizados. En la discusión que sigue nos referimos al conjunto de orbitales dados en las ecuaciones (21a)-(21e) como la “base con nodos”. Por otra parte, el conjunto de orbitales definido por la ecuación (10) será referido como la “base sin nodos”.

Como un ejemplo, hemos aplicado el procedimiento recién discutido para el átomo de Si libre. La posición del nodo para el orbital 2s es: $r_a = 0.17$, mientras $a = 7.756$, $b = 11.279$, definiendo los nodos para el orbital 3s en $r_{3s,1} = 0.172$ y $r_{3s,2} = 0.516$. Finalmente, la posición del nodo para el orbital 3p es: $r_{3p} = 0.935$. Por otro lado, mientras que por medio de la base sin nodos obteníamos el valor de energía como $E = -288.932$ u.a., (Ver Tabla II para los parámetros orbitales) haciendo uso de la base con nodos obtenemos $E = -286.473$ u.a. con los parámetros orbitales $\zeta_{1s} = 8.8255$, $\zeta_{2s} = 8.7589$, $\zeta_{2p} = 3.8745$, $\zeta_{3s} = 2.8545$, $\zeta_{3p} = 1.4545$. Comparados con los valores HF $E = -288.854$ u.a. [10]. El uso de una base con nodos dentro de la misma aproximación $TFD_{\frac{1}{8}}W$ nos da resultados menos precisos que los obtenidos con una base sin nodos. Consideramos que la razón para estas diferencias se debe a la restricción adicional impuesta sobre los parámetros orbitales por el requerimiento de ortogonalización. De hecho, los exponentes orbitales cambian dramáticamente comparados con aquellos obtenidos a través de la base sin nodos (ver Tabla II). Además, de la Figura 8, muestra la densidad electrónica radial obtenida con este nuevo cálculo (curva con puntos) muestra una pequeña mejoría en la definición de las capas K y L pero se comportan prácticamente igual que la base sin nodos (curva cortada) para la capa de valencia cuando se compara con la densidad HF (curva continua).

Figura 8.

Distribución de la densidad de carga radial del Silicio de funciones con nodos (curva cortada con puntos) función sin nodos (curva cortada), comparadas con la función HF (curva continua).



La razón de este comportamiento puede entenderse mejor analizando la contribución parcial para la densidad radial total. La Figura 9 (a-e) muestra la densidad orbital radial para el Si obtenida con la base con nodos (curvas con puntos) con las correspondientes densidades radiales sin nodos (curvas cortadas) comparada con los HF (curvas continuas).

Una clara deficiencia se observa en la contribución del orbital 1s de la base con nodos [Figura 9 (a)] comparada con la base sin nodos, la cual proporciona un buen acuerdo con la densidad radial HF. La discrepancia puede ser atribuida al fuerte acoplamiento de los parámetros orbitales 1s con los 2s y 3s a través de la condición de ortogonalidad en la base con nodos. Por otra parte, debido a que los orbitales 2p en la base con nodos son ortogonales a los orbitales-s, el acoplamiento entre los parámetros orbitales 2p y 3p parece no ser tan fuerte, llevando a una contribución a la densidad radial muy similar a la de sin nodos como se muestra en la Figura 9 (b). Notamos que

aunque la amplitud de la distribución radial de estos orbitales muestra un acuerdo razonable con HF, los máximos correspondientes están corridos de posición. Examinando las densidades radiales de los orbitales con nodos 2s, 3s, y 3p, notamos de las Figuras 9(c) y 9 (e) que las posiciones de los máximos y de los nodos están ligeramente corridas relativamente a las de la aproximación HF. Además, las amplitudes de las distribuciones 2s y 3s muestran marcadas diferencias relativas a las HF. De nuevo, este efecto se considera debido al fuerte acoplamiento impuesto entre los parámetros 1s, 2s, y 3s por la condición de ortogonalidad. Esto contrasta con el comportamiento más razonable de la distribución 3p, cuyos parámetros orbitales se acoplan en menor grado que los del orbital 2p, como se indica. Finalmente, como puede verse de estas figuras, la base sin nodos representa una tendencia promedio tanto en amplitud como en posición de las densidades de carga radial correspondientes.

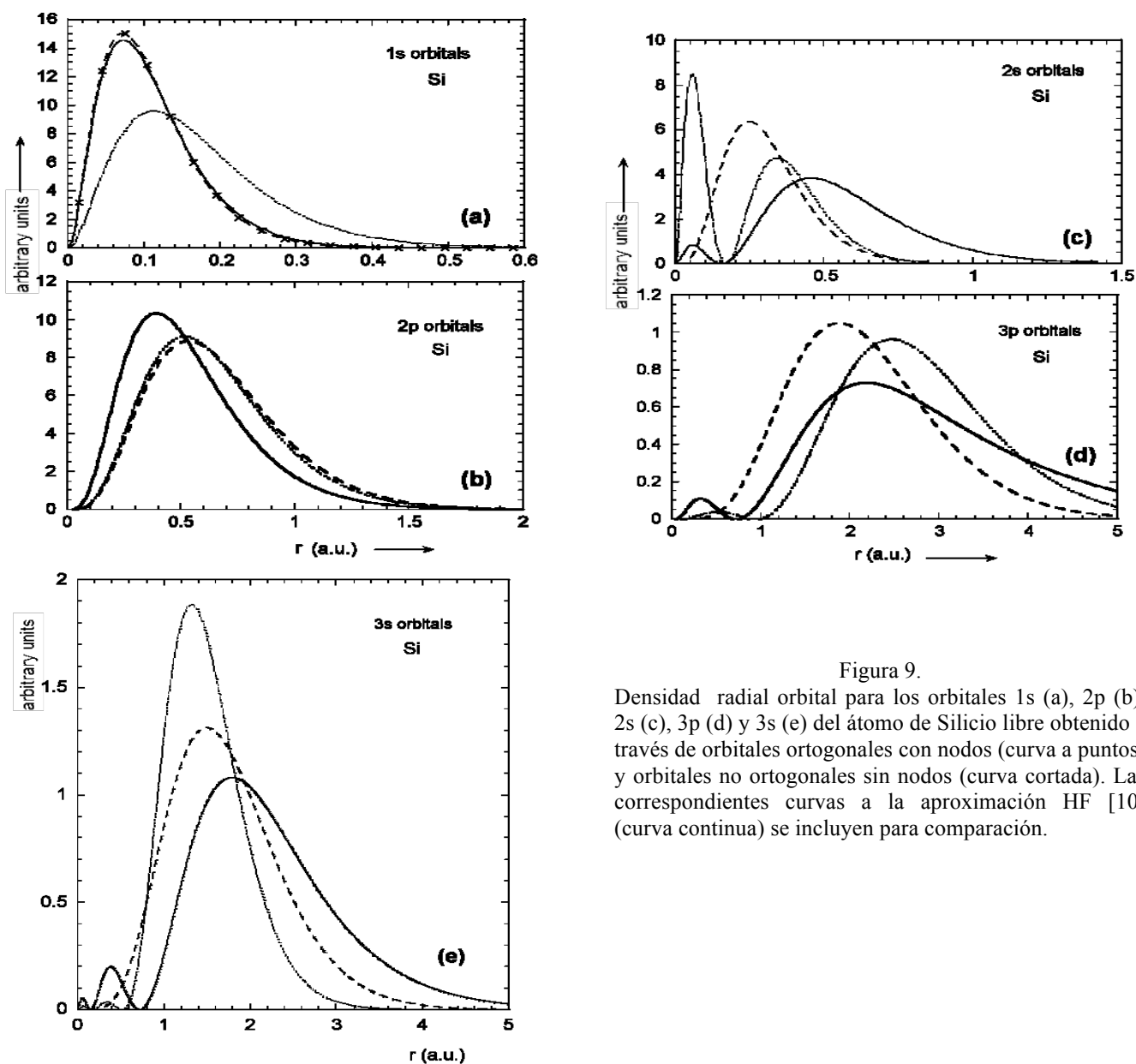


Figura 9. Densidad radial orbital para los orbitales 1s (a), 2p (b), 2s (c), 3p (d) y 3s (e) del átomo de Silicio libre obtenido a través de orbitales ortogonales con nodos (curva a puntos) y orbitales no ortogonales sin nodos (curva cortada). Las correspondientes curvas a la aproximación HF [10] (curva continua) se incluyen para comparación.

Aparentemente, del análisis previo, el uso de orbitales ortogonales dentro de la aproximación de funcionales de la densidad de $TFD_{\frac{1}{8}}W$ como se usa aquí parece no ser una condición para obtener una mejor descripción de la densidad radial junto con una mejor energía, como se comparó con el uso de orbitales no ortogonales. Sin embargo, con lo que han mostrado Wang y Parr [3,4] y Hernández y Gázquez [5], la condición de ortogonalización proporciona una descripción razonable de la densidad de carga radial. Un análisis detallado sobre este aspecto no es por el momento nuestro objetivo en este trabajo, sin embargo lo señalamos aquí como uno de los problemas abiertos que habrá que abordar posteriormente.

3.7 Conclusiones.

En este capítulo hemos revisado varias ideas fundamentales debidas a Wang y Parr (WP) sobre el desarrollo de los modelos atómicos estadísticos basados en la densidad de energía de $TFD_{\lambda}W$ y el uso de propiedades conocidas de las densidades electrónicas orbitales. Así mismo, el concepto de CNDO propuesto por Pople y Segal (PS) usado en nuestro estudio. Hemos proporcionado nuevos resultados sobre lo adecuado del funcional de la densidad de $TFD_{\lambda}W$ para la evaluación de la energía del estado base para átomos multielectrónicos libres y confinados, obteniendo también –aunque moderadamente- las características de estructura de capas en la densidad electrónica radial. Los resultados más importantes de este capítulo los podemos resumir como sigue:

El uso de una base no ortogonal sin nodos, formada por orbitales tipo Slater dentro de una completa optimización del funcional de densidad de $TFD_{\lambda}W$ con $\lambda = 1/8$ y sujeta solamente a la condición de normalización de las densidades orbitales, produce energía total dentro del 0.1% de diferencia relativa a los valores precisos HF principalmente para los sistemas libres del segundo y tercer renglón de la tabla periódica. Hemos mostrado que puede obtenerse un valor óptimo para el factor λ en el término de Weizsäcker para obtener energías precisas cerca del límite HF.

En general, las densidades totales obtenidas reproducen exactamente los valores cúspide HF en la posición nuclear y también corresponden bien con la posición y amplitud para

las capas K y L, particularmente para elementos del segundo y tercer renglón de la tabla periódica.

Se ha mostrado, por primera vez, que el método $TFD\lambda W$ describe adecuadamente el comportamiento de la energía del estado base de átomos multielectrónicos confinados por paredes esféricas duras cuando se comparan con los estimados HF. Además, esta aproximación permite estudiar el “colapso de capas” para radios pequeños de confinamiento a través del comportamiento de los parámetros de “apantallamiento” orbital como función del radio de confinamiento.

El estudio preliminar sobre la importancia del uso de orbitales ortogonales en la determinación de la energía y la densidad, al mismo nivel de cálculo, ha mostrado una pobre estimación de la energía, así como una diferencia marginal en las características de densidad radial cuando se compara con aquellos generados con orbitales no ortogonales. Finalmente y por el contrario a concepciones previas sobre limitaciones del funcional de la densidad $TFD\lambda W$ para la evaluación de energías precisas y características de estructura de capas, encontramos que este no es el caso.

Capítulo 4

Átomos multielectrónicos confinados en cajas esféricas penetrables.

En este capítulo estudiamos el modelo de confinamiento para átomos multielectrónicos limitados por cajas esféricas con barrera de potencial de altura finita. Este estudio constituye una extensión del caso de confinamiento impenetrable analizado en el capítulo anterior. Mostraremos las condiciones que definen a los radios críticos de ionización y las condiciones para escape electrónico cuando la barrera de confinamiento es considerada como una función escalón con altura finita V_0 .

4.1 Antecedentes

En el capítulo anterior hemos estudiado la evolución de la energía del estado base de átomos multielectrónicos confinados dentro de cavidades impenetrables en función del tamaño de la caja empleando el formalismo de Thomas-Fermi-Dirac-Weizsäcker (*TFD λ W*). Los resultados de ese estudio han sido comparados con otras metodologías, como cálculos ab initio Hartree-Fock (HF) [1,2] y teoría de funcionales de la densidad de Kohn-Sham [3,4] mostrando un acuerdo satisfactorio.

Sin embargo, sabemos que el uso de paredes de confinamiento impenetrables nos lleva a sobreestimar la evolución de la energía conforme cambia el tamaño de la cavidad de confinamiento. Adicionalmente, una barrera impenetrable obliga a la retención permanente, dentro del volumen de confinamiento, de todos los electrones desligados lo cual es una situación poco realista. Una situación más realista consiste en introducir una barrera de confinamiento de altura finita, en la que los electrones deberían alcanzar suficiente energía cinética para sobreponerse a la altura de barrera. Este problema ha sido analizado para el átomo de hidrógeno por varios autores [6,7] y más escasamente explorado en el caso del átomo de helio, particularmente para cavidades con geometría esférica [5,8-10].

Para el caso de átomos multielectrónicos confinados en cavidades esféricas con potencial de barrera finito existen muy pocos trabajos, como el realizado por Connerade et. al. quienes emplearon métodos HF [2] y Dirac-Fock [11] para estudiar el colapso de

capas de átomos de la tercera y cuarta hilera en la tabla periódica y Cs respectivamente. En ambos casos, se empleó una altura de barrera finita con el fin de simplificar los cálculos numéricos. En el primer caso se asignó una altura de barrera de 10 u.a. para simular una barrera infinita, mientras que en el segundo caso se empleó una barrera de altura 5 u.a. la cual mostró ser suficiente para retener electrones 5d y 6s del Cs dentro de la cavidad. Por otra parte, en esta dirección, Connerade et. al. analizaron el confinamiento endohedral de átomos dentro de cajas fullerénicas (C_{60}) en donde modelan el potencial de confinamiento mediante un cascarón con alturas de barrera finita para representar el confinamiento endohedral debido al (C_{60}) [12,13].

A pesar de los esfuerzos mencionados anteriormente, hasta donde sabemos, no se ha realizado un estudio sistemático en el caso multielectrónico para analizar la evolución de la energía como función del tamaño de la caja y la altura de barrera de confinamiento.

4.2 Motivación

El objetivo de este capítulo es presentar un estudio detallado basado en una descripción más realista del confinamiento de sistemas electrónicos dentro de cajas esféricas con paredes penetrables. Esto constituye una extensión natural del trabajo presentado en el capítulo anterior de átomos multielectrónicos confinados en cajas impenetrables [14]. Aquí, el potencial de barrera se considera como una función escalón de altura finita V_0 . Esta afirmación demanda una descripción apropiada del funcional de energía $TFD\lambda W$ para ambas regiones interior y exterior además con la correspondiente representación de la densidad orbital de prueba sujeta a las condiciones de continuidad en la frontera. Para un radio R de la caja y altura de confinamiento V_0 , la energía total del estado base se optimiza variacionalmente respecto a los parámetros característicos definiendo las densidades orbitales interior y exterior. De acuerdo a esto, la energía total del estado base $E(R, V_0)$ y la densidad electrónica correspondiente $\rho(R, V_0)$ son obtenidas en función de la altura de barrera y radio de la caja para átomos multielectrónicos y iones. Estos cálculos son los primeros en su tipo para átomos multielectrónicos (además del Helio) bajo confinamiento finito [15].

Como se dijo anteriormente el confinamiento de átomos multielectrónicos por barreras finitas lleva a una descripción más realista de la evolución interna del sistema. De acuerdo con esto, dada una altura de barrera V_0 , se presentan los resultados para el tamaño de caja crítico que produce uno o más electrones desligados -pero todavía confinados- hasta alcanzar el valor umbral para el cual el electrón escapa de la región de confinamiento. El tamaño crítico de la caja para el escape electrónico se encuentra analizando la evolución de los diferentes potenciales de ionización hasta que se alcanza la altura de barrera. Aunque el método propuesto se puede aplicar de manera general, se presentan resultados específicos para los sistemas He, C, y Ne y sus especies iónicas.

4.3 Método

Consideremos un sistema de N-electrones confinados en una caja esférica de radio R con un potencial de barrera V_c , tal que

$$V_c(r) = \begin{cases} 0 & 0 \leq r_i < R \\ V_0(i) & R \leq r_i < \infty \end{cases} \quad i = 1, \dots, N \quad (1)$$

donde r_i denota la posición radial del electrón "i" relativa al núcleo con número atómico Z localizado en el origen, $V_0(i) = V_0$ la altura de la barrera de potencial que siente cada electrón fuera de la caja. En este escenario, hacemos la siguiente simplificación. Fuera de la región de confinamiento, la energía total estaría compuesta de el término de energía cinética más barrera de potencial. Esto corresponde a considerar un potencial efectivo constante actuando sobre cada electrón una vez fuera de la caja.⁴

Ya que estamos interesados en optimizar el funcional de densidad $TFD\lambda W$ sujeto a las condiciones impuestas en la ecuación (1), primero describiremos la construcción de dicho funcional.

⁴ Es evidente que existe una amplitud de probabilidad finita para la penetración de la barrera, lo cual lleva a una densidad de carga exterior a la región de confinamiento para cada electrón. Rigurosamente, la consideración de las interacciones repulsivas $e-e$ en la región exterior, llevaría a la necesidad de modificar la barrera de potencial de manera dinámica, es decir para cada valor de V_0 , la interacción $e-e$ tendría una amplitud y alcance diferentes, lo cual no es el propósito en este modelo.

La altura de barrera finita del potencial de confinamiento nos lleva a la probabilidad de encontrar al electrón fuera de la región de confinamiento. Interpretando la amplitud de probabilidad para la región interior y exterior en términos de las correspondientes distribuciones de densidad electrónica radial, notamos primero que se requiere una representación variacional diferente (y parámetros variacionales $\{\xi_j\}, \{\beta_j\}$) para la densidad de carga electrónica $\rho_{\text{int}}(\xi_j, r), \rho_{\text{ext}}(\beta_j, r)$ interior y exterior, respectivamente. Por lo tanto, el correspondiente funcional de densidad de la energía $TFD\lambda W$ puede ser escrito en general en términos de la contribución interior y exterior como

$$E[R, V_0, \xi_j, \beta_j] = E_{\text{int}}[\rho_{\text{int}}, R] + E_{\text{ext}}[\rho_{\text{ext}}, R, V_0], \quad (2)$$

donde las siguientes definiciones se hacen en términos de los componentes de energía cinética (T), electrón-núcleo V_{ne} , electrón- electrón V_{ee} y barrera E_{barr} :

$$E_{\text{int}}[\rho_{\text{int}}, R] = T_{\text{int}}[\rho_{\text{int}}, R] + V_{ne}[\rho_{\text{int}}, R] + V_{ee}[\rho_{\text{int}}, R], \quad (3)$$

y

$$E_{\text{ext}}[\rho_{\text{ext}}, R, V_0] = T_{\text{ext}}[\rho_{\text{ext}}, R, V_0] + E_{barr}[\rho_{\text{ext}}, R, V_0]. \quad (4)$$

Análogamente a lo discutido en el capítulo anterior, el primer término en las ecuaciones (3) y (4) corresponde a las dos contribuciones en la expansión del gradiente de la funcional de energía cinética [16-19] que es la energía cinética de un gas de electrones-libre y la corrección de inhomogeneidad de Weizsäcker [20] multiplicado por el factor λ [14,19]:

$$T = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3} \int_{\Gamma} \rho^{5/3} d\tau + \frac{\lambda}{8} \int_{\Gamma} \frac{\nabla\rho \cdot \nabla\rho}{\rho} d\tau, \quad (5)$$

el factor de escalamiento λ del término de Weizsäcker se escoge para que la energía del átomo-libre corresponda cercanamente a los valores HF [14,15].

También el potencial de interacción electrón-núcleo V_{ne} y el potencial de interacción electrón-electrón V_{ee} , que aparecen en la ecuación (3) están dados, respectivamente, como:

$$V_{ne} = -Z \int_{\Gamma} \rho_{\text{int}} r^{-1} d\tau, \quad (6)$$

y

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \int_{\Gamma} \rho_{\text{int}} \varphi_{\text{int}} d\tau - \frac{3}{4} (3/\pi)^{1/3} \int_{\Gamma} \rho_{\text{int}}^{4/3} d\tau, \quad (7)$$

con Z la carga nuclear, φ_{int} el potencial electrostático asociado a la densidad de carga ρ_{int} y el segundo término en la ecuación (7) el término de energía intercambio de Dirac [21]. Finalmente, el segundo término en la ecuación (4) corresponde a la contribución de la energía debido a la barrera de confinamiento:

$$E_{\text{barr}}(\rho_{\text{ext}}, R) = \int_{\Gamma} \rho_{\text{ext}} V_0 d\tau. \quad (8)$$

El símbolo Γ que aparece en las ecuaciones (5)-(8) denota el dominio de definición para cualquier región interior o exterior.

Construyendo el funcional de la energía para el sistema, ponemos nuestra atención en las características de la función de la densidad. Aquí recurrimos al uso apropiado de la construcción de densidades orbitales para construir la densidad atómica total para la regiones interior, $\rho_{\text{int}}(r)$ y exterior, $\rho_{\text{ext}}(r)$, i.e.

$$\rho_{\text{int}}(r) = \sum_{i=1}^{\text{ocu}} \omega_i \rho_{\text{int},i}(r), \quad (9)$$

$$\rho_{\text{ext}}(r) = \sum_{i=1}^{\text{ocu}} \omega_i \rho_{\text{ext},i}(r), \quad (10)$$

donde ω_i es la población electrónica del orbital i , $\rho_{\text{int},i}(r)$ y $\rho_{\text{ext},i}(r)$ corresponden a la densidad orbital para la región interior y exterior, dadas por la suma sobre todos los orbitales ocupados.

Finalmente, las funciones de densidad interior y exterior, junto con su derivada satisfacen las condiciones de continuidad en la frontera, lo cual debe cumplirse para el orbital correspondiente:

$$\rho_{\text{int},i}\Big|_{r=R} = \rho_{\text{ext},i}\Big|_{r=R}, \quad (11)$$

$$\frac{\partial \rho_{\text{int},i}}{\partial r}\Big|_{r=R} = \frac{\partial \rho_{\text{ext},i}}{\partial r}\Big|_{r=R}, \quad (12)$$

así como la condición de normalización

$$\omega_i = \int_0^R \rho_{\text{int},i}(r) d\tau + \int_R^\infty \rho_{\text{ext},i}(r) d\tau, \quad (13)$$

tal que para un número total de electrones N , se tiene:

$$\sum_{i=1}^{\text{ocu}} \omega_i = N. \quad (14)$$

Como se mencionó previamente, la distinción entre la región interior y exterior demanda de una apropiada representación variacional de distribuciones de densidad prueba interior y exterior definidas por un conjunto de parámetros variacionales correspondientes para ser encontrados después de la optimización de la energía total dada en la ecuación (2).

La densidad orbital radial de prueba en la región externa se toma de la forma funcional obtenida de la solución exacta de la ecuación de Schrodinger para el átomo de hidrogeno confinado en cajas esféricas penetrables [6]

$$\rho_{ext,i}(r) = N_{ext,i} r^{-2l_i-2} e^{-2\beta_i r}, \quad (15)$$

con β_i , parámetro variacional distinto para cada orbital electrónico y l , número cuántico de momento angular para el orbital i . N_{ext} es la constante de normalización definida en la ecuación (13), mientras que la densidad orbital radial interior es definida como se indica.

Siguiendo un razonamiento paralelo al tratamiento del capítulo anterior [14] aquí se propuso la función de densidad orbital radial prueba para la región interior como

$$\rho_{int,i}(r) = N_{int,i} r^{2n_i-2} e^{-2\xi_i r} (1 - \gamma r / R), \quad (16)$$

donde los dos primeros factores son derivados del cuadrado de orbitales angularmente promediados tipo Slater [14,15,22], con n_i el correspondiente número cuántico principal, asociado al orbital i , ξ_i el parámetro variacional orbital y N_{int} la constante de normalización que satisface la ecuación (13) junto con N_{ext} . En contraste con el caso impenetrable discutido anteriormente [14], el factor lineal $(1 - \gamma r / R)$ en la ecuación (16) nos lleva a satisfacer las condiciones a la frontera impuestas, cuando $r = R$.

El parámetro γ , es un factor de acoplamiento de la función interior con la exterior, siendo el tercer parámetro variacional, el cual por simplicidad se propone igual para cada orbital electrónico, tal que, $0 \leq \gamma \leq 1$.

Los parámetros (ξ_i, β_i, γ) , para la región interior y exterior se acoplan a través de las ecuaciones (11) y (12), lo cual queda determinado como sigue:

$$\beta_i = \xi_i + \frac{\gamma}{2R(1-\gamma)} - \frac{n_i + l_i}{R} \quad (17)$$

y como $\beta_i > 0$, la condición siguiente debe satisfacerse para cada valor de ξ_i y γ :

$$(2n_i + 2l_i + 1)\gamma + 2\xi_i R(1 - \gamma) > 2(n_i + l_i). \quad (18)$$

Tanto los valores para las constantes de normalización interior N_{int} y exterior N_{ext} , pueden ser obtenidas a través del uso de las ecuaciones (11) y (13).

Teniendo las características de las densidades orbitales bien definidas para las regiones interior y exterior, notamos en este escenario (de acuerdo con las suposiciones del modelo) que el potencial electrónico φ_{int} que aparece en la ecuación (7) necesita ser evaluado solamente en la región interior a través del uso de la ecuación de Poisson para la función de distribución dada por las ecuaciones (9) y (16) siguiendo el mismo criterio establecido en el capítulo anterior [14] para obtener el desarrollo correcto para todo el rango de valores de R.

La condición impuesta por las ecuaciones (2)-(6) nos lleva a calcular el funcional de la energía $E(\xi_i, \beta_i, \gamma, R, V_0)$ ecuación (2), la cual es optimizada variacionalmente para un valor de R y V_0 dado por el requerimiento:

$$\frac{\partial E}{\partial \xi_i} = \frac{\partial E}{\partial \gamma} = 0 \quad i = 1, \dots, \text{ocupados}. \quad (19)$$

4.4 Resultados

La evolución de la energía del estado base del He, C, y Ne confinados esféricamente ha sido estimada usando este modelo para diferentes radios de la cavidad y alturas de barrera. Por otro lado, el factor de escalamiento λ que aparece en la ecuación (5) del término de Weizsäcker, se calcula para cada caso en particular, es decir, para cada átomo multielectrónico y sus iones; con una precisión de hasta tres dígitos decimales respecto a aquellos de Clementi y Roetti [22], de manera tal que, al optimizar el funcional $TFD\lambda W$ la energía sea muy próxima y se garantice el límite HF cuando $R \rightarrow \infty$, en contraste con el valor $\lambda = 1/8$ sugerido en el capítulo anterior [14] para todos los átomos.

En la Tabla I mostramos el valor óptimo del factor λ de algunos átomos de la tabla periódica y sus iones, mostrando los valores de la energía, comparando con la HF.

Tabla I.

Distintos valores para el factor λ de escalamiento de Weizsäcker para algunos átomos neutros no confinados y sus especies iónicas.

	λ	$E_{TFD\lambda W}$ (Hartrees)	E_{H-F} (Hartrees [22])
He (neutro)	0.02544	-2.862	-2.8616
He ⁺	0.32448	-1.999	-2.0000
Li (neutro)	0.061215	-7.432	-7.4327
Li ⁺	0.04745	-7.236	-7.2364
Li ²⁺	0.3565	-4.499	-4.5000
C (neutro)	0.12479	-37.688	-37.6886
C ⁺	0.1298561	-37.292	-37.2922
C ²⁺	0.128807	-36.408	-36.4084
C ³⁺	0.114839	-34.726	-34.7260
C ⁴⁺	0.0660958	-32.361	-32.3611
Ne (neutro)	0.12331	-128.541	-128.5470
Ne ⁺	0.13309	-128.817	-127.8177
Ne ²⁺	0.14340	-126.372	-126.3721
Ne ³⁺	0.15334	-124.104	-124.1042
Ne ⁴⁺	0.16566	-120.543	-120.5435
Ne ⁵⁺	0.17211	-115.910	-115.9108
Ne ⁶⁺	0.16383	-110.111	-110.1110
Ne ⁷⁺	0.13701	-102.631	-102.6311
Ne ⁸⁺	0.072778	-93.861	-93.8611
Si (neutro)	0.12545	-288.854	-288.8543
Si ⁺	0.125728	-288.572	-288.5728
Si ²⁺	0.12479	-287.995	-287.9955
Ar	0.128544	-526.816	-526.8173
Ca	0.13289	-676.758	-676.7580

En las Tablas II-IV se muestran –como ejemplo- las energías del estado base obtenidas en este trabajo ($TFD\lambda W$) para el He, C, y Ne para valores seleccionados de R y alturas de barrera $V_0 = 0, 5, \infty$ para ser comparados con otros cálculos teóricos. El valor óptimo de λ usado se muestra entre paréntesis en la parte superior de cada tabla. También se incluyen en estas tablas los correspondientes parámetros variacionales orbitales (ξ_i, γ) obtenidos después de minimizar la energía total de acuerdo con la ecuación (19), (los valores de β_i pueden ser extraídos de la ecuación (17)). A continuación analizamos y discutimos cada uno de estos resultados.

La Tabla II y Figura 1 corresponden al caso del helio, para el cual hay una amplia información disponible para comparar con diferentes alturas de barrera. Para una barrera de confinamiento impenetrable $V = \infty$, los resultados de este trabajo se comparan con los cálculos HF hechos por Ludeña [1], los cálculos variacionales obtenidos por Marín y Cruz [7] y los recientes correlacionados más precisos tipo Hylleraas obtenidos por Aquino et. al. [23]. De acuerdo con la Figura 1, nuestros cálculos muestran un razonable acuerdo tanto cualitativo como cuantitativo con las referencias anteriores para valores $R \geq 1.5$, mientras que claramente para valores más bajos entre $0.5 \leq R \leq 1.5$ la energía se sobreestima. Observamos que, para condiciones fuertes de confinamiento, la energía total tiene un comportamiento correcto como el de dos electrones –“s” en una caja, como puede verse en el recuadro de la Figura 1, [15].

Para confinamiento por paredes suaves, se compara con los correspondientes valores realizados por Marín y Cruz [9] –quienes usaron un solo parámetro para las funciones de onda interior y exterior, así como con lo hecho por Díaz-García y Cruz [5], quienes extendieron el cálculo a tres parámetros variacionales, [ver ecs. (12) y (13) del Capítulo 2]. Por completez, los parámetros variacionales (μ, ν) asociados a la función interior correspondiente, reescrita como $\varphi_{\text{int}}(r) = \exp(-\mu r)(1 - \gamma r / R)$ y las energías asociadas se incluyen en la Tabla II para alturas de barrera $V_0 = 0$ y $V_0 = 5$. Por inspección de la Figura 1 y Tabla II para los valores obtenidos en este trabajo para la altura de barrera indicada hay un razonable acuerdo cuantitativo y cualitativo con los correspondientes cálculos variacionales para un amplio rango de valores de R . Los valores dados por $TFD\lambda W$ son sensiblemente más bajos para radios de confinamiento pequeños – particularmente $V_0 = 0$. Este comportamiento puede ser mejor apreciado en la Figura 1.

Tabla II.

Valores de la energía del estado base del Helio y del He^+ calculado a través de (TFD|W) y sus parámetros variacionales ($\xi_{1s,\gamma}$), en función del radio de confinamiento y altura de barrera. Todos los valores están dados en unidades atómicas.

Helio ($\lambda = 0.02544$)

	R	6	4	3	2	1.5	1	0.5
$V_0 = \infty$	$E^{(a)}$	-2.8426	-2.8302	-2.7935	-2.5285	-1.8456	1.0626	22.9229
	$E^{(b)}$	-2.8615	-2.8585	-2.8615	-2.5625	-1.8642	1.0612	22.7909
	$E^{(c)}$	-2.9033	-2.8997	-2.8718	-2.6036	-1.9067	1.0159	
	$E_{TF\lambda DW}$	-2.8554	-2.8430	-2.8120	-2.6110	-2.1160	-0.0610	14.8020
	ξ_{1s}	1.64510	1.58690	1.53137	1.47146	1.48693	1.62231	2.14355
	R	6	4	2	1.5	1	0.5	0.3
$V_0 = 5$	$E^{(a)}$	-2.8341	-2.8054	-2.6179	-2.4201	-1.4621	4.6722	
	$E^{(d)}$	-2.8477	-2.8476	-2.8126	-2.6254	-1.6288	4.6434	9.6342
	μ	1.68749	1.68760	1.71293	1.61287	1.37566	0.97889	0.08518
	ν	0.00012	0.00006	0.00003	0.32274	0.55641	0.58961	0.55397
	$E_{TF\lambda DW}$	-2.8617	-2.8606	-2.6682	-2.2903	-0.9427	4.2054	7.9439
	ξ_{1s}	1.74170	1.74545	1.57763	1.60348	1.89030	2.95121	3.93380
	γ	0.00003	0.00015	0.84918	0.85822	0.75316	0.31777	0.00002
	R	6	4	3	2	1.5	1	0.5
$V_0 = 0$	$E^{(a)}$	-2.8341	-2.8054	-2.7579	-2.6184	-2.5086	-2.5022	-0.2412
	$E^{(d)}$	-2.8477	-2.8476	-2.8460	-2.8277	-2.7556	-2.2171	-0.2450
	μ	1.68749	1.68760	1.68716	1.66542	1.68600	1.64689	0.15158
	ν	0.00012	0.00006	0.00035	0.000002	0.00006	0.26069	0.56099
	$E_{TF\lambda DW}$	-2.8617	-2.8616	-2.8605	-2.8343	-2.7439	-2.3962	-1.3044
	ξ_{1s}	1.74159	1.74182	1.74486	1.78480	1.86624	2.03851	2.53907
	γ	0.00006	0.00006	0.86591	0.89235	0.85497	0.60373	0.00003
	R	6	4	$V_0 = 5$ 2	1.5	1	0.5	0.3
He^+ ($\lambda = 0.32448$)	$E^{(d)}$	-2.0000	-1.9999	-1.9685	-1.8661	-1.3852	1.3969	4.6855
	μ	1.97252	1.91313	1.48317	1.32568	1.14026	0.79414	0.42093
	ν	0.16165	0.32663	0.80031	0.80299	0.77094	0.66138	0.52663
	$E_{TF\lambda DW}$	-1.9999	-1.9999	-1.9261	-1.8626	-1.3878	1.2794	3.9469
	ξ_{1s}	2.10502	2.10535	1.84861	1.77908	1.82510	2.56830	4.13915
γ	0.00006	0.00006	0.86591	0.89235	0.85497	0.60373	0.00003	

También se muestran energías que corresponden a valores reportados en la literatura. Las energías variacionales junto con los parámetros variacionales (μ, ν) no son explícitamente reportados en la Ref. [5] como se muestran aquí. Todos los valores están en unidades atómicas.

^a Ref.[7,9]

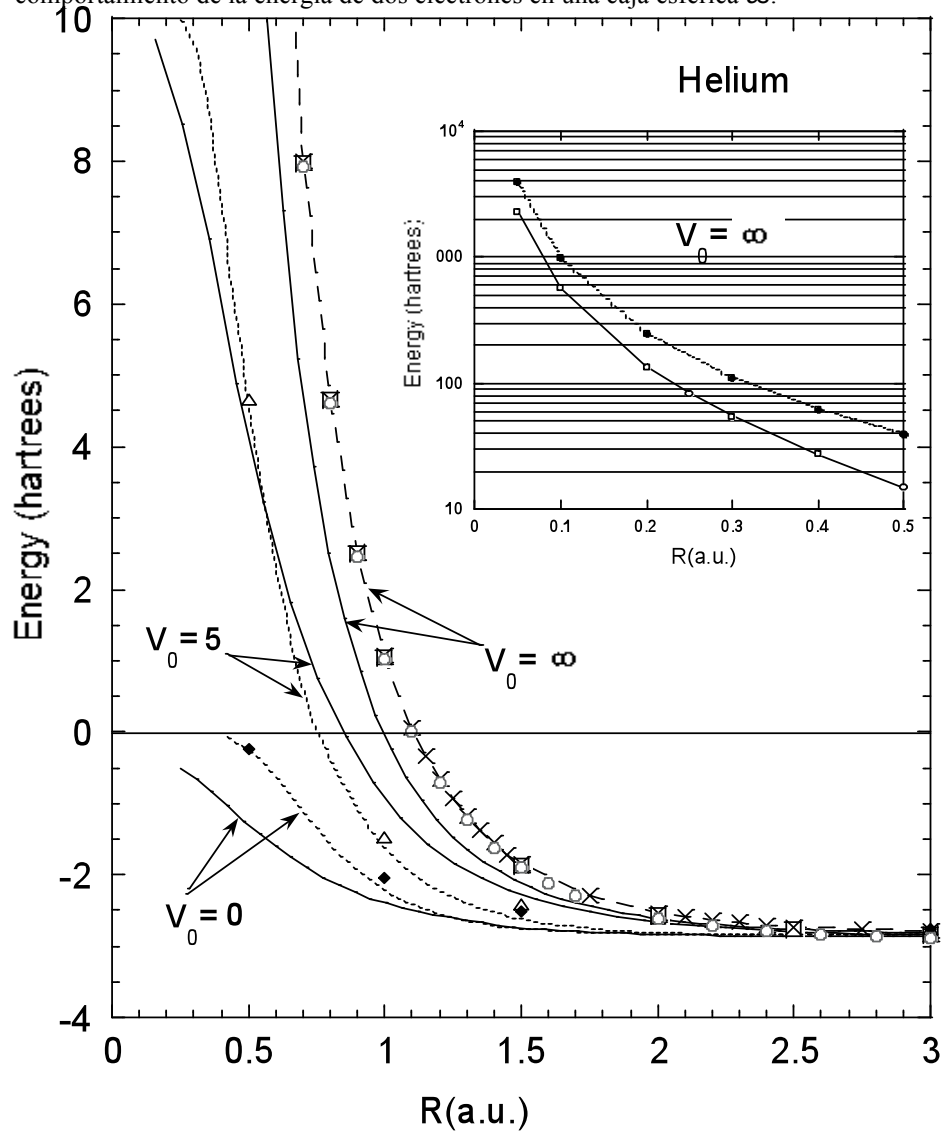
^b Ref.[1]

^c Ref.[23]

^d Ref.[5]

Figura 1.

Evolución de la energía del Helio en función del radio de confinamiento y alturas de barrera $V_0=0,5$ y ∞ . Las curvas continuas se obtienen a través de TFD λW . Cálculo variacional [5] (línea cortada). Los símbolos corresponden a cálculos hechos por otros autores. $V_0=\infty$: \square SCF por Ludeña [1]; X variacional por Marín y Cruz [7]; ζ variacional con función tipo Hylleraas por Aquino et. al. [23]. $V_0=5$: D variacional por Marín y Cruz [9]. $V_0=0$: γ variacional Marín y Cruz [9]. Dentro del recuadro se muestra la evolución de la energía TFD λW contra el radio para $V_0=\infty$ ζ , comparada con el comportamiento de la energía de dos electrones en una caja esférica α .



Los resultados $TFD\lambda W$ para el carbono para varias alturas de barrera se muestran en la Tabla III y Figura 2. Para confinamiento infinito, comparando con los valores HF realizados por Ludeña [1], nuevamente se observa que los cálculos $TFD\lambda W$ y SCF para este caso presentan un buen acuerdo para radios de confinamiento $R \geq 1.5$, mientras que para valores pequeños de R, los valores $TFD\lambda W$ se mantienen sistemáticamente por debajo de los SCF, con una diferencia relativa del 40%. Nótese que, para condiciones

de confinamiento fuertes, los cálculos $TFD\lambda W$ tienen una tendencia correcta comparada con la energía estimada para cuatro electrones-“s” y dos electrones-“p” en una caja impenetrable. Como puede verificarse del recuadro de la Figura 2. Por lo que, como en el caso del Helio el modelo satisface las condiciones límite cuando $R \rightarrow 0$ y $R \rightarrow \infty$ para confinamiento impenetrable.

Tabla III.

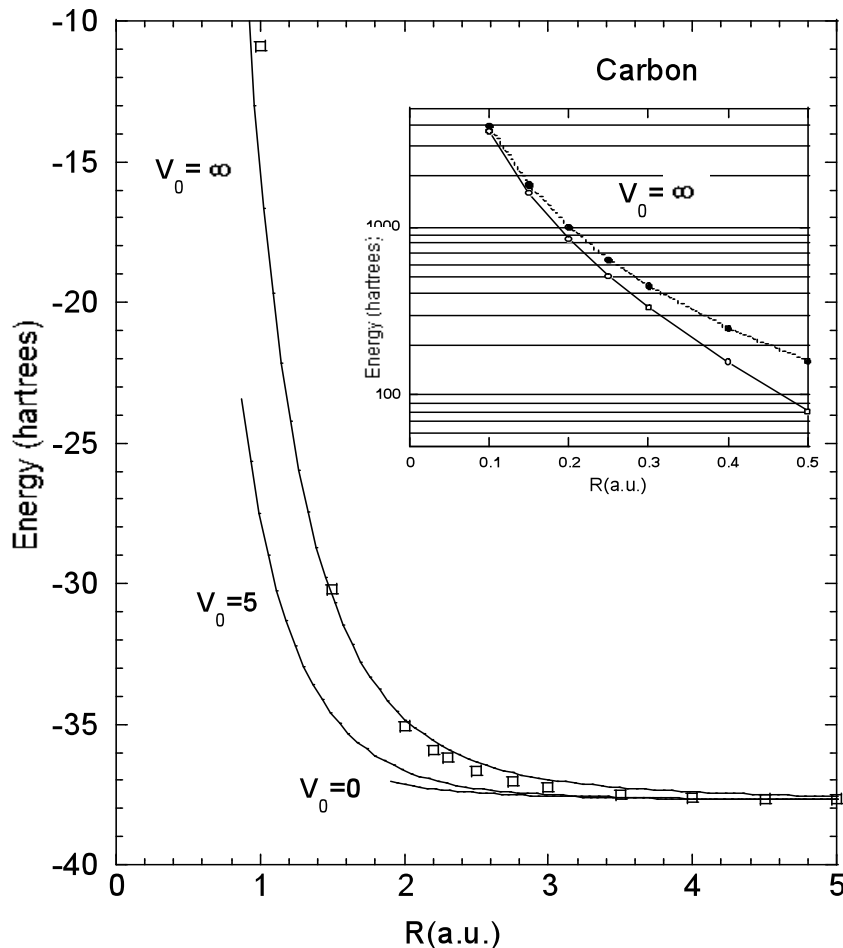
Valores de energía $TFD\lambda W$ del estado base y sus parámetros variacionales (ξ_{ns}, γ) obtenidos para el átomo de C en función del radio de confinamiento y altura de barreras. Todos los valores están en unidades atómicas.
Carbón ($\lambda = 0.12479$)

	R	10	7.5	5	3	1.5	1	0.5
$V_0=\infty$	$E^{(a)}$			-37.6681	-37.2570	-30.2169	-10.9178	
	$E_{TF\lambda DW}$	-37.6855	-37.6724	-37.5728	-36.9769	-30.4799	-15.3853	79.7298
	ξ_{1s}	5.52577	5.50835	5.47464	5.41492	5.35835	5.15093	4.11941
	ξ_{2s}	2.65327	2.62579	2.52874	1.95669	2.54204	3.29502	5.83853
	ξ_{2p}	1.18381	1.18744	1.29366	1.95602	2.5419	3.29507	5.83853
	R	10	7.5	5	3	1.5	1	0.9
$V_0=5$	$E_{TF\lambda DW}$	-37.6887	-37.6886	-37.6816	-37.5087	-34.6715	-27.6684	-24.5788
	ξ_{1s}	5.57240	5.57118	5.57055	5.53207	5.54526	5.53578	5.52044
	ξ_{2s}	2.70332	2.69767	2.69080	2.50011	2.84624	3.31621	3.37894
	ξ_{2p}	1.23706	1.23516	1.26942	1.58735	2.42967	3.37110	3.77518
	γ	0.085755	0.084761	0.065039	0.295323	0.374704	0.348139	0.329385
	R	10	7.5	5	3	2.5	2	1.9
$V_0=0$	$E_{TF\lambda DW}$	-37.6887	-37.6886	-37.6835	-37.5626	-37.4402	-37.1591	-37.0578
	ξ_{1s}	5.57240	5.57226	5.57192	5.56861	5.57766	5.54004	5.53842
	ξ_{2s}	2.70332	2.70391	2.69678	2.58416	2.47602	2.33261	2.36648
	ξ_{2p}	1.23706	1.23607	1.26203	1.52909	1.74506	1.97073	1.98085
	γ	0.085755	0.068065	0.053405	0.073177	0.020734	0.210561	0.224810

^a Ref.[1].

Ahora ponemos nuestra atención al confinamiento por paredes suaves para el carbón. De los resultados mostrados en la Tabla III y con ayuda de la Figura 2, notamos que -mientras la altura de barrera se reduce- la energía del estado base cambia como función del tamaño de la cavidad y es más baja que en el caso impenetrable. Sin embargo, hay un radio de caja crítico para el cual el carbón neutro no puede existir, se encuentra en $R \approx 0.9$ para $V_0 = 5$ y en $R \approx 1.9$ para $V_0 = 0$. Esta es una característica general importante que lleva el confinamiento de altura de barrera finita, como se verá más adelante.

Figura 2.
Evolución de la energía del Carbón en función del radio de confinamiento y alturas de barrera $V_0=0,5$ y ∞ . Dentro del recuadro se muestra la evolución de la energía TFD λW contra el radio para $V_0=\infty$ ζ , comparada con el comportamiento de la energía de cuatro electrones “s” y dos “p” en una caja esférica ∞ . $V_0=\infty$: \square SCF por Ludeña [1].



Para el Neón bajo confinamiento por paredes duras, los cálculos $TFD\lambda W$ tienden a corresponder entre un 10% y un 20% cercanos a los correspondientes cálculos SCF por Ludeña [1] en la región $1 \leq R \leq 1.5$, como puede verificarse de la Tabla IV y Figura 3. De

nuevo, los valores $TFD\lambda W$ para R pequeñas corresponden bien con cuatro electrones-"s" y seis electrones-"p" en una caja dura, como puede verse en el recuadro de la Figura 3. Además, como en los casos previos, para alturas de barrera finita $V_0 = 5$ y $V_0 = 0$, los radios críticos para los cuales el neón no puede subsistir como un sistema neutro son $R \approx 0.92$ y $R \approx 1.54$, respectivamente.

Tabla IV.

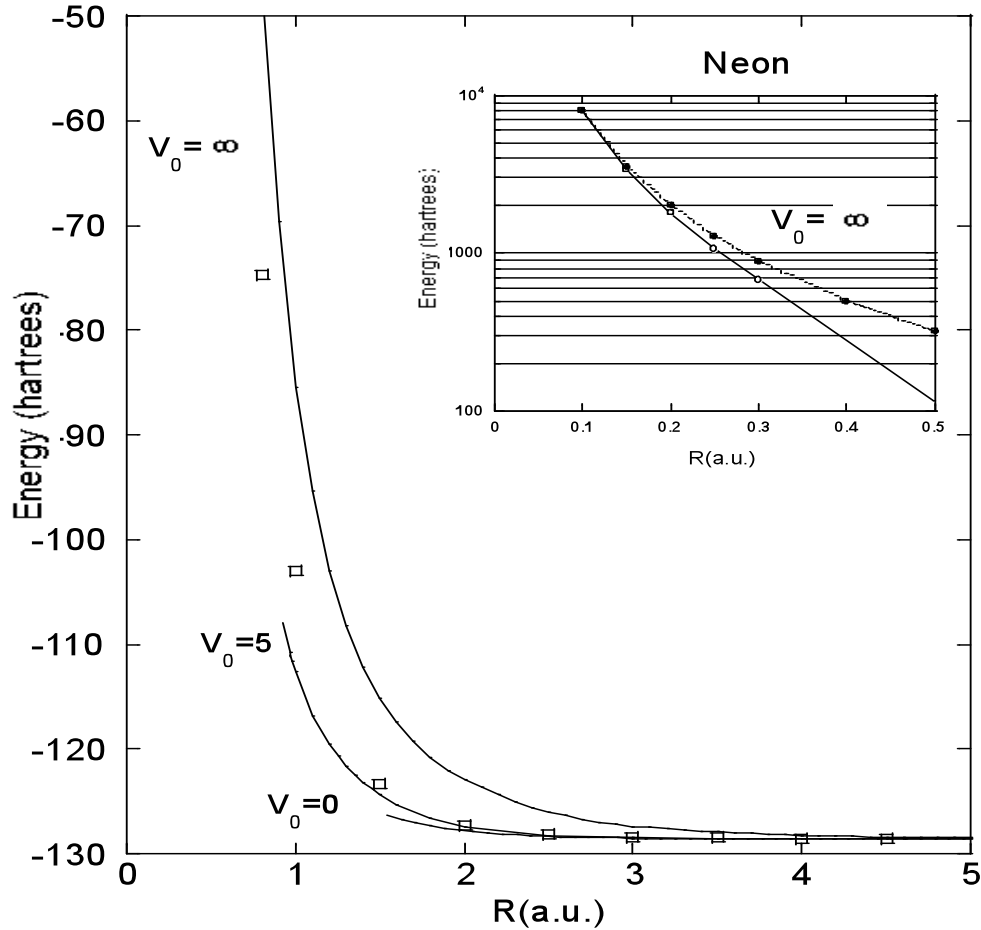
Energía $E_{TFD\lambda W}$ del estado base y sus parámetros variacionales (ξ_{ns}, γ) obtenidos para el Ne como función del radio de confinamiento y altura de barrera. Todos los valores están en unidades atómicas.
Neón ($\lambda = 0.12331$)

	R	10	7.5	4.5	3	1.5	1	0.55
	$E^{(a)}$			-128.5351	-128.4145	-123.3101	-102.9430	35.7008
	$E_{TFD\lambda W}$	-128.5412	-128.5330	-128.3816	-127.3772	-115.1697	-85.4709	75.4193
$V_0 = \infty$	ξ_{1s}	9.63937	9.62219	9.57864	9.53626	9.46417	9.60340	9.59250
	ξ_{2s}	5.43786	5.41989	5.36636	5.26616	3.08773	3.71898	5.42775
	ξ_{2p}	2.00466	1.98347	1.95048	2.02517	3.08774	3.71898	5.42775
	R	10	5	3	2	1.5	1	0.92
	$E_{TFD\lambda W}$	-128.5470	-128.5468	-128.4837	-127.3952	-124.3938	-112.6710	-107.9840
$V_0 = 5$	ξ_{1s}	9.68857	9.68693	9.68818	9.64287	9.65584	9.74341	9.78191
	ξ_{2s}	5.48778	5.48614	5.47968	5.33561	5.00465	3.77988	3.65734
	ξ_{2p}	2.05990	2.05820	2.09157	2.27738	2.66031	3.75327	4.03143
	γ	0.032221	0.032280	0.030814	0.296317	0.396977	0.292388	0.295157
	R	10	4	3	2.5	2	1.6	1.54
	$E_{TFD\lambda W}$	-128.5470	-128.5453	-128.5020	-128.3463	-127.7867	-126.5723	-126.2849
$V_0 = 0$	ξ_{1s}	9.68857	9.68614	9.68734	9.68984	9.65128	9.65134	9.65170
	ξ_{2s}	5.48778	5.48493	5.48076	5.46930	5.38557	5.30210	5.28300
	ξ_{2p}	2.05990	2.05869	2.08188	2.13689	2.20710	2.36314	2.39236

^a Ref.[1].

Figura 3.

Evolución de la energía del estado base del Ne como función del radio de confinamiento y altura de barrera $V_0=0,5,\infty$. Los símbolos tienen el mismo significado como en la figura 1 y 2 considerando en el recuadro cuatro electrones “s” y seis “p” en una caja.



De la discusión previa, consideramos que el modelo propuesto aquí permite explorar propiedades del sistema no previstas por modelos de confinamiento con paredes duras. Es decir, la existencia de un radio crítico en el que la capacidad de confinamiento de la caja es superada y el átomo neutro no puede existir más como tal dentro de la región de confinamiento. Esta importante consecuencia será analizada con detalle para explorar las condiciones para las cuales los electrones de un átomo neutro multielectrónico y sus diferentes especies iónicas no pueden existir dentro del radio de confinamiento conforme éste alcanza valores críticos para una altura de barrera dada.

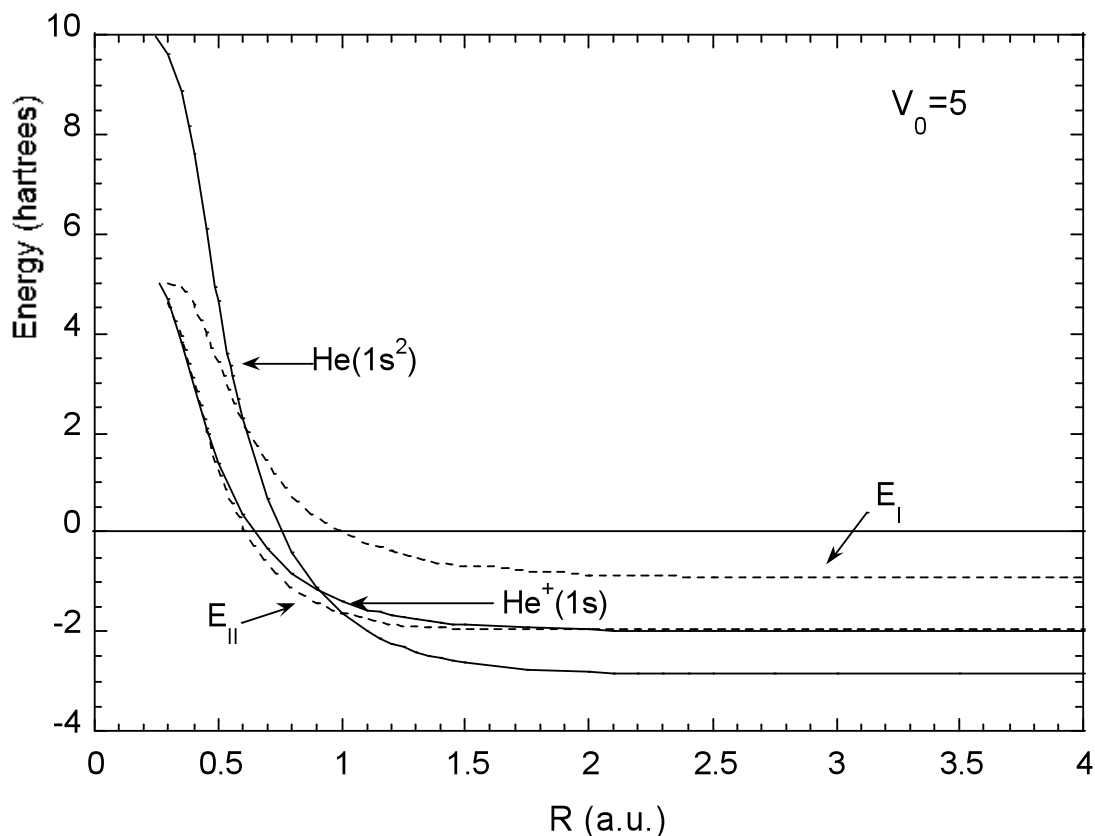
Comenzamos nuestra discusión remitiéndonos al caso del átomo de He confinado por paredes penetrables ya estudiado en el Capítulo 2, con $V_0 = 5$ [5] y donde la idea de escape electrónico se mencionó anteriormente. Como se señaló en ese capítulo, el escape electrónico tiene lugar para un tamaño de caja donde el potencial de ionización

por electrón alcanza la altura de barrera, marcando el punto a partir del cual el He no puede permanecer neutro para radios de confinamiento menores. Allí se señaló la importancia de emplear consistentemente el mismo Hamiltoniano para el sistema total en todos los escenarios para definir con mayor precisión los radios críticos para crear electrones desligados pero todavía confinados (radio crítico de “ionización”). En este sentido, se propuso el método de partición y se comparó con el método de superposición, mostrándose sensibles diferencias para los valores de radios críticos previstos por ambos métodos, principalmente para el caso de barreras penetrables.

Si bien los radios críticos de “ionización” calculados por los diferentes métodos son distintos, no lo es el radio crítico de escape electrónico; como se muestra en la Figura 4 para el caso del He con $V_0 = 5$. En esta figura, E_I y E_{II} representan el primero y segundo potencial de ionización, respectivamente, calculados dentro del esquema de partición. La curva del He^+ corresponde al segundo potencial de ionización usado en el método de superposición. El escape electrónico toma lugar cuando el potencial de ionización alcanza la altura de barrera en $R \approx 0.3$, donde claramente no hay diferencia entre ambos esquemas para estimar el punto crítico de escape. Tomando esto en consideración, usamos el esquema de superposición para los cálculos $TFD\lambda W$ en el caso de átomos multielectrónicos, considerando que esta aproximación es razonable.

Figura 4.

Evolución de los potenciales del primer potencial de ionización E_I y del segundo E_{II} del Helio obtenidos variacionalmente y siguiendo el método expuesto en la ref. [5] para una altura de barrera $V_0=5$. Se muestra el punto de escape electrónico. Las líneas cortadas corresponden a E_I y E_{II} usando el método de partición, mientras que las líneas continuas corresponden al He y He^+ usando el método de superposición. (ver texto).



Exploramos ahora las consecuencias de los efectos de confinamiento suave sobre propiedades del estado base de átomos multielectrónicos considerando los casos específicos del carbono y neón confinados en cavidades esféricas con barreras $V_0 = 5$ y $V_0 = 0$.

Para ilustrar los diferentes escenarios en los cuales toma lugar el escape electrónico mientras el tamaño de la cavidad se reduce y empleando el método de superposición, elegimos el carbono y sus especies iónicas C^+ , C^{2+} , C^{3+} , y C^{4+} para una altura de barrera fija, $V_0 = 5$.

Tabla V.

Valores de energía del estado base $E_{TFD\lambda W}$ y los valores de los parámetros variacionales ($\xi_{1s,\gamma}$) obtenidos para las especies iónicas C^{m+} , en función del radio de confinamiento y altura de barrera $V_0=5$. Todas las unidades son unidades atómicas.

		$V_0 = 5$						
R		10	7.5	5	3	1.5	1	0.9
C^+ ($\lambda = 0.129856$)	$E_{TFD\lambda W}$	-37.2922	-37.2922	-37.2922	-37.2710	-35.6749	-31.1653	-29.1544
	ξ_{1s}	5.55108	5.54970	5.54992	5.55205	5.46457	5.42481	5.40648
	ξ_{2s}	2.59191	2.58903	2.58984	2.51664	2.91580	3.49567	3.65549
	ξ_{2p}	1.83579	1.83705	1.83716	2.08042	2.62147	3.56441	3.95821
	γ	0.03012	0.03853	0.02446	0.02936	0.44562	0.40005	0.37484
C^{2+} ($\lambda = 0.128807$)	$E_{TFD\lambda W}$	-36.4084	-36.4084	-36.4084	-36.4047	-35.6598	-33.2532	-32.1797
	ξ_{1s}	5.54775	5.54813	5.54318	5.54602	5.38124	5.32190	5.31595
	ξ_{2s}	2.73081	2.73135	2.72946	2.73647	3.01549	3.70219	3.93895
	γ	0.00557	0.00119	0.00834	0.01962	0.55026	0.45953	0.42123
C^{3+} ($\lambda = 0.114839$)	$E_{TFD\lambda W}$	-34.7260	-34.7260	-34.7260	-34.7258	-34.5295	-33.6038	-33.1381
	ξ_{1s}	5.56991	5.57264	5.57226	5.57175	5.36210	5.27906	5.28796
	ξ_{2s}	3.19841	3.20122	3.20121	3.20075	3.28022	3.95886	4.25581
	γ	0.05616	0.00088	0.00276	0.00731	0.59002	0.51587	0.45166
C^{4+} ($\lambda = 0.066096$)	$E^{(a)}$	-32.3477	-32.3477	-32.3477	-32.3477	-32.3476	-32.3456	-32.3426
	μ	5.68775	5.68824	5.68741	5.68570	5.68746	5.68674	5.67975
	ν	0.00256	0.00561	0.00025	0.00533	0.00005	0.00210	0.00016
	$E_{TFD\lambda W}$	-32.3611	-32.3611	-32.3611	-32.3611	-32.3609	-32.3453	-32.3184
	ξ_{1s}	5.73469	5.73469	5.73466	5.73473	5.73481	5.74797	5.76635

E^a Método variacional Ref. [5].

En la Tabla V se muestran las energías del estado base de las especies iónicas antes mencionadas para el mismo rango de valores de R mostrados en la Tabla III, que corresponden al carbono neutro como referencia cuantitativa. Para cada caso, mostramos también los valores asociados al parámetro λ . Por completez, y de acuerdo con el procedimiento mostrado en la Ref. [5] se calculan los valores de la energía y los parámetros variacionales (μ, ν) para sistemas helioides C^{4+} . Nótese la correspondencia entre los cálculos variacionales y los valores $TFD\lambda W$ en este último caso.

Para el propósito de esta discusión, hemos graficado en la Figura 5(a) la evolución del estado base del carbono y sus diferentes especies iónicas en función del radio de confinamiento R y la correspondiente evolución de los distintos potenciales de ionización calculados como $E_n = E(C^{(n-1)+}) - (E(C^{n+}))$, Figura 5(b).

Las líneas verticales continuas indican los puntos en los cuales los electrones se desligan -pero todavía confinados en la caja-. Las líneas verticales cortadas indican el punto en el cual los electrones desligados alcanzan la altura de la barrera y abandonan la caja de confinamiento, evitando que un átomo padre (ión) exista, tal cual, para tamaños de caja más pequeños.

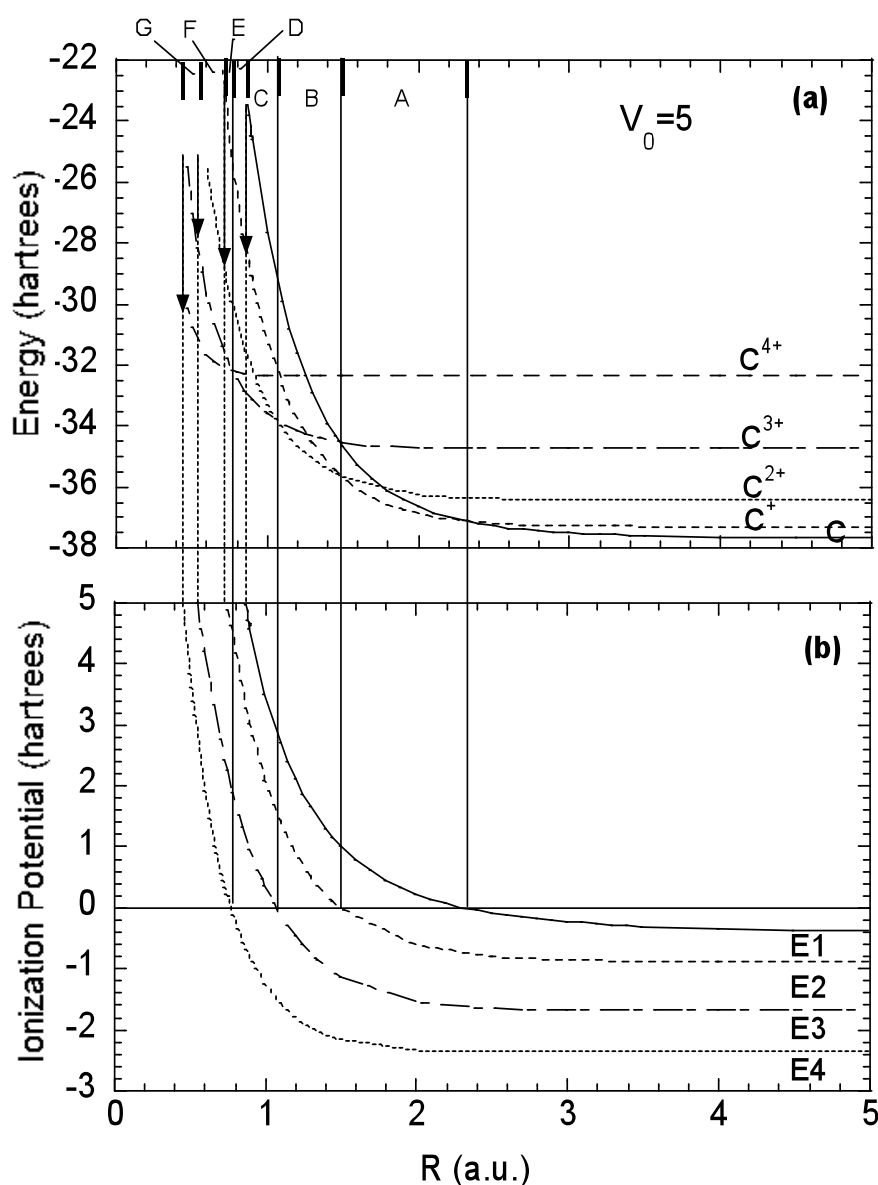


Figura 5.

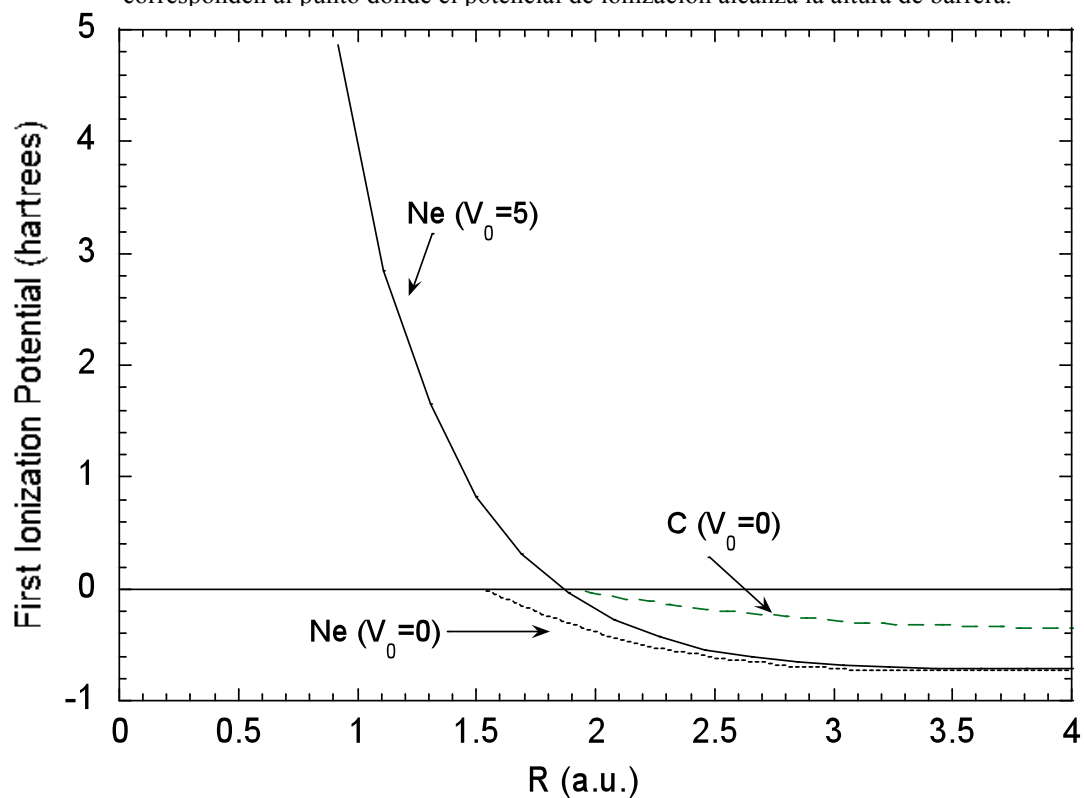
- Evolución de la energía del estado base del C y sus cuatro especies iónicas como función del radio de confinamiento y para la barrera de confinamiento $V_0=5$.
- Evolución del tamaño de caja para los cuatro potenciales de ionización del C obtenidos en este trabajo. Las líneas verticales continuas indican el tamaño de caja donde un electrón se desliga. Las diferentes regiones marcadas (A...G) en (a) indican varios escenarios donde los electrones desligados coexisten dentro de la región de confinamiento hasta que toma lugar el escape electrónico (indicado por las líneas verticales cortadas) formándose una nueva especie iónica (como se muestra por las flechas verticales).

La interpretación física, de los resultados mostrados en esta figura es como sigue. Comenzamos con el Carbón neutro para tamaños de caja grandes, mientras el radio de confinamiento se reduce, el primer potencial de ionización se incrementa hasta alcanzar el umbral de ionización en $R_1 \approx 2.3$. Entonces tenemos un sistema $C^+ + e^-$ todavía confinado por la caja marcada como región “A” como se indica en la Figura 5(a). Conforme el radio de confinamiento se reduce, el segundo potencial de ionización alcanza el valor umbral de $R_2 \approx 1.5$, por lo cual, ahora tenemos un sistema formado por $C^{2+} + 2e^-$ todavía confinado y marcado con la región “B” en la Figura 5(a). Seguimos reduciendo el tamaño de la caja hasta $R \approx 1.05$ llevando a un tercer electrón desligado para ahora formar un nuevo sistema $C^{3+} + 3e^-$ pero todavía confinado, como se indica en la región “C” de la Figura 5(a). Cuando el primer potencial de ionización alcanza la altura de barrera en $R_{c,1} \approx 0.85$, la capacidad de confinamiento de la caja no es suficiente para retener al electrón y por lo tanto, el primer escape electrónico toma lugar, dejando ahora el sistema como $C^{3+} + 2e^-$. Esta transición es indicada por la primera flecha en la Figura 5(a), donde ahora la evolución de la energía sigue la curva de energía C^+ . Este sistema sobrevive [región “D” en la Figura 5(a)] hasta que la reducción de la caja lleva a otro electrón a desligarse, hasta que el cuarto potencial de ionización alcanza el valor umbral en $R_4 \approx 0.8$ y se convierte entonces en $C^{4+} + 3e^-$. Una pequeña reducción en R [región “E” en la Figura 5(a)] lleva a alcanzar entonces un segundo escape electrónico en $R_{c,2} \approx 0.75$ y por tanto una transición a la curva C^{2+} indicada por la segunda flecha en la Figura 5(a), mostrando ahora la energía total del sistema restante $C^{4+} + 2e^-$ en la región “F”. El siguiente escape electrónico ocurre cuando el tercer potencial de ionización alcanza la altura de barrera en $R_{c,3} \approx 0.55$. El sistema sufre entonces una transición de $C^{4+} + e^-$ a la curva C^{3+} , indicado como lo muestra la tercer flecha en la Figura 5(a). Este sistema persiste en la región “G” hasta el siguiente escape electrónico en $R_{c,4} \approx 0.45$, por tanto se convierte en un C^{4+} puramente confinado.

Un razonamiento similar como el discutido para el carbón puede seguirse para otros átomos multielectrónicos y otras alturas de barrera. La Figura 6 muestra, como un ejemplo, la evolución del primer potencial de ionización para el Ne, con $V_0 = 5$ así como el efecto de una barrera mas baja ($V_0 = 0$) sobre el Ne y C. Estas cantidades se obtuvieron usando el método de superposición, como se indicó en un principio.

Figura 6.

Evolución del tamaño de caja del primer potencial de ionización para el Ne ($V_0 = 5,0$) y C, $V_0 = 0$. Los radios críticos de caja para el primer escape electrónico en cada caso corresponden al punto donde el potencial de ionización alcanza la altura de barrera.



Como referencia cuantitativa, la Tabla VI muestra los valores de energía y los parámetros variacionales relevantes del Ne^+ y C^+ para estas dos alturas de barrera, y los mismos valores de R, como los que se dan en la Tabla III y IV para las especies neutras correspondientes.

Tabla VI.

Evolución de la energía $E_{TFD\lambda w}$ como función del radio de confinamiento para el Ne^+ y C^+ para las barreras $V_0=5,0$. Todos los valores están en unidades atómicas.

		$V_0 = 5$						
R		10	5	3	2	1.5	1	0.92
Ne^+ ($\lambda = 0.13309$)	$E_{TF\lambda DW}$	-127.8174	-127.8173	-127.7974	-127.2031	-125.2050	-116.5393	-112.8430
	ξ_{1s}	9.61376	9.60957	9.61311	9.55849	9.56426	9.64219	9.67465
	ξ_{2s}	5.41921	5.41439	5.41515	5.24847	4.83978	3.90590	3.90500
	ξ_{2p}	2.30544	2.30062	2.32063	2.45459	2.85700	3.93672	4.18152
	γ	0.09994	0.09628	0.03486	0.31858	0.31785	0.32417	0.327259
		$V_0 = 0$						
R		10	4	3	2.5	2	1.6	1.54
Ne^+ ($\lambda = 0.13309$)	$E_{TF\lambda DW}$	-127.8174	-127.8170	-127.8029	-127.7315	-127.3944	-126.5041	-126.2743
	ξ_{1s}	9.61376	9.60999	9.61573	9.61810	9.56573	9.57691	9.56654
	ξ_{2s}	5.41921	5.41891	5.42095	5.40310	5.29459	5.15652	5.12888
	ξ_{2p}	2.30544	2.30463	2.31586	2.35731	2.40512	2.58836	2.62828
	γ	0.09994	0.05733	0.04845	0.02763	0.26761	0.27042	0.26456
		$V_0=0$						
R		10	7.5	5	3	2.5	2	1.9
C^+ ($\lambda = 0.129856$)	$E_{TF\lambda DW}$	-37.2922	-37.2922	-37.2922	-37.2827	-37.2556	-37.1192	-37.0568
	ξ_{1s}	5.55108	5.54950	5.55018	5.55247	5.55164	5.49381	5.55040
	ξ_{2s}	2.59191	2.59030	2.59035	2.47054	2.40573	2.41098	2.50718
	ξ_{2p}	1.83579	1.83406	1.83658	2.13203	2.34929	2.37476	2.46538
	γ	0.03012	0.04683	0.02319	0.01184	0.02095	0.29060	0.08554

Claramente, la reducción de la altura de barrera lleva a valores más grandes para el radio crítico de escape electrónico. Por inspección de las Figuras 5 y 6 el primer radio crítico lleva a $R_{1c}^C \approx 0.85$, $R_{1c}^{Ne} \approx 0.92$ ($V_0 = 5$), y $R_{1c}^C \approx 1.9$, $R_{1c}^{Ne} \approx 1.54$ ($V_0 = 0$) para el C y Ne, respectivamente. Obsérvese que, mientras R_{1c} es casi similar para el C y el Ne para la barrera $V_0 = 5$, se requieren valores mucho más pequeños de R_{1c} en el Ne en comparación con el C para producir el primer escape electrónico cuando $V_0 = 0$. Esto puede ser relacionado con el primer potencial de ionización del C comparado con el de Ne y la variación de los potenciales de ionización para cajas más pequeñas cuando la altura de barrera se reduce.

Nótese que todos los análisis previos se basan en el hecho de que -los electrones se convierten en electrones desligados del átomo padre (ión) mientras el radio de confinamiento se reduce- y si permanecen retenidos por la caja de confinamiento, la energía total del sistema es descrito por la correspondiente composición electrónica completa hasta que uno de los electrones ionizado alcanza la altura de barrera. Además, la reducción del tamaño de la caja se relaciona con el incremento de presión, los diferentes escenarios en los cuales toma lugar el escape electrónico en átomos multielectrónicos puede ser la explicación del origen de acumulación de carga durante la compresión tectónica por eventos sísmicos [24,25]. Esta cuestión fue examinada por Ley-Koo y García-Castelan [26] en sus estudios sobre el átomo de hidrogeno limitado por fronteras paraboloidales, señalando la necesidad de hacer un análisis más profundo. Por lo tanto, el modelo propuesto en este capítulo para átomos multielectrónicos que tienen diferentes umbrales para el escape electrónico podría ser una propuesta interesante en el estudio de emisión electrónica por presión inducida en materiales altamente comprimidos. La existencia de información experimental sobre emisión de exoelectrones y asociado con emisión de luz en fracturación de rocas (mejor conocido como mecanoluminiscencia) [27] podría ser una de las pocas fuentes de información disponibles para probar las predicciones de este modelo para el escape electrónico.

Finalmente y como una extensión natural del trabajo presentado en este capítulo, se han hecho cálculos cambiando la forma del término de acoplamiento $(1 - \gamma r / R)$ [ecuación (16)] a $(1 - \gamma r / R)^2$ que puede ser más consistente si la usamos en la función de densidad prueba. Los valores que obtuvimos son para el sistema Li y sus especies iónicas, como ejemplo, se muestran en el **Apéndice II** (Tabla I) junto con los obtenidos empleando el

término al cuadrado (Tabla II) para los mismos radios de confinamiento y barrera de altura $V_0=5$. Como puede observarse al comparar los valores de energía correspondientes, en general los obtenidos con el término lineal son más bajos con excepción del caso hidrogenoide (Li^{2+}). Esto se ha confirmado con mayor detalle para otros sistemas y geometrías de confinamiento recientemente [28].

4.5 Conclusiones

Se han extendido los cálculos para estudiar átomos multielectrónicos confinados en cavidades esféricas y con fronteras penetrables usando el modelo de $TFD\lambda W$. Mostramos cálculos específicos para algunos sistemas como por ejemplo: He, C, Ne y sus especies iónicas. En nuestro conocimiento no hay material de referencia disponible en la literatura para átomos además del hidrogeno y el helio. De hecho, se ha tenido cuidado de presentar, tanto los resultados cuantitativos de la evolución de la energía $TFD\lambda W$ del estado base así como los resultados cualitativos de los sistemas confinados y mencionados anteriormente con distintas alturas de barrera. También, es importante mencionar las capacidades y limitaciones del modelo propuesto aquí, comparando con los resultados teóricos disponibles para el He confinado por alturas de barrera equivalentes finita e infinita y lo que se ha hecho para el C y Ne dentro de paredes de confinamiento impenetrables.

Aunque las ventajas para estudiar átomos multielectrónicos confinados usando el método $TFD\lambda W$ dentro de paredes impenetrable ha sido reportado en el capítulo anterior y en la Ref. [14] aquí, además se ha reportado una evidencia cuantitativa, para el comportamiento de electrones libres dentro de una caja dura comparado particularmente con el caso de confinamiento impenetrable. Además, junto con la elección ad hoc de los parámetros λ que aparecen en el término de Weizsäcker, se escogieron para que la energía del átomo-libre corresponda cercanamente a los valores HF, constituyen dos condiciones limite importantes satisfechas por una plausible descripción física de los sistemas bajo estudio.

Se ha mostrado que los efectos sobre átomos multielectrónicos confinados dentro de paredes penetrables conforme el radio de confinamiento se reduce, produce varios electrones desligados y todavía confinados dentro de la caja. Una vez que los potenciales de ionización de los electrones desligados alcanzan la altura de barrera en cierto valor de radio crítico, la capacidad de confinamiento de la cavidad es superada y

el escape electrónico toma lugar. Este resultado es importante y no ha sido estudiado antes dentro de este esquema, esto puede considerarse como una consecuencia importante para examinar la presión inducida en fenómenos de mecanoluminiscencia.

Finalmente, los resultados de este trabajo señalan lo adecuado del método *TFDλW* para estudiar sistemas multielectrónicos confinados en paredes suaves y duras. Esperamos que los resultados presentados aquí estimularan el uso de métodos más rigurosos para evaluar los efectos importantes involucrados.

Capítulo 5

Método $TFD\lambda W$ y energías de excitación en sistemas atómicos

En este capítulo se presenta una aplicación del formalismo $TFD\lambda W$ para el cálculo de la energía media de excitación atómica a través de la Aproximación de Plasma Local. Así mismo, se estudia el efecto de presión sobre la energía media de excitación y sus posibles consecuencias sobre la pérdida de energía de iones que atraviesan un material dado.

5.1 Antecedentes

En capítulos anteriores hemos mostrado las bondades del funcional de la densidad de Thomas-Fermi-Dirac-Weizsacker ($TFD\lambda W$) con la implementación de Wang-Parr y otros autores [1,2] de introducir una estructura de capas en la densidad electrónica del estado base y eligiendo una función de densidad para cada orbital atómico. Este modelo nos ha permitido analizar la evolución de la energía basal de átomos multielectrónicos en función del grado de confinamiento, lo cual puede traducirse como un efecto de presión.

Una propiedad importante que resulta de interés para estudiar mediante el formalismo $TFD\lambda W$ es la energía media de excitación, la cual está directamente relacionada con los procesos de pérdida de energía de partículas cargadas que atraviesan un material [3-6]. En este contexto, la pérdida de energía de un proyectil desnudo de carga Z_1 y rapidez V lo suficientemente alta para producir fundamentalmente excitaciones electrónicas en un átomo blanco con Z_2 electrones está caracterizada por una sección eficaz de frenamiento electrónico obtenida por Bethe [7-9]:

$$S_e(v) = \frac{4\pi Z_1^2 Z_2 e^4}{mv^2} \ln\left(\frac{2mv^2}{I_0}\right), \quad (1)$$

donde m es la masa del electrón y I_0 es la energía media de excitación, la cual puede ser representada mediante la Aproximación de Plasma Local (LPA) debida originalmente a Lindhard y Scharff [10-12]:

$$Z_2 \ln I_0 = \int \rho(\mathbf{r}) \ln[\gamma \hbar \omega_p(\mathbf{r})] d^3\mathbf{r}, \quad (2)$$

con $\omega_p(\mathbf{r})$ la frecuencia de plasma asociada a la nube electrónica, considerando al átomo como un gas de electrones de densidad $\rho(\mathbf{r})$, i.e.:

$$\omega_p(\mathbf{r}) = [4\pi e^2 \rho(\mathbf{r}) / m]^{1/2}. \quad (3)$$

Es decir, mediante la LPA la respuesta dinámica de un átomo en el material se caracteriza por la frecuencia de oscilación de plasma asociada a la densidad electrónica. Por otra parte, el término γ en el argumento de la ecuación (2) es un parámetro empírico introducido para considerar efectos de polarización, de manera que para átomos ligeros $\gamma \approx 1$ y para átomos pesados $\gamma \approx \sqrt{2}$ [13].

Una de las ventajas de la LPA es su representación en términos de la distribución electrónica de carga. Esto hace a esta aproximación ideal para el tratamiento *TFDλW* de la energía media de excitación. Por otra parte, Meltzer et al. [14,15] han propuesto una descomposición orbital de la energía media de excitación basada en la expresión (2), a la que han llamado Aproximación de Plasma Local Orbital (OLPA), en la que la energía media de excitación del orbital "k" queda expresada como:

$$\ln I_k = \frac{1}{n_k} \int \rho_k(\mathbf{r}) \ln \left[\hbar \gamma_k \left(\frac{4\pi e^2 \rho(r)}{m} \right)^{1/2} \right] d^3\mathbf{r}, \quad (4)$$

donde n_k es la población electrónica de ese orbital, $\rho_k(\mathbf{r})$ su densidad electrónica y $\rho(r)$ es la densidad electrónica radial total obtenida después de tomar el promedio angular de cada densidad orbital. La energía media de excitación total queda dada entonces por la expresión:

$$Z_2 \ln I_0 = \sum_k n_k \ln I_k . \quad (5)$$

En lo que sigue, analizaremos el comportamiento de la energía media de excitación para átomos libres y confinados empleando lo desarrollado para el método $TFD\lambda W$ y la implementación de la OLPA.

5.2 Energías medias de excitación.

Consideraremos a un sistema atómico multielectrónico confinado por paredes impenetrables, como se hizo en el Capítulo 3. En este caso, se seleccionaron los sistemas atómicos Oxígeno, Neón y Cloro, como ejemplo.

La Tabla I muestra los valores de las energías de excitación orbital (I_k), energía media de excitación total (I_0) y presión (P) asociadas a un número selecto de radios de confinamiento, incluyendo el caso libre. Por completez, también se muestran los valores de los parámetros orbitales (ξ_k) y energía total basal (E) para cada caso. Hasta donde sabemos, esta es la primera vez que la implementación del método $TFD\lambda W$ es aplicada para el cálculo de energías medias de excitación orbitales y total. Por lo que antes de discutir los efectos de presión sobre las energías medias de excitación, analizaremos primero las predicciones de este trabajo para el caso de átomos libres para comparar con otros resultados obtenidos mediante técnicas más sofisticadas [14-17,18].

Tabla I.

Valores de los parámetros orbitales (ξ_i), energía de excitación promedio para el orbital i (I_i), energía de excitación promedio total (I_0), presión (P) y energía total (E), para el O, Ne, Cl para valores seleccionados de cajas con radios (R).

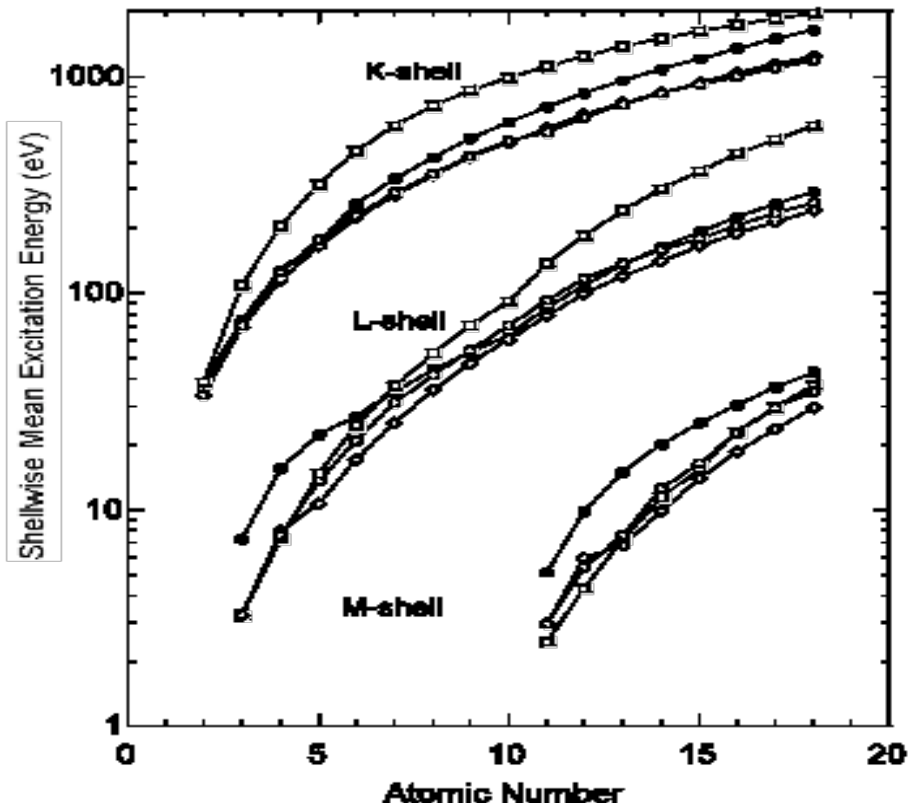
Z	R (a.u.)	3.5		6.0		10		∞	
		$\xi(a_0^{-1})$	I_k (eV)	$\xi(a_0^{-1})$	I_k (eV)	$\xi(a_0^{-1})$	I_k (eV)	$\xi(a_0^{-1})$	I_k (eV)
8	1s	7.48560	424.79	7.53757	422.49	7.57140	422.22	7.61733	422.19
	2s	3.83399	105.83	3.97881	102.72	4.02111	102.24	4.06832	102.18
	2p	1.69786	38.45	1.58863	29.92	1.61667	28.97	1.66998	28.87
	I_0 (eV)	90.3		78.9		77.6		77.4	
	P (GPa)	135		2.5		0.03		0	
	-E (eV)	2031.622		2046.609		2047.670		2047.752	
10	1s	9.53816	616.21	9.59099	613.73	9.62511	613.57	9.67089	613.56
	2s	5.31549	170.76	5.39984	166.92	5.43661	166.62	5.48314	166.58
	2p	1.97501	52.72	1.96439	46.92	2.00431	46.42	2.05597	46.34
	I_0 (eV)	109.3		101.2		100.4		100.3	
	P (GPa)	150		1.9		0.03		0	
	-E (eV)	3476.786		3491.555		3492.426		3492.562	
17	1s	16.8858	1487.17	16.94100	1485.63	16.97310	1485.06	17.01840	1485.02
	2s	9.88483	479.21	9.98488	478.31	10.01490	477.86	10.06090	477.82
	2p	4.96131	218.74	4.98372	210.93	5.01509	209.94	5.06203	209.83
	3s	2.51103	51.71	3.21812	67.72	3.36418	69.46	3.41849	69.45
	3p	2.51924	51.99	2.01859	37.82	1.96129	28.59	2.00982	28.34
	I_0 (eV)	166.2		146.6		142.2		141.8	
	P (GPa)	440.4		11.6		0.14		0	
	-E (eV)	12463.149		12515.291		12520.922		12521.248	

Átomos libres.

La Figura 1 muestra las energías medias de excitación para las capas K, L y M en función del número atómico obtenidas aquí (círculos llenos), considerando el factor $\lambda = 1/8$ (ver Capítulo 3). También se muestran los resultados de Oddershede y Sabin [16], quienes emplearon el método más preciso de Tensión de Oscilador Dipolar (DOS) (cuadros abiertos) y el método original OLP de Meltzer et al. (MST) [14,15] basado en la aproximación de densidad local de espín (diamantes abiertos) y los cálculos de Chen et al. [17] basados en una representación analítica tipo Moliere de las densidades Hartree-Fock-Slater (HFS) y el método MST (círculos abiertos). De esta figura puede apreciarse una correspondencia razonable entre el método $TFD\lambda W$ y los otros cálculos más elaborados. En todos los casos se ha empleado el factor $\gamma_k = 1$ en la ecuación (4) así como en los otros métodos. Nótese que las predicciones de este trabajo para la capa K muestran en general un mejor acuerdo con los cálculos DOS de Oddershede y Sabin, que son los más precisos. Esto podría relacionarse con la descripción similarmente razonable de la densidad cuspide en el origen para los orbitales 1s, como se discutió en el Capítulo 3.

Figura 1.

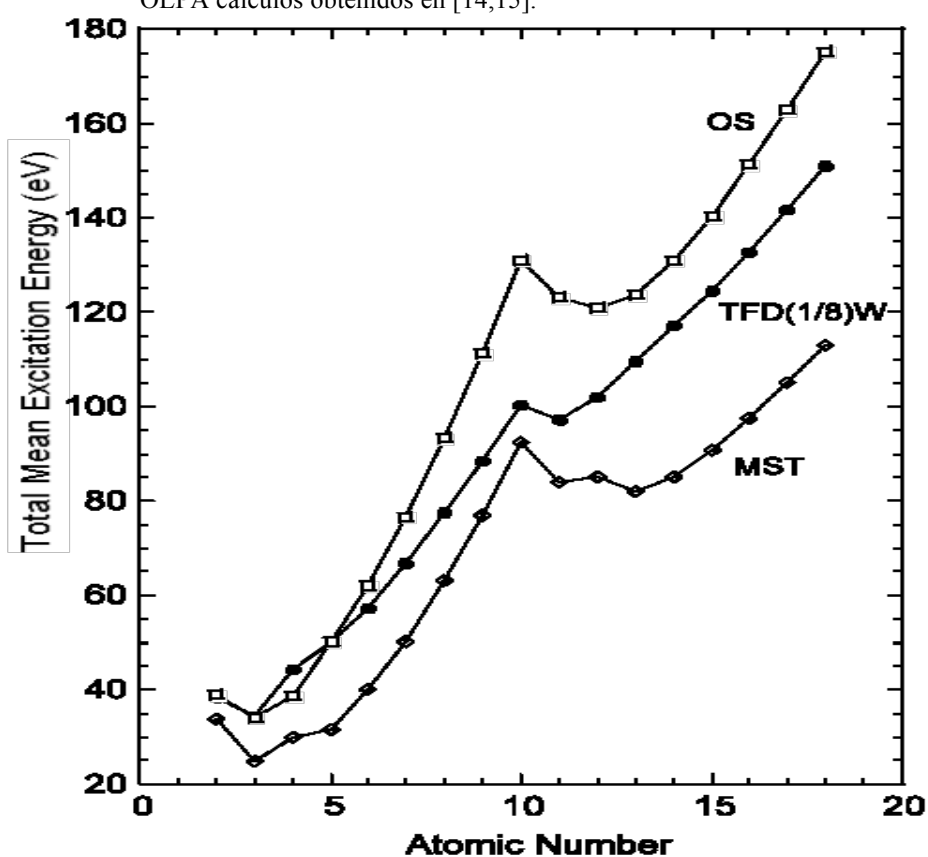
Energías de excitación (eV) de las capas K, L, M para los elementos para los elementos del primero y segundo renglón de la tabla periódica. Círculos sólidos: este trabajo (eq.12). Cuadros abiertos: obtenidos del oscilador, cálculos [16]. Diamantes abiertos: Obtenidos de (eq.12) y de los valores OLPA de [14,15]. Círculos abiertos: valores reportados en [17] usando OLPA [14,15] y una representación de densidades HFS de Moliere.



Las discrepancias cuantitativas observadas entre este trabajo y los otros para el caso de la capa L de Li, Be y B, y en general, para la capa M probablemente se deben al uso del factor $\gamma_k = 1$, en el que se ignoran efectos de polarización. A pesar de esto, las energías medias de excitación total obtenidas aquí mediante la ecuación (5) muestran el comportamiento cualitativo y cuantitativo adecuado y son mejores que los otros métodos OLPA, como puede apreciarse de la Figura 2, en donde hemos graficado los valores precisos de OS y los de MST. Desde luego, no es la intención de este trabajo competir con precisión con los métodos más sofisticados. Sin embargo, el acuerdo cuantitativo y cualitativo es bastante razonable.

Figura 2.

Energías totales de excitación promedio (eV) para átomos del primer y segundo renglón de la tabla periódica. Círculos sólidos: este trabajo. Cuadros abiertos: [16], cálculos del oscilador. Diamantes abiertos: OLPA cálculos obtenidos en [14,15].



Del análisis anterior, consideramos que el método $TFD\lambda W$ junto con la OLPA permiten tratar como buena aproximación el comportamiento de las energías de excitación media orbital y total, dada su simplicidad.

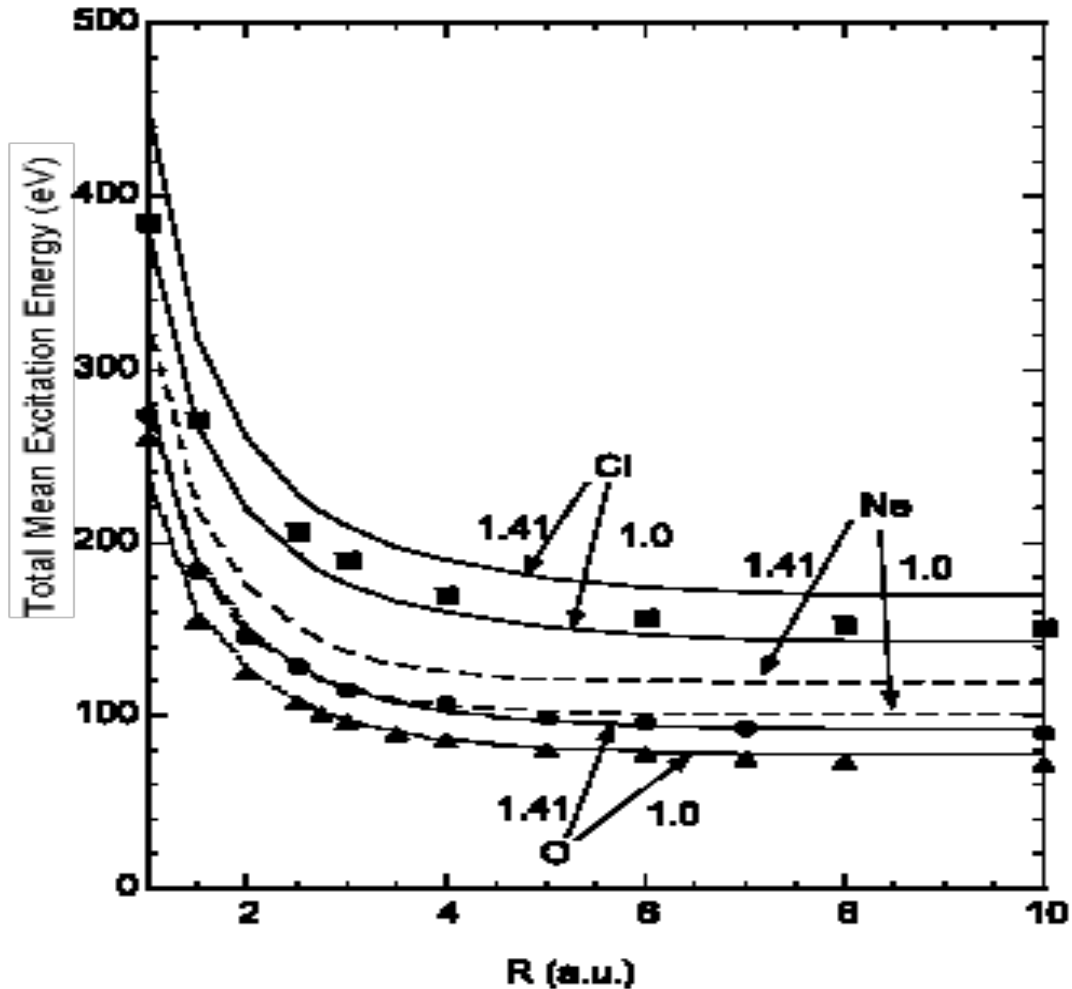
Átomos confinados (efecto de presión).

Ahora enfocamos nuestra atención al efecto de confinamiento (presión) sobre las energías de excitación. Volviendo a los resultados mostrados en la Tabla I, observamos primero un valor creciente de la energía media de excitación orbital conforme la presión aumenta (reducción del radio de confinamiento). Este comportamiento es observado en todos los valores orbitales, excepto para los valores orbital 3s del Cl, el cual muestra primero un incremento partiendo del caso libre a un confinamiento moderado ($R \approx 6$) y luego disminuye ($R \approx 3.5$). Un análisis cuidadoso sobre la evolución de la energía de excitación para este orbital indica un incremento monotonico para $R < 3.5$, lo cual sugiere una anomalía posiblemente asociada con el inicio del colapso orbital (ver Capítulo 3). Este aspecto, sin embargo, no tiene un efecto importante sobre el comportamiento de la energía media de excitación total, como puede verificarse de la Tabla I.

En la Figura 3 se ha graficado la dependencia de la energía de excitación media total con el radio de confinamiento para O (curva punteada), Ne (curva a rayas) y Cl (curva continua) obtenidas en este trabajo, comparadas con los valores reportados por Peek [18], quien desarrolló una expresión universal para átomos confinados empleando la LPA original [ecuación (2)] junto con la ecuación de Thomas-Fermi para la densidad radial considerando sus soluciones para átomo neutros de radio finito y tomando $\gamma = \sqrt{2}$. Para propósitos de comparación, en esta figura mostramos nuestros cálculos para $\gamma = 1$ y $\gamma = \sqrt{2}$. Como puede apreciarse, nuestros valores con $\gamma = 1$ presentan el mejor acuerdo con los valores de Peek, lo cual sugiere que este valor de γ proporciona una buena aproximación. Desafortunadamente, la ausencia de información experimental sobre energías medias de excitación para materiales bajo altas presiones no permite emitir conclusiones generales todavía.

Figura 3.

Dependencia de la energía total de excitación promedio (eV) para el O (curvas con puntos), Ne (curvas cortadas) y Cl (curvas continuas) como función del radio de confinamiento para $\gamma = 1$ y $\gamma = 1.4$. También se incluyen del modelo universal reportado en [18] (triángulos para el O, círculos para el Ne y cuadros para el Cl).



Es interesante observar que la expresión universal obtenida por Peek tiene un acuerdo razonable con los cálculos de este trabajo y nos permiten hacer uso de la expresión de Peek para estimar energías de excitación medias para átomos sometidos a altas presiones. Sin embargo, es importante distinguir que el acuerdo entre ambos tratamientos no es obvio. Por una parte, el método $TFD\lambda W$ consiste en la optimización de la energía a través de una densidad prueba, la cual no es solución de la ecuación de Thomas-Fermi. Por otra parte, ambos tratamientos tienen en común las expresiones para la energía en términos de la densidad electrónica y se hacen autoconsistentes a través de la ecuación de Poisson.

5.3 Conclusiones

Los efectos de presión sobre las energías de excitación orbital y total han sido estudiados empleando la implementación orbital de la funcional $TFD\lambda W$ adaptada al caso de átomos multielectrónicos. Para átomos libres, se observa un acuerdo razonable con cálculos más precisos y sofisticados para las energías de excitación de capas K, mientras que para capas más externas se observa una sobreestimación sistemática con relación a la estimada por otros métodos. Sin embargo, el acuerdo general para energías de excitación medias totales es satisfactorio al compararse con los otros métodos. Para átomos bajo confinamiento, las energías de excitación totales obtenidas en este trabajo muestran un buen acuerdo con las obtenidas por Peek, lo cual sugiere un estudio confiable de efectos de presión sobre procesos de pérdida de energía de iones que penetran materiales sometidos a altas presiones.

Capítulo 6

Conclusiones generales y perspectivas

En este trabajo se han estudiado variacionalmente los efectos de confinamiento espacial en átomos multielectrónicos dentro de cavidades esféricas, modelados a través de barreras de potencial impenetrables y penetrables.

El análisis de sistemas helioides nos permitió establecer la diferencia entre procesos de desligamiento electrónico y ionización para sistemas confinados, a diferencia de lo que se conoce para sistemas libres. Esto se analizó a través de los potenciales de ionización haciendo una adecuada separación del Hamiltoniano de dichos sistemas, (modelo de partición) en lugar de superponer curvas de sistemas independientes, (método de superposición). Mostramos también para el caso de sistemas confinados por paredes penetrables, que el radio de escape, debería llamarse radio crítico de ionización y que si utilizamos un potencial tipo escalón, para modelar la barrera, éste radio es aproximadamente el mismo si se estima con el método de partición o de superposición. En general, el método de superposición resulta una buena aproximación para la determinación de los radios críticos de ionización, o bien de “escape electrónico”.

En el caso de sistemas multielectrónicos de más de dos electrones se mostró la funcionalidad y sencillez del formalismo de funcionales de la densidad de Thomas-Fermi-Dirac-Weizsäcker (TFDW) para sistemas multielectrónicos libres y confinados en cavidades esféricas impenetrables, mostrando en todos los casos que para radios pequeños la energía basal de los distintos sistemas se sobreestima debido al tipo de confinamiento impenetrable, lo cual nos lleva a estudiar sistemas multielectrónicos confinados en cavidades esféricas penetrables modelados a través de un potencial de barrera tipo escalón utilizando $TFD\lambda W$. Para este caso estudiamos las condiciones que definen los radios críticos de ionización (escape electrónico), debido a la reducción del tamaño de la caja.

Por otro lado, como una aplicación de la metodología desarrollada en este trabajo, estudiamos la energía media de excitación de átomos libres y confinados a través del formalismo $TFD\lambda W$ y en la aproximación de plasma local. Para sistemas confinados en

cavidades esféricas impenetrables se simuló el efecto de presión sobre la energía media de excitación mediante la reducción de volumen de la cavidad. Esto permitió inferir sobre posibles consecuencias de efectos de presión en la pérdida de energía de iones que atraviesan un material altamente comprimido.

Como perspectivas a futuro para la extensión de los modelos discutidos en esta tesis, podemos citar lo siguiente:

1. La función tipo escalón nos sirvió para representar el confinamiento con paredes penetrables; sin embargo, creemos que no es la única forma de modelarlo. Investigar acerca de cómo modelar el potencial efectivo de los átomos vecinos en un sistema que se encuentre dentro de una cavidad de paredes finita, nos permitirá establecer el efecto de las distintas formas en la barrera que represente estas interacciones.
2. Estudiar los procesos de ionización relacionando este efecto con el proceso de emisión de exoelectrones en sistemas confinados con distintas geometrías, utilizando el modelo de $TFD\lambda W$.
3. Continuar con el estudio de átomos multielectrónicos atrapados dentro de cavidades esferoidales prolatas impenetrables empleando el método $TFD\lambda W$. A diferencia de otros estudios en donde la posición del átomo se mantiene en uno de los focos del esferoide [1], en este trabajo se analiza la situación más general en la que la posición del núcleo es arbitraria a lo largo del eje mayor, dentro de este esquema puede investigarse el proceso de ionización en cavidades esferoidales prolatas penetrables empleando $TFD\lambda W$.

Apéndice I

1. Modelo de Thomas-Fermi-Dirac.

Una manera alternativa para estudiar átomos multielectrónicos, es a través del modelo Thomas-Fermi. Supondremos que los electrones se encuentran gobernados por un potencial $f(r)$; por lo que cada uno de los electrones se encuentra en un campo esféricamente simétrico debido a los efectos combinados del núcleo y los demás electrones, es decir, se encuentran bajo la acción de un potencial promedio. Este modelo se encuentra sujeto a dos suposiciones:

1. Se considera la región del potencial donde la densidad de estados accesibles es mayor, de tal manera que un estado se encuentra muy cerca del otro.
2. Los electrones en el átomo pueden considerarse localmente libres, en otras palabras, que el potencial tenga una variación mínima de un estado a otro para un volumen dado que contenga muchos estados.

Consideramos un elemento de volumen localizado en una posición r respecto del núcleo de modo que las variaciones en el potencial sean pequeñas. La distribución de estados electrónicos en dicho volumen pueden estimarse mediante el modelo de electrones confinados en una caja cúbica de dimensión L . Como puede observarse en la Figura 1 y 2.

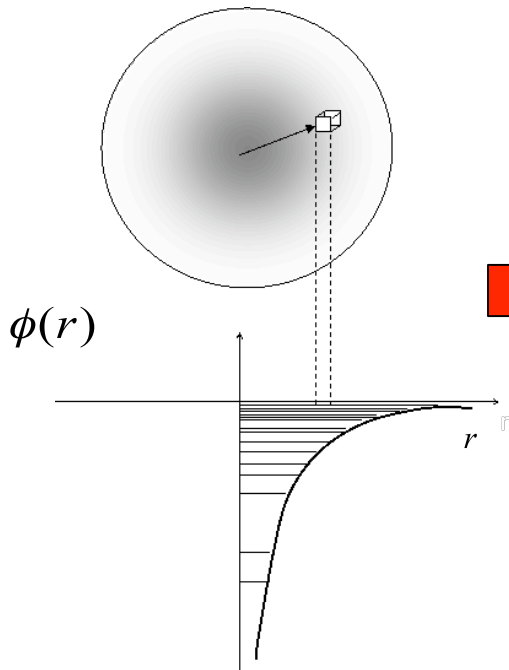


Figura 1.

Distribución de estados electrónicos, considerando un elemento de volumen localizado a una posición r del núcleo.

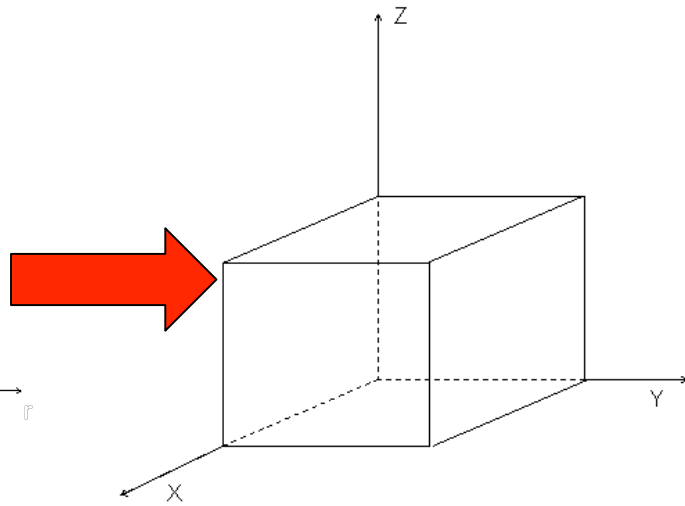


Figura 2.

Elemento de volumen, que puede considerarse como el modelo de electrones confinados en una caja cúbica de dimensiones L .

Los niveles de la energía en una caja están dados como:

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m L^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2), \quad (1.1)$$

con L , longitud de la caja y n , número cuántico principal. Recordando que el momento p y el número de onda k se escriben como:

$$\hbar p = \hbar k \quad \text{donde: } k_x = \frac{n_x \pi}{L}, \quad k_y = \frac{n_y \pi}{L}, \quad k_z = \frac{n_z \pi}{L}, \quad (1.2)$$

Utilizando ecuación (1.2) en (1.1) la energía queda como:

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2). \quad (1.3)$$

Los estados ocupados llenan un octante de esfera de radio P en el espacio momental donde:

$$E_f = \frac{p_f^2}{2m}, \quad (1.4)$$

E_f es la energía de Fermi y p_f es el máximo momento que puede alcanzar un electrón. El espacio fase esta formado por celdas unitarias, cada cubo, en el octante de esfera representa un estado; en cada estado podrán acomodarse dos electrones con espines opuestos. Como se observa en la Figura 3.

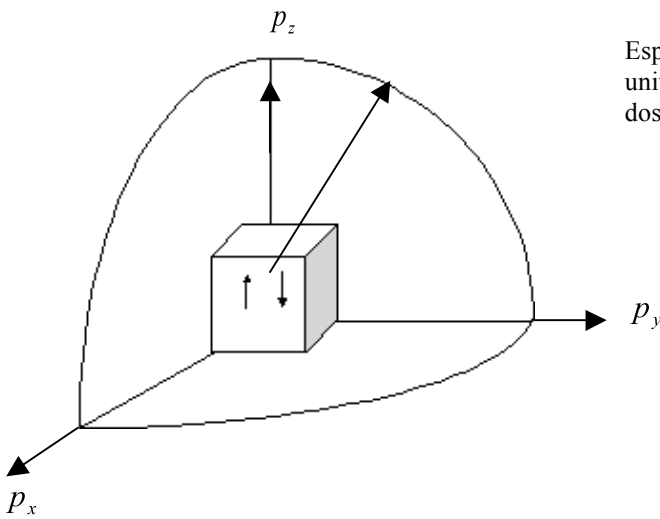


Figura 3.
Espacio fase (momental), constituido por celdas unitarias. En cada celda sólo pueden acomodarse dos electrones con espines opuestos.

Para calcular el volumen unitario de cada celda dentro en la esfera de radio p_f tenemos:

$$V_0 = \Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z, \quad (1.5)$$

como

$$\Delta p = \hbar \Delta k, \quad \Delta k = \frac{\pi}{L} \Delta n, \quad (1.6)$$

Por lo tanto el volumen unitario de cada celda, esta dado por:

$$V_0 = \frac{\hbar^3 \pi^3}{L^3}. \quad (1.7)$$

Tomando un octante de la esfera de Fermi, el volumen queda determinado como:

$$V_f = \frac{1}{8} \left(\frac{4\pi p_f^3}{3} \right). \quad (1.8)$$

Si queremos conocer el número de electrones en el elemento de volumen considerado (densidad) dentro de la esfera tenemos:

$$\rho = 2 \frac{V_f}{V_0} = \frac{p_f^3 L^3}{3\pi^2 \hbar^3}. \quad (1.9)$$

La densidad de energía cinética en términos de densidad electrónica, puede expresarse como sigue:

$$\rho(r) \cong p^3, \quad T \cong \frac{p^2}{2m} \cong \rho^{2/3}. \quad (2.0)$$

Por lo que T la energía cinética total es:

$$T \approx \kappa \int \rho^{5/3} dv, \quad (2.1)$$

con κ una constante y dv el espacio de integración. La energía total mediante el modelo de Thomas-Fermi, se puede expresar como:

$$E_{T-F} = \kappa \int \rho^{5/3} dv - Z \int \frac{\rho}{r} dv + \frac{1}{2} \int \rho \varphi dv. \quad (2.2)$$

Z indica el número atómico y φ potencial electrostático asociado a la densidad electrónica ρ , el cual se calcula a través de la ecuación de Poisson, que en unidades atómicas es:

$$\nabla^2 \varphi(r) = -4\pi \rho(r). \quad (2.3)$$

Si añadimos el término de intercambio a la ecuación (2.2), la energía total queda:

$$E_{T-F-D} = \kappa \int \rho^{5/3} dv - Z \int \frac{\rho}{r} dv + \frac{1}{2} \int \rho \phi dv + d \int \rho^{4/3} dv, \quad (2.4)$$

con d una constante, la ecuación anterior corresponde al modelo de Thomas-Fermi-Dirac.

Si tenemos alguna información acerca de la densidad electrónica del sistema, podemos calcular el potencial electrostático con la ecuación (2.3) y estimar la energía del estado base con la ecuación (2.2) o (2.4) dependiendo del grado de precisión deseada, haciendo uso del método variacional y considerando a la energía como una funcional de la densidad electrónica.

Apéndice II

Valores de energía del estado basal del Litio y sus especies iónicas $V=5$ empleando una función de acoplamiento lineal y cuadrática.

La Tabla I y Tabla II se muestra la energía $TFD\lambda W$ del estado base del Li, Li^+ , Li^{2+} para una altura de barrera $V_0 = 5$ y varios radios de caja.

Tabla I.

Valores de energía TFD λW del estado base y sus parámetros variacionales ($\xi_{1s,\gamma}$) obtenidos para el Li y sus especies iónicas Li^+ , Li^{2+} en función del radio de confinamiento para la altura de barrera $V_0=5$, con una función de acoplamiento lineal. Todos los valores están en unidades atómicas.

		$V_0 = 5$						
R		6	4	2	1.5	1	0.7	0.4
Li ($\lambda = 0.061215$)	$E_{TF\lambda DW}$	-7.4180	-7.3249	-6.6229	-5.8903	-3.6986	-0.0122	
	ξ_{1s}	2.66802	2.60518	2.51184	2.5846	3.35586	3.95030	
	ξ_{2s}	1.09721	1.22142	2.05696	2.52781	2.72828	3.13655	
	γ	0.56199	0.83636	0.59755	0.49231	0.43488	0.32073	
Li^+ ($\lambda = 0.04745$)	$E_{TF\lambda DW}$	-7.2362	-7.2362	-7.2216	-7.1104	-6.4107	-4.6836	0.9592
	ξ_{1s}	2.73778	2.73784	2.76210	2.87304	2.59840	2.92835	3.97860
	γ	0.00009	0.00074	0.00019	0.00010	0.71044	0.60614	0.234804
Li^{2+} ($\lambda = 0.3565$)	$E_{TF\lambda DW}$	-4.4993	-4.4993	-4.4969	-4.4695	-4.2517	-3.5582	-0.5576
	ξ_{1s}	3.10271	3.10270	3.11084	3.17458	2.65347	2.67989	3.44915
	γ	0.00006	0.00009	0.00007	3×10^{-6}	0.82627	0.79171	0.56460

Tabla II.

Valores de energía TFD λW del estado base y sus parámetros variacionales ($\xi_{1s,\gamma}$) obtenidos para el Li y sus especies iónicas Li^+ , Li^{2+} en función del radio de confinamiento para la altura de barrera $V_0=5$, con una función de acoplamiento al cuadrado $(1 - \gamma r / R)^2$. Todos los valores están en unidades atómicas.

		$V_0 = 5$						
R		6	4	2	1.5	1	0.7	0.4
Li	$E_{TF\lambda DW}$	-7.4175	-7.3173	-6.61407	-5.88101	-3.6805	-0.00073	
	ξ_{1s}	2.70799	2.69867	2.64724	2.68742	2.95032	3.34909	
	($\lambda = 0.061215$) ξ_{2s}	1.15549	1.4375	2.28981	2.80213	3.61346	4.18914	
	γ	0.05688	0.09085	0.06918	0.06603	0.06754	0.05306	
Li^+								
	($\lambda = 0.04745$) $E_{TF\lambda DW}$	-7.2362	-7.2362	-7.2216	-7.1103	-6.3839	-4.6481	0.9596
	ξ_{1s}	2.73783	2.73783	2.76211	2.87293	2.74869	3.04203	4.33988
	γ	0.00009	0.00009	0.00022	0.00020	0.37698	0.34029	0.00021
Li^{2+}								
	($\lambda = 0.3565$) $E_{TF\lambda DW}$	-4.8141	-4.8141	-4.8124	-4.7898	-4.6073	-3.5505	-0.3196
	ξ_{1s}	3.20934	3.2094	3.21536	3.26897	2.2066	1.56072	1.42685
	γ	0.00020	0.0001	3.69×10^{-7}	0.00002	0.76059	0.76009	0.63406

Referencias

Introducción

- [1] J.L. Marín, S. A. Cruz J. Phys. C, 10, (1998), 1349.
- [2] P. Hawrylak, Phys. Rev. B, 60, (1999), 5597.
- [3] J.D. Levine, Phys. Rev. A ,140, (1965), 586.
- [4] S. Satpathy, Phys. Rev. B, 28, (1983), 4585.
- [5] Z. Liu, D. L. Lin, Phys. Rev. B, 28, (1983), 4413.
- [6] Y. Shan, Y., T.F. Jiang, T.C. Lee, Phys. Rev. B, 31, (1985), 5487.
- [7] H. C. Tseng, Y. J. Shan, Phys C,1 (1989), 2225.
- [8] J. H. You, Z. G. Ye, M. L. Du, Phys. Rev. B, 41,(1990), 8180.
- [9] Z.J. Shen, X.Z. Yuan, B.C. Yang, Y. Shen, Phys Rev B, 48, (1993), 1977.
- [10] J. Cioslowski, J Am Chem Soc, 113, (1991), 4139.
- [11]O.Shameema, C.N.Ramachandran,N.J.Sathyamurthy, Phys Chem A, 110, (2006), 2.
- [12] V.K.Dolmatov,A. S.Baltenkov, J.P.Connerade, S.T. Manson, Radiat Phys Chem,70 (2004), 417.
- [13]M.E.Madjet, H.S.Chakraborty, S. T.Manson, Phys Rev Lett,99 (2007), 243003.
- [14]A. Kaczmarek, R. Zalesny, W.Bartkowiak, Chem Phys Lett 449,(2007), 314.
- [15]P.V.Yurenev,A.V.Scherbinin,V.I.Pupyshev,Int J Quantum Chem,106 (2006), 2201.
- [16] E. Ley-Koo, R.M.G. Garcia-Castelan, J. Phys. A , 24,(1991), 1481.
- [17] E.Ley-Koo, S. Mateos-Cortes, Int J Quantum Chem,46 (1993), 609.
- [18] S.A.Cruz, E. Ley-Koo, J.L. Marin, A. Taylor-Armitage, Int J Quantum Chem,54 (1995), 3.
- [19] D.S. Krämer, W.P. Schleich, V.P. Yakovlev, J Phys A, 31,(1998), 4493.
- [20] J.D. Serna-Salazar, Machecha-Gomez, J. Phys Chem Chem Phys ,2, (2000), 4061.
- [21] H.C.Lee, H.C. Tseng, Chinese J Phys,38,(2000), 38, 49.
- [22] S.H. Patil, Z Naturforsch A, 59,(2004), 455.
- [23] E. Ley-Koo, S. Rubinstein, J. Chem. Phys. 71, (1979) 351.
- [24] J. L. Marín, S. A. Cruz, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 24, (1991) 2899.
- [25] N. Aquino, Int. J. Quantum Chem. 54, (1995) 107.
- [26] J. L. Marín, S. A. Cruz, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 25, (1992) 4365.
- [27] W. Jaskólski, Phys. Rep. 271 (1996) 1.
- [28]N. Aquino, E. Castaño, Rev. Méx. Fís. 44, (1998) 628.

- [29] T. L. Cotrell, *Trans. Faraday Soc.* 47, (1951) 337.
- [30] C.A. Ten Seldam and S. R. de Groot, *Physica* 18 (1952) 905.
- [31] B.M. Gimarc, *J. Chem. Phys.* 47, (1967) 5110.
- [32] Eduardo V. Ludeña, *J. Chem. Phys.* 69, 4 (1978) 1770.
- [33] Eduardo V. Ludeña, Marianne Gregori, *J. Chem. Phys.* 71, 5 (1979) 2235.
- [34] R. Lesar, D.R. Herschbach, *J. Phys. Chem.* 85, 19 (1981) 2798.
- [35] E. Ley Koo, S. Rubinstein, *J. Chem. Phys.* 73, (1980) 887.
- [36] E. Ley Koo, S. A. Cruz, *J. Chem. Phys.* 74, (1981) 4603.
- [37] E. Ley-Koo, A. Flores-Flores, *Int. J. Quantum Chem.* 66, (1998) 123.
- [38] N. Aquino, A. Flores-Riveros and J. F. Rivas-Silva, *Phys. Lett. A* 307, 326 (2003).
- [39] Jan C.A. Boeyens, *J. Chem. Soc. Faraday trans.* 90, 22 (1994) 3377.
- [40] G. Bastard, *Phys. Rev. B* 24, (1981) 4714.
- [41] E. Ley-Koo, K.P. Volke-Sepúlveda, *Int. J. Quant. Chem.* 95 (1995) 525.
- [42] C. Díaz-García, S. A. Cruz, *Phys. Lett. A*, 353 (2006) 332.
- [43] S.A. Cruz, C. Díaz-García, G. Covarrubias, *Int. J. Quantum Chem.*, 102, (2005).
- [44] C. Díaz-García, S. A. Cruz, *Int. J. Q. Chem.*, 108, (2008), 1572.
- [45] S.A. Cruz, C. Díaz-García, A. P. Pathak, J. Soullard, *Nucl. Met. Phys. Res. B*, 230 (2005) 46.
- [46] S. A. Cruz, *Nucl. Instrum. Methods B*, 222, (2004), 411-420.
- [47] S.A. Cruz and L.T. Chadderton, *Radiation measurements* 40, (2005), 765-769.

Capítulo 1

- [1] J. D. Levine, *Phys. Rev. A*, 140, (1965) 586.
- [2] S. Satpathy *Phys. Rev. B*, 28, (1983) 4585.
- [3] Y. Shan, T. F. Jiang, Y.C. Lee, *Phys. Rev. B*, 31, (1985) 5487.
- [4] J. L. Marín, A. Clark, R. Rodríguez, R. Aceves y S. A. Cruz, *J. Chem. Phys.* 76, (1982) 3107.
- [5] J. A. Weil, *J. Chem. Phys.* 71 (1979), 2803.
- [6] E. Ley-Koo, S. Rubinstein, *J. Chem. Phys.* 73, (1980) 887.
- [7] E. Ley-Koo, S. A. Cruz, *J. Chem. Phys.* 74, (1981) 4603.
- [8] J. L. Marín, S. A. Cruz, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 25, (1992) 4365.
- [9] E. Ley-Koo, Sergio Rubinstein, *J. Chem. Phys.* 77 (1979) 351.

- [10] M. Abramowitz and I. Stegun, Handbook of Mathematical Functions, Dover, N. Y. 1970.
- [11] J. L. Marín, S. A. Cruz, Am. J. Phys., 59 (1991) 931.
- [12] J. L. Marín, S. A. Cruz, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 24, (1991) 2899.
- [13] D. R. Hartree, Proc. Cambr. Phil. Soc. 24, (1928) 111.
- [14] V. Fock, Z. Phys. 61, 12 (1930) y 62, (1930) 795.
- [15] E.V. Ludeña, J. Chem. Phys. 66, (1977) 468.
- [16] E. V. Ludeña, Marianne Gregori, J. Chem. Phys. 71 (1979) 2235.
- [17] N. Aquino, G. Campoy, H. E. Montgomery, JR., Int. J. Quant. Chem.,107 (2007) 1548.

Capítulo 2

- [1] E.A. Hylleraas, Z. Physik 54 (1929) 347.
- [2] W. Jaskolski, Phys. Rep. 1 (1996) 271,
J. R. Sabin, E. Brandas, Editors. Ad. Quant. Chem. (Theory of confined quantum systems), Elsevier, Inc., Oxford, U.K, 2009, Vols. 57 y 58.
- [3] C.A. Ten Seldam and S. R. de Groot, Physica 18 (1952) 905.
- [4] B.M. Gimarc, J. Chem. Phys. 47 (1967) 5110.
- [5] C. Le Sech, J. Phys.B: At. Mol Opt. Phys.30 (1997) L47.
- [6] N. Aquino, A. Flores, J.F. Rivas-Silva, Phys. Lett. A 307 (2003) 326.
- [7]N.Aquino,JorgeGarza,A.Riveros,J.F.Rivas Silva,K.D.Sen,J.Chem.Phys.124 (2006) 054311.
- [8] K.V. Rodríguez, G. Gasaneo, J. Phys.B: Mol. Opt. Phys. 38 (2005) L259.
- [9] Eduardo V. Ludeña, J. Chem. Phys. 69, 4 (1978)1770.
- [10] Eduardo V. Ludeña,Marianne Gregori, J. Chem. Phys. 71,5 (1979) 2235.
- [11] J.Gorecki, W. Byers Brown, J. Phys.B: At. Mol. Phys. 20 (1987) 5953.
- [12] Jan C.A. Boeyens, J.Chem.Soc.Faraday trans.90, 22 (1994) 3377.
- [13] Jorge Garza, Rubicelia Vargas, A. Vela, Phys. Rev. E, 58 (1998) 3949.
- [14] E.Ley-Koo,K.P. Volke-Sepúlveda,Int. J. Quant.Chem.95 (1995) 525.
- [15] E.Ley-Koo,A. Flores-Flores, Int.J.Quant.Chem.66 (1998) 123.
- [16] Levine J.D. Phys. Rev. A 140 (1965) 586.
- [17] Satpathy S. Phys. Rev. B 28 (1983) 4585.
- [18] E.Ley-Koo, Sergio Rubinstein, J.Chem.Phys.77 (1979) 351.

- [19] J.L. Marín, S.A Cruz, J.Phys.B:At.Mol.Opt.Phys. 24 (1991) 2899.
- [20] J.L. Marín, S.A.Cruz, J.Phys.B:At.Mol.Opt.Phys.25 (1992) 4365.
- [21] C.S. Lam, Y.P. Varshni, Phys.Rev.A 27, 1 (1983) 418.
- [22] B.Saha,T.K.Mukherjee,G.H.F.Diercksen,Theor.Chem.Acc.108(2002) 305.
- [23] Jorge Garza,Rubicelia Vargas,Alberto Vela,Phys.Rev.E.58,3(1998) 3949.
- [24] K.D.Sen, Jorge Garza,Rubicelia Vargas,Alberto Vela,Chem.Phys.Lett.325 (2000) 29.
- [25] Arup Banerjee, C.Kamal, Avijit Chowdhury, Phys.Lett. A, 350 (2006) 121.
- [26] B. Duan, X.Y. Gu, Z.Q. Ma, Eur. Phys. J. D 19 (2002) 9.
- [27] Y.P.Varshni, Eur. Phys. J. D. 22, (2003) 229.
- [28] Dario Bressanini, Peter J. Reynolds, Phys. Rev. Lett. 95 (2005) 110201.
- [29] C. Joslin, S. Goldman, J. Phys. B. 25,(1992) 1965.
- [30] C. Eckart, Phys. Rev. 36 (1930) 878.
- [31] H. Shull, P. Löwdin, J. Chem. Phys. 25 (1956) 1035.
- [32] R. Taylor, R. G. Parr, Proc. N. A. S. 38 (1952) 154.
- [33] Pauling and Wilson, Introduction to Quantum. Mechanics, Ed. Mac.Graw-Hill, Singapore, (1935), Cap. 8, p. 223.
- [34] N. Aquino, Eur. J. Phys. 17 (1996) 327.
- [35] A. Flores- Riveros, A. Rodríguez-Contreras. Phys. Lett. A 372 (2008) 6175.
- [36] CRC Handbook of Chemistry and Physics, 68th ed., CRC Press, Boca Raton, FL, 1987.
- [37] C.Díaz-García, S.A.Cruz, Phys.Lett. A, 353 (2006) 332.

Capítulo 3

- [1] P. Hohenberg , P. Kohn, W. Phys. Rev. A 136 (1964) 864.
- [2] W. Kohn, L. Sham, J. Phys. Rev. A 140, (1965) 1133.
- [3] W. P. Wang, R. G. Parr Phys. Rev. A 16 (1977) 891.
- [4] W. P. Wang Phys. Rev. A 25 (1982) 2901.
- [5] E. Hernández and J. L. Gázquez, J. Phys. Rev. A, 25 (1982) 107.
- [6] C. H. Hodges, Can. J. Phys., 51(1973) 1428.
- [7] E. Clementi, C. Raimondi, At. Nucl. Data Tables 38 (1963) 2686.
- [8] J. A. Pople, G. A. Segal, J. Chem. Phys., 43 (1965) S136.

- [9] J. A. Pople, D. P. Santry, G. A Segal, 43 (1965) S129.
- [10] E. Clementi, C. Roetti, At. Nucl. Data Tables 14 (1974) 177.
- [11] Eduardo V. Ludeña, J. Chem. Phys., 69, 4 (1978) 1770.
- [12] E. V. Ludeña, M. Gregory, 71 (1979) 2235.
- [13] J. P. Connerade, V. K. Dolmatov, P. A. Lakshmi, J. Phys. B, 33 (2000) 251.
- [14] J. Garza, R. Vargas, A. Vela, K. D. Sen, J. Mol. Struct. (Theo-Chem) 501/502 (2000) 183.
- [15] J. Garza, R. Vargas, N. Aquino, K. D. Sen, J. Chem. Sci. 117 (2005) 379.
- [16] J. Garza, R. Vargas, A. Vela, Phys. Rev. E, 58 (1998) 3949.
- [17] W. Yang, Phys. Rev. A, 34 (1986) 4575.
- [18] L. H. Thomas, Proc. Camb. Philos. Soc., 23 (1926) 542.
- [19] E. Fermi, Rend. Lincei, 6(1927) 602.
- [20] C. F. V. Weizsacker, Z. Phys. 96 431, 1935.
- [21] D. A. Kirzhnits, Zh. Eksp. Teor. Fiz., 32 (1957) 115 (Sov. Phys. JETP 1957, 5, 64).
- [22] Y. Tomishima, K.J. Yonei, J.Phys. Soc. Jpn., 20 (1966) 142.
- [23] P. A. M. Dirac, Proc. R. Soc. London, A 112 (1926) 661.
- [24] J. C. Slater, H. M. Krutter, Phys. Rev. 47 (1935) 559.
- [25] E. Ley-Koo, comunicación privada.
- [26] S.A. Cruz, Adv. Quantum. Chem. 57 (2009) 255.
- [27] H. J. Silverstone, E. W. Stuebing, Phys. Rev. A, 5 (1972) 1092.
- [28] S.A. Cruz, C. Díaz-García, G. Covarrubias, Int. J. Q. Chem., 102, (2005).
- [29] J. Porras, A. Moya, Phys. Rev. A 59, (1999) 1859.
- [30] P. García-González, J.E. Alvarillos, E. Chacón, Phys. Rev. A, 54, (1996) 1897.
- [31] M. D. Glossman, A. Rubio, L.C. Balbás, J. A. Alonso, Phys. Rev. A, 47, (1993) 1804.
- [32] M. D. Glossman, A. Rubio, L.C. Balbás, J. A. Alonso, Int. J. Quantum Chem. 49 (1994) 171.
- [33] J. D. Chai, J.D. Weeks, J. Phys. Chem. B.108, (2004), 6870.
- [34] T. Kato, Communj Pure Appl Math, 10 (1957), 151.
- [35] S. Liu, R. G. Parr and A. Nagy, Phys. Rev. A 52, (1995), 2645.
- [36] R. F. W. Bader and P. Bedall, J. Chem. Phys. 56, (1972), 3320.
- [37] P. Csavinsky, Int. J. Quantum Chem. Quantum Chem. Symp. 15, (1981), 387.

Capítulo 4

- [1] Eduardo V. Ludeña, *J. Chem. Phys.*, 69, 4 (1978) 1770.
- [2] J. P. Connerade, V. K. Dolmatov, P. A. Lakshmi, *J. Phys. B*: 33 (2000) 251.
- [3] J. Garza, R. Vargas, A. Vela, K. D. Sen, *J. Mol. Struct. (Theo-Chem)* 501/502 (2000) 183.
- [4] J. Garza, R. Vargas, N. Aquino, K. D. Sen, *J. Chem. Sci.* 117 (2005) 379;
J. Garza, R. Vargas, A. Vela, *Phys. Rev. E*, 58 (1998) 3949.
- [5] C. Díaz-García, S. A. Cruz *Phys. Lett. A*, 353 (2006) 332.
- [6] E. Ley-Koo, S. Rubinstein, *J Chem Phys*, 71 (1979) 351.
- [7] J. L. Marín, S. A. Cruz *J. Phys. B.*, 24 (1991) 2899.
- [8] J. Gorecki,; W Byers Brown, *J Phys B* 21 (1988) 403.
- [9] J. L. Marín, S. A. Cruz *J. Phys. B.*, 25 (1992) 4365.
- [10] D. Zorrilla Cuenca;J. Sánchez Márquez;M. Fernández Nuñez, R. Rodríguez Huertas, *Int J Quantum Chem* 107, (2007) 879.
- [11] J. P. Connerade, R. Semaoune, *J. Phys. B* 33 (2000) 3467.
- [12] J. P. Connerade, V. K. Dolmatov, S. T. Manson, *J Phys B*, 32 (1999) L395.
- [13] J. P. Connerade, V. K. Dolmatov, S. T. Manson, *J Phys B*, 33 (2000) 2279.
- [14] S.A. Cruz, C. Díaz-García, G. Covarrubias, *Int. J. Q. Chem.*, 102, (2005) 897.
- [15] C. Díaz-García, S. A Cruz, *Int. J, Q. Chem.*,108 (2008) 1572.
- [16] W. P. Wang, R. G. Parr, *Phys Rev A*,16 (1977) 891.
- [17] W. P. Wang, *Phys Rev A*, 25(1982) 2901.
- [18] E. Hernández, J. L. Gázquez, *Phys Rev A*, 25 (1982) 107.
- [19] W. Yang, *Phya Rev A*, 34 (1986) 4575.
- [20] C. F. Z. Weizsäcker, *Phys*,96 (1935) 431.
- [21] P. A. M. Dirac, *Proc. R. Soc. London*, A 112 (1926) 661.
- [22] E. Clementi, C. Roetti, *At Nucl Data Tables*, 14 (1974) 177.
- [23] N. Aquino, A. Flores-Riveros, J. F. Rivas-Silva, *Phys Lett A*, 307 (2003) 326 y ref. que ahí se mencionan.
- [24] B. T. Brady, G. A. Rowell, *Nature*, 321 (1986) 488.
- [25] F. St. Laurent, J. S. Derr, F. T. Freund, *Phys. Chem. Earth*, 31 (2006) 305.
- [26] E. Ley-Koo, R. M. G. García-Castelan, *J. Phys. A*, 24 (1991) 1481.
- [27] N. C. Eddingsaas, K. S. Suslik, *Phy. Rev. Lett.* 99 (2007) 234301.
- [28] S.A. Cruz, *Adv. Quantum. Chem.* 57 (2009) 255.

Capítulo 5

- [1] W. P. Wang and R. G. Parr, *Phys. Rev. A*, 16 (1977) 891.
- [2] E. Hernández and J. L. Gázquez, *J. Phys. Rev. A*, 25 (1981) 107.
- [3] S.A. Cruz and J. Soullard, *Adv. Q. Chem.*, 46 (2004) 195.
- [4] S.A. Cruz and J. Soullard, *Chem. Phys. Lett.* 391 (2004) 138.
- [5] S.A. Cruz, C. Díaz-García, A. P. Pathak, J. Soullard, *Nucl. Met. Phys. Res. B*, 230 (2005) 46.
- [6] R. Cabrera-Trujillo, S.A. Cruz, J. Soullard, *Adv. Q. Chem.* 48 (2005) 335.
- [7] H. A. Bethe *Phys. (Leipzig)* 5 (1930) 325.
- [8] H. A. Bethe *Z. Physik* 76 (1932) 293
- [9] H. A. Bethe and R. Jackiw, *Intermediate Quantum Mechanics*, Third Edition, (Addison-Wesley, Massachusetts, 1997) Chap. 17.
- [10] J. Lindhard and M. Scharff, *K. Dan. Vidensk. Selsk. Mat-Fys. Medd.* **27** (1953) No.15.
- [11] J. Lindhard, *K. Dan. Vidensk. Selsk. Mat.-Fys. Medd.* 28 (1954) No.8;
- [12] J. Lindhard and M. Scharff, *Phys. Rev.* 124 (1961) 128.
- [13] E. Kamaratos, *Chem. Rev.* 84 (1984) 561
- [14] D. E. Meltzer, J. R. Sabin and S. B. Trickey, *Phys. Rev. A* 41 (1990) 220;
 ibid 42 (1990) 666 (E).
- [15] D. E. Meltzer, J. R. Sabin, S. B. Trickey and J. Z. Wu, *Nucl. Instr. and Meth. B* 82 (1993) 493.
- [16] J. Oddershede and J. R. Sabin, *At. Data Nucl. Data Tables* 31 (1984) 275.
- [17] Y.F. Chen, C. M. Kwei, C. J. Tung, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 26 (1993) 1071.
- [18] J. M. Peek, *Phys. Rev. A* 36 (1987) 5429.

Capítulo 6

- [1] S.A. Cruz, *Adv. Quantum. Chem.* 57 (2009) 255.