



Universidad Autónoma Metropolitana

Unidad Iztapalapa

División de Ciencias Básicas e Ingeniería
Departamento de Física

“Estudio variacional de átomos
multielectrónicos limitados espacialmente
por fronteras cerradas y abiertas”

TESIS

Que para obtener el grado de
Maestría en Ciencias
con especialidad en
Física

Presenta: **José Roberto Reyes García**

Director: Dr. Salvador Antonio Cruz Jiménez

Jurado:

Dr. Remigio Cabrera Trujillo
Dr. Michael Adán Martínez Sánchez
Dr. Salvador A. Cruz Jiménez

Ciudad de México. Octubre, 2022

Dedico este trabajo a mi hermana Rosy y a la memoria de mi querida tía Abelina.

Agradecimientos

Hermana, gracias por acompañarme a cada momento de mi vida, en particular por todo lo que he aprendido de ti durante mi preparación profesional, y al apoyo que me has brindado para no rendirme y seguir adelante en este arduo camino.

A mi asesor y sinodal, el Dr. Salvador A. Cruz Jiménez, gracias por darme la oportunidad de trabajar con usted, por su ayuda, sus enseñanzas, su paciencia y dedicación durante la realización de este trabajo. Gracias por el apoyo que me ha brindado durante todos estos años, he aprendido y aún tengo mucho por aprender de usted. He sido realmente afortunado al tenerlo como asesor, profesor y más que nada como mentor, muchas gracias por todo.

Agradezco a mis sinodales, el Dr. Remigio Cabrera Trujillo y el Dr. Michael Adán Martínez Sánchez, por su interés, sus valiosos comentarios y el tiempo dedicado a la revisión de este trabajo.

Gracias a mis profesores por el conocimiento que han compartido conmigo. A la Universidad Autónoma Metropolitana-Unidad Iztapalapa, en particular al Departamento de Física, que ha sido un segundo hogar para mí.

Agradezco a mis amigos de todo corazón por las experiencias vividas, su apoyo y preocupación en los momentos difíciles, he aprendido infinidad de cosas de cada uno de ustedes, siempre han creído en mí y en mis capacidades para superar cualquier obstáculo, en particular a Dany, Felipe y Carlitos, son estupendos amigos, nunca cambien. También a toda esa gente que estuvo presente y que me acompañó durante mi rehabilitación, los tengo muy presentes y les estoy infinitamente agradecido.

Finalmente, agradezco al CONACyT por el financiamiento otorgado a través del Programa de Becas para Estudios de Posgrado (PNPC, beca con número de CVU 819058), apoyo que me permitió continuar con mi formación académica y la realización de este trabajo.

Resumen

En este trabajo se analiza el efecto de limitación espacial sobre las propiedades electrónicas de átomos multielectrónicos empleando la implementación variacional del funcional de la densidad de Thomas-Fermi-Diract-Weizsäcker (TFDW). Dentro de este esquema, se considera al átomo confinado por fronteras geométricas (impenetrables y penetrables) de simetría esférica y esferoidal prolata (fronteras cerradas), así como una frontera abierta representada por un plano infinito. En todos los casos, se muestra que una elección adecuada de las funciones ansatz para las densidades orbitales, de acuerdo con la simetría de la frontera de confinamiento y condiciones de frontera correspondientes, lleva a un tratamiento consistente para la evaluación de la energía basal total en función de las condiciones de confinamiento. Así mismo, como una contribución novedosa reciente de este trabajo, en el caso de confinamiento por cavidades esferoidales prolatas penetrables, se analizan efectos de presión isotrópica y anisotrópica sobre la evolución de la energía, potenciales de ionización, escape electrónico y momento dipolar del sistema confinado.

Para dar un carácter autocontenido a este trabajo, además de los aspectos centrales mencionados arriba, se ha incorporado una discusión previa sobre tratamientos exactos y aproximados para átomos de uno y dos electrones bajo confinamiento. Esto, debido a que el estudio de estos sistemas ha servido como guía útil para comprender el comportamiento de sistemas multielectrónicos más complejos y que en nuestro caso ha sido referencia para generar densidades orbitales ansatz. Así mismo, se consideró pertinente incluir una revisión del formalismo de Hartree-Fock como una metodología autoconsistente y precisa para el estudio de átomos multielectrónicos confinados, para finalmente contrastarla con el alcance del método TFDW.

Índice general

Resumen	VII
Introducción	XI
1. Átomos de uno y dos electrones confinados	1
1.1. Átomo hidrogenoide	2
1.1.1. Confinamiento por una cavidad esférica impenetrable	2
1.1.2. Confinamiento por una cavidad esférica penetrable	12
1.1.3. Limitación espacial por un plano impenetrable	20
1.2. Átomo helioide	32
1.2.1. Confinamiento por una cavidad esférica impenetrable	34
1.2.2. Confinamiento por una cavidad esférica penetrable	52
1.2.3. Limitación espacial por un plano impenetrable	58
2. Dos enfoques originales en el estudio de átomos multielectrónicos	63
2.1. Campos autoconsistentes SCF	64
2.1.1. El método de campo autoconsistente de Hartree	66
2.1.2. El método de campo autoconsistente de Hartree-Fock	68
2.2. Teoría del funcional de la densidad	72
2.2.1. La idea original. El modelo de Thomas-Fermi	73
2.2.2. El modelo Thomas-Fermi-Dirac-Weizsäcker TFDW	76
2.3. Implementación variacional del modelo TFD λ W	83
2.3.1. Densidad electrónica y estructura de capas	83
2.3.2. Átomos multielectrónicos libres	88
3. Átomos multielectrónicos confinados	91
3.1. Confinamiento por una cavidad esférica impenetrable	91

3.2. Confinamiento por una cavidad esférica penetrable	95
3.3. Confinamiento por una cavidad esferoidal prolata impenetrable	99
3.4. Confinamiento por una cavidad esferoidal prolata penetrable	104
3.4.1. El átomo de Ne como caso particular de estudio	109
3.5. Limitación espacial por un plano	121
3.5.1. Limitación espacial por un plano impenetrable	122
3.5.2. Limitación espacial por un plano penetrable	123
4. Conclusiones y perspectivas	129
5. Apéndices	133
A. Partícula dentro de una caja esférica impenetrable	135
B. Principio variacional	137
C. Coordenadas esferoidales prolatas	139
D. Estadística de Fermi	143
E. Matrices de densidad	147
F. Corrección a segundo orden a la energía cinética	153
G. Integral en la energía de intercambio	155
H. Desarrollo multipolar y energía de Coulomb	157
I. Orbitales atómicos de Slater	161
J. Artículo publicado	163
Bibliografía	178

Introducción

En la actualidad la humanidad enfrenta enormes desafíos en incontables ámbitos. La creciente y acelerada demanda de nuevas tecnologías que puedan ayudar a mitigar las problemáticas actuales en cuestiones de comunicación, nuevas fuentes de energía, instrumentación, así como tantas otras. Esto exige el desarrollo y diseño de materiales que sean más eficientes y que puedan presentar nuevas y extraordinarias propiedades tanto físicas como químicas. Esto ha propiciado un notable incremento en el interés, por parte de la comunidad científica, en torno a la investigación de sistemas cuánticos confinados debido a la posibilidad de diseñar materiales nano-estructurados novedosos. En este sentido, se ha alcanzado gran éxito dentro del campo de la física de estado sólido, en donde se ha encontrado que el comportamiento de electrones y pares electrón-hueco (excitones) presentan una gran sensibilidad a las dimensiones y a la composición del medio en el que se encuentran. Este tipo de sistemas han sido ampliamente estudiados y documentados [1]. Investigaciones correspondientes al desarrollo de materiales comprende el estudio de nanotubos y síntesis de fullereno que actúan como trampas para átomos o moléculas [3, 14–18], también canales zeolíticos [19, 20] y puntos cuánticos semiconductores [4, 21–23]. A pesar de ello, un tópico de especial interés es el que corresponde al desarrollo de modelos que permitan describir el comportamiento de propiedades electrónicas y ópticas como función de las condiciones de confinamiento (geometría), de sistemas tales como nano-partículas y sistemas nano-porosos.

Por otra parte, sistemas atómicos y moleculares bajo efectos de limitación espacial resultan de gran interés, ya que es posible explorar el comportamiento de su estructura electrónica y su conformación (en el caso molecular) debidos a un estado de agregación no convencional (por ejemplo átomos embebidos en plasmas), materia sometida a altas presiones o por atrapamiento en nano-cavidades. Como resultado de estas condiciones extremas, se tiene que tales propiedades mostradas por los sistemas son muy distintas a las que presentan en su estado libre [2–5]. Las investigaciones relacionadas con este tipo de sistemas se centran principalmente en el estudio de la evolución del estado fundamental de átomos hidrogenoides y helioides [6, 7, 39] modelados como sistemas dentro de cavidades rígidas con diferentes geometrías o próximos a fronteras rígidas semi-infinitas que simulan una superficie.

Los métodos que se utilizan para resolver este tipo de problemas van desde las soluciones exactas para sistemas hidrogenoides [24, 26, 28, 29, 32, 33], hasta tratamientos más simples

y aproximados tales como el variacional utilizado en sistemas de uno y dos electrones [30, 31, 34, 38, 39, 44].

Mientras tanto, en lo referente al caso de átomos multielectrónicos atrapados dentro de cavidades esféricas rígidas, las teorías utilizadas para cuantificar la energía y las propiedades electrónicas del estado base son aquellas que implican cálculos *ab initio* como es el caso del método de Hartree-Fock [8, 68], y otros basados en la teoría del funcional de la densidad, tales como el modelo de Kohn-Sham [9] y el formalismo de Thomas-Fermi-Dirac-Weizsäcker [58, 61]. En cada uno de los casos mencionados, la evolución de la energía y de las propiedades electrónicas es descrita como función del radio de la cavidad de confinamiento. Esto ha contribuido con información importante sobre la ecuación de estado de materia a altas presiones [68], el colapso orbital [8], así como de energías de excitación obtenidas a partir de la aproximación de plasma local [10].

No obstante, aún existen problemas por resolver, entre ellos podemos encontrar el tratamiento de átomos multielectrónicos confinados por cavidades penetrables con el subsecuente escape electrónico para presiones críticas, la evolución de estados excitados y el correspondiente tratamiento espectroscópico. A este respecto, apenas se han reportado los primeros estudios de efectos de confinamiento en estados excitados para átomos bi-electrónicos atrapados en cavidades esféricas rígidas o barreras de potencial armónicas [11–13].

Además del régimen esférico de confinamiento espacial, otra geometría que ha permitido la exploración de propiedades de átomos multielectrónicos es la correspondiente a cavidades esferoidales prolatas [61, 69]. Este tipo de confinamiento permite comprender la importancia que tiene y representa la forma de la cavidad de confinamiento sobre la energía y propiedades electrónicas del estado base del sistema.

El presente trabajo se centra en el estudio de átomos multielectrónicos confinados dentro de cavidades esferoidales prolatas penetrables desde el enfoque de la teoría del funcional de la densidad (DFT por sus siglas en inglés: *Density Functional Theory*) y el modelo estadístico del átomo de **Thomas-Fermi-Dirac-Weizsäcker** (TFDW) (sección 3.4). Lo cual nos ha permitido representar el comportamiento de algunas propiedades de interés (tales como: energía, presión, potenciales de ionización y momento dipolar) relacionadas con los sistemas sujetos a estas condiciones de confinamiento. Como resultado de esta investigación se ha publicado un artículo en colaboración [69] del cual se adjunta una copia, para su consulta véase el apéndice J.

La manera en que presentamos el material es de tal modo que tenga un carácter autocontenido. Por lo que, su estructura general nos lleva a explorar diferentes enfoques bajo los cuales se estudian distintos sistemas atómicos bajo una variedad de situaciones de confinamiento espacial, tales como la limitación por fronteras cerradas y abiertas.

En primer lugar, el capítulo 1 versa sobre átomos hidrogenoides (sección 1.1) inmersos en el centro de una cavidad esférica de paredes impenetrables y penetrables. También se aborda la situación cuando el átomo se encuentra próximo o sobre una pared impenetrable. En todos los casos se muestra el tratamiento exacto y los resultados se comparan con el

método variacional. Así mismo, se estudia la evolución energética como función del tamaño de la cavidad y de la altura de la barrera de confinamiento. Aquí se hace una revisión de las metodologías utilizadas y de los resultados obtenidos para cada tipo de confinamiento, además se reproducen algunos cálculos, tanto exactos (secciones 1.1.1) como variacionales (sección 1.1.1). Incluso se hace una contribución adicional al caso variacional del sistema frente al plano (sección 1.1.3). En este mismo capítulo, propiamente en la sección 1.2, se aborda el caso de átomos de dos electrones limitados por fronteras cerradas y abiertas. Una contribución novedosa que presenta este trabajo, y que aún es objeto de estudio, se relaciona con sistemas helioides atrapados por cavidades esféricas impenetrables (sección 1.2.1). Así mismo, se presentan nuevos cálculos variacionales para el caso de cavidades esféricas penetrables (sección 1.2.2).

El capítulo 2 presenta una revisión general de los aspectos teóricos importantes detrás de dos de las principales teorías que permiten el tratamiento de átomos multielectrónicos, la teoría de Hartree-Fock (HF) y el modelo de Thomas-Fermi-Dirac-Weizsäcker (TFDW). Además, se revisan algunos resultados pioneros de la implementación del modelo TFDW para sistemas libres.

Posteriormente, el capítulo 3 se centra en los resultados obtenidos a partir del modelo TFDW para sistemas bajo diferentes condiciones de confinamiento debido a fronteras cerradas, como es el caso de esféricas (secciones 3.1 y 3.2) y esferoidales (secciones 3.3 y 3.4), y abiertas, el caso de un plano infinito penetrable e impenetrable (sección 3.5). Donde la principal contribución y tema central de esta tesis es el referente a átomos multielectrónicos dentro de cavidades esferoidales penetrables (sección 3.4), lo cual ha permitido explorar los efectos del confinamiento isotrópico y anisotrópico sobre las propiedades electrónicas de los sistemas atómicos.

Finalmente, en el capítulo 4 se comentan las principales conclusiones a las que ha conducido este trabajo de investigación, así como el desarrollo actual y las proyecciones a futuro del estudio y nuevos aspectos relacionados con estos sistemas. Los cuales ayudarán a dilucidar características importantes sobre la naturaleza de los fenómenos que se intentan modelar.

Capítulo 1

Átomos de uno y dos electrones confinados

El átomo de hidrógeno (H) es el sistema atómico más simple de la tabla periódica cuyo estudio ha llevado a confirmar las predicciones de la teoría de Schrödinger de la Mecánica Cuántica y a comprender la estructura electrónica y comportamiento de átomos más complejos. En general, un sistema tipo hidrogenoide consiste en la interacción coulombiana entre dos partículas, una de carga $+Q$ (masa M), y la otra de carga $-q$ (masa m). En el caso del sistema libre, la simetría esférica del potencial de interacción coulombiana permite resolver de manera exacta la ecuación de Schrödinger, de donde se obtiene el espectro completo de eigenfunciones y eigenvalores de energía. Sin embargo, cuando el sistema se somete a condiciones de limitación espacial definidas por una frontera física (la cual el electrón percibe como una pared penetrable o impenetrable), con una geometría específica, las propiedades electrónicas pueden cambiar considerablemente respecto de las del sistema libre.

En el mismo tenor, el siguiente sistema más simple de la tabla periódica es el átomo de helio (He), el cual se caracteriza por la incorporación de la repulsión coulombiana electrón-electrón, además de las interacciones electrón-núcleo, lo cual no permite resolver exactamente la ecuación de Schrödinger y hace necesario recurrir a métodos aproximados, inclusive para el sistema libre. Al igual que en el caso anterior, un sistema tipo helioide consiste en la interacción coulombiana entre tres partículas, una de carga $+Q$ (masa M) y dos partículas de cargas $-q_1$ (masa m_1) y $-q_2$ (masa m_2). Al igual que en el caso hidrogenoide, las propiedades del sistema helioide sometido a limitación espacial cambian respecto al sistema libre.

En este capítulo analizamos el efecto de la limitación espacial en las propiedades electrónicas de estos sistemas simples, debido a fronteras penetrables e impenetrables con diferentes geometrías. Esto permitirá comprender mejor el comportamiento de sistemas multielectrónicos.

1.1. Átomo hidrogenoide

Sabemos que para el átomo de hidrógeno libre la ecuación de Schrödinger tiene solución exacta, y en general para cualquier sistema hidrogenoide con carga nuclear Z , dicha solución es de la forma

$$\psi_{n\ell m}(\mathbf{r}) = N_{n\ell} \rho^\ell e^{-\rho/2} \mathcal{L}_{n-\ell-1}^{2\ell+1}(\rho) Y_\ell^m(\theta, \phi), \quad (1.1)$$

donde $\mathcal{L}_{n-\ell-1}^{2\ell+1}(r)$ son los polinomios asociados de Laguerre, $Y_\ell^m(\theta, \phi)$ los armónicos esféricos y $N_{n\ell}$ la constante de normalización. Con

$$\rho = \frac{2Z}{n}r, \quad N_{n\ell} = \left[\frac{2Z}{n} \right]^{3/2} \sqrt{\frac{(n-\ell-1)!}{2n[(n+\ell)!]^3}}. \quad (1.2)$$

Además el espectro de energías permitidas del sistema está cuantizado y únicamente depende del número cuántico principal n , un número entero positivo,

$$E_n = -\frac{Z^2}{2n^2} \quad (n = 1, 2, 3, \dots), \quad (1.3)$$

que para $n > 1$, resulta ser un espectro degenerado para el número cuántico orbital ℓ ($\ell = 0, 1, 2, \dots, n-1$) y para el número cuántico magnético m ($m = -\ell, -\ell+1, \dots, \ell-1, \ell$).

A continuación veremos que estos sistemas también tienen solución exacta cuando se encuentran bajo efectos de confinamiento espacial, fronteras cerradas (esféricas) y fronteras abiertas (planos), y que además estos efectos rompen con la degeneración en las energías. Y en contraste también se explora la solución a partir de métodos aproximados para comparar la eficiencia de estos.

1.1.1. Confinamiento por una cavidad esférica impenetrable

Supongamos que confinamos al átomo de hidrógeno dentro de una cavidad esférica impenetrable, lo cual significa que el potencial de confinamiento $\hat{V}(\mathbf{r})$ es infinito fuera de la cavidad esférica. Consideremos además la aproximación de *Born-Oppenheimer*, en la cual la masa del núcleo es mucho mayor que la del electrón, además, el núcleo se encuentra en el centro geométrico de la esfera de radio r_o .

De manera que el hamiltoniano, expresado en unidades atómicas ($m_e = 1$, $\hbar = 1$, $|e| = 1$), que describe al sistema es

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

donde se ha usado la aproximación $m_e \approx \mu$ (μ la masa reducida del sistema). Dado que para $r \geq r_o$ el potencial es infinito, es decir,

$$\hat{V}(\mathbf{r}) = \begin{cases} -\frac{Z}{r}, & r < r_o, \\ \infty, & r \geq r_o \end{cases}, \quad (1.5)$$

con Z la carga nuclear. Esta forma del potencial implica que la función de onda es nula fuera de la esfera de radio r_o .

Solución exacta de la ecuación de Schrödinger

De acuerdo con el trabajo realizado por Goldman y Joslin [24], para encontrar las soluciones al problema del átomo de hidrógeno bajo efectos de confinamiento esférico impenetrable, presentamos algunos aspectos importantes de lo que mencionan en su artículo, así como la reproducción de algunos de sus cálculos para las energías.

Retomando lo anterior, recordemos que en coordenadas esféricas el operador laplaciano se representa por la siguiente expresión

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right]. \quad (1.6)$$

Además sabemos que el cuadrado del operador de momento angular, en unidades atómicas, tiene la siguiente forma

$$\hat{L}^2 = - \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right], \quad (1.7)$$

de tal modo que ahora podemos reescribir al operador laplaciano, ecuación (1.6), en términos del operador de momento angular, lo cual nos conduce a la siguiente expresión

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right] - \frac{1}{r^2} \hat{L}^2. \quad (1.8)$$

Puesto que tenemos simetría esférica conviene usar separación de variables para nuestra función de onda, la opción más apropiada para ello es tomar el producto de una función radial $R(r)$ y una función angular, los armónicos esféricos $Y_\ell^m(\theta, \phi)$, de esta manera tenemos representada nuestra función de onda como un producto de funciones

$$\psi(\mathbf{r}) = R(r)Y_\ell^m(\theta, \phi). \quad (1.9)$$

Por lo que podemos hacer uso del hecho de que los armónicos esféricos son eigenfunciones del operador de momento angular con eigenvalor $\ell(\ell + 1)$, en unidades atómicas, es decir, $\hat{L}^2 Y_\ell^m(\theta, \phi) = \ell(\ell + 1) Y_\ell^m(\theta, \phi)$. La ecuación de eigenvalores es $\hat{H}\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r})$, lo que nos lleva a la siguiente ecuación diferencial

$$\left\{ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right] - \frac{1}{r^2} \hat{L}^2 + \frac{2Z}{r} \right\} R(r)Y_\ell^m(\theta, \phi) = -2ER(r)Y_\ell^m(\theta, \phi), \quad (1.10)$$

entonces, al operar \hat{L}^2 sobre los armónicos esféricos es posible factorizarlos y simplificar la ecuación, puesto que, como ya mencionamos, son eigenfunciones del operador de momento angular.

Así llegamos a una ecuación diferencial ordinaria de segundo orden conocida como ecuación radial del átomo de hidrógeno

$$\left\{ \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left[r^2 \frac{d}{dr} \right] - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + \frac{2Z}{r} + 2E \right\} R(r) = 0. \quad (1.11)$$

Si realizamos el cambio de variable, como lo hacen Goldman y Joslin [24],

$$\rho = 2\sqrt{-2E}r \quad \lambda = Z/\sqrt{-2E}, \quad (1.12)$$

finalmente obtenemos una ecuación diferencial en la variable ρ , y ésta es la siguiente

$$\frac{d^2 R}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{dR}{d\rho} - \left[\frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} - \frac{\lambda}{\rho} + \frac{1}{4} \right] R = 0, \quad (1.13)$$

para la cual la solución general es de la forma

$$R_{n\ell}(\rho) = N_{n\ell} \rho^\ell e^{-\rho/2} {}_1F_1(a, b, \rho), \quad (1.14)$$

donde $N_{n\ell}$ es la constante de normalización que se determina de la condición $\langle \psi | \psi \rangle = 1$, que resulta en que

$$\int_0^{r_o} r^2 |R_{n\ell}(r)|^2 dr = 1, \quad (1.15)$$

y ${}_1F_1(a, b, \rho)$ es la función hipergeométrica confluyente

$${}_1F_1(a, b, \rho) = 1 + \frac{a}{b} \rho + \frac{a(a+1)}{b(b+1)} \frac{\rho^2}{2!} + \dots \quad (1.16)$$

con $a = \ell + 1 - \lambda$ y $b = 2\ell + 2$. La solución que hallamos, ecuaciones (1.14) y (1.16), es general, dicha solución se aplica tanto al átomo libre como al átomo confinado por una cavidad esférica. La diferencia es que las condiciones de frontera cambian de un sistema a otro, lo cual resulta en diferentes expresiones para la función radial $R(\rho)$. Notamos que $R(\rho)$ es finita cuando $\rho = 0$, y para el caso del átomo libre la condición de que la función sea cuadrado integrable en todo el espacio, es decir, que en el límite $\rho \rightarrow \infty$ la función $R(\rho)$ sea finita, esto conduce a que la serie hipergeométrica sea truncada y se convierta en un polinomio de grado $\lambda - (\ell + 1)$, que son los polinomios asociados de Laguerre, con λ ahora identificado como el número cuántico principal n . Por otro lado, para el caso en el cual el átomo se encuentra sujeto a condiciones de confinamiento espacial, la función radial sigue siendo no singular en el origen, pero la condición de $\rho \rightarrow \infty$ ya no aplica, ya que $R(\rho)$ es no singular en la frontera ($r = r_o$) que la delimita, sino que ésta debe cumplir con la condición de frontera tipo Dirichlet $R(\rho)|_{r=r_o} = 0$, por consecuencia λ no es necesariamente un número entero como ocurre en el caso libre. La manera de proceder para hallar los valores de λ , y en consecuencia las eigenenergías, es encontrar los ceros de la función radial, esto se hace numéricamente.

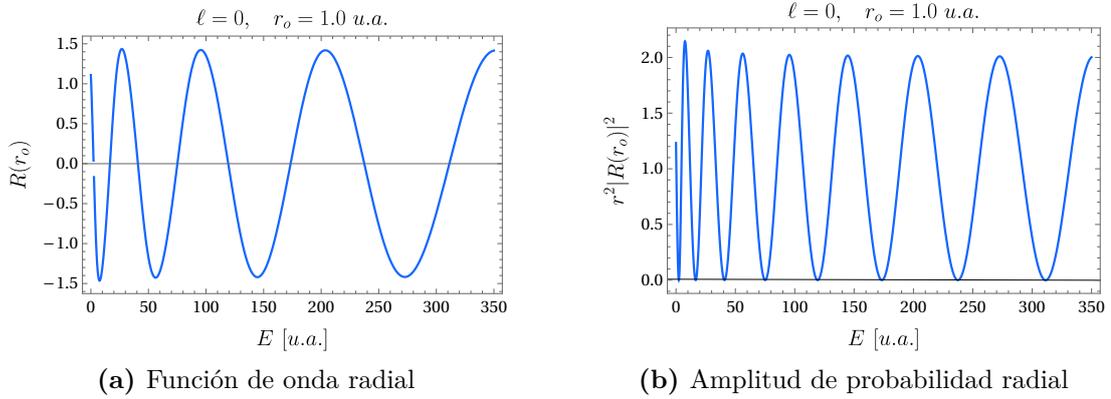


Figura 1.1. (a) Se muestra la gráfica de la función radial normalizada para los estados tipo s ($\ell = 0$) y $r_o = 1.0$, donde se pueden apreciar algunos de los ceros correspondientes a las eigenenergías para dichos estados, en el orden: $1s$, $2s$, $3s$, etc. (b) Se muestran las eigenenergías correspondientes a los ceros el módulo cuadrado de la función radial normalizada.

Dado que tenemos que $R(\rho)$ es una función de la variable radial r y además de los parámetros ℓ y E (ver ecuaciones (1.12) y (1.14)), si r es igual al radio de la cavidad de confinamiento r_o , entonces $\psi(r_o, \theta, \phi)$ se anula para todos los valores de $0 \leq \theta \leq \pi$ y $0 \leq \phi \leq 2\pi$, y por lo tanto $R(\rho)|_{r=r_o}$ se anula para todos los valores permitidos de ℓ y E . Sin embargo, de la expresión para la función de onda radial (1.14) y la definición de ρ , ecuación (1.12), se observa que para valores de energía negativos $R(\rho)$ es una función puramente real, lo cual no ocurre para valores positivos de energía ($E > 0$) ya que se tienen dos casos dependiendo del valor de ℓ , primero, $R(r_o)$ es puramente real solo para valores pares de ℓ pero para valores impares de ℓ , $R(r_o)$ es puramente imaginaria, este pequeño inconveniente se evita al tomar el módulo cuadrado de dicha función.

De manera que si graficamos $r^2|R(r_o)|^2$ como función de la energía E para un valor dado de r_o y un valor dado de ℓ , los valores de E que corresponden a los ceros de la función $r^2|R(r_o)|^2$ son las eigenenergías, esto se puede apreciar en la figura (1.1b). Por ejemplo, para el caso $\ell = 0$ correspondiente a los estados con simetría s , el primer nodo corresponde a la energía del estado $1s$, el segundo nodo a la energía del estado $2s$, y así sucesivamente. El siguiente caso es $\ell = 1$, estados con simetría p , el primer nodo nos da la energía del estado $2p$, el segundo nodo la energía del estado $3p$, etc., de igual modo para los demás valores de ℓ . Nótese que para una simetría dada (por ℓ), el orden de aparición de los ceros va del estado más bajo al estado más alto, y dicho orden se denota con la letra n .

La tabla (1.1) muestra las energías del átomo de hidrógeno ($Z = 1$) para diferentes valores de ℓ y distintos tamaños de cavidad de confinamiento r_o . Estos cálculos fueron realizados a partir de una rutina hecha en MATHEMATICA 12, los cuales coinciden con todas las cifras significativas reportados por Goldman y Joslin [24]. De los resultados mostrados en la tabla (1.1) podemos apreciar el comportamiento asintótico de las energías para radios de confinamiento grandes, las cuales tienden a las energías correspondientes

H	$V_o = \infty$					
r_o	E_{1s}	E_{2s}	E_{2p}	E_{3s}	E_{3p}	E_{3d}
0.10	468.9930	1942.7204	991.0076	4406.1217	2960.4623	1644.5299
0.20	111.0699	477.8517	243.1093	1092.7127	734.2292	407.0429
0.40	24.6338	115.5278	58.4481	268.7565	180.6081	99.7131
0.60	9.5277	49.5847	24.9369	117.4747	78.9560	43.4051
0.80	4.5434	26.8943	13.4393	64.9660	43.6714	23.9015
1.00	2.3740	16.5703	8.2231	40.8631	27.4740	14.9675
2.00	-0.1250	3.3275	1.5760	9.3142	6.2690	3.3275
4.00	-0.4833	0.4202	0.1435	1.8727	1.2615	0.6214
8.00	-0.4999	-0.0847	-0.1045	0.2465	0.1574	0.0461
25.00	-0.5000	-0.1250	-0.1250	-0.0546	-0.0549	-0.0553
50.00	-0.5000	-0.1250	-0.1250	-0.0556	-0.0556	-0.0556
∞	-0.5000	-0.1250	-0.1250	-0.0556	-0.0556	-0.0556

Tabla 1.1. Energías del átomo de hidrógeno para algunos tamaños de cavidad esférica seleccionados, y para algunos valores de ℓ .

del sistema libre, del cual sabemos que solo dependen del número cuántico principal $n = 1, 2, 3, \dots$, ecuación (1.3).

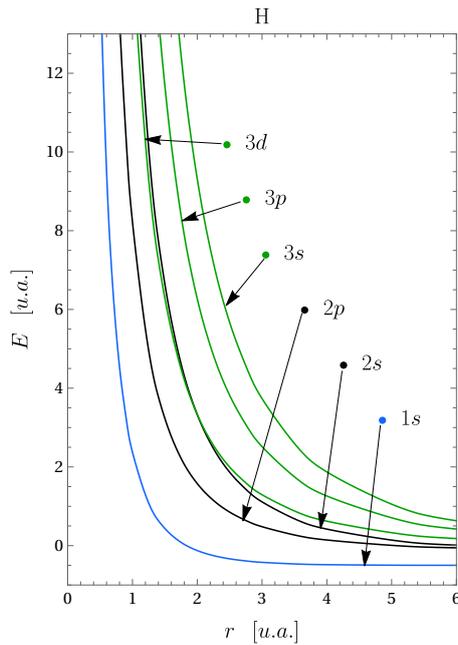


Figura 1.2. Niveles energéticos del átomo de hidrógeno en función del radio de confinamiento r_o de una cavidad esférica impenetrable.

que además la brecha que separa a los estados se incrementa. Nótese además que ahora el estado $2p$ evoluciona por debajo del estado $2s$, es decir $E_{2p} < E_{2s}$. Por otro lado si ahora nos concentramos en los siguientes niveles energéticos, $3s$, $3p$ y $3d$, notamos algo

Con apoyo de la tabla (1.1) y de la figura (1.2) podemos apreciar claramente cómo es que los efectos del confinamiento espacial inciden directamente sobre el comportamiento de las energías del sistema. Lo primero que observamos es que al confinar al átomo los niveles energéticos van creciendo conforme disminuye el valor de r_o . Nótese que para confinamiento moderado y fuerte ($r_o < 6.0$) las energías se tornan positivas, incluso para el nivel más bajo que corresponde al orbital $1s$.

Otra característica importante a destacar es que el confinamiento rompe con la degeneración de las energías del sistema. En la figura (1.2) podemos observar que la energía del orbital $1s$ (línea azul) siempre se mantiene por debajo de las demás para cualquier tamaño de cavidad, mientras que conforme confinamos más al sistema los estados $2s$ y $2p$ (líneas negras) y $3s$, $3p$ y $3d$ (líneas verdes) rompen con su respectiva degeneración.

Para el caso de los estados $2s$ y $2p$, dicha ruptura de la degeneración se puede notar para un radio de $r_o \approx 8.0$ (ver tabla (1.1)), la cual se mantiene para radios aún menores y no solo persiste sino

similar, aunque en este caso la ruptura de la degeneración se hace evidente para radios de confinamiento aún más grandes $r_o \approx 25.0$ (ver tabla (1.1)), y al igual que en el caso anterior, la brecha entre estos estados se incrementa conforme reducimos el tamaño de la cavidad y el orden de los niveles de energía toma la siguiente disposición $E_{3d} < E_{3p} < E_{3s}$.

Además mencionaremos lo que ocurre, en este caso, con los estados $2s$ y $3d$, los cuales se pueden observar, de la figura (1.2), en donde para $r_o > 2.0$ el estado $2s$ evoluciona por debajo del estado $3d$ hasta que, alrededor de $r_o = 2.0$, estos se cruzan. A este fenómeno se le ha denominado como "*degeneración incidental*" [25], para después ($r_o < 2.0$) invertir su orden de aparición. Este tipo de cruces e intercambio de orden ocurre con otros niveles energéticos conforme el confinamiento se hace más fuerte [25]. Ahora bien, nos hemos dado cuenta cómo es que el confinamiento altera el orden de ocupación orbital del átomo de hidrógeno, el cual ya no es el mismo que conocemos para el caso libre ($1s, 2s, 2p, 3s, 4s, 3d, \dots$).

Para explicar el ordenamiento de los niveles energéticos observados bajo confinamiento es conveniente analizar la evolución de los diferentes niveles energéticos del átomo de hidrógeno y los de un electrón bajo las mismas condiciones de confinamiento. En este caso nos interesa ver el comportamiento de estos dos sistemas para las condiciones de confinamiento fuerte ($r_o < 1.0$) y confinamiento moderadamente fuerte ($1.0 \leq r_o \leq 6.0$). Con este propósito resolvemos la ecuación de Schrödinger para una partícula dentro de una cavidad esférica impenetrable (ver apéndice A) y los resultados se muestran en la tabla (1.2).

Electrón						$V_o = \infty$
r_o	E_{1s}	E_{2s}	E_{2p}	E_{3s}	E_{3p}	E_{3d}
0.10	493.4802	1973.9209	1009.5364	4441.3220	2983.9758	1660.8731
0.20	123.3701	493.4802	252.3841	1110.3305	745.9939	415.2183
0.40	30.8425	123.3701	63.0960	277.5826	186.4985	103.8046
0.60	13.7078	54.8311	28.0427	123.3701	82.8882	46.1354
0.80	7.7106	30.8425	15.7740	69.3957	46.6246	25.9511
1.00	4.9348	19.7392	10.0954	44.4132	29.8398	16.6087
2.00	1.2337	4.9348	2.5238	11.1033	7.4599	4.1522
4.00	0.3084	1.2337	0.6310	2.7758	1.8650	1.0381
8.00	0.0771	0.3084	0.1577	0.6940	0.4662	0.2595
10.00	0.0493	0.1974	0.1010	0.4441	0.2984	0.1661
25.00	0.0079	0.0316	0.0477	0.0711	0.0951	0.0266
50.00	0.0020	0.0079	0.0040	0.0178	0.0119	0.0066

Tabla 1.2. Eigenenergías de un electrón bajo efectos de confinamiento dentro de una cavidad esférica de radio r_o con barrera de potencial infinito.

Al comparar los resultados numéricos de las energías del átomo de hidrógeno (tabla (1.1)) con las correspondientes al electrón (tabla (1.2)), se ve claramente que para radios pequeños ($r_o < 0.6$) las energías de ambos sistemas tienden a aproximarse al mismo valor conforme se reduce el radio de la cavidad r_o .

En la figura (1.3) se muestra el comparativo de la evolución de los diferentes niveles energéticos del átomo de hidrógeno (líneas sólidas) y los de un electrón (líneas punteadas) bajo las mismas condiciones de confinamiento. Lo primero que podemos resaltar es que,

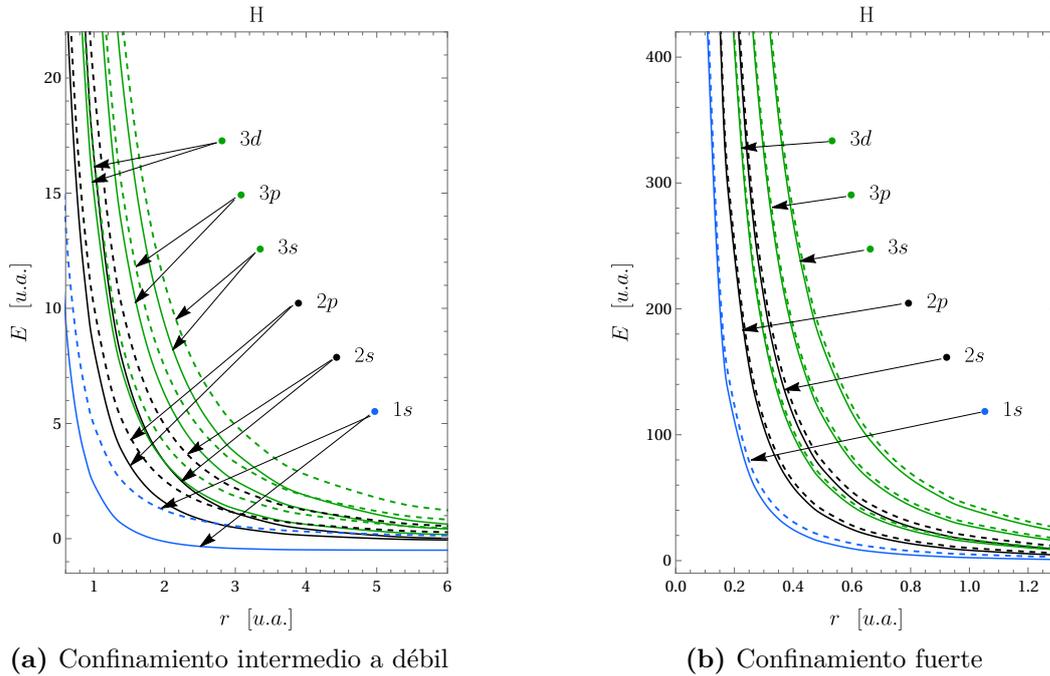


Figura 1.3. Niveles de energía del átomo de hidrógeno (líneas sólidas) y los de un electrón dentro de una caja (líneas punteadas), bajo las mismas condiciones de confinamiento.

conforme se reduce el tamaño de la cavidad los niveles energéticos de los dos sistemas convergen al mismo valor (figura (1.3b)), lo cual no ocurre para $r_o \rightarrow \infty$, ya que para la partícula en la caja todos sus estados tienden a cero, esto lo podemos apreciar en la tabla (1.2). La convergencia para r_o pequeños se debe, en el átomo de hidrógeno, al efecto de la caja sobre la energía cinética del electrón la cual domina sobre el potencial coulombiano.

También podemos visualizar cómo es que los niveles atómicos más extendidos $n = 2, 3$ convergen con mayor rapidez a las energías de la partícula en la caja, esto aunado a lo mencionado anteriormente de la ruptura de la degeneración, nos indica que entre más grande sea el número n más sensibles al confinamiento son los niveles energéticos. Para tamaños de caja más grandes ($1.0 \leq r_o \leq 6.0$), podemos apreciar de la figura (1.3a), cómo es que el potencial coulombiano es el que domina sobre la energía cinética del electrón ligado al núcleo atómico. También se puede apreciar con mayor claridad la sensibilidad al confinamiento de los estados más extendidos.

Tratamiento variacional

Hemos visto el procedimiento formal de soluciones a la ecuación de Schrödinger para obtener las eigenfunciones y el espectro de energías del sistema hidrogenoide confinado por una cavidad esférica impenetrable. Desde luego, podemos apreciar una labor numérica importante involucrada en la solución. A continuación exploraremos la capacidad del

Método Variacional Directo para estudiar el mismo problema [30], lo cual permitirá valorar su utilidad en el estudio de sistemas atómicos en situaciones no convencionales.

Ahora bien, retomando nuestro sistema a estudiar, recordemos que, de acuerdo con el hamiltoniano y el potencial, dados por las ecuaciones (1.4) y (1.5), la función de onda debe cumplir con las condiciones de frontera (tipo Dirichlet), $\psi(\mathbf{r})|_{r=r_o} = 0$.

La función de onda propuesta es de la forma

$$\psi_{nlm}(\mathbf{r}) = \psi_{nlm}^{(0)}(\mathbf{r})f(r, r_o), \quad (1.17)$$

donde $\psi_{nlm}^{(0)}(\mathbf{r})$ denota la función de onda del sistema libre y la función $f(r, r_o) = (1 - r/r_o)$ [27, 67] es una función de corte, la cual se elige de tal manera que ésta cumple con las condiciones de frontera ($\psi_{nlm}(\mathbf{r})|_{r=r_o} = 0$).

El método variacional (apéndice B) nos indica que el valor esperado de la energía lo obtenemos de la siguiente manera

$$\langle E \rangle = \frac{\langle \psi | \hat{\mathcal{H}} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}. \quad (1.18)$$

Además, deseamos que la función de prueba esté normalizada, por lo cual se impone la condición de normalización, $\langle \psi | \psi \rangle = 1$, recordemos que la función de onda para el átomo de hidrógeno libre (que ahora denotaremos como $\psi_{nlm}^{(0)}(\mathbf{r})$) está dada por

$$\psi_{nlm}^{(0)}(\mathbf{r}) = R_{nl}(r) Y_\ell^m(\theta, \phi), \quad (1.19)$$

donde la función radial $R_{nl}(r)$, de acuerdo con las ecuaciones (1.12), (1.14) y (1.16), con $\lambda = n$ para el caso libre, es

$$R_{nl}(r) = N_{nl} \left[\frac{2Z}{n} r \right]^\ell e^{-Zr/n} {}_1F_1(-n + \ell + 1, 2\ell + 2, 2Zr/n), \quad (1.20)$$

con N_{nl} la constante de normalización y ${}_1F_1(a, b, x)$ la función hipergeométrica confluyente (1.16). Con el fin de aplicar el método variacional directo al sistema confinado, mantenemos la estructura de la ecuación (1.20), excepto que ahora definimos los parámetros variacionales α_{nl} , los cuales sustituyen a la cantidad Z/n que aparece en el argumento de la exponencial y los parámetros β_{nl} a los nodos de la función hipergeométrica. Esta sustitución conserva las características de la función de onda, de manera que la forma general de la función de onda *ansatz* del sistema libre (ecuación (1.19)) es [30]

$$\psi_{nlm}^{(0)}(\mathbf{r}; \alpha_{nl}, \beta_{nl}) = N_{nl} r^\ell e^{-\alpha_{nl} r} {}_1F_1(-n + \ell + 1, 2\ell + 2, \beta_{nl} r) Y_\ell^m(\theta, \phi). \quad (1.21)$$

Así pues, las funciones de onda de prueba para el estado base y algunos estados excitados para el sistema confinado (1.17) se toman como el promedio angular de la ecuación (1.21)

multiplicado por el factor de corte $f(r, r_o)$, entonces,

$$\psi_{1s}(r) = N_{1s} e^{-\alpha_{1s} r} \left[1 - \frac{r}{r_o} \right], \quad (1.22)$$

$$\psi_{2s}(r) = N_{2s} e^{-\alpha_{2s} r} (2 - \beta_{2s} r) \left[1 - \frac{r}{r_o} \right], \quad (1.23)$$

$$\psi_{2p}(r) = N_{2p} r e^{-\alpha_{2p} r} \left[1 - \frac{r}{r_o} \right], \quad (1.24)$$

$$\psi_{3s}(r) = N_{3s} e^{-\alpha_{3s} r} (27 + \beta_{3s} r + \kappa_{3s} r^2) \left[1 - \frac{r}{r_o} \right], \quad (1.25)$$

$$\psi_{3p}(r) = N_{3p} e^{-\alpha_{3p} r} (6 - \beta_{3p} r) \left[1 - \frac{r}{r_o} \right], \quad (1.26)$$

$$\psi_{3d}(r) = N_{3d} r^2 e^{-\alpha_{3d} r} \left[1 - \frac{r}{r_o} \right], \quad (1.27)$$

con $\{\alpha_{n\ell}, \beta_{n\ell}, \kappa_{n\ell}\}$ los parámetros variacionales. Recordemos que el número de nodos en la función de onda es igual a $n - \ell - 1$, de aquí que podemos percatarnos que para los estados cuya función de onda presenta cero nodos, solamente requerimos de un parámetro variacional, mientras que para las funciones con un nodo requerimos de dos parámetros y cuando son dos nodos, tres parámetros variacionales, y así sucesivamente.

Hasta aquí ya hemos construido las funciones de onda las cuales es posible normalizar, pero además de esto, dichas funciones de onda deben ser mutuamente ortogonales, por lo que deben satisfacer la condición de ortonormalidad dada por

$$\langle \psi_{n\ell} | \psi_{n'\ell'} \rangle = \delta_{nn'} \delta_{\ell\ell'}. \quad (1.28)$$

Estas condiciones de ortonormalidad nos permiten determinar las relaciones funcionales para los parámetros variacionales y reducir el número de éstos a la hora de minimizar las energías. Por ejemplo, consideremos el caso de los estados base ($1s$) y el primer estado excitado con simetría esférica ($2s$), la condición de ortonormalidad sobre estos dos estados nos conduce a que el parámetro β_{2s} (que nos da la posición del nodo) lo podemos expresar en función de los parámetros α_{1s} y α_{2s} , es decir,

$$\langle \psi_{1s} | \psi_{2s} \rangle = 0 \quad \Rightarrow \quad \beta_{2s} = \beta_{2s}(\alpha_{1s}, \alpha_{2s}), \quad (1.29)$$

este ejemplo lo retomaremos unas líneas más adelante.

Por ahora toca dar paso al estudio del estado base $1s$ y el primer estado excitado $2s$ del átomo hidrógeno, cuyas funciones de onda ansatz están dadas por las ecuaciones (1.22) y (1.23), respectivamente, y recordamos la condición de ortonormalidad entre estos dos estados, ecuación (1.29), lo cual nos permite obtener una relación funcional entre los parámetros variacionales respectivos a estos dos estados, es decir, podemos expresar $\beta_{2s} = \beta_{2s}(\alpha_{1s}, \alpha_{2s})$, lo cual implica que tenemos una reducción en el número de parámetros variacionales con respecto a los cuales se minimizarán las respectivas energías.

H					$V_o = \infty$	
r_o	VAR				EXACT	
	E_{1s}	E_{2s}	α_{1s}	α_{2s}	E_{1s}	E_{2s}
0.10	474.9017	2059.4165	0.3933	0.4000	468.9930	1942.7204
0.20	112.4006	507.3657	0.3977	0.2967	111.0699	477.8517
0.40	24.8982	122.4652	0.4070	0.2802	24.6338	115.5278
0.60	9.6180	52.4662	0.4168	0.2814	9.5277	49.5847
0.80	4.5808	28.4048	0.4271	0.2841	4.5434	26.8943
1.00	2.3906	17.4683	0.4378	0.2867	2.3740	16.5703
2.00	-0.1250	3.4750	0.5000	0.2990	-0.1250	3.3275
4.00	-0.4811	0.4307	0.6550	0.3164	-0.4833	0.4202
8.00	-0.4997	-0.0848	0.8448	0.3347	-0.4999	-0.0847
10.00	-0.4999	-0.1124	0.8815	0.3498	-0.5000	-0.1128
25.00	-0.5000	-0.1250	0.9574	0.4490	-0.5000	-0.1250
50.00	-0.5000	-0.1250	0.9794	0.4776	-0.5000	-0.1250
∞	-0.5000	-0.1250	1.0000	0.5000	-0.5000	-0.1250

Tabla 1.3. Resultados numéricos obtenidos mediante el método variacional directo para los dos primeros estados con simetría esférica ($\ell = 0$) del átomo de hidrógeno confinado (VAR). Energías de la solución exacta (EXACT) [24].

Entonces, consideremos la energía correspondiente al estado $1s$, es decir, E_{1s} , dicha energía dependerá explícitamente del parámetro variacional α_{1s} , lo cual significa que $E_{1s} = E_{1s}(\alpha_{1s})$, por lo tanto, la minimización de esta energía será

$$\frac{\partial E_{1s}}{\partial \alpha_{1s}} = 0,$$

mientras que para la energía E_{2s} , en principio tendríamos que dependería de dos parámetros variacionales α_{2s} y β_{2s} ; pero, dado que $\beta_{2s} = \beta_{2s}(\alpha_{1s}, \alpha_{2s})$, finalmente tenemos que $E_{2s} = E_{2s}(\alpha_{2s})$, lo cual conduce a que la optimización de esta energía se hace con respecto a un solo parámetro variacional. De la misma manera ocurre con los demás estados energéticos.

La tabla (1.3) muestra los resultados numéricos obtenidos para dos niveles energéticos del átomo de hidrógeno confinado esféricamente, a partir del uso del método variacional directo, así como también la evolución de sus respectivos parámetros variacionales, esto para algunos tamaños de caja de confinamiento seleccionados. En esta misma tabla incluimos algunos de los resultados que obtuvimos en la sección anterior para la solución exacta a este sistema. Nótese que el acuerdo, tanto cuantitativo como cualitativo, con los valores exactos

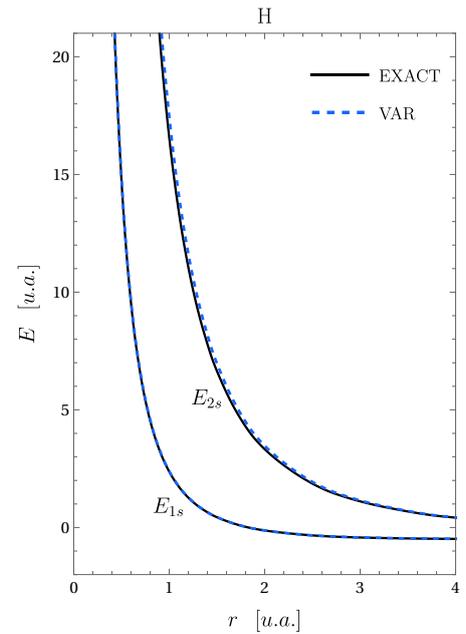


Figura 1.4. Evolución de los niveles energéticos $1s$ y $2s$ del átomo de hidrógeno en función del radio de confinamiento r_o de una cavidad esférica impenetrable. Se comparan los resultados obtenidos de la solución exacta (línea continua negra) contra aquellos obtenidos del método variacional (línea punteada azul).

de energía [24] es particularmente notable tomando en cuenta la simplicidad del método empleado. Con la ayuda de estos resultados (tabla (1.3)) graficamos el comportamiento de estos dos estados energéticos, dicha gráfica se muestra en la figura (1.4). Los resultados para los cálculos variacionales son los representados por las líneas punteadas en color azul, mientras que los resultados para las soluciones exactas quedan representados por las líneas sólidas en color negro.

Con apoyo de la figura (1.4) y la tabla (1.3) nos podemos dar cuenta que el método variacional directo nos brinda muy buenos resultados, aún cuando se trata de un tratamiento sencillo. Podemos notar cómo las curvas de las energías conservan el mismo comportamiento y una gran cercanía entre sí (tal es así que éstas se superponen dificultando su diferenciación, principalmente para el estado base). Para el estado $1s$, por ejemplo, tenemos que la diferencia con respecto a la energía exacta es de alrededor del 1 %, mientras que para el caso del estado $2s$ la diferencia se hace un poco mayor conforme el radio de la cavidad de confinamiento se hace más pequeño, dicha variación va de un valor $< 1 \%$, para radios grandes, hasta un valor de alrededor 6 %, para radios pequeños. En el caso de confinamiento fuerte ($r_o < 1.0$), las diferencias pueden ser debido a imprecisiones de carácter numérico en el cálculo de las energías variacionales, dado que la expresión que relaciona los parámetros variacionales es un tanto complicada, y además incluyen imprecisiones numéricas que provienen de calcular las constantes de normalización, que para el caso del estado $2s$ tiene una expresión más complicada y extensa que la correspondiente para la constante de normalización del estado $1s$.

1.1.2. Confinamiento por una cavidad esférica penetrable

Una generalización natural y más realista del modelo de confinamiento por una cavidad esférica impenetrable es considerar una barrera de potencial finito en su frontera. Consideremos ahora al átomo de hidrógeno en el centro de una cavidad esférica con una barrera de potencial tipo escalón de altura finita y constante en su exterior (figura (1.5)). Físicamente, esto representaría el efecto promedio del medio circundante sobre los estados electrónicos del átomo.

Tal y como se hizo en la sección anterior, aquí revisaremos el tratamiento exacto para la solución a la ecuación de Schrödinger para estas condiciones [28] para posteriormente contrastarlo con el correspondiente tratamiento variacional [31]. Este análisis permitirá definir criterios para la elección adecuada de una función ansatz variacional para este problema, basada en la forma funcional de la solución exacta.

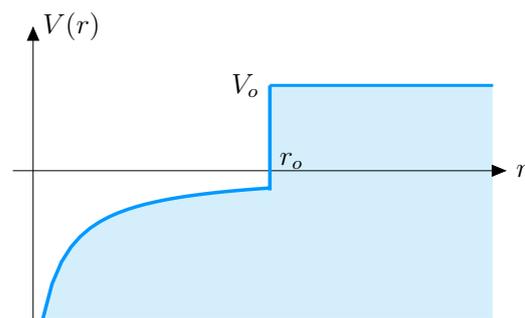


Figura 1.5. Diagrama del potencial para una cavidad esférica penetrable de radio r_o .

La ecuación de Schrödinger estacionaria para el sistema es

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + \hat{V}(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}), \quad (1.30)$$

donde el potencial coulombiano para el sistema hidrogenoide con carga nuclear Z queda definido dentro de la cavidad y una barrera de altura constante V_o fuera de ésta, es decir,

$$\hat{V}(\mathbf{r}) = \begin{cases} -\frac{Z}{r}, & r < r_o, \\ V_o, & r \geq r_o \end{cases}, \quad (1.31)$$

con r_o el radio de la cavidad esférica. Nuevamente suponemos al núcleo del átomo ubicado en el centro geométrico de la esfera que lo contiene. Debido a la forma del potencial tenemos que ahora la función de onda no es nula en el exterior de la cavidad de confinamiento ya que el potencial es finito, por lo cual ahora tendremos una función de onda interior $\psi_{int}(\mathbf{r})$ y una función de onda exterior $\psi_{ext}(\mathbf{r})$. Para este caso la ecuación de Schrödinger también admite solución exacta, la cual se discute a continuación.

Solución exacta de la ecuación de Schrödinger

En este caso la simetría esférica del problema también permite la separación de variables, esto es, en su parte radial y su parte angular, de manera que la función de onda tiene la misma estructura general que en el caso anterior: $\psi_{int/ext}(\mathbf{r}) = R_{int/ext}(r)Y_\ell^m(\theta, \phi)$. Recordemos que los armónicos esféricos son eigenfunciones del operador de momento angular \hat{L}^2 , con eigenvalor $\ell(\ell + 1)$, es decir, $\hat{L}^2 Y_\ell^m(\theta, \phi) = \ell(\ell + 1) Y_\ell^m(\theta, \phi)$.

Siguiendo el trabajo de Ley-Koo y Rubinstein [28]. Después de la separación de variables, operar con \hat{L}^2 y simplificar, se tiene que la ecuación diferencial radial dentro de la cavidad esférica es de la forma

$$\left[\frac{d^2}{dx^2} + \frac{2}{x} \frac{d}{dx} - \frac{\ell(\ell + 1)}{x^2} + \frac{2\nu}{x} \pm 1 \right] R(x) = 0, \quad (1.32)$$

$$\text{donde se definen las cantidades} \quad x = \frac{Zr}{\nu} \quad \text{y} \quad \nu^2 = \pm \frac{Z^2}{2E}, \quad (1.33)$$

los signos positivo y negativo, en la ecuación diferencial y en la definición de ν , son usados para energía positiva y energía negativa, respectivamente, por lo cual ν es real.

Luego, la ecuación diferencial fuera de la región esférica de confinamiento es de la forma

$$\left[\frac{d^2}{dy^2} + \frac{2}{y} \frac{d}{dy} - \frac{\ell(\ell + 1)}{y^2} - 1 \right] R(y) = 0, \quad (1.34)$$

$$\text{donde} \quad y = kr \quad \text{y} \quad k^2 = 2(V_o - E). \quad (1.35)$$

Para la solución de la primera ecuación (1.32), la función de onda dentro de la caja, se utiliza una serie de potencias de x , tal que

$$R_{\nu\ell}(x) = A_{\nu\ell} x^\ell \varphi_{\nu\ell}(x), \quad (1.36)$$

$$\text{donde} \quad \varphi_{\nu\ell}(x) = \sum_{s=0}^{\infty} c_s^{(\ell)} x^s, \quad (1.37)$$

y se encuentra que la ecuación diferencial que se satisface por la función $\varphi_{\nu\ell}(x)$ es

$$\left[\frac{d^2}{dx^2} + \frac{2\ell + 2}{x} \frac{d}{dx} - \frac{2\nu}{x} \pm 1 \right] \varphi_{\nu\ell}(x) = 0, \quad (1.38)$$

de aquí se llega a que las relaciones de recurrencia para los coeficientes de la serie para $\varphi_{\nu\ell}(x)$ son las siguientes

$$c_{N+1}^{(\ell)} = -\frac{2\nu c_N^{(\ell)} \pm c_{N-1}^{(\ell)}}{(N+1)(N+2\ell+2)}, \quad c_1^{(\ell)} = -\frac{\nu}{\ell+1}, \quad c_0^{(\ell)} = 1, \quad (1.39)$$

donde todos los coeficientes con subíndice negativo son nulos. Es importante hacer notar que en la solución dada por la ecuación (1.36) se ha separado explícitamente el comportamiento cerca del origen $r = 0$, y no así el comportamiento para $r \rightarrow \infty$, ya que la solución es válida solo dentro de la esfera.

Para la solución a la ecuación (1.34) fuera de la cavidad, tenemos que ésta es de la forma

$$R_{k\ell}(y) = B_{k\ell} y^{-(\ell+1)} e^{-y} f_\ell(y), \quad (1.40)$$

donde los términos $y^{-(\ell+1)}$ y e^{-y} nos garantizan que esta solución sea cuadrado integrable en el intervalo $r_o \leq r < \infty$, donde además encontramos que la función $f_\ell(y)$ satisface la ecuación diferencial

$$\left[2y \frac{d^2}{d(2y)^2} + (-2\ell - 2y) \frac{d}{d(2y)} - \ell \right] f_\ell(y) = 0, \quad (1.41)$$

que podemos identificar como la función hipergeométrica confluyente

$$f_\ell(y) = {}_1F_1(-\ell, -2\ell, 2y), \quad (1.42)$$

la cual, al tomar en cuenta y aplicar las condiciones de frontera en $r \rightarrow \infty$, se reduce a un polinomio de grado ℓ .

Ahora bien, los eigenvalores de la energía son determinados mediante las condiciones de continuidad, es decir, la función de onda, tanto en exterior como en el interior, debe ser igual en la frontera ($r = r_o$), para todo valor de θ y ϕ ($\psi_{int}(r_o, \theta, \phi) = \psi_{ext}(r_o, \theta, \phi)$), así como su derivada normal a dicha superficie de confinamiento ($\partial_r \psi_{int}(r, \theta, \phi)|_{r=r_o} =$

$\partial_r \psi_{ext}(r, \theta, \phi)|_{r=r_o}$). Lo cual se traduce en que la función radial y su derivada deben ser continuas en la frontera $r = r_o$.

$$R_{\nu\ell}(x_o) = R_{k\ell}(y_o), \quad \frac{Z}{\nu} \left[\frac{dR_{\nu\ell}(x)}{dr} \right]_{r=r_o} = k \left[\frac{dR_{k\ell}(y)}{dr} \right]_{r=r_o}. \quad (1.43)$$

Esto es equivalente a resolver la derivada logarítmica, y además, la ventaja es que es independiente de la constante de normalización. Entonces la ecuación a resolver es

$$\frac{Z}{\nu} \left[\frac{\ell}{x_o} + \frac{\varphi'_{\nu\ell}(x_o)}{\varphi_{\nu\ell}(x_o)} \right] = k \left[-\frac{\ell+1}{y_o} - 1 + \frac{f'_{\ell}(y_o)}{f_{\ell}(y_o)} \right]. \quad (1.44)$$

En este punto es conveniente trabajar con valores específicos de ℓ , y de acuerdo con la ecuación para $f_{\ell}(y)$ (1.42) obtenemos

$$\begin{aligned} f_o(y_o) &= 1, & f'_o(y_o) &= 0 & \text{para los estados } s, \\ f_1(y_o) &= 1 + y_o, & f'_1(y_o) &= 1 & \text{para los estados } p. \end{aligned}$$

Aquí es conveniente definir las cantidades

$$k' = \frac{k\nu}{Z}, \quad y = k'x. \quad (1.45)$$

Entonces, a partir de la derivada logarítmica, ecuación (1.44), definimos la función

$$G_{\ell}(x) = \frac{Z}{\nu} \left[\frac{\ell}{x_o} + \frac{\varphi'_{\nu\ell}(x_o)}{\varphi_{\nu\ell}(x_o)} \right] - k \left[-\frac{\ell+1}{y_o} - 1 + \frac{f'_{k\ell}(y_o)}{f_{k\ell}(y_o)} \right] = 0, \quad (1.46)$$

así pues, las soluciones asociadas a las eigenenergías son equivalentes a encontrar los ceros de la función $G_{\ell}(x)$. Por ejemplo, para $\ell = 0$

$$G_o(x) = x\varphi'_{\nu o}(x) + (1 + k'x)\varphi_{\nu o}(x) = \sum_{s=0}^{\infty} [c_s^{(0)}(s+1) + k'c_{s-1}^{(0)}] x^s,$$

y para $\ell = 1$

$$\begin{aligned} G_1(x) &= x(1 + k'x)\varphi'_{\nu 1}(x) + (3 + 3k'x + k'^2x^2)\varphi_{\nu 1}(x) \\ &= \sum_{s=0}^{\infty} [c_s^{(1)}(s+3) + k'c_{s-1}^{(1)}(s+2) + k'^2c_{s-2}^{(1)}] x^s. \end{aligned}$$

De acuerdo con Ley-Koo y Rubinstein [28], las energías correspondientes pueden obtenerse siguiendo la siguiente estrategia. Primero se dan valores a ν , es decir, las energías (ecuación (1.33)), esto permite generar los coeficientes $c_s^{(\ell)}$ (1.39). Después se dan valores a k' , que se relaciona con el potencial de confinamiento V_o mediante las ecuaciones (1.35) y (1.45), lo cual permite determinar los coeficientes en el desarrollo en serie de potencias de

la función $G_\ell(x)$. Finalmente, los ceros de esta función son determinados con la precisión deseada mediante la inclusión de un número finito de términos. Cada uno de estos ceros determina el radio $r_o = \nu x_o/Z$ de una caja para la cual el problema de eigenvalores ha sido resuelto. Las constantes de normalización $A_{\nu\ell}$ y $B_{k\ell}$ son determinadas a partir de las condiciones de continuidad y de normalización de la función de onda

$$\langle \psi_{int} | \psi_{int} \rangle + \langle \psi_{ext} | \psi_{ext} \rangle = 1, \quad (1.47)$$

lo cual se traduce en que

$$\int_0^{r_o} |R_{\nu\ell}(x)|^2 r^2 dr + \int_{r_o}^{\infty} |R_{k\ell}(y)|^2 r^2 dr = 1. \quad (1.48)$$

De la evaluación numérica para estas funciones se obtiene que la energía E es función del radio de la caja r_o y de la barrera del potencial V_o , esto es, $E = E(r_o, V_o)$. La tabla (1.4) muestra algunos de los eigenvalores de las energías para el estado fundamental del átomo de hidrógeno ($Z = 1$) confinado en cavidades esféricas penetrables.

$V_o = 0.0$		$V_o = 0.5$		$V_o = 2.0$		$V_o = 5.0$		$V_o = \infty$	
r_o	E	r_o	E	r_o	E	r_o	E	r_o	E
5.77827	-0.49990	5.72834	-0.49970	5.75669	-0.49950	5.49360	-0.49900	5.80119	-0.49900
4.87924	-0.49950	5.13967	-0.49920	4.90402	-0.49800	5.06334	-0.49800	5.37065	-0.49800
4.08889	-0.49800	4.57972	-0.49800	4.46820	-0.49600	4.36843	-0.49405	4.93358	-0.49600
3.45203	-0.49405	4.14964	-0.49600	4.02695	-0.49210	3.59604	-0.48060	4.08671	-0.48535
3.15412	-0.49015	3.57457	-0.49015	3.44041	-0.48060	3.01893	-0.45350	3.04187	-0.42865
2.51847	-0.47130	3.13886	-0.48060	3.00290	-0.46230	2.24485	-0.34720	2.44558	-0.32000
2.04918	-0.43670	2.46766	-0.44500	2.45688	-0.41320	1.55982	-0.02470	2.00000	-0.12500
1.43831	-0.32000	1.96281	-0.37805	1.99133	-0.32000	1.03994	0.78125	1.90192	-0.05555
1.25921	-0.25510	1.72210	-0.32000	1.54709	-0.12500	0.73848	2.00000	1.71208	0.12500
1.00000	-0.12500	1.53583	-0.25510	1.00791	0.50000	0.50502	3.85800	1.51301	0.41320
0.96240	-0.10330	1.25130	-0.10330	0.79465	1.02040	0.42945	4.59135	1.41279	0.61730
0.85089	-0.04080	1.03054	0.08000	0.68261	1.38890	0.35670	5.00000	1.22195	1.18345
0.83155	-0.03125	0.83807	0.29585	0.59179	1.71450			1.05486	2.00000
0.72288	0.00000	0.73918	0.41320	0.52480	1.92235			0.91333	3.12500
		0.61543	0.50000	0.50746	1.96060			0.53622	12.50000
				0.47007	2.00000				

Tabla 1.4. Energía del estado fundamental del átomo de hidrógeno en función del radio de confinamiento r_o para distintas barreras de potencial $V_o = 0.0, 0.5, 2.0, 5.0, \infty$. Tabla tomada de referencia [28].

Aún cuando en el trabajo de Ley-Koo y Rubinstein [28] se presentan resultados solamente para los estados $1s$ y $2s$, para varias alturas de barrera, la estrategia que presentan es general para cualquier otro estado. Más recientemente H. E. Montgomery Jr. y K. D. Sen [29] han presentado una manera alternativa de solución basada en las condiciones de continuidad de la función de onda y su derivada, así como la condición de normalización siguiendo un esquema parecido al propuesto por Goldman y Joslin (ver sección 1.1.1) para obtener las eigenenergías para cualquier estado.

En la figura (1.6) se puede ver cómo es que cambian las propiedades de los niveles energéticos del átomo de hidrógeno conforme cambia el radio de confinamiento r_o para diferentes alturas de barrera de potencial. En esta gráfica, únicamente se representa el

estado base $1s$. En ella podemos observar cómo es que las energías aumentan de manera monótona conforme la cavidad va reduciendo su tamaño. Nótese que, para el caso de barrera de potencial infinito la energía para el estado base crece sin una cota máxima, mientras que para el caso de barreras de potencial finito la energía crece solo hasta cierto límite, dicho límite corresponde a la altura de la barrera del potencial.

Nuevamente tenemos el caso de la competencia entre el efecto de la pared sobre la energía cinética del electrón, contra el potencial coulombiano. Para el caso en que la energía de un estado se mantiene negativa, el electrón en ese estado se mantiene ligado al núcleo, pero cuando esta energía pasa a ser positiva, entonces el electrón se desliga del núcleo y coexiste con éste dentro de la cavidad, hasta el punto en el que la energía del electrón iguala a la altura de la barrera del potencial de confinamiento y éste escapa de la cavidad, esto es algo que no ocurre en el caso impenetrable.

En la tabla (1.4) se pueden encontrar los radios críticos en los cuales ocurriría el escape electrónico. Por ejemplo, para el estado $1s$: para un potencial $V_o = 0.0$ el radio crítico es $r_{o,e} \approx 0.72$, para un potencial $V_o = 0.5$ el radio crítico es $r_{o,e} \approx 0.61$, para un potencial $V_o = 2.0$ el radio crítico es $r_{o,e} \approx 0.47$, etcétera. De manera que, podemos concluir que conforme la barrera de potencial aumenta el radio crítico de escape electrónico $r_{o,e}$ disminuye. No ocurre así para el radio crítico de ionización, pues como podemos observar claramente de la figura (1.6), estos aumentan conforme aumenta la barrera de potencial.

Hasta aquí hemos mostrado el tratamiento para hallar la solución de manera exacta a la ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno confinado por una cavidad esférica con altura de barrera de potencial finita que viene a completar el panorama respecto al caso de altura de barrera de potencial infinita. A continuación discutiremos la aplicación del método variacional al mismo problema para comparar sus predicciones con respecto a los cálculos exactos para la energía.

Tratamiento variacional

La solución formal a la ecuación de Schrödinger para el problema de un sistema hidrogenoide confinado por una cavidad esférica penetrable nos ha mostrado una labor matemática y numérica importante. Nos interesa ahora, en esta sección, explorar una alternativa

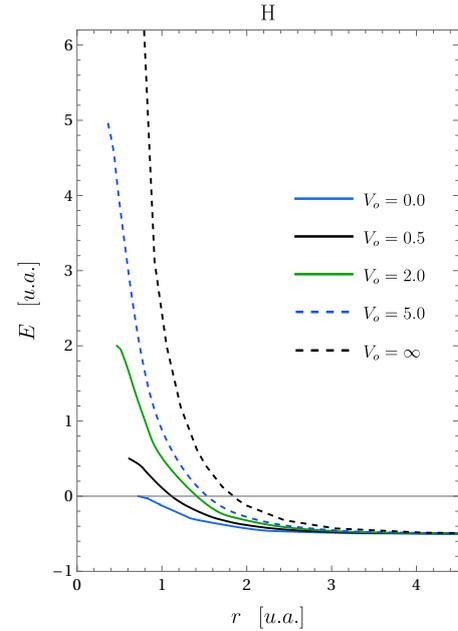


Figura 1.6. Evolución de la energía basal del átomo de hidrógeno en función del radio r_o de la cavidad esférica para diferentes alturas de barrera indicadas.

variacional [31] que permita estudiar el mismo problema empleando como referencia de calibración con los resultados exactos.

La elección de la función ansatz adecuada, para la región interior y exterior, es fundamental para el tratamiento variacional. Para la región interior emplearemos la expresión

$$\psi_{n\ell,int}(r) = \psi_{n\ell}^{(0)}(r)f(r, r_o), \quad (1.49)$$

donde $\psi_{n\ell}^{(0)}(r)$ nuevamente es la función de onda variacional para el sistema libre (1.21) promediada angularmente, en donde ahora $f(r, r_o)$ es una función de acoplamiento que permitirá garantizar la continuidad de la función de onda en la región interior y en la exterior, así como de su derivada. En este caso, esta función de acoplamiento está definida como

$$f(r, r_o) = 1 - \gamma \frac{r}{r_o}, \quad (1.50)$$

donde γ es un parámetro variacional restringido a los valores $0 \leq \gamma \leq 1$, de manera que cuando $\gamma = 0$ se recupera el sistema libre y si $\gamma = 1$ se trata del sistema confinado por una altura de berrera infinita.

Por otra parte, la función de onda ansatz para la región exterior, es decir para $r \geq r_o$, se elige de tal manera que ésta cumpla con la condición de que en infinito decaiga a cero de manera exponencial y, de acuerdo con las solución exacta reportada por Ley-Koo y Rubinstien [28], ecuación (1.40), la propuesta para la función de onda en el exterior es

$$\psi_{n\ell,ext}(r) = N_{n\ell,ext} r^{-\ell-1} e^{-\kappa_{n\ell} r}, \quad (1.51)$$

siendo $\kappa_{n\ell}$ un parámetro variacional.

Para el estado fundamental $1s$ ($\ell = 0$) la correspondiente función de onda, en el interior y en el exterior, es

$$\psi_{1s,int}(r) = N_{1s,int} e^{-\alpha_{1s} r} \left[1 - \gamma \frac{r}{r_o} \right] \quad (r < r_o), \quad (1.52)$$

$$\psi_{1s,ext}(r) = N_{1s,ext} r^{-1} e^{-\kappa_{1s} r} \quad (r \geq r_o), \quad (1.53)$$

con $N_{1s,int}$ y $N_{1s,ext}$ las constantes de normalización. Nótese nuevamente que, la elección de la función de prueba conserva la estructura de las soluciones exactas (ecuaciones (1.14) y (1.40)), con la obvia excepción de que ahora hay una dependencia en los parámetros variacionales.

Ahora bien, las condiciones de contorno para este caso son que la función de onda dentro y fuera de la cavidad debe ser continua en la frontera $r = r_o$, esto significa que

$$\psi_{1s,int}(r)|_{r=r_o} = \psi_{1s,ext}(r)|_{r=r_o},$$

de aquí obtenemos una relación entre las constantes de normalización

$$N_{1s,ext} = \frac{(1 - \gamma)e^{-(\alpha_{1s} - \kappa_{1s})r_o}}{r_o} N_{1s,int}.$$

Mientras que, por otra parte, se impone la continuidad para la primera derivada de la función de onda evaluada en $r = r_o$

$$\left[\frac{\partial \psi_{1s,int}(r)}{\partial r} \right]_{r=r_o} = \left[\frac{\partial \psi_{1s,ext}(r)}{\partial r} \right]_{r=r_o},$$

de aquí obtenemos que estos tres parámetros variacionales no son linealmente independientes, ya que de esta condición se obtiene que κ_{1s} se relaciona directamente con los parámetros α_{1s} y γ de la siguiente manera

$$\kappa_{1s} = \frac{\alpha_{1s} r_o (1 - \gamma) + 2\gamma - 1}{r_o (1 - \gamma)},$$

por lo cual, la optimización de la energía para este estado E_{1s} se realiza con respecto a los parámetros α_{1s} y γ , es decir,

$$\frac{\partial E_{1s}}{\partial \alpha_{1s}} = \frac{\partial E_{1s}}{\partial \gamma} = 0.$$

H	VAR				$V_o < \infty$
	r_o	E_{1s}	α_{1s}	γ	EXACT E_{1s}
$V_o = 0.0$	0.83155	-0.0313	0.4684	0.4500	-0.0313
	1.00000	-0.1250	0.4999	0.5000	-0.1250
	1.25921	-0.2551	0.5522	0.5460	-0.2551
	2.04918	-0.4366	0.6651	0.6030	-0.4367
	3.15412	-0.4900	0.7716	0.6000	-0.4902
	4.08889	-0.4979	0.8453	0.5450	-0.4980
	5.77827	-0.4999	0.9223	0.4050	-0.4999
$V_o = 2.0$	0.50746	1.9607	0.1139	0.5203	1.9606
	0.59179	1.7149	0.1659	0.5747	1.7147
	0.68261	1.3892	0.2295	0.6160	1.3889
	1.00791	0.5003	0.3852	0.7035	0.5000
	3.00290	-0.4615	0.6471	0.8360	-0.4623
	4.90402	-0.4973	0.7870	0.8150	-0.4980
	5.75669	-0.4992	0.8397	0.7550	-0.4995
$V_o = 5.0$	0.42945	4.5927	0.0453	0.5770	4.5914
	0.50502	3.8593	0.0530	0.6350	3.8580
	0.73848	2.0018	0.2522	0.7261	2.0000
	1.55982	-0.0247	0.4832	0.8392	-0.0247
	3.01893	-0.4525	0.6236	0.8895	-0.4535
	5.06334	-0.4971	0.7741	0.8760	-0.4980
	5.49360	-0.4983	0.7991	0.8610	-0.4990

Tabla 1.5. Energía para el estado base del átomo de hidrógeno como función del radio de confinamiento r_o para algunas alturas de barrera de potencial $V_o = 0.0, 2.0, 5.0$. VAR [31]. EXACT [28].

En la tabla (1.5) se muestran los resultados reportados por Marín y Cruz [31] para la energía del estado base del hidrógeno confinado esféricamente por una barrera de potencial finito y constante mediante el método variacional directo, $E_{1s}(\text{VAR})$. Éstas se comparan con aquellas obtenidas a partir de la solución exacta $E_{1s}(\text{EXACT})$ reportadas por Ley-Koo

y Rubinstein [28], las barreras de potencial evaluadas son $V_o = 0.0, 2.0, 5.0$. Nuevamente podemos notar lo bien que ajustan los resultados del método variacional con respecto a los correspondientes de la solución exacta, aunque se nota que conforme aumenta la barrera de potencial de confinamiento aumentan un poco las diferencias entre las energías obtenidas por uno y otro método.

1.1.3. Limitación espacial por un plano impenetrable

En las secciones anteriores hemos analizado el comportamiento de los estados electrónicos de un sistema hidrogenoide ubicado en el centro de una cavidad que guarda las mismas propiedades de simetría que el potencial coulombiano. Esto corresponde al caso del confinamiento isotrópico para un átomo embebido en el bulto de un medio uniforme. Existen, sin embargo, situaciones en que la limitación espacial del sistema es fuertemente anisotrópica, como sucede para el átomo ubicado en la superficie de un material o bien dentro de las primeras mono-capas cercanas a la superficie. En este caso, los electrones del átomo cercanos a la superficie están sujetos a una barrera de potencial en la interfaz sólido-vacío mayor (función trabajo) que la que se les presenta en el bulto del material [32].

En esta sección abordaremos el problema correspondiente a los efectos de limitación espacial por una frontera plana impenetrable sobre los estados electrónicos de un sistema hidrogenoide. Este problema fue originalmente tratado por J. D. Levine en 1965 [32] para el estudio de las propiedades electrónicas y ópticas de impurezas hidrogenoides en la superficie de un semiconductor. Posteriormente, en 1983 S. Satpathy [33] generalizó el tratamiento para una impureza hidrogenoide ubicada a una distancia arbitraria de la superficie. En ambos casos se resuelve la ecuación de Schrödinger de manera exacta, de tal forma que resulta pertinente revisar ambos enfoques para conocer su desarrollo, tal y como lo hemos hecho para confinamiento esférico.

Finalmente, analizaremos este problema variacionalmente como lo propusieron Marín y Cruz [28] para el estudio del sistema hidrogenoide limitado por dos planos paralelos, el cual muestra buena correspondencia con los cálculos exactos de Levine y Satpathy cuando uno de los planos es llevado al infinito. Aquí cabe mencionar que se incluye una propuesta variacional alternativa desarrollada en esta tesis para el caso de un plano, comparando sus predicciones con los trabajos anteriores.

Sistema hidrogenoide sobre una superficie. Solución exacta a la ecuación de Schrödinger

De acuerdo con Levine [32], consideremos al sistema hidrogenoide con su núcleo ubicado sobre el plano $z = 0$ como se muestra en la figura (1.7). Para el planteamiento del problema trabajaremos con el espacio dividido por un plano impenetrable, de esta manera la mitad del espacio se mantiene inaccesible para el sistema, digamos que este plano es el plano $z = 0$, es decir $\theta = \pi/2$, así la mitad del espacio accesible es tal que $z > 0$

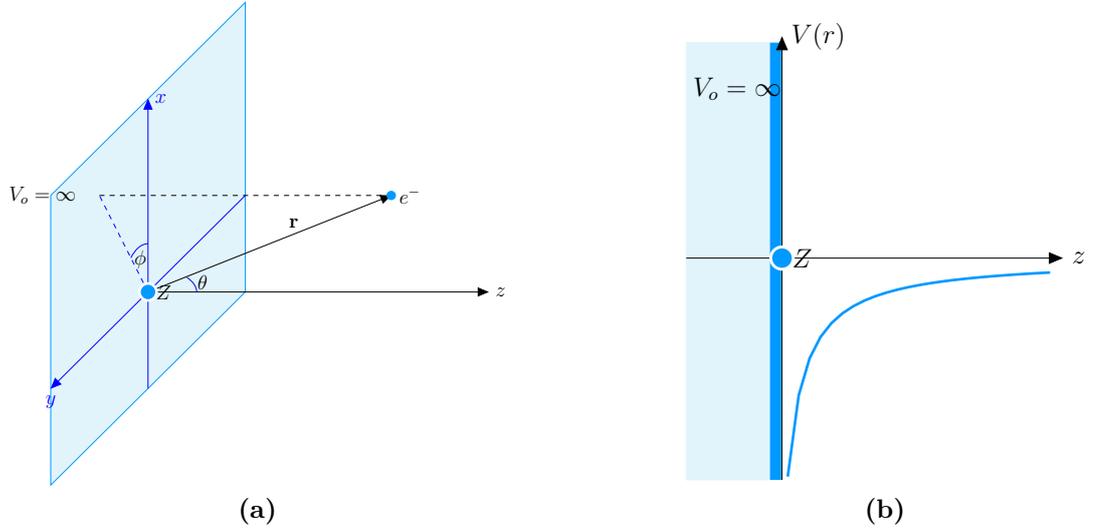


Figura 1.7. (a) Esquema de un átomo hidrogenoide con carga nuclear Z ubicada sobre un plano infinito impenetrable. (b) Diagrama del potencial del sistema.

o bien $0 < \theta < \pi/2$. Entonces consideremos a la carga nuclear Z ubicada en el origen de coordenadas $r_Z = 0$, justamente sobre el plano divisor, en coordenadas esféricas la representación del potencial es

$$\hat{V}(\mathbf{r}) = \begin{cases} -\frac{Z}{r}, & z > 0 \\ \infty, & z \leq 0 \end{cases}, \quad (1.54)$$

como podemos apreciar en la figura (1.7b).

La ecuación de eigenvalores a resolver es $\hat{H}\psi(r, \theta, \phi) = E\psi(r, \theta, \phi)$, donde las funciones de onda que satisfacen la ecuación de Schrödinger, con el potencial dado por la ecuación (1.54), son las funciones de onda hidrogenoides que tengan un nodo en el plano $z = 0$, es decir, en $\theta = \pi/2$. Las soluciones para $z > 0$ son de la forma

$$\psi_{n\ell m}(r, \theta, \phi) = N_{n\ell} \rho^\ell e^{-\rho/2} \mathcal{L}_{n-\ell-1}^{2\ell+1}(\rho) Y_\ell^m(\theta, \phi), \quad (1.55)$$

donde $\mathcal{L}_{n-\ell-1}^{2\ell+1}(\rho)$ son los polinomios asociados de Laguerre y además la definición de ρ y las constantes de normalización son

$$\rho = \frac{2Z}{n}r, \quad (1.56)$$

$$N_{n\ell} = \sqrt{2} \left[\frac{2Z}{n} \right]^{3/2} \sqrt{\frac{(n-\ell-1)!}{2n[(n+\ell)!]^3}}. \quad (1.57)$$

Dado que las funciones de onda deben anularse en $\theta = \pi/2$, la constante de normalización debe multiplicarse por un factor $\sqrt{2}$, este factor se incluye explícitamente en la ecuación

(1.57). Recordemos que los armónicos esféricos se expresan en términos de los polinomios asociados de Legendre

$$Y_\ell^m(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{(2\ell + 1)(\ell - |m|)!}{4\pi(\ell + |m|)!}} \mathcal{P}_\ell^m(\cos \theta) e^{im\phi}, \quad (1.58)$$

de aquí que de las propiedades conocidas de $\mathcal{P}_\ell^m(\cos \theta)$ se sigue que la condición de frontera en el plano $z = 0$, $\psi(r, \theta, \phi)|_{\theta=\frac{\pi}{2}} = 0$, sea precisamente equivalente a

$$\ell + m = \text{impar}, \quad (1.59)$$

esto como resultado del efecto de rompimiento de simetría debido a la presencia del plano.

Lo anterior nos conduce a cinco consecuencias importantes, las cuales enumeramos a continuación

- Todas las funciones de onda con simetría esférica s ($\ell = 0 \Rightarrow m = 0$) están prohibidas, ya que el plano rompe con dicha simetría en la distribución electrónica del átomo, en consecuencia solo tendremos funciones de onda con $n \geq 2$.
- El estado base, para este caso particular, está conformado por un lóbulo de una función de onda $2p$, los estados permitidos son np , nd , nf , etcétera. Todas las funciones de onda permitidas dan lugar a momentos dipolares distintos de cero.
- La degeneración de un subnivel con número cuántico de momento angular ℓ es $g(\ell) = \ell$, que es menor a $g(\ell) = 2\ell + 1$ para el caso en ausencia de la regla (1.59).
- La totalidad de estados electrónicos con espín arriba y espín abajo en un nivel con número cuántico principal n es $g(n) = n(n - 1)$ que es menos de la mitad del valor $g(n) = 2n^2$ en ausencia de la regla (1.59).
- Las transiciones entre estados excitados están permitidas bajo la restricción $\Delta\ell = \pm 1$, $\Delta m = \pm 1$, correspondiente a luz polarizada en la superficie plana. Las transiciones para $\Delta\ell = \pm 1$, $\Delta m = 0$, correspondiente a luz polarizada perpendicularmente al plano $z = 0$ están prohibidas.

Claramente, de acuerdo con Levine, las propiedades electrónicas y ópticas de una impureza hidrogenoide superficial serán muy distintas a las del mismo sistema en el bulto de un semiconductor. El mismo efecto es de esperarse para el comportamiento de átomos superficiales de más de un electrón.

Sistema hidrogenoide cercano a una superficie. Solución exacta a la ecuación de Schrödinger

Una extensión del tratamiento de Levine [32] para el caso en que la impureza hidrogenoide se encuentra dentro del sólido a una distancia D arbitraria de la superficie fue

desarrollada por S. Satpathy [33], quien consideró que el rompimiento de la simetría esférica impuesto por el plano sobre las propiedades electrónicas del sistema atómico sugieren una simetría azimutal en el que la ecuación de Schrödinger resulte separable. Esto se logra empleando las coordenadas esferoidales prolatas.

La figura (1.8) muestra un esquema de las coordenadas esferoidales prolatas, las cuales se definen de la siguiente manera (apéndice C)

$$\xi = \frac{r_1 + r_2}{2D}, \quad \eta = \frac{r_1 - r_2}{2D}, \quad \phi = \phi, \quad (1.60)$$

donde los intervalos de definición son $\xi \in [1, \infty)$, $\eta \in [-1, 1]$ y $\phi \in [0, 2\pi]$. Este sistema de referencia está conformado por una familia de elipsoides y una de hiperboloides de revolución mutuamente ortogonales y confocales, $2D$ es la distancia interfocal.

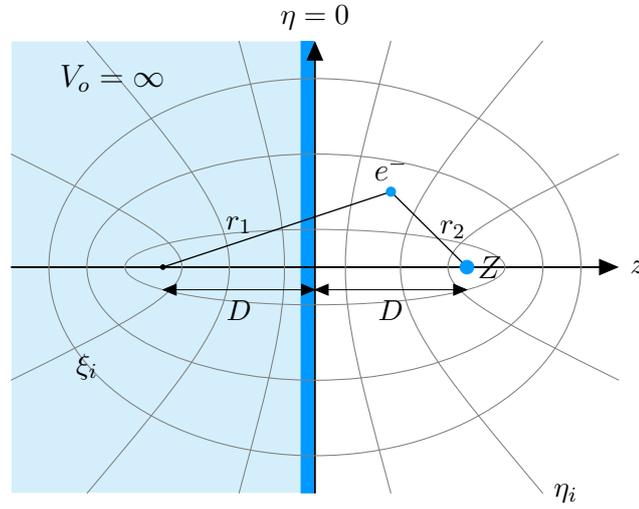


Figura 1.8. Diagrama de las coordenadas esferoidales prolatas. Carga nuclear Z (ubicada en $z = D$) cercana a una pared impenetrable (línea continua azul) localizada en $\eta = 0$.

En este sistema coordenado el plano que delimita el espacio está definido por la coordenada $\eta = 0$, mientras que la carga nuclear Z se ubica en uno de los focos, en $z = +D$, y de acuerdo con la figura (1.8) la coordenada relativa entre el electrón y el núcleo es

$$r_2 = D(\xi - \eta), \quad (1.61)$$

así que la representación para el potencial en estas nuevas coordenadas es el siguiente

$$\hat{V}(\xi, \eta, \phi) = \begin{cases} -\frac{Z}{D(\xi - \eta)}, & \eta \in (0, 1], \xi \in [1, \infty) \\ \infty, & \eta \in [-1, 0], \xi \in [1, \infty) \end{cases}, \quad (1.62)$$

mientras que el operador laplaciano en estas coordenadas queda expresado como se muestra a continuación (apéndice C, ecuación (C.10))

$$\nabla^2 = \frac{1}{D^2(\xi^2 - \eta^2)} \left[\frac{\partial}{\partial \xi}(\xi^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \xi} + \frac{\partial}{\partial \eta}(1 - \eta^2) \frac{\partial}{\partial \eta} + \frac{\xi^2 - \eta^2}{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right]. \quad (1.63)$$

La ecuación de Schrödinger correspondiente es

$$-\frac{1}{2D^2(\xi^2 - \eta^2)} \left[\frac{\partial}{\partial \xi} (\xi^2 - 1) \frac{\partial \psi}{\partial \xi} + \frac{\partial}{\partial \eta} (1 - \eta^2) \frac{\partial \psi}{\partial \eta} + \frac{\xi^2 - \eta^2}{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} \right] - \frac{Z\psi}{D(\xi - \eta)} = E\psi,$$

y en estas coordenadas esta ecuación es separable, por lo que se propone como solución un producto de funciones, esto es,

$$\psi(\xi, \eta, \phi) = X(\xi)Y(\eta)\Phi(\phi), \quad (1.64)$$

lo cual conduce a las ecuaciones para cada una de las variables

$$\frac{d^2\Phi(\phi)}{d\phi^2} = -m\Phi(\phi), \quad (1.65)$$

$$\frac{d}{d\xi} \left[(\xi^2 - 1) \frac{dX(\xi)}{d\xi} \right] - \left[k^2\xi^2 - 2D\xi + \frac{m^2}{\xi^2 - 1} \right] X(\xi) = -\mathcal{A}X(\xi), \quad (1.66)$$

$$\frac{d}{d\eta} \left[(\eta^2 - 1) \frac{dY(\eta)}{d\eta} \right] - \left[k^2\eta^2 + 2D\eta + \frac{m^2}{\eta^2 - 1} \right] Y(\eta) = -\mathcal{A}Y(\eta), \quad (1.67)$$

con $k^2 = -2D^2E$. Para los estados ligados $E < 0$, por lo que $k^2 > 0$. Además las condiciones de contorno son las siguientes

$$\Phi(\phi)|_{\phi=0} = \Phi(\phi)|_{\phi=2\pi}, \quad X(\xi)|_{\xi \rightarrow \infty} \rightarrow 0, \quad Y(\eta)|_{\eta=0} = 0. \quad (1.68)$$

La solución para la ecuación angular (1.65) en ϕ es ampliamente conocida

$$\Phi(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi} \quad (m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots). \quad (1.69)$$

Nótese que las ecuaciones (1.66) y (1.67) tienen el mismo eigenvalor \mathcal{A} y, aunque tienen una estructura similar, el dominio de las variables ξ y η es diferente y requieren de soluciones distintas. Las soluciones aceptables son aquellas que cumplan con la condición de frontera $Y(\eta)|_{\eta=0}$, y cuyo eigenvalor \mathcal{A} coincida con el de la ecuación (1.66). A continuación esbozaremos el tratamiento para la construcción de las soluciones $X(\xi)$ y $Y(\eta)$ de acuerdo con el trabajo de Satpathy [33].

De las condiciones de contorno para la parte en la variable ξ (1.68), la solución a la ecuación diferencial (1.66) en la variable ξ es la siguiente (solución de Jaffé)

$$X(\xi) = (\xi^2 - 1)^{m/2} (\xi + 1)^\sigma e^{-k\xi} \sum_{n=0}^{\infty} b_n \left[\frac{\xi - 1}{\xi + 1} \right]^n, \quad (1.70)$$

con $\sigma = \frac{2D}{k} - (|m| + 1)$. La ventaja de representar a $X(\xi)$ como una serie de potencias de $(\xi - 1)/(\xi + 1)$ es que esta serie es rápidamente convergente.

La relación de recurrencia para los coeficientes b_n es

$$b_{n+1} = p_n b_n + q_n b_{n-1},$$

para $n \geq 0$, con $b_{-1} = 0$. Los términos p_n y q_n son respectivamente

$$p_n = \frac{\mathcal{A} + k^2 - 2k\sigma - (\sigma + m)(m + 1) - 2n(\sigma - 2k)}{(n + 1)(n + m + 1)},$$

$$q_n = \frac{(n - 1 - \sigma)(m + \sigma + 1 - n)}{(n + 1)(n + m + 1)}.$$

Para la solución a la ecuación diferencial (1.67) en la variable η , se propone que

$$Y(\eta) = (\eta^2 - 1)^{m/2} e^{-k(\eta-1)} \sum_{n=0}^{\infty} b_n (\eta - 1)^n, \quad (1.71)$$

la cual lleva a la relación de recurrencia de tres términos dada por

$$b_{n+1} = r_n b_n + s_n b_{n-1},$$

con $n \geq 0$ y $b_{-1} = 0$, en donde

$$r_n = \frac{\mathcal{A} + k^2 + (D/2) - (m - 2k)(m + 1) - 2n(1 - 2k + m) - n(n - 1)}{2(n + 1)(n + m + 1)},$$

$$s_n = \frac{(D/2) + 2k(m + n)}{2(n + 1)(n + m + 1)}.$$

Y que de acuerdo a Satpathy, la condición de frontera $Y(\eta)|_{\eta=0} = 0$ en la ecuación (1.71) implica que la siguiente relación entre sus coeficientes se cumple

$$b_0 - b_1 + b_2 - b_3 + \dots = 0. \quad (1.72)$$

Dado un estado m y una energía E es posible encontrar los eigenvalores \mathcal{A} al diagonalizar la matriz asociada a la ecuación (1.66). Las soluciones viables son aquellas en las que el valor de \mathcal{A} sea consistente con el valor obtenido de la ecuación (1.72).

La figura (1.9) muestra gráficamente los resultados obtenidos por Satpathy para la evolución de la energía del estado basal y dos primeros estados excitados de un átomo de hidrógeno en función de su distancia al plano (superficie).

Los estados del átomo de hidrógeno frente a una pared impenetrable son conocidos en los dos casos límite: cuando el núcleo se encuentra lejos de la pared, que corresponde a los estados del átomo libre, y cuando el núcleo se ubica justo sobre la pared, que corresponde a los estados encontrados por Levine [32]. Para el estado $1s$ cuya energía para el caso libre ($D \rightarrow \infty$) es $E_1 = -1/2$, éste se convierte en un estado hidrogenoide $2p_z$ con una función

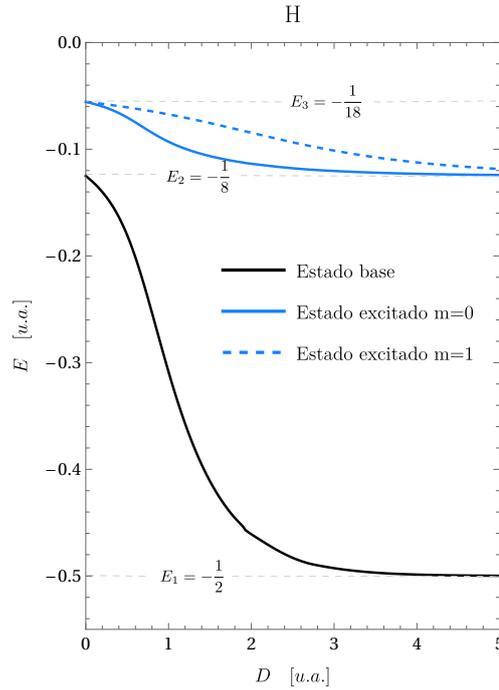


Figura 1.9. Energías del estado base y de los dos primeros estados excitados del átomo de hidrógeno como función de la distancia D del núcleo con respecto a la pared. La gráfica se construyó con los resultados reportados por S. Satpathy [33].

de onda que se anula en la frontera y con una energía $E_2 = -1/8$, esto se puede observar en la figura (1.9).

En la figura (1.9) también se muestra la evolución de las energías de los dos primeros estados excitados. Cuando el núcleo se encuentra justo sobre la pared el primer estado excitado está triplemente degenerado y consiste de los estados hidrogenoides $3p_z$, $3d_{xz}$ y $3d_{yz}$ con una energía igual a $E_3 = -1/18$. Aquí los estados $3p_x$, $3p_y$ y $3d_{xy}$ no están permitidos puesto que sus funciones de onda no se anulan en la pared. Cuando el núcleo se encuentra muy lejos de la pared, el estado triplemente degenerado se divide en un estado degenerado simple y un estado doblemente degenerado. En el límite $D \rightarrow \infty$ el estado no degenerado $3p_z$ cambia paulatinamente a un estado tipo $2s + 2p_z$, mientras que el estado doblemente degenerado, $3d_{xz}$ y $3d_{yz}$, cambian a los estados $2p_x$ y $2p_y$ respectivamente.

En la figura (1.10a) se presentan los contornos de la función de onda del estado base para cinco diferentes valores de la distancia entre la pared y el núcleo. Allí se puede observar cómo es que el estado base $1s$ se convierte gradualmente en un estado $2p_z$ conforme el núcleo se aproxima a la pared.

La figura (1.10b) muestra los contornos para el primer estado excitado y cómo es que este cambia de un estado $3p_z$ con una energía $E_3 = -1/18$, con el núcleo justo sobre la pared, a un estado $2s + 2p_z$ con una energía $E_2 = -1/8$, cuando la pared y el núcleo están muy alejados. De manera semejante, en la figura (1.10c) se representan los contornos para

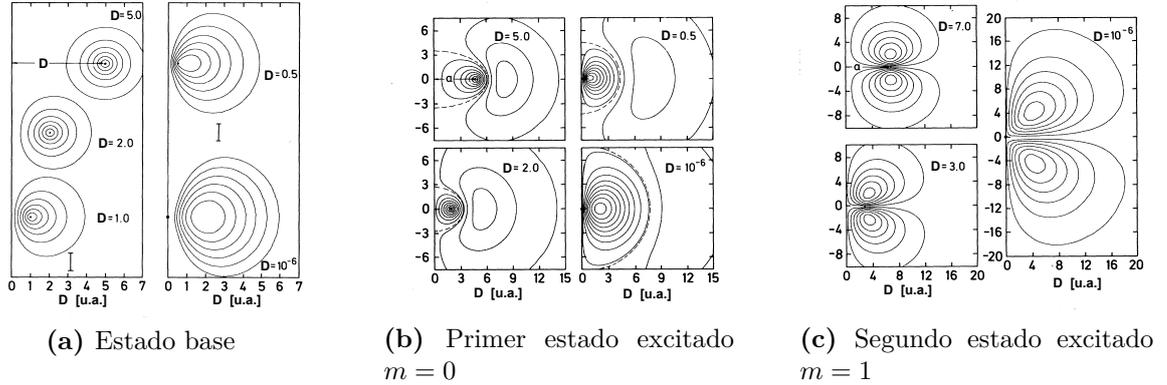


Figura 1.10. Contornos de las funciones de onda del átomo de hidrógeno: (a) estado base, (b) el primer estado excitado y (c) el segundo estado excitado, para diferentes distancias D entre el núcleo y la pared. Gráficas de S. Satpathy (1983) [33].

el estado doblemente degenerado $m = 1$, en este caso el estado $3d_{xz}$ cambia a el estado $2p_x$ conforme el núcleo se aleja de la pared.

Sistema hidrogenoide cercano a una superficie. Tratamiento variacional

Ahora toca el turno para el tratamiento variacional, para ello consideremos un caso un poco más intrincado, un átomo de hidrógeno limitado por dos paredes paralelas impenetrables. Este problema fue abordado por Marín y Cruz [30] en su trabajo publicado en 1991. Dada la simetría del problema, simetría cilíndrica, y al hecho de que ésta es incompatible con la simetría radial del potencial coulombiano, la ecuación de Schrödinger asociada no es separable.

Consideremos dos planos paralelos separados por una distancia L y perpendiculares a la dirección \hat{z} , figura (1.11). Por simplicidad, sean dichos planos el plano $z = 0$ y el plano $z = L$, de manera que la ubicación del núcleo atómico es en $z = D < L$. La distancia relativa entre el electrón y el núcleo es $r = \sqrt{r_c^2 + (z - D)^2}$, donde r_c es la coordenada radial de las coordenadas cilíndricas. El potencial $\hat{V}(\mathbf{r})$ en el hamiltoniano (1.4) queda

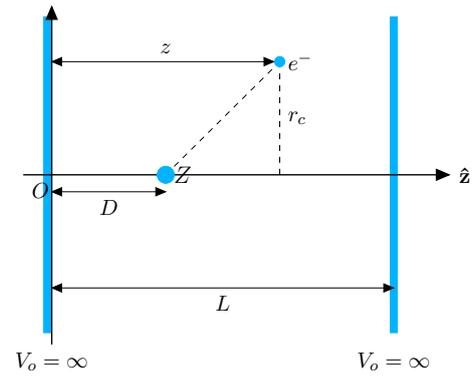


Figura 1.11. Diagrama de representación de un átomo de hidrógeno entre dos paredes paralelas impenetrables (líneas continuas azules).

representado de la siguiente manera

$$\hat{V}(\mathbf{r}) = \begin{cases} -\frac{Z}{\sqrt{r_c^2 + (z-D)^2}}, & 0 < z < L \\ \infty, & z \leq 0 \text{ y } L \leq z \end{cases}. \quad (1.73)$$

De acuerdo con este planteamiento del problema, podemos observar que en el límite cuando $D \ll L$ recuperamos el caso del átomo limitado por una plano, se reduce al problema de la sección anterior 1.1.3.

La función de prueba nuevamente es de la forma

$$\psi_{n\ell}(r_c, \phi, z) = \psi_{n\ell}^{(0)}(\mathbf{r})f(z, L), \quad (1.74)$$

donde $\psi_{n\ell}^{(0)}(\mathbf{r})$ es la función ansatz variacional para el átomo libre (1.21) promediada angularmente y expresada en las nuevas coordenadas, mientras que la función de corte $f(z, L)$ debe cumplir con las condiciones de frontera en $z = 0$ y $z = L$, donde la función de onda ansatz debe ser nula, dichas condiciones de contorno se expresan como

$$\psi_{n\ell}(r_c, \phi, z)|_{z=0} = 0, \quad \psi_{n\ell}(r_c, \phi, z)|_{z=L} = 0, \quad \psi_{n\ell}(r_c, \phi, z)|_{r_c \rightarrow \infty} \rightarrow 0.$$

Una función de corte propuesta [30] y que cumple con las condiciones de contorno es

$$f(z, L) = \sin(\pi z/L). \quad (1.75)$$

De acuerdo con los resultados de Levine [32] y Satpathy [33] en los cuales los estados evolucionan de $1s \rightarrow 2p_z$ y de $2p \rightarrow 3d$ conforme el núcleo se acerca a la pared, las propuestas hechas para las funciones de onda deben ser lo suficientemente flexibles para permitir esta evolución entre estados. En este caso, para propósitos prácticos, se eligieron solo estados sin nodos, el estado base $1s$ y el segundo estado excitado $2p$.

Así pues, de acuerdo con el método variacional directo y con la ecuación (1.74), la función de onda propuesta para el estado base $1s$ del átomo de hidrógeno es la siguiente

$$\psi_{1s}(r_c, z) = N_{1s} e^{-\alpha_{1s}(r_c^2 + (z-D)^2)^{1/2}} \sin(\pi z/L), \quad (1.76)$$

análogamente para el segundo estado excitado $2p$ la función de onda de prueba es

$$\psi_{2p}(r_c, z) = N_{2p} r_c e^{-\alpha_{2p}(r_c^2 + (z-D)^2)^{1/2}} \sin(\pi z/L), \quad (1.77)$$

donde α_{1s} y α_{2p} son los parámetros variacionales. La optimización para las energías correspondientes se hace con respecto a estos dos parámetros, es decir,

$$\frac{\partial E_{1s}}{\partial \alpha_{1s}} = 0, \quad \frac{\partial E_{2p}}{\partial \alpha_{2p}} = 0.$$

Una manera de comparar los resultados obtenidos por este método y verificar sus predicciones es tratar el caso cuando $D \ll L$, es decir, cuando tenemos solo una pared. De esta manera es posible comparar contra los resultados reportados por Satpathy [33], donde se resuelve el sistema de manera exacta. Los resultados obtenidos mediante el método variacional directo y que fueron reportados por Marín y Cruz [30] se pueden ver en la tabla (1.6), donde las energías con las etiquetas $E_{n\ell}$ (VAR1) son las energías variacionales que se acompañan con sus respectivos parámetros variacionales $\alpha_{n\ell}$, mientras que las energías $E_{n\ell}$ (EXACT) son las energías obtenidas de la solución exacta [33].

Como una pequeña contribución adicional de nuestra parte, realizamos un pequeño cálculo variacional para el estado base, con una función de onda de prueba muy simple, de la forma $\psi_{1s}(r) = \psi_{1s}^{(0)}(r)f(\eta) = N_{1s}e^{-\alpha_{1s}r}f(\eta)$, pero expresada en coordenadas esféricas prolatas, que conforme lo muestra la figura (1.8), al utilizar estas coordenadas tenemos que $r \rightarrow D(\xi - \eta)$ y $f(\eta)$ es la función de corte. Y la forma más simple para dicha función de corte, de manera que cumpla con las condiciones de contorno, es $f(\eta) = \eta$, así que en la frontera delimitada por el plano $\eta = 0$ la función de onda se hace cero. Entonces nuestra función ansatz es

$$\psi_{1s}(\xi, \eta) = N_{1s}e^{-\alpha_{1s}D(\xi-\eta)}\eta, \quad (1.78)$$

con α_{1s} el parámetro variacional.

H							$V_o = \infty$	
D	VAR2		VAR1				EXACT	
	E_{1s}	α_{1s}	E_{1s}	α_{1s}	E_{2p}	α_{2p}	E_{1s}	E_{2p}
0.0			-0.1250	0.4892	-0.0555	0.3246	-0.1250	-0.0555
0.1	-0.1100	0.2239	-0.1317	0.5172	-0.0565	0.3305	-0.1318	-0.0565
0.2	-0.1220	0.2530	-0.1397	0.5512	-0.0575	0.3365	-0.1401	-0.0575
0.5	-0.1736	0.3836	-0.1750	0.7020	-0.0607	0.3563	-0.1805	-0.0608
0.8	-0.2484	0.5566	-0.2314	0.8875	-0.0643	0.3779	-0.2533	-0.0645
1.0	-0.2991	0.6484	-0.2733	0.9682	-0.0669	0.3932	-0.3087	-0.0674
1.2	-0.3419	0.7113	-0.3110	1.0119	-0.0697	0.4088	-0.3572	-0.0705
1.5	-0.3895	0.7689	-0.3561	1.0392	-0.0741	0.4316	-0.4111	-0.0755
2.0	-0.4365	0.8181	-0.4057	1.0455	-0.0816	0.4641	-0.4609	-0.0846
3.0	-0.4744	0.8628	-0.4536	1.0305	-0.0949	0.4994	-0.4927	-0.1013
5.0	-0.4925	0.9069	-0.4841	1.0094	-0.1106	0.5105	-0.4998	-0.1186
∞							-0.5000	-0.1250

Tabla 1.6. Energías y parámetros orbitales para el estado base y el segundo estado excitado ($|m| = 1$) del átomo de hidrógeno cercano a una pared impenetrable. VAR1 [30]. EXACT [33] corresponde a las energías de la solución exacta. VAR2 función ansatz ecuación (1.78).

De la optimización de la energía para el estado $1s$ usando la nueva función de onda, ecuación (1.78), se obtienen las energías y los parámetros que las minimizan para algunos valores de la distancia D entre la pared y el núcleo. Estos resultados se muestran explícitamente en la tabla (1.6), se pueden identificar por las etiquetas E_{1s} (VAR2) y α_{1s} (VAR2) para la energía y el parámetro, respectivamente. Así que ahora es posible comparar tres diferentes resultados para la energía del estado $1s$ y dos para la energía del estado $2p$.

Además, para ayudar a visualizar los resultados obtenidos de los dos métodos estudiados, para el orbital $1s$, se muestra una gráfica que nos ayuda a comprender de mejor

manera cómo es que evoluciona la energía y que tan alejados se encuentran los resultados correspondientes al método variacional con respecto a las energías exactas.

Entonces, en la figura (1.12) se grafican los tres resultados para la energía correspondiente al estado base del hidrógeno frente a una pared, la línea sólida en azul corresponden a los resultados de Marín y Cruz [30], $E_{1s}(\text{VAR1})$, en negro con la línea sólida la energía exacta [33], $E_{1s}(\text{EXACT})$, y finalmente en azul con línea punteada la correspondiente a la propuesta dada por la ecuación (1.78), $E_{1s}(\text{VAR2})$.

Con apoyo de esta gráfica podemos distinguir tres regiones muy claramente, la primera en el intervalo $D > 1.1$, distancias grandes, este es el régimen cuasiesférico del átomo y vemos cómo la curva punteada en color azul (VAR2) se acerca mucho más, que la línea azul sólida (VAR1), a la curva negra de la energía exacta, en este intervalo la precisión de $E_{1s}(\text{VAR2})$ es de una cifra decimal o incluso dos con respecto a la energía exacta, esto debido a que la función de onda en la expresión (1.78) es esféricamente simétrica lo cual nos arroja un buen resultado cuando el átomo se encuentra lejos y percibe débilmente a la pared, lo cual conlleva una muy leve deformación en la distribución electrónica.

Para distancias dentro del intervalo $0.6 < D < 1.1$, donde los efectos de la pared ya son más evidentes, las diferencias entre la curva negra de la energía exacta y la curva punteada azul de la variacional (VAR2) se ven reducidas, mostrando una precisión de hasta dos cifras decimales con respecto a las energías de la solución exacta, hasta llegar a la región de distancias muy pequeñas $D < 0.5$, en donde las diferencias entre estas dos curvas se ven muy marcadas, esto debido a dos factores principalmente, uno a la simetría esférica que mantiene con cierta rigidez a la función de onda de prueba (1.78) y dos, a la sencillez en su propia estructura; cosa que no ocurre con la función de onda propuesta para este estado en la ecuación (1.76), la cual posee mayor flexibilidad que en buena parte proviene de la función de corte $f(z, L) = \sin(\pi z/L)$ la cual es una función más suave comparada con $f(\eta) = \eta$.

Para la energía variacional $E_{n\ell}(\text{VAR1})$ del estado base y del segundo estado excitado (ver tabla (1.6)) se observa un buen acuerdo tanto cualitativo como cuantitativo con respecto a las energías exactas. Para el estado base, cuando el átomo se encuentra sobre la superficie del plano ($D = 0$) se predice con gran precisión (cuatro cifras decimales) la energía, de

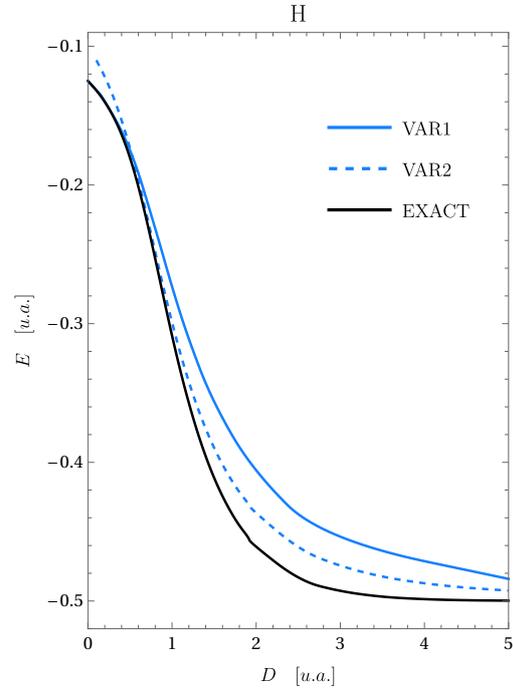


Figura 1.12. Gráfica que compara las energías obtenidas de la solución exacta y del método variacional para el estado base del átomo de hidrógeno frente a una pared impenetrable. Ver descripción en el texto.

igual manera que para el sistema libre, mientras que para distancias intermedias $D \approx 2.0$ se observan mayores diferencias ($\sim 10\%$). Algo semejante ocurre para el estado excitado $2p$ a pesar de que las diferencias relativas con los cálculos exactos se vuelven más evidentes para distancias grandes debido a la naturaleza más extendida de dicho estado (ver tabla (1.6)).

Finalmente en la figura (1.13) aparecen los contornos de la densidad electrónica para la función de onda dada por la ecuación (1.78), para algunos valores seleccionados de la distancia D entre la pared y el núcleo. Estos contornos nos permiten ver el comportamiento de la distribución electrónica conforme el átomo se acerca a la pared. Para distancias grandes $D = 5.0$ prácticamente tenemos simetría esférica, la cual se rompe conforme esta distancia se reduce, hasta que finalmente obtenemos en lóbulo $2p_z$ cuando el núcleo se ubica sobre la pared. Nótese que a pesar de lo simple de la función de onda variacional los contornos para ésta son muy parecidos a los correspondientes para los cálculos exactos mostrados en la figura (1.10).

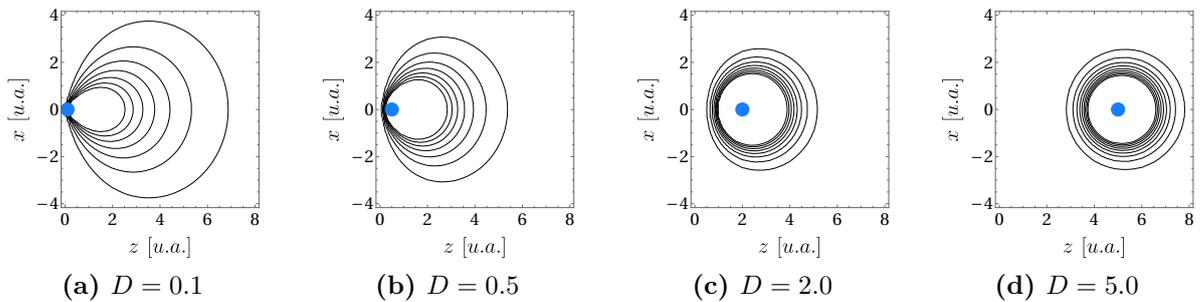


Figura 1.13. Contornos de la densidad electrónica del átomo de hidrógeno correspondientes a la función de onda (1.78), para diferentes distancias entre el núcleo y la pared (plano $z = 0$).

Hasta aquí hemos estudiado el átomo de hidrógeno bajo diferentes efectos de confinamiento espacial, dentro de cavidades cerradas (esféricas) con diferentes alturas de barrera de potencial, y limitación espacial por un plano impenetrable. Hemos puesto particular atención tanto en la evolución de las energías como en la forma que tienen las eigenfunciones de los hamiltonianos asociados que vienen de los cálculos exactos. La estructura de estas eigenfunciones nos brinda claridad para así poder proponer funciones variacionales que cumplan con los criterios impuestos por el tipo de problema que se desea abordar.

Así mismo, al tener un punto de referencia y poder comparar los cálculos variacionales contra los exactos, y ver los buenos resultados que se obtienen a partir del método variacional, nos da la confianza de poder extender este tipo de tratamiento para sistemas mucho más complejos que los sistemas hidrogenoides, por ejemplo sistemas de dos electrones, tipo helioides, para los cuales sabemos que no hay solución exacta. A continuación abordaremos el problema de sistemas de dos electrones desde diferentes enfoques para construir sus soluciones de manera aproximada, las cuales se comparan ahora contra los resultados experimentales.

1.2. Átomo helioide

El siguiente átomo en la tabla periódica es el helio (He), el cual se constituye de cuatro nucleones (dos protones y dos neutrones) y dos electrones. El hamiltoniano para este sistema bajo la aproximación de Born-Oppenheimer corresponde a la siguiente expresión

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 + \hat{V}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \quad (1.79)$$

donde los subíndices 1 y 2 corresponden a las coordenadas del primer y segundo electrón, respectivamente, mientras que el potencial, que incluye las condiciones de confinamiento, es $\hat{V}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, que para los casos que se van estudiar en las siguientes secciones es un potencial constante tipo escalón.

Recordemos que la ecuación de Schrödinger asociada a este hamiltoniano no es separable debido al término de interacción electrónica (r_{12}^{-1}), por lo que no es posible resolverla de manera exacta y por este motivo se recurre a métodos de solución aproximada, tales como métodos perturbativos independientes y dependientes del tiempo, métodos auto-consistentes, métodos variacionales, entre otros. Para ello es necesario construir funciones de onda antisimetrizadas de dos electrones, esto lo indicamos a continuación.

Funciones de onda de dos electrones

De acuerdo al principio de exclusión de Pauli, dos electrones no pueden tener los mismos números cuánticos para un estado dado. Además, por ser partículas fermiónicas su función de onda total debe ser antisimétrica. Esto se concreta construyendo el determinante de Slater de las funciones espín-orbitales que, en general, se describen a continuación.

Para un sistema de N electrones la función de onda total tiene la estructura general que se muestra a continuación

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_a(\mathbf{x}_1) & \psi_b(\mathbf{x}_1) & \cdots & \psi_z(\mathbf{x}_1) \\ \psi_a(\mathbf{x}_2) & \psi_b(\mathbf{x}_2) & \cdots & \psi_z(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_a(\mathbf{x}_N) & \psi_b(\mathbf{x}_N) & \cdots & \psi_z(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix}, \quad (1.80)$$

donde las coordenadas \mathbf{x}_j denotan el conjunto de tres coordenadas espaciales \mathbf{r}_j y una coordenada espinorial s del j -ésimo electrón. Las funciones espín-orbitales $\psi_a(\mathbf{x}_j)$ denotan un estado conjunto de espín-espacial del electrón, es decir, dichas funciones se conforman de una función orbital espacial y una función espín, esto es,

$$\psi_a(\mathbf{x}_j) = \psi_a(\mathbf{r}_j)\alpha(j), \quad \psi_b(\mathbf{x}_j) = \psi_b(\mathbf{r}_j)\beta(j), \quad \dots \quad (1.81)$$

donde $\psi_a(\mathbf{r}_j)$ son las funciones orbitales espaciales para el j -ésimo electrón, las cuales suponemos están normalizadas, mientras que las funciones de espín son $\alpha(j)$ y $\beta(j)$,

las cuales denotan el estado de espín $+1/2$ y $-1/2$, respectivamente, para el j -ésimo electrón. Para los fines de este trabajo nos centraremos en el estudio del estado base ($1s^2$) y los primeros estados excitados con simetría esférica ($1s2s$ y $2s^2$) de un sistema tipo helioide (un núcleo con carga Z y dos electrones). De acuerdo a la ecuación (1.80), las correspondientes funciones de onda de dos electrones antisimetrizadas son:

- Estado base ($1s^2$)

$$\Psi_{1s^2}^{(S)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \{\alpha, \beta\}) = \psi_{1s}(\mathbf{r}_1)\psi_{1s}(\mathbf{r}_2) \chi^{(S)}(\alpha, \beta) \quad (\text{singulete}). \quad (1.82)$$

- Para el estado excitado ($1s2s$)

$$\Psi_{1s2s}^{(T)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \{\alpha, \beta\}) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{1s}(\mathbf{r}_1)\psi_{2s}(\mathbf{r}_2) - \psi_{2s}(\mathbf{r}_1)\psi_{1s}(\mathbf{r}_2)] \chi^{(T)}(\alpha, \beta) \quad (\text{triplete}), \quad (1.83)$$

$$\Psi_{1s2s}^{(S)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \{\alpha, \beta\}) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{1s}(\mathbf{r}_1)\psi_{2s}(\mathbf{r}_2) + \psi_{2s}(\mathbf{r}_1)\psi_{1s}(\mathbf{r}_2)] \chi^{(S)}(\alpha, \beta) \quad (\text{singulete}). \quad (1.84)$$

- Estado excitado ($2s^2$)

$$\Psi_{2s^2}^{(S)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \{\alpha, \beta\}) = \psi_{2s}(\mathbf{r}_1)\psi_{2s}(\mathbf{r}_2) \chi^{(S)}(\alpha, \beta) \quad (\text{singulete}), \quad (1.85)$$

donde las funciones de espín asociadas a cada estado, que dan origen a su nombre, denotadas como $\chi^{(S)}(\alpha, \beta)$ (singulete) y $\chi^{(T)}(\alpha, \beta)$ (triplete) están dadas por

$$\chi^{(S)}(\alpha, \beta) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)], \quad (1.86)$$

$$\chi^{(T)}(\alpha, \beta) = \begin{cases} \alpha(1)\alpha(2) \\ \beta(1)\beta(2) \\ \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] \end{cases}. \quad (1.87)$$

Estas funciones de espín están normalizadas y son ortogonales, además obedecen las siguientes reglas de ortonormalidad

$$\sum_{m_s} |\alpha(m_s)|^2 = 1, \quad \sum_{m_s} |\beta(m_s)|^2 = 1, \quad \sum_{m_s} |\alpha^*(m_s)\beta(m_s)| = 0.$$

Con esto ya tenemos los elementos generales necesarios sobre el hamiltoniano y la construcción de las funciones de onda para un sistema helioide de carga nuclear Z , lo cual nos permite abordar el problema desde diversas metodologías y así poder comparar los diferentes resultados obtenidos de éstas.

A continuación abordamos algunas de estas metodologías para el estudio del átomo de helio su serie isoelectrónica con $Z = 1, 3, 4, 5$. Primero emplearemos el método perturbativo a primer orden independiente del tiempo para obtener las energías correspondientes a estos sistemas, para comparar estos resultados con los obtenidos por el método variacional perturbativo y el método variacional directo cuando confinamos a dichos sistemas dentro de una cavidad esférica impenetrable. Después analizaremos el caso del helio dentro de una cavidad esférica penetrable. Finalmente concluiremos este capítulo con el problema del helio frente a un plano impenetrable (análogo al átomo de hidrógeno estudiado en sección 1.1.3).

1.2.1. Confinamiento por una cavidad esférica impenetrable

Consideremos el caso de un átomo bi-electrónico con carga nuclear Z ubicado en el centro de una cavidad esférica impenetrable de radio r_o , que satisface la ecuación de Schrödinger

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 + \hat{V}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \right] \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \quad (1.88)$$

donde el potencial al que están sometidos los electrones se expresa de la siguiente manera

$$\hat{V}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \begin{cases} -\frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}, & r_1, r_2 < r_o \\ \infty, & r_1, r_2 \geq r_o \end{cases}, \quad (1.89)$$

lo cual implica que las condiciones de contorno sobre la función de onda hace que ésta se anule en la frontera r_o , esto es,

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|_{r_1=r_o} = \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|_{r_2=r_o} = 0. \quad (1.90)$$

Dada la expresión para el hamiltoniano de un sistema helioide (ecuación (1.79)) y la forma del potencial (ecuación (1.89)), es fácil apreciar que éste se puede expresar como la suma de dos hamiltonianos hidrogenoides,

$$\hat{H} = \left[-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{Z}{r_1} \right] + \left[-\frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{Z}{r_2} \right] + \frac{1}{r_{12}} \quad (1.91)$$

uno para cada electrón, más el término que involucra la repulsión electrónica. La variable r_{12} denota la coordenada relativa entre los dos electrones que explícitamente se escribe

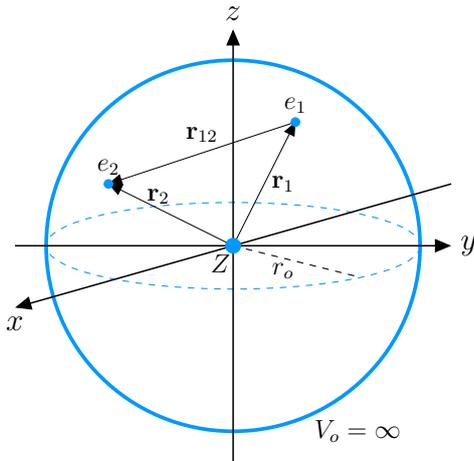


Figura 1.14. Esquema de confinamiento esférico para un átomo bi-electrónico de carga nuclear Z ubicado en el centro geométrico de una cavidad esférica impenetrable (indicada con la línea sólida azul).

como $r_{12} = |\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|$. Entonces, podemos reescribir este hamiltoniano como

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}', \quad (1.92)$$

donde hemos definido los siguientes operadores que nos permiten simplificar la expresión para el hamiltoniano helioide

$$\hat{H}' = \frac{1}{r_{12}}, \quad \hat{H}^{(0)} = \hat{\mathcal{H}}_1^{(0)} + \hat{\mathcal{H}}_2^{(0)} = \left[-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{Z}{r_1} \right] + \left[-\frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{Z}{r_2} \right]. \quad (1.93)$$

En seguida presentamos tres diferentes maneras de abordar este problema que hemos planteado. En primer lugar trataremos el caso del método perturbativo independiente del tiempo.

Método perturbativo

Consideremos que en el hamiltoniano completo del sistema, ecuación (1.92), la primera contribución, es decir $\hat{H}^{(0)}$, corresponde al sistema no perturbado, mientras que dicho sistema es sometido a una perturbación en su potencial, esta perturbación al sistema es la que estamos denotando como \hat{H}' , ecuaciones (1.92) y (1.93).

Ahora bien, $\hat{H}^{(0)}$ (1.93) involucra una ecuación de Schrödinger separable en las coordenadas respectivas a cada uno de los electrones, y las soluciones a cada uno de los hamiltonianos de partícula independiente, $\hat{\mathcal{H}}_1^{(0)}$ y $\hat{\mathcal{H}}_2^{(0)}$, son conocidas. Recordemos que estamos tratando sistemas confinados, de manera que las funciones de onda espaciales de partícula independiente para cada electrón son representadas en términos del producto de una función radial (ecuación (1.14)) y los armónicos esféricos correspondientes, dicha función de onda espacial para cada electrón estará sujeta a las mismas condiciones de confinamiento que el sistema completo de dos electrones. Para el caso de orbitales con simetría s ($\ell = 0$) tenemos que las funciones de onda espaciales de un electrón tienen la estructura $\psi_{1s}(\mathbf{r}) = R_{1s}(r)Y_0^0(\theta, \phi)$ y $\psi_{2s}(\mathbf{r}) = R_{2s}(r)Y_0^0(\theta, \phi)$, donde la representación de la ecuación (1.14), en función de la coordenada radial r , el número cuántico λ y la carga nuclear Z , queda como

$$R_{n\ell}(r_j) = N_{n\ell} \left[\frac{2Z}{\lambda} r_j \right]^\ell {}_1F_1(-\lambda + \ell + 1, 2\ell + 2, 2Zr_j/\lambda) e^{-Zr_j/\lambda}, \quad (1.94)$$

con $j = 1, 2$ y $N_{n\ell}$ la constante de normalización (1.15). De esta manera ya nos es posible construir las funciones de onda antisimetrizadas, dadas por las ecuaciones (1.82)-(1.85), que requerimos para obtener las energías del estado base, los estados excitados $1s2s$ y el estado excitado $2s^2$, de los sistemas de interés. De acuerdo con lo anterior, a continuación evaluaremos mediante este método perturbativo el efecto del confinamiento sobre estos estados para diferentes valores de la carga nuclear Z .

La aproximación a la energía por el método perturbativo independiente del tiempo que vamos a hacer será a primer orden, es decir,

$$E \approx E^{(0)} + E^{(1)}, \quad (1.95)$$

donde la aproximación a orden cero está dada por el valor esperado sobre el hamiltoniano del sistema no perturbado $H^{(0)}$, mientras que la aproximación a primer orden según la teoría de perturbaciones es el valor esperado sobre el término perturbativo, que en este caso está dado por el potencial repulsivo entre los electrones \hat{H}' , esto es,

$$E^{(0)} = \langle \hat{H}^{(0)} \rangle = \langle \Psi^{(0)} | \hat{H}^{(0)} | \Psi^{(0)} \rangle, \quad (1.96)$$

$$E^{(1)} = \langle \hat{H}' \rangle = \langle \Psi^{(0)} | \hat{H}' | \Psi^{(0)} \rangle, \quad (1.97)$$

donde $|\Psi^{(0)}\rangle$ son solución al hamiltoniano no perturbado y que además conocemos el espectro de eigenenergías, en otras palabras, sabemos que

$$\hat{H}^{(0)} |\Psi^{(0)}\rangle = E^{(0)} |\Psi^{(0)}\rangle. \quad (1.98)$$

Lo cual nos conduce a que las energías a orden cero, para los estados en los que estamos enfocados, son

$$\begin{aligned} E_{1s^2}^{(0)} &= \langle \Psi_{1s^2}^{(S)} | \hat{H}^{(0)} | \Psi_{1s^2}^{(S)} \rangle = 2E_{1s} \\ E_{1s2s}^{(0)} &= \langle \Psi_{1s2s}^{(T/S)} | \hat{H}^{(0)} | \Psi_{1s2s}^{(T/S)} \rangle = E_{1s} + E_{2s} \\ E_{2s^2}^{(0)} &= \langle \Psi_{2s^2}^{(S)} | \hat{H}^{(0)} | \Psi_{2s^2}^{(S)} \rangle = 2E_{2s} \end{aligned}$$

con E_1 y E_2 las correspondientes energías hidrogenoides obtenidas en la sección (1.1.1).

Por otro lado, recordemos que el término perturbativo $\hat{H}' = r_{12}^{-1}$ lo podemos representar en función de las coordenadas de cada uno de los dos electrones, esto es posible si hacemos uso del desarrollo multipolar y el teorema de adición de los armónicos esféricos (apéndice H), de tal manera que el inverso de la coordenada relativa entre electrones la podemos representar como

$$\hat{H}' = r_{12}^{-1} = \sum_{\ell=0}^{\infty} \frac{r_{<}^{\ell}}{r_{>}^{\ell+1}} \mathcal{P}_{\ell}(\cos \gamma) = \sum_{\ell=0}^{\infty} \frac{4\pi}{2\ell+1} \frac{r_{<}^{\ell}}{r_{>}^{\ell+1}} \sum_{m=-\ell}^{+\ell} [Y_{\ell}^m(\theta_1, \phi_1)]^* Y_{\ell}^m(\theta_2, \phi_2), \quad (1.99)$$

lo cual nos permitirá evaluar las integrales asociadas a la perturbación de una manera más simple. Los resultados de la evaluación del término perturbativo para cada estado que estamos estudiando son los siguientes

$$E_{1s^2}^{(1)} = J_{1s^2}, \quad E_{1s2s}^{(1)} = J_{1s2s} \mp K_{1s2s}, \quad E_{2s^2}^{(1)} = J_{2s^2},$$

donde el signo negativo en la energía $E_{1s2s}^{(1)}$ corresponde al estado triplete mientras que el signo positivo al estado singulete. Las integrales etiquetadas como J_{ab} son llamadas integrales de Coulomb mientras que las integrales de intercambio se denotan como K_{ab} , las expresiones explícitas para estas contribuciones a la energía son

$$J_{ab} = \iint \psi_a^*(\mathbf{r}_1) \psi_b(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_b^*(\mathbf{r}_2) \psi_a(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (1.100)$$

$$K_{ab} = \iint \psi_a^*(\mathbf{r}_1) \psi_b^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_a(\mathbf{r}_2) \psi_b(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (1.101)$$

que son las energías potenciales promedio de interacción entre un electrón en $\psi_a(\mathbf{r})$ y un electrón en $\psi_b(\mathbf{r})$.

De esta manera hemos podido construir las energías para la serie isoelectrónica ($Z = 1, 2, 3, 4, 5$) del helio para los primeros estados con simetría esférica, dichas energías están dadas por las expresiones

$$\begin{aligned} E_{1s^2}^{(S)} &= 2E_{1s} + J_{1s^2} & E_{1s2s}^{(T)} &= E_{1s} + E_{2s} + J_{1s2s} - K_{1s2s} \\ E_{1s2s}^{(S)} &= E_{1s} + E_{2s} + J_{1s2s} + K_{1s2s} & E_{2s^2}^{(S)} &= 2E_{2s} + J_{2s^2} \end{aligned}$$

La tabla (1.7) muestra los resultados obtenidos mediante el método perturbativo para los estados más bajos singlete y triplete del átomo de helio para diferentes radios de confinamiento $0.1 \leq r_o \leq 6.0$. Las columnas 2-5 son los resultados que obtuvimos de los cálculos realizados con apoyo del software MATHEMATICA 12, para el estado base ($1s^2$) y los primeros estados excitados con simetría esférica ($1s2s$ y $2s^2$), mientras que las últimas tres columnas muestran los resultados publicados por Flores-Riveros y colaboradores [34] calculados con el mismo método.

Lo que podemos observar de la comparación directa de nuestros resultados contra los ya publicados hace más de una década, es que logramos unas leves mejoras en algunos de ellos, por ejemplo para el estado base en el intervalo $0.1 \leq r_o \leq 2.0$ se pueden apreciar diferencias (de mayor a menor) que van desde decimales para $r_o = 0.1$ hasta los milésimos para $r_o = 2.0$. Para el primer estado excitado $1s2s$ triplete las diferencias solo están presentes en el intervalo $0.1 \leq r_o \leq 0.4$, finalmente para el estado excitado $1s2s$ singlete tenemos diferencias en el intervalo $0.1 \leq r_o \leq 1.5$.

En la figura (1.15a) graficamos las curvas de energía para el helio a partir de los resultados que obtuvimos. Al igual que ocurre con el átomo de hidrógeno bajo las mismas condiciones de confinamiento, al reducir el tamaño de la cavidad la energía crece sin cota máxima para cada uno de los estados que estamos estudiando, esto debido nuevamente a que se trata de una barrera de potencial infinito.

Además del estado base (línea color negro), en la figura (1.15a) también observamos la evolución de los estados $1s2s$ singlete (línea continua azul) y triplete (línea punteada azul), así como la del estado singlete $2s^2$ (línea verde) en función del radio de confinamiento. En el caso del estado $1s2s$ se observa que el estado triplete se mantiene por debajo del singlete para todas las condiciones de confinamiento. Esto también se observa en los resultados de la referencia [34] (ver tabla (1.7)). Esto debido a la energía de intercambio, la cual en todo momento se resta al término de Coulomb. Sin embargo, es importante observar de la tabla (1.7) que las diferencias relativas entre las energías de estos dos estados aumenta notablemente conforme el radio de confinamiento se reduce.

Al igual que ocurre con el átomo de hidrógeno confinado, vemos que conforme el radio de confinamiento r_o crece los valores de las energías tienden asintóticamente a sus respectivos valores de sistema libre. Además, el confinamiento afecta en mayor grado a aquellos estados con más alta energía, dado que se trata de estados con funciones de onda más extendidas o

He					$V_o = \infty$		
r_o	$E_{1s^2}^{(S)}$	$E_{1s2s}^{(T)}$	$E_{1s2s}^{(S)}$	$E_{2s^2}^{(S)}$	PT		
					$E_{1s^2}^{(S)}$	$E_{1s2s}^{(T)}$	$E_{1s2s}^{(S)}$
0.1	906.6319	2370.7422	2376.4921	3841.6644	906.7444	2370.8673	2376.8368
0.2	206.2212	568.2025	571.1539	933.6486	206.2344	568.2066	571.1854
0.3	82.4041	241.5063	243.5265	402.9596	82.4081	241.5068	243.5355
0.4	41.0502	129.5581	131.1141	219.8624	41.0520	129.5583	131.1179
0.5	22.8117	78.8352	80.1134	136.3238	22.8119	78.8352	80.1154
0.6	13.3893	51.8709	52.9645	91.5984	13.3899	51.8709	52.9658
0.7	7.9973	35.9651	36.9273	65.0239	7.9977	35.9651	36.9282
0.8	4.6837	25.8693	26.7333	48.0314	4.6839	25.8693	26.7338
0.9	2.5379	19.1029	19.8904	36.5568	2.5381	19.1029	19.8908
1.0	1.0921	14.3733	15.0995	28.4750	1.0922	14.3733	15.0998
1.1	0.0872	10.9549	11.6308	22.5890	0.0872	10.9549	11.6310
1.2	-0.6284	8.4162	9.0497	18.1839	-0.6283	8.4162	9.0499
1.3	-1.1482	6.4877	7.0848	14.8119	-1.1481	6.4877	7.0894
1.4	-1.5318	4.9947	5.5598	12.1814	-1.5317	4.9947	5.5600
1.5	-1.8185	3.8199	4.3566	10.0962	-1.8184	3.8199	4.3567
2.0	-2.4980	0.5733	0.9977	4.2312	-2.4979	0.5733	0.9977
3.0	-2.7335	-1.3562	-1.0937	0.6518	-2.7335	-1.3562	-1.0937
4.0	-2.7492	-1.8569	-1.6913	-0.2589	-2.7492	-1.8569	-1.6913
5.0	-2.7500	-2.0250	-1.9051	-0.5454	-2.7499	-2.0250	-1.9051
6.0	-2.7500	-2.0880	-1.9880	-0.6456	-2.7500	-2.0880	-1.9880
∞	-2.7500	-2.1241	-2.0364	-0.6992	-2.7500	-2.1241	-2.0364
∞					-2.9037*	-2.1752*	-2.1460*

Tabla 1.7. Energías del átomo de helio confinado en cavidad esférica impenetrable calculadas por el método perturbativo: estado base y primeros estados excitados con simetría s ($\ell = 0$). PT [34]. *Energía más precisa del átomo libre [36,37].

deslocalizadas, es decir, el o los electrones en estados excitados se encuentran más alejados del núcleo, lo que representa que estos percibirán más fuertemente los efectos de la pared sobre su función de onda, compactándola o localizándola más hacia el origen, lo cual se ve reflejado inmediatamente en esa subida en su energía respectiva, al reducir el Δr aumenta Δp y se satisface el principio de incertidumbre.

Este efecto de localización de las funciones se evidencia con mayor claridad cuando comparamos directamente el comportamiento de las energías del ión de hidrógeno H^- y el ión de boro B^{3+} , el sistema más ligero $Z = 1$ y el más pesado $Z = 5$, respectivamente, de la serie isoelectrónica del helio que estamos estudiando. Como se muestra en la gráfica (1.15b), las curvas de evolución energética correspondientes al ión H^- y al ión B^{3+} , siguen con la convención: el color negro es para el estado base, la línea azul punteada para el primer estado excitado singulete y la línea continua azul para el primer estado excitado triplete (para fines de una mejor apreciación no hemos graficado el estado excitado $2s^2$ para estos dos sistemas, pero las energías correspondientes se encuentran enlistadas en la tabla (1.8)). Las energías de los estados más bajos de un sistema helioide caen rápidamente conforme aumenta el radio de confinamiento y conforme aumenta la carga nuclear Z . Esto debido a que el potencial coulombiano atractivo entre el núcleo y los electrones es proporcional a Z . De esta manera, entre mayor sea la carga nuclear los electrones se ven mucho más atraídos hacia el núcleo, lo cual compacta en mayor grado su función de onda debido al término exponencial que va como $e^{-Z(r_1+r_2)/\lambda}$. Esto significa que dicho

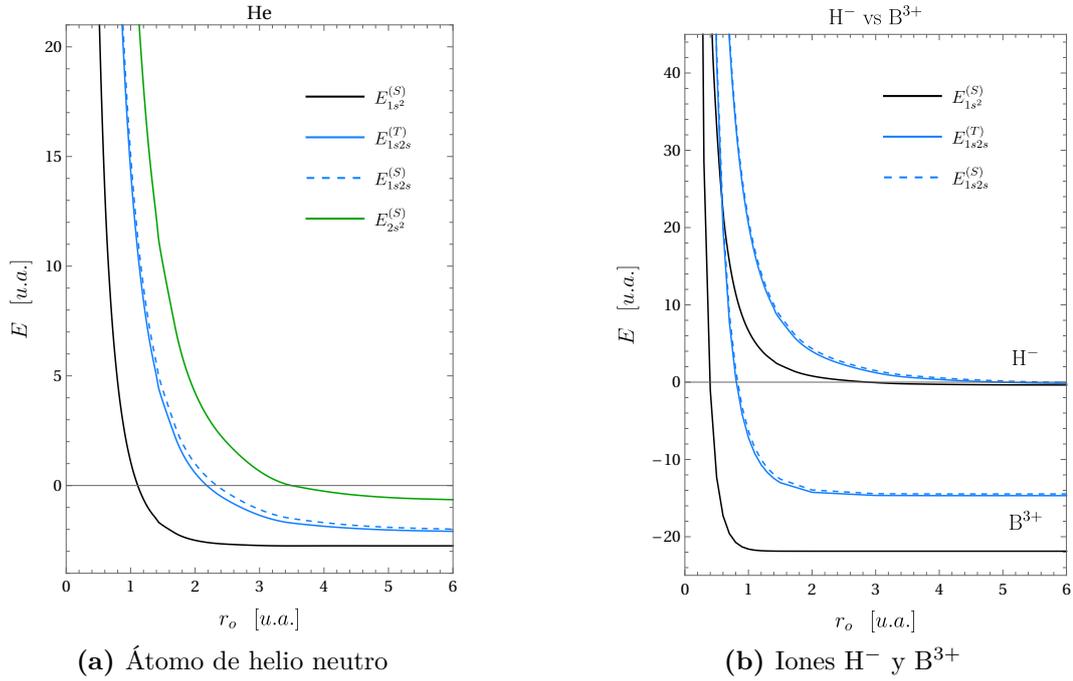


Figura 1.15. Evolución de las energías del estado base y primeros estados excitados con simetría s ($\ell = 0$) del (a) átomo de helio neutro y (b) ión H^- y ión B^{3+} , confinados dentro de una cavidad esférica impenetrable de radio r_o .

incremento en la atracción nuclear mantiene a los electrones cada vez más cerca del núcleo.

De tal forma que al ser más atractivo el potencial electrón-núcleo, los electrones se encuentran más cercanos al origen, y como resultado, los efectos de la pared sobre la energía cinética de los electrones se comienzan a notar para radios r_o cada vez más pequeños entre mayor sea Z , lo cual implica que las energías del H^- crecen con mucha mayor rapidez en comparación con las respectivas del B^{3+} . Como ejemplo comparemos los estados base de estos sistemas, con apoyo de la gráfica (1.15b) y de la tabla (1.8), notamos que el H^- percibe cambios significativos en su energía debido a los efectos del confinamiento para un radio de $r_o \approx 4.0$, mientras que para el B^{3+} lo propio ocurre alrededor de un $r_o \approx 1.2$, que si comparamos contra el He con $r_o \approx 2.5$.

Como complemento a nuestros resultados, en la tabla (1.8) presentamos aquellos que obtuvimos para la serie isoelectrónica del helio con $Z = 1, 3, 4, 5$, para el estado base y los estados excitados $1s2s$ y $2s^2$ a partir de la aproximación a primer orden del método perturbativo independiente del tiempo. Los resultados entre paréntesis corresponden a los proporcionados por N. Aquino [35] los cuales también fueron calculados con el mismo método. En esencia, ambos cálculos son muy parecidos a excepción de algunas pequeñas diferencias apreciables en los estados singulete y para radios pequeños ($r_o < 1.0$) principalmente, esto para cada uno de los sistemas. La concordancia para el estado triplete entre ambos cálculos es muy buena en todo el intervalo de valores de r_o que se comparan,

r_0	H ⁻			Li ⁺			Be ²⁺			B ³⁺		
	$E_{1,s,2}^{(S)}$	$E_{1,s,2}^{(T)}$	$E_{2,s,2}^{(S)}$									
0.1	955.9510	2426.7422	2432.4178	856.8481	2314.3964	2320.2221	806.5833	2257.6982	2263.6009	3715.7426	755.8206	2200.6400
0.2	231.1762	596.4496	599.3245	180.7724	539.5967	542.6227	154.7945	510.6179	513.7297	870.0340	128.2491	481.2517
0.3	99.2465	260.5071	262.4490	65.0371	222.1329	224.2352	47.0876	202.3652	204.5525	360.1347	28.4911	182.1800
0.4	33.8430	143.9396	145.4153	27.6998	114.7901	116.4306	13.7083	99.6051	101.3329	187.4647	-1.0199	83.7008
0.5	33.1827	90.4481	91.6443	11.8505	66.8212	68.1868	0.1841	54.3666	55.8191	110.1902	-12.3185	41.4293
0.6	22.1466	61.6407	62.6508	4.0022	41.6849	42.8662	-6.1592	31.0339	32.3009	69.6731	-12.3182	(42.9663)
0.7	15.6081	44.4207	45.2981	(4.0025)	(41.6849)	(42.8668)	(-6.1590)	(31.0339)	(32.3013)	(19.8654)	(-17.2650)	(21.2075)
0.8	(15.6090)	(44.4208)	(45.3002)	(-0.2821)	(27.0779)	(28.1278)	(-9.4103)	(17.7003)	(18.8306)	(46.1314)	(-19.5981)	(8.9592)
0.9	11.4383	33.3414	34.1193	-2.7810	17.9499	18.9001	(-11.1723)	(9.5140)	(10.5359)	31.4414	(-20.7428)	(7.7992)
1.0	(11.4392)	(33.3414)	(34.1212)	(-2.7808)	(17.9499)	(18.9004)	(-11.1722)	(9.5140)	(10.5361)	21.7856	(-20.7427)	(8.9594)
1.1	8.6303	25.8118	26.5126	-4.3075	11.9304	12.8013	(-12.1613)	(4.2147)	(5.1449)	15.1861	(-21.3144)	(0.4877)
1.2	(8.6308)	(25.8118)	(26.5137)	(-4.3073)	(11.9304)	(12.8015)	(-12.1613)	(4.2147)	(5.1451)	10.5383	(-21.3143)	(1.5489)
1.3	6.6579	20.4733	21.1124	-5.2715	7.7929	8.5980	(-12.7282)	(0.6423)	(1.4911)	7.1876	(-21.8120)	(-3.1832)
1.4	(6.6584)	(20.4734)	(21.1135)	(-5.2714)	(7.7929)	(8.5982)	(-12.7280)	(0.6423)	(1.4912)	4.7267	(-21.8120)	(-3.1830)
1.5	5.2253	16.5585	17.1472	-5.8950	4.8542	5.6025	(-13.0562)	(-1.8443)	(-1.0702)	4.7267	(-21.8457)	(-6.3335)
1.6	(5.2256)	(16.5585)	(17.1479)	(-5.8949)	(4.8542)	(5.6026)	(-13.0561)	(-1.8443)	(-1.0700)	2.8921	(-21.7426)	(-6.3335)
1.7	4.1560	13.6075	14.1543	-6.3049	2.7106	3.4082	(-13.2464)	(-3.6204)	(-2.9158)	2.8921	(-21.8614)	(-8.5013)
1.8	(4.1563)	(13.6075)	(14.1549)	(-6.3049)	(2.7105)	(3.4083)	(-13.2464)	(-3.6204)	(-2.9157)	1.5072	(-21.8614)	(-8.5013)
1.9	3.3397	11.3316	11.8430	-6.5775	1.1121	1.7634	(-13.3565)	(-4.9164)	(-4.2767)	1.5072	(-21.8688)	(-10.0326)
2.0	(3.3399)	(11.3316)	(11.8434)	(-6.5774)	(1.1121)	(1.7635)	(-13.3564)	(-4.9164)	(-4.2766)	0.8388	(-21.8457)	(-10.0325)
2.1	2.7044	9.5420	10.0231	-6.7598	-0.1021	0.5060	(-13.4197)	(-5.8790)	(-5.2993)	0.8388	(-21.8456)	(-11.1367)
2.2	(2.7046)	(9.5420)	(10.0235)	(-6.7598)	(-0.1021)	(0.5061)	(-13.4196)	(-5.8790)	(-5.2992)	0.0388	(-21.8614)	(-11.1367)
2.3	2.2021	8.1114	8.5663	-6.8822	-1.0390	-0.4718	(-13.4554)	(-6.6048)	(-6.0799)	-1.3845	(-21.8689)	(-11.9462)
2.4	(2.2022)	(8.1114)	(8.5666)	(-6.8822)	(-1.0390)	(-0.4717)	(-13.4554)	(-6.6048)	(-6.0798)	-2.4235	(-21.8688)	(-11.9462)
2.5	0.7960	3.9841	4.3472	-7.0960	-3.4940	-3.1002	(-13.4980)	(-8.3916)	(-8.0603)	-4.7477	(-21.8748)	(-12.5475)
2.6	(0.7961)	(3.9841)	(4.3474)	(-7.0959)	(-3.4940)	(-3.1002)	(-13.4979)	(-8.3915)	(-8.0602)	-4.7477	(-21.8748)	(-12.5475)
2.7	-0.0613	1.2222	1.4906	-7.1247	-4.7510	-4.5438	(-13.5000)	(-9.1474)	(-8.9473)	-13.9549	(-21.8750)	(-13.9549)
2.8	(-0.0613)	(1.2222)	(1.4906)	(-7.1247)	(-4.7510)	(-4.5438)	(-13.5000)	(-9.1474)	(-8.9473)	-13.9549	(-21.8749)	(-13.9549)
2.9	0.2824	0.3497	0.5619	-7.1250	-5.0494	-4.9141	(-13.5000)	(-9.2388)	(-9.0606)	-5.4967	(-21.8750)	(-14.4648)
3.0	(0.2824)	(0.3497)	(0.5619)	(-7.1250)	(-5.0494)	(-4.9141)	(-13.5000)	(-9.2388)	(-9.0606)	-5.4967	(-21.8750)	(-14.4648)
3.1	-0.3488	-0.0140	0.1539	-7.1250	-5.0494	-4.9141	(-13.5000)	(-9.2388)	(-9.0606)	-5.4967	(-21.8750)	(-14.4648)
3.2	(-0.3488)	(-0.0140)	(0.1539)	(-7.1250)	(-5.0494)	(-4.9141)	(-13.5000)	(-9.2388)	(-9.0606)	-5.4967	(-21.8750)	(-14.4648)
3.3	-0.3750	-0.4371	-0.3932	-7.1250	-5.0612	-4.9295	(-13.5000)	(-9.2483)	(-9.0727)	-5.4980	(-21.8750)	(-14.4659)
3.4	(-0.3750)	(-0.4371)	(-0.3932)	(-7.1250)	(-5.0612)	(-4.9295)	(-13.5000)	(-9.2483)	(-9.0727)	-5.4980	(-21.8750)	(-14.4659)

Tabla 1.8. Energías del estado base y los primeros estados excitados con simetría s ($\ell = 0$) de la serie isoelectrónica del helio ($Z = 1, 3, 4, 5$) obtenidas a partir del MÉTODO PERTURBATIVO en una aproximación a primer orden, estas energías las calculamos en MATHEMATICA 12. Los resultados entre paréntesis corresponden a la referencia [35].

y para todos los sistemas. En general, al igual que para el átomo de He, las diferencias encontradas indican que hemos obtenido mejoras en las energías correspondientes, aunque como ya mencionamos son mínimas.

Lo siguiente es explorar el método variacional perturbativo para estudiar estos sistemas y ver cómo se pueden comparar los resultados obtenidos a partir de ambas metodologías.

Método variacional perturbativo

Como su nombre lo indica, para llevar a la práctica el método variacional perturbativo procedemos de manera análoga que en el método perturbativo pero con la gran diferencia de que ahora usaremos funciones de onda espacial de una partícula tipo hidrogenoides en su forma variacional. Las cuales construiremos a partir de la solución variacional al sistema hidrogenoide, para diferentes cargas nucleares Z y diferentes radios de confinamiento r_o , es decir, las energías del sistema no perturbado las obtenemos a partir del valor de expectación del hamiltoniano de partícula independiente $\hat{\mathcal{H}}_1^{(0)}$ o $\hat{\mathcal{H}}_2^{(0)}$ (ecuación (1.93)).

Esto se traduce en resolver, mediante el método variacional directo, el problema de un sistema tipo hidrogenoide (como se hizo en la sección 1.1.1 en el tratamiento variacional) bajo las mismas condiciones de confinamiento que el sistema bi-electrónico del cual deseamos conocer su espectro energético. Para recapitular un poco, conocemos la ecuación de Schrödinger y el hamiltoniano (por simplicidad denotaremos el hamiltoniano hidrogenoide como $\hat{\mathcal{H}} \equiv \hat{\mathcal{H}}_1^{(0)} = \hat{\mathcal{H}}_2^{(0)}$)

$$\hat{\mathcal{H}}|\psi_{nl}\rangle = E_{nl}|\psi_{nl}\rangle, \quad \hat{\mathcal{H}} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + \hat{V}(\mathbf{r}),$$

donde ahora $\psi_{nl}(\mathbf{r})$ y E_{nl} son las funciones de onda variacionales y las energías variacionales, respectivamente. Aquí el potencial $\hat{V}(\mathbf{r})$ es

$$\hat{V}(\mathbf{r}) = \begin{cases} -\frac{Z}{r}, & 0 \leq r < r_o \\ \infty, & r_o \leq r < \infty \end{cases}.$$

Debido al hecho de que estamos interesados en el estado base y los primeros estados excitados con simetría s de átomos bi-electrónicos, las funciones de onda tipo hidrogenoide y sus respectivas eigenenergías son las correspondientes a los orbitales $1s$ y $2s$ hidrogenoides, por lo tanto, las funciones de onda variacionales que hemos venido trabajando son las correspondientes a las ecuaciones (1.22) y (1.23), en este caso

$$\psi_{1s}(r) = N_{1s}e^{-\alpha_{1s}r} \left[1 - \frac{r}{r_o} \right], \quad \psi_{2s}(r) = N_{2s}(2 - \beta_{2s}r)e^{-\alpha_{2s}r} \left[1 - \frac{r}{r_o} \right],$$

recordemos que α_{1s} , α_{2s} y β_{2s} son parámetros variacionales con respecto a los cuales se optimizarán las energías, y $f(r, r_o) = (1 - r/r_o)$ el factor de corte.

Para obtener las constantes de normalización N_{1s} y N_{2s} integramos en el intervalo $r \in [0, r_o)$, esto es, $\langle \psi_{1s} | \psi_{1s} \rangle = \langle \psi_{2s} | \psi_{2s} \rangle = 1$ de donde obtenemos $N_{1s} = N_{1s}(\alpha_{1s}, r_o)$ y $N_{2s} = N_{2s}(\alpha_{2s}, \beta_{2s}, r_o)$. A partir de la condición de ortogonalidad entre estos dos orbitales, $\langle \psi_{1s} | \psi_{2s} \rangle = 0$, encontramos una expresión que relaciona los tres parámetros variacionales, así podemos representar a β_{2s} en función de los otros dos parámetros, $\beta_{2s} = \beta_{2s}(\alpha_{1s}, \alpha_{2s})$, lo cual reduce el número total de parámetros de tres a únicamente dos de ellos.

Con estas condiciones sobre las funciones de onda espaciales, ya estamos en posición de calcular las energías hidrogenoides, tal como lo hicimos en la sección 1.1.1. Para la energía del estado base $1s$, $E_{1s}(\alpha_{1s}, r_o) = \langle \psi_{1s} | \hat{\mathcal{H}} | \psi_{1s} \rangle$, y para la energía del estado $2s$, $E_{2s}(\alpha_{2s}, r_o) = \langle \psi_{2s} | \hat{\mathcal{H}} | \psi_{2s} \rangle$, que al optimizarlas nos brindan los valores de los parámetros con los cuales podemos determinar nuestras funciones de onda orbitales para después poder construir las funciones espín-orbital y a la postre las funciones singulete y triplete de dos electrones (1.82)-(1.85).

Entonces, sean α'_{1s} y α'_{2s} los parámetros que optimizan las energías hidrogenoides, tales que,

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \alpha_{1s}} E_{1s}(\alpha_{1s}, r_o) = 0 & \quad \Rightarrow \quad E_{1s}(\alpha'_{1s}, r_o) = \text{mínima}, \\ \frac{\partial}{\partial \alpha_{2s}} E_{2s}(\alpha_{2s}, r_o) = 0 & \quad \Rightarrow \quad E_{2s}(\alpha'_{2s}, r_o) = \text{mínima}, \end{aligned}$$

por lo cual las funciones orbitales evaluadas con los parámetros optimizados son

$$\psi_{1s}(r_j) = N_{1s} e^{-\alpha'_{1s} r_j} \left[1 - \frac{r_j}{r_o} \right], \quad \psi_{2s}(r_j) = N_{2s} (2 - \beta'_{2s} r_j) e^{-\alpha'_{2s} r_j} \left[1 - \frac{r_j}{r_o} \right], \quad (1.102)$$

($j = 1, 2$) donde $\beta'_{2s} = \beta'_{2s}(\alpha'_{1s}, \alpha'_{2s})$. Con ellas (1.102) ya es posible determinar las funciones de onda singulete y triplete de dos electrones como en las ecuaciones (1.82)-(1.85). A partir de aquí se sigue el mismo proceso que para el caso del método perturbativo, que ya hemos descrito, dado que estamos interesados en la aproximación de la energía a primer orden, para, de esta manera poder hacer una comparación entre estas dos metodologías.

Finalmente, después de seguir este sencillo procedimiento hemos logrado calcular, en una aproximación a primer orden del tipo variacional perturbativo, las energías del estado base $1s^2$, de los dos estados excitados $1s2s$ y del estado excitado $2s^2$ del átomo de helio confinado esféricamente por una barrera de potencial infinito. Estos resultados se encuentran plasmados en la tabla (1.9), donde además se muestra la evolución de los parámetros variacionales que se utilizaron para las respectivas funciones de onda hidrogenoides. Estos cálculos los hemos realizado en MATHEMATICA 12.

Al comparar los resultados obtenidos para las energías del átomo de helio empleando el método perturbativo (tabla (1.7)) y el método variacional perturbativo (tabla (1.9)), observamos un buen acuerdo cualitativo y cuantitativo en su evolución en función del radio de confinamiento.

Sin embargo, notamos que las energías obtenidas a partir de método variacional perturbativo son un poco más altas que sus contrapartes del método perturbativo, lo cual es

He							$V_o = \infty$
r_o	α'_{1s}	α'_{2s}	$E_{1s^2}^{(S)}$	$E_{1s2s}^{(T)}$	$E_{1s2s}^{(S)}$	$E_{2s^2}^{(S)}$	
0.1	0.7955	0.7000	917.2653				
0.2	0.8141	0.5581	208.3336	597.1816	600.5165		
0.3	0.8336	0.5627	83.1242	253.3601	255.5012	435.3274	
0.4	0.8541	0.5681	41.3469	135.7249	137.3619	232.5869	
0.5	0.8757	0.5733	22.9424	82.4774	83.8129	143.6203	
0.6	0.8983	0.5784	13.4461	54.1992	55.3340	96.3085	
0.7	0.9220	0.5835	8.0198	37.5361	38.5278	68.2315	
0.8	0.9469	0.5884	4.6905	26.9716	27.8559	50.2982	
0.9	0.9729	0.5932	2.5388	19.8995	20.7001	38.2029	
1.0	1.0000	0.5979	1.0921	14.9623	15.6958	29.6946	
1.1	1.0282	0.6024	0.0891	11.3987	12.0768	23.5059	
1.2	1.0575	0.6068	-0.6233	8.7557	9.3870	18.8803	
1.3	1.0877	0.6109	-1.1391	6.7507	7.3418	15.3443	
1.4	1.1188	0.6148	-1.5184	5.2006	5.7562	12.5896	
1.5	1.1504	0.6184	-1.8010	3.9825	4.5065	10.4091	
2.0	1.3100	0.6328	-2.4656	0.6272	1.0257	4.3028	
3.0	1.5569	0.6502	-2.7067	-1.3511	-1.1200	0.6403	
4.0	1.6896	0.6693	-2.7363	-1.8557	-1.7105	-0.2626	
5.0	1.7630	0.6997	-2.7433	-2.0219	-1.9150	-0.5406	
6.0	1.8085	0.7393	-2.7460	-2.0831	-1.9916	-0.6365	
∞	2.0000	1.0000	-2.7500	-2.1241	-2.0364	-0.6992	
∞			-2.9037*	-2.1752*	-2.1460*		

Tabla 1.9. Energías del átomo de helio confinado en cavidad esférica impenetrable calculadas por el MÉTODO VARIACIONAL PERTURBATIVO: estado base y primeros estados excitados con simetría s ($\ell = 0$). *Energía más precisa del átomo libre [36, 37].

de esperarse ya que las energías hidrogenoides variacionales son mayores que las exactas (con las cuales se estimaron las energías perturbativas de sistemas helioides), y al sumar dos energías hidrogenoides también se suman esas pequeñas desviaciones, lo propio ocurre con el término perturbativo, así que en total son tres desviaciones que se suman para dar una diferencia neta.

Un análisis cuidadoso de las diferencias entre los valores de la energía para los diferentes estados reportados en las tablas (1.7) y (1.9) indican que para las condiciones de confinamiento fuerte ($0.1 \leq r_o \leq 0.6$) se tienen mayores diferencias (entre 1.2% y 8% en general), las cuales se reducen conforme el radio de confinamiento crece debido a que cuando $r_o \rightarrow \infty$ las funciones de onda coinciden en ambos tratamientos.

Cabe mencionar aquí que, en el caso variacional perturbativo, los valores de la energía de los estados singlete y triplete ($1s2s$ y $2s^2$) para radios de confinamiento pequeños ($r_o \leq 0.2$) no se muestran en la tabla (1.9) debido a inestabilidades numéricas en el código MATHEMATICA empleado para estas condiciones extremas. Por tanto se incluyen solamente aquellos resultados confiables y consistentes con aquellos obtenidos con el método perturbativo.

Es de interés ahora estudiar los alcances del método variacional perturbativo para evaluar las energías de los estados singlete y triplete de los sistemas isoelectrónicos del helio con $Z = 1, 3, 4, 5$ y compararlos con los cálculos perturbativos del apartado anterior (tabla (1.8)). La tabla (1.10) muestra estos resultados para las energías correspondientes en

función del radio de confinamiento r_o . Primeramente, observamos que las inestabilidades numéricas mencionadas para el cálculo de las energías para radios de confinamiento pequeños se van reduciendo conforme el valor de la carga nuclear Z se incrementa. Es por esta razón que para el ión H^- ($Z = 1$) las energías reportadas para los estados $1s2s$ se dan a partir de un valor $r_o \geq 0.4$ y para el estado $2s^2$ a partir de $r_o \geq 0.7$. Para el resto de los sistemas con $Z = 3, 4, 5$ dichas inestabilidades numéricas únicamente se presentan para el estado $2s^2$ y $r_o < 0.2$.

Hasta ahora hemos tratado el problema de un sistema atómico bi-electrónico empleando el método perturbativo directo como variacional. En el primer caso, se han empleado las funciones hidrogenoides de un electrón, soluciones exactas de la ecuación de Schrödinger bajo las mismas condiciones de confinamiento, para construir la función de onda del sistema de dos electrones confinado. En el segundo caso se han empleado las funciones hidrogenoides variacionales ortogonales debidamente optimizadas bajo las mismas condiciones de confinamiento para construir la función de onda del sistema.

Una característica de los dos métodos discutidos hasta ahora es el uso de funciones hidrogenoides asociadas a hamiltonianos de partícula independiente. Una tercera alternativa es emplear el método variacional directo en el que se considera un hamiltoniano completo del sistema y una función variacional para los electrones que permita optimizar la energía global del sistema. A continuación abordaremos este enfoque.

Método variacional directo

Conviene considerar nuevamente la ecuación de Schrödinger estacionaria para un sistema helioide centrado dentro de una cavidad de confinamiento esférica impenetrable de radio r_o (ver ecuación (1.91))

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 + \hat{V}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \right] \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \quad (1.103)$$

con $\hat{V}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ el potencial dado por la ecuación (1.89).

Sean $\psi_{1s}(\mathbf{r}_j)$ y $\psi_{2s}(\mathbf{r}_j)$ la parte espacial del espín-orbital del j -ésimo electrón ($j = 1, 2$) para los estados $1s$ y $2s$. Además recordemos que, las funciones de onda totales antisimetrizadas para los estados singlete y triplete $1s^2$, $1s2s$ y $2s^2$ son las representadas en las ecuaciones (1.82)-(1.85), y las cuales reproducimos por conveniencia

$$\begin{aligned} \Psi_{1s^2}^{(S)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \{\alpha, \beta\}) &= \psi_{1s}(\mathbf{r}_1)\psi_{1s}(\mathbf{r}_2) \chi^{(S)}(\alpha, \beta). \\ \Psi_{1s2s}^{(T)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \{\alpha, \beta\}) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{1s}(\mathbf{r}_1)\psi_{2s}(\mathbf{r}_2) - \psi_{2s}(\mathbf{r}_1)\psi_{1s}(\mathbf{r}_2)] \chi^{(T)}(\alpha, \beta), \\ \Psi_{1s2s}^{(S)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \{\alpha, \beta\}) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{1s}(\mathbf{r}_1)\psi_{2s}(\mathbf{r}_2) + \psi_{2s}(\mathbf{r}_1)\psi_{1s}(\mathbf{r}_2)] \chi^{(S)}(\alpha, \beta), \\ \Psi_{2s^2}^{(S)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \{\alpha, \beta\}) &= \psi_{2s}(\mathbf{r}_1)\psi_{2s}(\mathbf{r}_2) \chi^{(S)}(\alpha, \beta), \end{aligned} \quad (1.104)$$

donde las funciones de espín $\chi^{(S)}(\alpha, \beta)$ y $\chi^{(T)}(\alpha, \beta)$ están dadas por la ecuaciones (1.86) y (1.87), respectivamente.

Para propósitos de este trabajo, en las expresiones anteriores emplearemos funciones de onda de un electrón no correlacionadas dadas por los orbitales hidrogenoides (ecuaciones (1.22) y (1.23))

$$\psi_{1s}(r_j) = N_{1s} e^{-\alpha_{1s} r_j} \left[1 - \frac{r_j}{r_o} \right], \quad (1.105)$$

$$\psi_{2s}(r_j) = N_{2s} (2 - \beta_{2s} r_j) e^{-\alpha_{2s} r_j} \left[1 - \frac{r_j}{r_o} \right], \quad (1.106)$$

con $j = 1, 2$. Dentro de este enfoque, las cantidades α_{1s} , α_{2s} y β_{2s} se determinan variacionalmente a través de la optimización de la energía total según la ecuación (1.103) para cada uno de los estados dados por las funciones de onda (1.104), consistentes con el principio de exclusión de Pauli. Nótese que el parámetro β_{2s} se relaciona con α_{1s} y α_{2s} mediante la condición $\langle \psi_{1s} | \psi_{2s} \rangle = 0$.

A diferencia de los métodos perturbativo y variacional perturbativo, en este caso emplearemos las funciones ansatz dadas por la ecuaciones (1.104) junto con (1.105) y (1.106) para evaluar el valor esperado de la energía total dada por las ecuaciones (1.103) y (1.89), y optimizarla con respecto a los parámetros α_{1s} , α_{2s} y β_{2s} . Esto quiere decir que para cada estado se obtendrán una triada de valores para α_{1s} , α_{2s} y β_{2s} que optimicen su energía. Por este motivo nos vemos en la necesidad, primero, de diferenciar entre las funciones para cada uno de los estados, etiquetando sus parámetros variacionales respectivos, y segundo, imponer las condiciones de ortonormalidad entre ellas para poder determinar si es que existen condiciones sobre los parámetros variacionales que estamos considerando.

En primer lugar, para poder distinguir entre las diferentes funciones de estado usaremos la siguiente convención para etiquetar los parámetros:

- $\alpha_{1s} \longrightarrow$ para el estado base $1s^2$ singulete,
- $\alpha_{1s}^{(T)}, \alpha_{2s}^{(T)}, \beta_{2s}^{(T)} \longrightarrow$ para el estado excitado $1s2s$ triplete,
- $\alpha_{1s}^{(S)}, \alpha_{2s}^{(S)}, \beta_{2s}^{(S)} \longrightarrow$ para el estado excitado $1s2s$ singulete, y
- $\alpha_{2s}, \beta_{2s} \longrightarrow$ para el estado excitado $2s^2$ singulete,

por lo cual de estos nueve parámetros, tenemos siete que son linealmente independientes.

Para la condición de normalización del estado base, $\Psi_{1s^2}^{(S)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, y el estado excitado $2s^2$, $\Psi_{2s^2}^{(S)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, notamos que éstas se satisfacen automáticamente dado que son producto de tres funciones (dos espaciales y una de espín) normalizadas, mientras tanto para los estados excitados $1s2s$ obtenemos la misma condición sobre los parámetros variacionales que surge de la ortogonalidad entre sus orbitales hidrogenoides, es decir,

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{1s2s}^{(T)} | \Psi_{1s2s}^{(T)} \rangle = 1 & \longrightarrow \beta_{2s}^{(T)} = \beta_{2s}^{(T)}(\alpha_{1s}^{(T)}, \alpha_{2s}^{(T)}), \\ \langle \Psi_{1s2s}^{(S)} | \Psi_{1s2s}^{(S)} \rangle = 1 & \longrightarrow \beta_{2s}^{(S)} = \beta_{2s}^{(S)}(\alpha_{1s}^{(S)}, \alpha_{2s}^{(S)}). \end{aligned}$$

Por otra parte, luego de verificar la normalización, lo siguiente que nos preguntamos es qué resulta de la ortogonalidad entre los diferentes estados. Primero, de la ortogonalidad entre el estado triplete con todos los demás tenemos que, por construcción de las funciones de onda ésta se satisface automáticamente sin arrojar ninguna nueva condición sobre alguno de los parámetros, es decir, $\langle \Psi_{1s^2}^{(S)} | \Psi_{1s2s}^{(T)} \rangle = \langle \Psi_{1s2s}^{(S)} | \Psi_{1s2s}^{(T)} \rangle = \langle \Psi_{2s^2}^{(S)} | \Psi_{1s2s}^{(T)} \rangle = 0$. Después, de la ortogonalidad entre el estado base y el estado excitado $2s^2$ resulta la misma condición que obtenemos de la ortogonalidad entre orbitales hidrogenoides, esto es,

$$\langle \Psi_{1s^2}^{(S)} | \Psi_{2s^2}^{(S)} \rangle = \langle \psi_{1s} | \psi_{2s} \rangle = 0 \quad \longrightarrow \quad \beta_{2s} = \beta_{2s}(\alpha_{1s}, \alpha_{2s}),$$

lo cual reduce nuevamente el número de parámetros linealmente independientes, ahora son seis. De donde obtenemos información adicional es de la condición de ortogonalidad entre el estado $1s2s$ singlete y los estados base $1s^2$ y excitado $2s^2$, de donde obtenemos dos ecuaciones con seis incógnitas

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{1s^2}^{(S)} | \Psi_{1s2s}^{(S)} \rangle = 0 & \quad \longrightarrow \quad \mathcal{F}_1(\alpha_{1s}, \alpha_{2s}^{(S)}, \beta_{2s}^{(S)}) = 0, \\ \langle \Psi_{2s^2}^{(S)} | \Psi_{1s2s}^{(S)} \rangle = 0 & \quad \longrightarrow \quad \mathcal{F}_2(\alpha_{2s}, \beta_{2s}, \alpha_{1s}^{(S)}, \alpha_{2s}^{(S)}, \beta_{2s}^{(S)}) = 0. \end{aligned}$$

Al resolver estas dos ecuaciones obtenemos dos posibles soluciones, la primera y más simple de ellas es que $\alpha_{1s}^{(S)} = \alpha_{1s}$, entre tanto, la segunda solución es de la forma $\alpha_{2s}^{(S)} = \alpha_{2s}^{(S)}(\alpha_{1s}, \alpha_{2s}, \beta_{2s})$, que resulta ser una expresión un tanto intrincada y es por esta razón que los resultados que presentamos a continuación los hemos calculado a partir de la primera de las soluciones, es decir, en la función de onda del singlete $1s2s$ hemos usado que

$$\alpha_{1s}^{(S)} \longrightarrow \alpha_{1s},$$

lo cual reduce el número total de parámetros a únicamente cinco.

Siendo así que, para optimizar las respectivas energías lo hacemos con respecto a los siguientes parámetros:

- Primero, para la energía del estado base se optimiza con respecto a α_{1s}

$$\frac{\partial E_{1s^2}^{(S)}}{\partial \alpha_{1s}} = 0 \quad \text{donde} \quad E_{1s^2}^{(S)} \equiv \langle \Psi_{1s^2}^{(S)} | \hat{H} | \Psi_{1s^2}^{(S)} \rangle,$$

con \hat{H} el hamiltoniano dado por la ecuación (1.91). Al obtener la energía minimizada y el parámetro α_{1s} que la minimiza,

- reemplazamos α_{1s} que minimiza a $E_{1s^2}^{(S)}$ en las funciones de onda de los estados excitados $\Psi_{1s2s}^{(S)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ y $\Psi_{2s^2}^{(S)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, así que la optimización de sus respectivas energías

solo se hace en función de un parámetro libre, dicho de otra manera

$$\frac{\partial E_{1s2s}^{(S)}}{\partial \alpha_{2s}^{(S)}} = 0 \quad \text{donde} \quad E_{1s2s}^{(S)} \equiv \langle \Psi_{1s2s}^{(S)} | \hat{H} | \Psi_{1s2s}^{(S)} \rangle,$$

$$\frac{\partial E_{2s^2}^{(S)}}{\partial \alpha_{2s}^{(S)}} = 0 \quad \text{donde} \quad E_{2s^2}^{(S)} \equiv \langle \Psi_{2s^2}^{(S)} | \hat{H} | \Psi_{2s^2}^{(S)} \rangle.$$

- Finalmente, para el estado triplete $1s2s$, sus parámetros se mantuvieron sin condicionamiento de los parámetros de otras funciones de estado, así que su energía correspondiente se optimiza con respecto a dos parámetros libres que son $\alpha_{1s}^{(T)}$ y $\alpha_{2s}^{(T)}$

$$\frac{\partial E_{1s2s}^{(T)}}{\partial \alpha_{1s}^{(T)}} = \frac{\partial E_{1s2s}^{(T)}}{\partial \alpha_{2s}^{(T)}} = 0 \quad \text{donde} \quad E_{1s2s}^{(T)} \equiv \langle \Psi_{1s2s}^{(T)} | \hat{H} | \Psi_{1s2s}^{(T)} \rangle.$$

La tabla (1.11) muestra los resultados obtenidos mediante este método para las energías de los estados más bajos singulete y triplete del átomo de helio en función del radio de confinamiento. Se incluyen también los resultados variacionales obtenidos por Flores-Riveros y colaboradores [34], para los estados $1s^2$ y $1s2s$, quienes emplean una función de

He	$V_o = \infty$							
				HG			SCF	
r_o	$E_{1s^2}^{(S)}$	$E_{1s2s}^{(T)}$	$E_{1s2s}^{(S)}$	$E_{2s^2}^{(S)}$	$E_{1s^2}^{(S)}$	$E_{1s2s}^{(T)}$	$E_{1s2s}^{(S)}$	$E_{1s^2}^{(S)}$
0.1	917.2256				906.6575	2388.7273	1995.2692	
0.2	208.3181	569.3527	599.8330	991.2362	206.1696	572.3488	485.3350	
0.3	83.1075	253.3468	255.4463	426.1433	82.3403	243.1949	209.3899	
0.4	41.3290	135.7030	137.3412	232.0966	40.9826	130.4223	114.0633	
0.5	22.9229	82.4713	83.7935	143.5536	22.7423	79.3341	70.6581	22.7910
0.6	13.4250	54.1937	55.3148	96.2981	13.3186	52.1803	47.4173	
0.7	7.9969	37.5314	38.5088	68.2345	7.9254	36.1657	33.6553	
0.8	4.6657	26.9678	27.8374	50.3071	4.6105	26.0029	24.8168	
0.9	2.5117	19.8963	20.6824	38.2136	2.4633	19.1929	18.7857	
1.0	1.0626	14.9583	15.6792	29.7075	1.0158	14.3599	14.5358	1.0612
1.1	0.0570	11.3930	12.0617	23.5210	0.0091	10.9417	11.3766	
1.2	-0.6582	8.7481	9.3738	18.8978	-0.7087	8.4030	8.9401	
1.3	-1.1771	6.7412	7.3309	15.3641	-1.2309	6.4746	7.0158	
1.4	-1.5597	5.1893	5.7483	12.6118	-1.6172	4.9816	5.5009	
1.5	-1.8457	3.9698	4.5018	10.4334	-1.9067	3.8068	4.3045	-1.8642
2.0	-2.5285	0.6119	1.0424	4.3329	-2.6036	0.5603	0.9639	-2.5625
3.0	-2.7935	-1.3635	-1.0793	0.6505	-2.8718	-1.3705	-1.0991	-2.8308
4.0	-2.8302	-1.8708	-1.6838	-0.2717	-2.8997	-1.8746	-1.6949	-2.8585
5.0	-2.8392	-2.0433	-1.9095	-0.5574	-2.9028	-2.0480	-1.8684	-2.8613
6.0	-2.8426	-2.1123	-2.0062	-0.6574	-2.9033	-2.1178	-1.9136	-2.8615
∞	-2.8477	-2.1720	-2.0971	-0.7316	-2.9035	-2.1752	-1.9264	
∞					-2.9037*	-2.1752*	-2.1460*	

Tabla 1.11. Energías del átomo de helio confinado en cavidad esférica impenetrable calculadas por el MÉTODO VARIACIONAL DIRECTO: estado base $1s^2$ y primeros estados excitados $1s2s$ y $2s^2$. Se comparan con las energías obtenidas variacionalmente con una base Hylleraas generalizada HG [34]. Energía SCF [67] del estado base. *Energía más precisa del átomo libre [36, 37].

onda correlacionada generalizada (HG) que consiste en una expansión de funciones tipo Hylleraas con 14 a 20 términos. Estos cálculos sirven como referencia más precisa para comprobar las predicciones del método variacional directo. Por completez, se incluyen también cálculos SCF sin correlación para el estado base publicados por Ludeña [67]. De esta tabla se puede observar, en general, un acuerdo cuantitativo razonable entre los cálculos obtenidos mediante el método variacional directo (VAR) y los cálculos más precisos HG. Las diferencias numéricas más notables se dan para radios de confinamiento pequeños, lo cual es de esperarse dada la menor flexibilidad de la función de onda ansatz VAR (ecuaciones (1.104)-(1.106)).

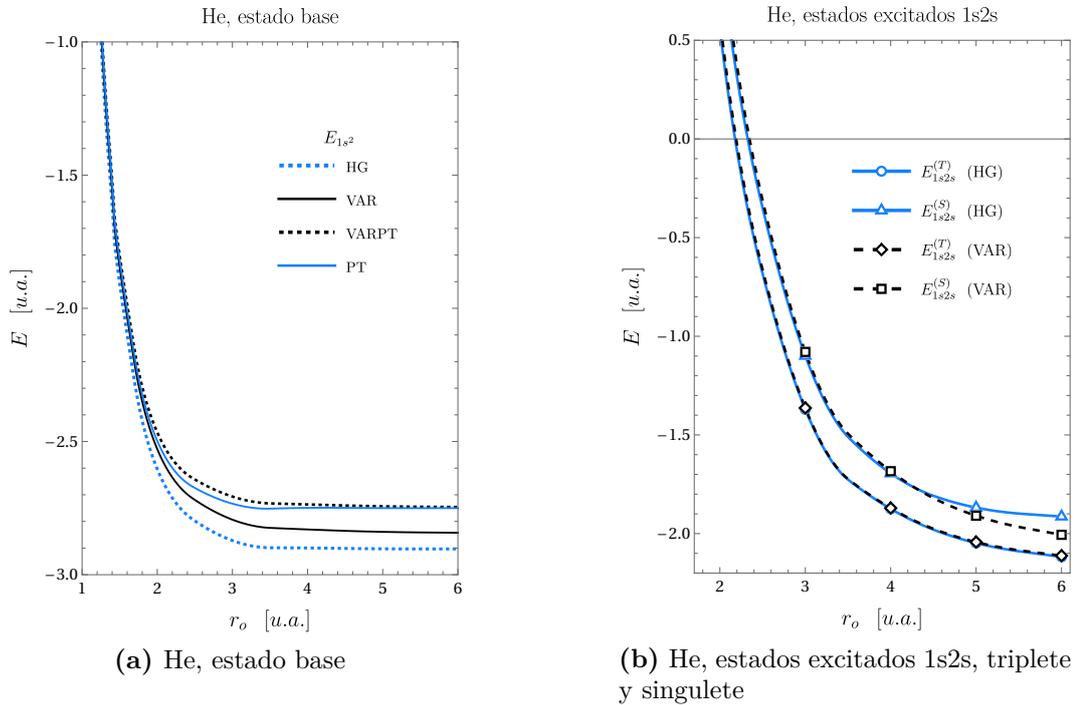


Figura 1.16. Energías (a) del estado base de átomo de helio, resultado de diferentes modelos y metodologías. HG: Hylleraas generalizado, VAR: variacional, VARPT: variacional perturbativo y PT: perturbativo. (b) y estados excitados 1s2s singlete y triplete.

La figura (1.16) muestra gráficamente una comparación entre los resultados obtenidos con el método perturbativo (PT), variacional perturbativo (VARPT) y variacional directo (VAR) en relación con el cálculo más preciso (HG) para los estados $1s^2$ y $1s2s$.

En la figura (1.16a) se muestra la evolución del estado base $1s^2$ en función del radio de confinamiento r_o obtenida con los diferentes métodos. Se observa que el método variacional directo VAR (curva continua negra) corresponde más cercanamente a los cálculos HG (curva azul punteada). Por otra parte, los cálculos perturbativos PT (curva azul continua) y variacional perturbativo VARPT (curva negra punteada) quedan en general muy por arriba de los anteriores. Además, en la figura (1.16b) también se muestra la evolución energética de los estados $1s2s$ singlete y triplete en función del tamaño de la cavidad,

obtenidos mediante los métodos VAR (curvas punteadas negras) y HG [34] (curvas continuas azules). Aquí puede observarse una muy buena correspondencia entre los estados triplete para todos los valores de r_o . Es interesante ver que para el estado singlete, además de existir un buen acuerdo para $r_o \leq 4.5$, el cálculo VAR muestra valores de energía notablemente más bajos que los del cálculo HG para valores mayores a este radio de confinamiento. La razón de este comportamiento es todavía motivo de investigación.

Finalmente y por completez, en la tabla (1.12) se muestran los resultados correspondientes obtenidos mediante el método variacional directo para las energías de los sistemas isoelectrónicos helioides con $Z = 1, 3, 4, 5$. Los correspondientes resultados mostrados entre paréntesis provienen de cálculos con funciones tipo Hylleraas HG [38]. Nuevamente notamos un muy buen acuerdo cualitativo y numérico para los sistemas involucrados y los dos estados que se pueden comparar (base- $1s^2$ y triplete- $1s2s$). De manera similar como ocurre en el He, los resultados para el estado triplete tiene una mejor concordancia numérica con los cálculos HG.

Es importante señalar aquí que, en el caso del ion H^- , los efectos de correlación son sumamente relevantes debido a la competencia comparable entre las interacciones electrón-electrón y electrón-núcleo. Se sabe que el uso de una función ansatz variacional que incluya correlación electrónica proporciona la energía correcta para el único estado estable $1s^2$ del ion H^- ($E_{1s^2} = -0.52775$) [40, 41]. Igualmente, se ha demostrado que este sistema es inestable para otros estados excitados aun incluyendo efectos de correlación [42, 43].

Por lo anterior, en el caso del ion H^- , y de acuerdo con las tablas (1.8), (1.10) y (1.12), es explicable el pobre comportamiento cuantitativo de las energías obtenidas mediante los tres métodos discutidos aquí para el estado base, singlete y triplete de este sistema aún en su estado libre. Esto, debido a que no se han considerado efectos de correlación.

Todos estos resultados, así como los obtenidos para el helio son nuevos, y cuyo análisis requiere de un tratamiento más detallado, por ahora fuera de los propósitos de este trabajo.

r_0	H^-			Li^+			Be^{e^2+}			B^{3+}		
	$E_{1s,2}^{(S)}$	$E_{1s,2s}^{(T)}$	$E_{2s,2}^{(S)}$									
0.1	967.7837	2551.5930	4164.6803	866.3540	2430.1332	4008.2301	815.0236	2366.8827	2379.3260	3935.9994	2311.6404	763.2513
0.2	233.7416	627.1485	1023.4723	182.3778	566.2687	933.6514	155.9680	535.3088	538.5842	918.4085	504.0530	129.0537
0.3	100.2871	273.2225	451.4597	65.4616	232.6711	402.5202	47.2974	213.9491	213.9491	378.7894	192.7074	28.5538
0.4	54.3550	151.0402	249.8440	27.8079	120.0282	214.2718	13.7130	104.0156	105.7722	196.4052	87.6515	-1.0501
0.5	33.4612	94.8535	158.2428	11.8568	69.7676	129.3336	0.1540	56.7205	58.1750	115.0017	43.2652	-12.3211
0.6	22.3096	64.5776	108.3115	3.9773	43.4758	84.3774	-6.1782	32.3754	33.6408	72.4326	20.8290	-17.2251
0.7	15.7044	46.4917	78.4063	-0.3123	28.2208	57.9895	-9.4084	18.4936	19.6273	47.7734	8.2846	-17.3580
0.8	11.4942	34.8606	59.1450	-2.8064	18.7023	41.3338	-11.1522	9.9918	11.0235	32.4366	0.7614	-19.5282
0.9	8.6604	26.9556	46.1565	-4.3254	12.4359	30.2414	-12.1301	4.5036	5.4487	22.3914	-3.9885	-20.6622
1.0	6.6709	21.3762	36.8254	-5.2823	8.1365	22.5443	-12.6936	0.8152	1.6814	15.5519	-7.1072	-21.4366
1.1	5.2266	17.2739	30.0459	-5.9005	5.0889	17.0281	-13.0254	-1.7438	-0.9519	10.7545	-9.2191	-21.7085
1.2	4.1492	14.1835	24.8823	-6.3076	2.8706	12.9715	-13.2248	-3.5653	-2.8442	7.3108	-10.6853	-21.8014
1.3	3.3269	11.8015	20.8944	-6.5797	1.2202	9.9250	-13.3470	-4.8896	-4.2352	4.7928	-11.7242	-21.8560
1.4	2.6874	9.9298	17.7502	-6.7641	-0.0304	7.5976	-13.4236	-5.8697	-5.2772	2.9238	-12.4729	-21.8895
1.5	2.1818	8.4346	15.2289	-6.8904	-0.9930	5.7940	-13.4729	-6.6061	-6.0699	1.5192	-13.0204	-22.0133
2.0	0.7240	4.1272	7.9102	-7.1370	-3.4988	1.0591	-13.5616	-8.4048	-8.0669	-1.8760	-14.2627	-21.9514
3.0	0.0974	1.2095	2.9237	-7.2383	-3.5085	-1.2814	-13.6521	-8.4100	-8.9697	-3.2196	-14.2790	-22.0307
4.0	0.3295	0.3549	1.3108	-7.2791	-4.7719	-1.6966	-13.6555	-9.1787	-9.1049	-3.3830	-14.7017	-22.0309
5.0	-0.4091	-0.0183	0.6290	-7.2799	-5.0271	-1.7870	-13.6555	-9.2820	-9.1279	-3.4119	-14.7321	-22.0309
6.0	-0.4406	-0.2199	0.2969	-7.2201	-5.0962	-1.8111	-13.6555	-9.2844	-9.1325	-3.4203	-14.7250	-22.0309
∞	-0.4727	-0.4512	-0.1347	-7.2227	-5.1059	-1.8305	-13.6555	-9.2926	-9.1345	-3.4298	-14.7292	-22.0309
	(-0.5277)	(-0.2799)	(-0.1077)	(-7.2799)	(-5.1077)	(-1.8305)	(-13.6555)	(-9.2971)	(-9.1345)	(-3.4298)	(-14.7338)	(-22.0309)

Tabla 1.12. Energías del estado base y los primeros estados excitados con simetría s ($\ell = 0$) de la serie isoelectrónica del helio ($Z = 1, 3, 4, 5$) obtenidas a partir del MÉTODO VARIACIONAL DIRECTO, estas energías fueron calculadas con MATHEMATICA 12. Los resultados entre paréntesis corresponden a cálculos variacionales HG [38].

1.2.2. Confinamiento por una cavidad esférica penetrable

Ahora toca el turno de considerar este mismo sistema atómico de carga Z y de dos electrones confinado ahora por un potencial finito y constante, esto es, las paredes de la esfera serán penetrables, por lo cual podemos estudiar el problema considerando dos regiones espaciales: una donde el potencial de confinamiento sea nulo y otra donde éste se encuentre presente, al igual que en el caso del átomo de hidrógeno bajo las mismas condiciones de confinamiento. Así que, al igual que en aquel caso tendremos que la función de onda respectiva no se anulará en la frontera.

Bajo estas nuevas condiciones de confinamiento espacial, el potencial al que está sujeto el sistema, según la ecuación (1.79) que describe al hamiltoniano, ahora tiene la siguiente expresión

$$\hat{V}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \begin{cases} -\frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}, & r_1, r_2 < r_o \\ V_o(1) + V_o(2), & r_1, r_2 \geq r_o \end{cases} \quad (1.107)$$

donde $V_o(1)$ y $V_o(2)$ denotan la altura de barrera de potencial constante y finita, que cada uno de los dos electrones percibe, y dado que es la misma altura para ambos tenemos que

$$V_o(1) = V_o(2) = V_o, \quad (1.108)$$

de manera que $V_o(j)$ actúa únicamente sobre las funciones espaciales del j -ésimo electrón ($j = 1, 2$).

Ahora bien, como ya habíamos mencionado, la función de onda en la región exterior a la cavidad no se anula. De esta manera, si consideramos el estado fundamental $1s^2$ ($\ell = 0$) y su función de onda, tanto en la región interior como en la exterior, obtenida a partir del determinante de Slater (1.80) de funciones espín-orbital de un electrón, dicha función es

$$\Psi_{1s^2,int}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \{\alpha, \beta\}) = \psi_{1s,int}(\mathbf{r}_1)\psi_{1s,int}(\mathbf{r}_2) \chi^{(S)}(\alpha, \beta) \quad (r_1, r_2 < r_o), \quad (1.109)$$

$$\Psi_{1s^2,ext}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \{\alpha, \beta\}) = \psi_{1s,ext}(\mathbf{r}_1)\psi_{1s,ext}(\mathbf{r}_2) \chi^{(S)}(\alpha, \beta) \quad (r_1, r_2 \geq r_o), \quad (1.110)$$

donde $\chi^{(S)}(\alpha, \beta)$ denota la función de espín de un estado singlete de acuerdo con la ecuación (1.86). Aquí hemos omitido etiqueta a la función de onda con el superíndice (S) ya que solo estamos considerando el estado base.

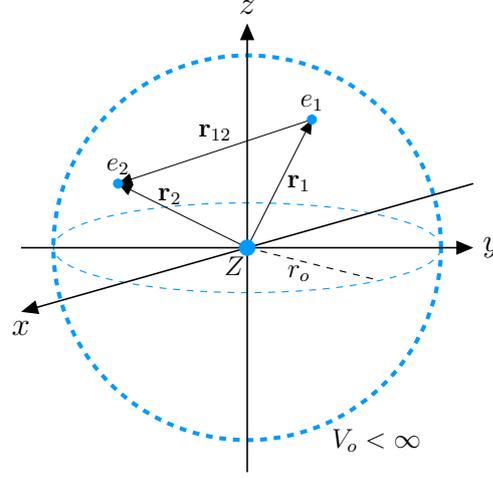


Figura 1.17. Esquema de confinamiento esférico para un átomo de carga nuclear Z ubicado en el centro geométrico de una cavidad penetrable (representada por la línea azul punteada).

A diferencia del caso anterior en el que estudiamos una altura de barrera de confinamiento infinita mediante tres diferentes metodologías, ahora solo veremos la implementación del método variacional directo para resolver de manera aproximada el problema en cuestión.

Método variacional directo

Ya hemos visto cómo emplear el formalismo del método variacional para el caso del átomo de hidrógeno bajo diferentes condiciones de confinamiento espacial, y cómo las soluciones exactas a los problemas nos han servido como modelo para poder hacer una buena elección de la función de onda de prueba, de manera que la función de onda espacial, definida por partes, $\psi_{int}(\mathbf{r})$ y $\psi_{ext}(\mathbf{r})$, debe cumplir con las condiciones de contorno que exija el problema.

Trataremos primeramente la propuesta original de Marín y Cruz [31], en este caso, primero proponen como funciones de onda de prueba aquellas tipo hidrogenoide de partícula independiente para la región interior a la frontera esférica, de acuerdo con las ecuaciones (1.21) y (1.49),

$$\psi_{1s,int}(r_j) = N_{1s,int} e^{-\alpha_{1s} r_j} f(r_j, r_o) \quad (j = 1, 2),$$

donde $f(r_j, r_o)$ es la función de acoplamiento, que a diferencia de la ecuación (1.50) ahora ésta tiene el mismo parámetro variacional que la exponencial, dicho de otra manera

$$f(r_j, r_o) = 1 - \alpha_{1s} \frac{r_j}{r_o} \quad (j = 1, 2), \quad (1.111)$$

donde el parámetro variacional en la función de acoplamiento ya no va a estar acotado en el intervalo $0 \leq \alpha_{1s} \leq 1$ como ocurre cuando estos parámetros son distintos (como es el caso para el átomo de hidrógeno confinado en cavidad esférica penetrable, sección 1.1.2). Así que la función de onda de dos electrones para el estado base del He en la región interior es

$$\Psi_{1s^2,int}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \{\alpha, \beta\}) = N_{1s,int}^2 e^{-\alpha_{1s}(r_1+r_2)} \left[1 - \alpha_{1s} \frac{r_1}{r_o}\right] \left[1 - \alpha_{1s} \frac{r_2}{r_o}\right] \chi^{(S)}(\alpha, \beta) \quad (1.112)$$

Luego, para la función de onda de prueba de partícula independiente en la región exterior, se elige de tal modo que ésta conserve el comportamiento asintótico adecuado cuando $r \rightarrow \infty$, que de acuerdo con la solución exacta hallada por Ley Koo y Rubinstein [28], ecuación (1.40), y en su forma variacional, ecuación (1.51), dicha función es

$$\psi_{1s,ext}(r_j) = N_{1s,ext} r_j^{-1} e^{-\kappa_{1s} r_j} \quad (j = 1, 2),$$

y explícitamente la función de onda exterior de dos electrones queda como

$$\Psi_{1s^2,ext}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \{\alpha, \beta\}) = N_{1s,ext}^2 r_1^{-1} r_2^{-1} e^{-\kappa_{1s}(r_1+r_2)} \chi^{(S)}(\alpha, \beta). \quad (1.113)$$

Téngase en cuenta que en este caso estamos usando solo dos parámetros variacionales. Sin duda, esta elección hará que la función de onda ansatz sea demasiado rígida, sin embargo, incluso con esta aproximación se pueden obtener buenos resultados tanto cualitativa como cuantitativamente.

Para poder determinar las constantes de normalización imponemos la condición sobre la función de onda total, de modo que ésta debe ser normalizada a la unidad de la siguiente manera

$$\langle \Psi_{1s^2,int} | \Psi_{1s^2,int} \rangle + \langle \Psi_{1s^2,ext} | \Psi_{1s^2,ext} \rangle = 1,$$

lo cual es equivalente a que la función de onda espacial de cada uno de los electrones esté normalizada, $\langle \psi_{1s,int} | \psi_{1s,int} \rangle + \langle \psi_{1s,ext} | \psi_{1s,ext} \rangle = 1$. De aquí y de la condición de continuidad de la función de onda evaluada en la frontera, es posible obtener una expresión que relacione las dos constantes de normalización. Además, se debe satisfacer la condición de continuidad en la derivada de la función de onda en la frontera, que se cumplen pidiendo la igualdad de la derivada logarítmica sobre la superficie de la esfera que actúa como cavidad de confinamiento, es decir,

$$\left[\frac{1}{\Psi_{1s^2,int}} \frac{\partial \Psi_{1s^2,int}}{\partial r_j} \right]_{r_j=r_o} = \left[\frac{1}{\Psi_{1s^2,ext}} \frac{\partial \Psi_{1s^2,ext}}{\partial r_j} \right]_{r_j=r_o}. \quad (1.114)$$

Lo cual conduce a una relación funcional entre los dos parámetros variacionales, lo que a su vez, lleva a que únicamente tenemos un parámetro variacional linealmente independiente, puesto que podemos expresar a κ_{1s} como función de α_{1s} , o dicho de otra manera $\kappa_{1s} = \kappa_{1s}(\alpha_{1s})$.

Así pues, la energía se optimizan con respecto al parámetro α_{1s} para un valor dado de r_o y V_o

$$\frac{\partial E_{1s^2}}{\partial \alpha_{1s}} = 0.$$

Con lo anterior se obtienen los valores de la energía variacional para el estado base del sistema de interés, resultados publicados por Marín y Cruz [31] para la serie isoelectrónica del helio con $Z = 1, 2, 3, 4$ (H^- , He, Li^+ y Be^{2+}), estos se muestran en la tabla (1.13), donde algunos de ellos son comparados con los obtenidos con el método SCF [68] (resultados entre paréntesis), esto para el caso de Li^+ y Be^{2+} y con un potencial de confinamiento infinito $V_o = \infty$.

En un trabajo más reciente realizado por Díaz-García y Cruz [39], los autores proponen una función de prueba en el interior con dos parámetros variacionales, α_{1s} y γ , lo cual vuelve dicha función más flexible, lo que a su vez resulta en una mejor aproximación a las energías de los sistemas reales, de modo que la función de onda en el interior cambia en las funciones de acoplamiento donde $\alpha_{1s} \rightarrow \gamma$, con γ que ahora sí varía en el intervalo $0 \leq \gamma \leq 1$. Así que la función de acoplamiento (1.111) ahora cambia como

$$f(r_j, r_o) = 1 - \gamma \frac{r_j}{r_o},$$

	r_o	$V_o = 0$		$V_o = 5$		$V_o = \infty$		
		E_{1s^2}	α_{1s}	E_{1s^2}	α_{1s}	E_{1s^2}	α_{1s}	
H ⁻	0.4			9.9141	0.5007	54.3573	0.3392	
	0.6			7.4652	0.5923	22.3108	0.2693	
	0.8	0.0000	0.4040	4.5285	0.6319	11.4966	0.2620	
	1.2	-0.0199	0.4271	1.7001	0.6567	4.1492	0.3163	
	1.6	-0.1160	0.4550	0.6222	0.6583	1.7765	0.3272	
	2.0	-0.2373	0.4703	0.1330	0.6507	0.7677	0.3389	
	4.0	-0.4433	0.5040	-0.4198	0.5862	-0.3295	0.4054	
	6.0	-0.4655	0.5676	-0.4650	0.5725	-0.4406	0.4746	
He	0.5	-0.2412	0.5199	4.6722	0.6218	22.9229	0.7465	
	1.0	-2.0522	0.6081	-1.4621	0.6918	1.0626	0.8320	
	1.5	-2.5086	0.6592	-2.4201	0.7329	-1.8456	0.9330	
	2.0	-2.6184	0.8438	-2.6179	0.8465	-2.5285	1.0435	
	3.0	-2.7579	1.0746	-2.7579	1.0476	-2.7935	1.2428	
	4.0	-2.8054	1.2264	-2.8054	1.2264	-2.8302	1.3701	
	6.0	-2.8341	1.3855	-2.8341	1.3855	-2.8426	1.4924	
	Li ⁺	0.4	-2.1084	0.5818	1.6199	0.6338	27.8079	1.2102
0.6		-4.8914	0.6346	-3.7712	0.6819	3.9773	1.2979	(3.9284)
0.8		-5.8925	0.6661	-5.4793	0.7126	-2.8064	1.3962	(-2.8612)
1.2		-6.1460	0.8201	-6.1414	0.8363	-6.3075	1.6171	(-6.4047)
1.6		-6.4588	1.0854	-6.4588	1.0854	-6.9780	1.8383	(-7.0869)
2.0		-6.6033	1.2347	-6.6008	1.2296	-7.1370	2.0190	(-7.2356)
4.0		-7.1300	1.9591	-7.1300	1.9591	-7.2154	2.3967	(-7.2783)
6.0		-7.1979	2.2081	-7.1979	2.2081	-7.2201	2.5037	(-7.2784)
Be ²⁺	0.4	-8.1952	0.6374	-6.3628	0.6669	13.7130	1.7401	(13.6356)
	0.6	-10.9415	0.6835	-10.4348	0.7128	-6.1782	1.9233	(-6.2402)
	0.8	-11.1498	0.7324	-11.0389	0.7623	-11.1522	2.1300	(-11.2658)
	1.0	-11.1894	0.9958	-11.1894	0.9958	-13.2248	2.5486	(-13.3701)
	2.0	-11.5445	1.4081	-11.4901	1.3810	-13.5616	3.0595	(-13.6493)
	4.0	-13.4399	2.6901	-13.4399	2.6901	-13.5931	3.4089	(-13.6539)
	6.0	-13.5595	3.0308	-13.5595	3.0308	-13.5959	3.5087	(-13.6539)

Tabla 1.13. Energías y parámetros variacionales para el estado base de los sistemas H⁻, He, Li⁺ y Be²⁺ como función del radio de la cavidad r_o , para varias alturas de barrera de potencial V_o . Los valores dentro de los paréntesis para Li⁺ y Be²⁺ corresponden a los cálculos del método SCF [68]. Tabla tomada de referencia [31].

que coincide con (1.50). Entonces, la función de onda de dos electrones en la región interior es

$$\Psi_{1s^2,int}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \{\alpha, \beta\}) = N_{1s,int}^2 e^{-\alpha_{1s}(r_1+r_2)} \left[1 - \gamma \frac{r_1}{r_o}\right] \left[1 - \gamma \frac{r_2}{r_o}\right] \chi^{(S)}(\alpha, \beta), \quad (1.115)$$

mientras que la función de onda en el exterior (1.113) se mantiene sin cambios.

Así, de las condiciones de continuidad en la frontera (ecuación (1.114)) existe una relación entre los parámetros variacionales, en este caso una función del tipo $\kappa_{1s} = \kappa_{1s}(\alpha_{1s}, \gamma)$, que permite optimizar la energía con respecto a los parámetros libres α_{1s} y γ . Dichas energías, y sus respectivos parámetros (que hemos calculado con MATHEMATICA 12 utilizando el modelo de Díaz-García y Cruz [39]) los podemos apreciar en la tabla (1.14), para dos diferentes alturas de barrera de potencial, $V_o = 0.0$ y $V_o = 5.0$, y para cuatro diferentes sistemas isoelectrónicos, H⁻, He, Li⁺ y Be²⁺.

En principio de cuentas, ya podemos observar cómo es que el comportamiento del pa-

rámetro γ es el que esperaríamos en acuerdo con las condiciones de contorno impuestas a los sistemas. En primer lugar notamos que γ crece proporcionalmente con la berrera de confinamiento V_o , por lo que podemos anticipar que en el límite cuando $V_o \rightarrow \infty$ entonces $\gamma \rightarrow 1$, que corresponde al caso de confinamiento impenetrable. Por otro lado, también podemos notar que para radios de confinamiento grandes $r_o \rightarrow \infty$ tenemos que $\gamma \rightarrow 0$, por consiguiente recuperamos la función de onda de los sistemas libres.

	r_o	$V_o = 0.0$			$V_o = 5.0$		
		E_{1s^2}	α_{1s}	γ	E_{1s^2}	α_{1s}	γ
H^-	0.4				9.5214	0.0204	0.5057
	0.6				7.4245	0.1476	0.6384
	0.8	0.0000	0.9180	0.2099	4.5160	0.4420	0.6566
	1.2	-0.0225	0.0274	0.5560	1.6929	0.5300	0.6815
	1.6	-0.1161	0.4948	0.4338	0.6153	0.5370	0.6921
	2.0	-0.2409	0.6803	0.2950	0.1271	0.5380	0.6938
	4.0	-0.4533	0.6929	0.0009	-0.4200	0.6110	0.5493
	6.0	-0.4700	0.6912	0.0000	-0.4688	0.7013	0.0032
He	0.5	-0.2450	0.1520	0.5609	4.6434	0.9789	0.5896
	1.0	-2.2171	1.6470	0.2606	-1.6288	1.3757	0.5564
	1.5	-2.7556	1.6857	0.0005	-2.6254	1.6140	0.3217
	2.0	-2.8277	1.6654	0.0001	-2.8126	1.7120	0.0019
	3.0	-2.8460	1.6873	0.0000	-2.8460	1.6873	0.0011
	4.0	-2.8475	1.6876	0.0000	-2.8475	1.6876	0.0002
	6.0	-2.8477	1.6875	0.0000	-2.8477	1.6875	0.0000
	Li^+	0.4	-2.1872	1.4879	0.5011	1.3396	1.7740
0.6		-5.4508	2.3932	0.3505	-4.4616	2.2090	0.4955
0.8		-6.7323	2.8193	0.0008	-6.3522	2.5012	0.3440
1.2		-7.1810	2.6302	0.0005	-7.1533	2.6851	0.0006
1.6		-7.2145	2.6770	0.0001	-7.2137	2.6791	0.0003
2.0		-7.2211	2.6863	0.0001	-7.2210	2.6863	0.0002
4.0		-7.2227	2.6875	0.0001	-7.2227	2.6875	0.0002
6.0		-7.2227	2.6875	0.0000	-7.2227	2.6875	0.0001
Be^{2+}	0.4	-9.2151	3.0119	0.4123	-7.6639	2.9354	0.4822
	0.6	-12.8657	3.8199	0.0006	-12.4690	3.7628	0.1439
	0.8	-13.4931	3.5880	0.0004	-13.4249	3.6729	0.0006
	1.0	-13.5700	3.6387	0.0003	-13.5634	3.6504	0.0003
	2.0	-13.5976	3.6874	0.0000	-13.5976	3.6874	0.0001
	4.0	-13.5977	3.6875	0.0000	-13.5977	3.6875	0.0001
	6.0	-13.5977	3.6875	0.0000	-13.5977	3.6875	0.0000

Tabla 1.14. Energías y parámetros variacionales del estado base para los sistemas H^- , He, Li^+ y Be^{2+} como función del radio de la cavidad r_o para dos alturas de barrera de potencial. Estos cálculos los hemos realizado con el uso de MATHEMATICA 12.

En la figura (1.18) se muestra la evolución de las energías para tres diferentes sistemas (H^- , He y Be^{2+}) con el siguiente código de colores: azul para una altura de barrera $V_o = 0.0$, negro para $V_o = 5.0$ y verde para $V_o = \infty$. Las líneas continuas para el He y Be^{2+} , las líneas punteadas para el ión H^- , mientras tanto los símbolos corresponde a las energías reportadas por Marín y Cruz [31].

Al igual que ocurre con el átomo de hidrógeno bajo estas mismas condiciones de confinamiento, podemos ver, para estos tres sistemas, que sus respectivas energías crecen con mayor rapidez conforme aumenta el tamaño de la berrera y para barreras finitas dichas

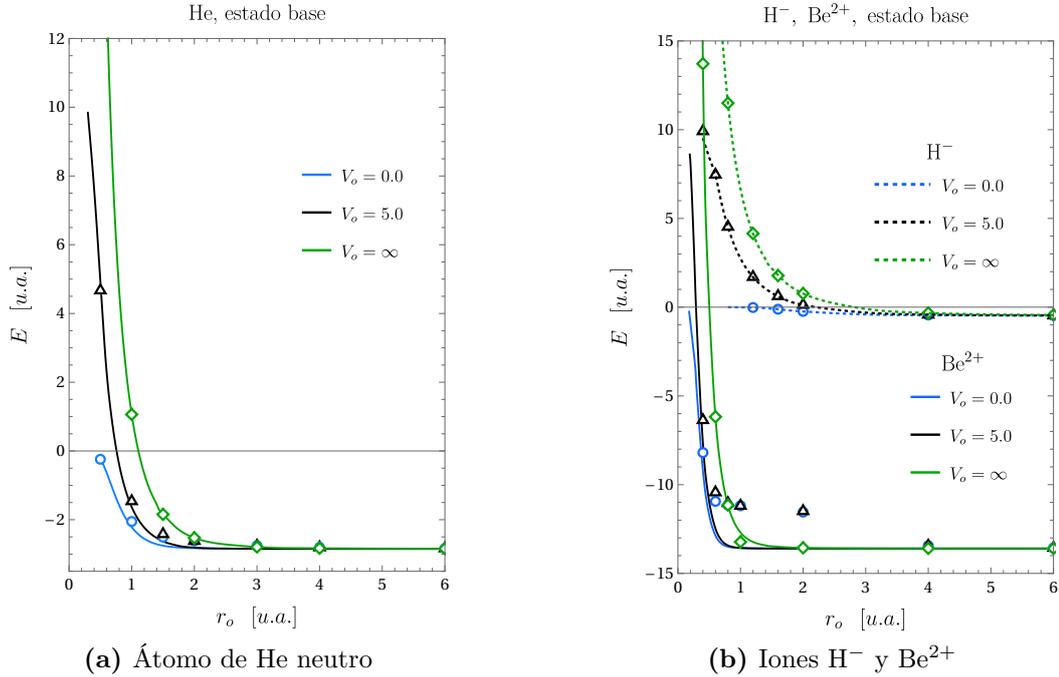


Figura 1.18. Evolución de la energía del estado base de algunos sistemas atómicos bajo condiciones de confinamiento con diferentes alturas de barrera de potencial V_o . Las líneas (continuas y punteadas) corresponden a la propuesta de función de onda de referencia [39], mientras que los símbolos (círculos, triángulos y diamantes) corresponden a la propuesta de referencia [31]).

energías tienen una cota máxima conforme se reduce el tamaño del radio de confinamiento y todas tienden al valor de la energía del sistema libre conforme $r_o \rightarrow \infty$. Esta tendencia asintótica es más o menos rápida en función de la altura de barrera de que se trate, más rápida para alturas de barrera pequeñas.

Ahora bien, si centramos nuestra atención en el comportamiento de las energías que vienen de las dos elecciones de función de onda de prueba, una función de onda rígida (1.112) con únicamente dos parámetros (símbolos) y otra más flexible (1.115) con tres parámetros (líneas continuas y punteadas), podemos notar ciertos detalles que puntualizaremos a continuación.

Para el ión H^- observamos una muy buena correspondencia entre ambos resultados (ver figura (1.18b)), tanto en su comportamiento cualitativo como cuantitativamente, aunque con una elección de función de onda con tres parámetros las energías mejoran un poco, puesto que están por debajo de las obtenidas de la función de onda rígida en 0.01-0.02 Hartrees en todo el intervalo de valores de r_o . Lo cual podría llevar a pensar que no existe mucha diferencia entre las funciones de onda dadas por (1.112) y (1.115), y esto se debe a que el parámetro variacional α_{1s} en la función de acoplamiento (1.111) de la función rígida se encuentra dentro del intervalo $0 \leq \alpha_{1s} \leq 1$ que cumple con los límites adecuados ya antes mencionados.

En el caso del átomo de He nos podemos percatar de una cosa, para alturas de barrera finita el comportamiento de las energías, calculadas con la función de onda rígida (1.112), pareciera ya no ser el más adecuado (ver figura (1.18a)), porque a pesar del hecho de que ésta decrece al aumentar r_o no lo hace con la suficiente rapidez. Lo que hace muy evidentes las diferencias con respecto a las energías obtenidas de la función de onda más flexible (1.115), esto en el intervalo $1.0 \leq r_o < 3.0$, donde se combinan dos efectos. Uno, el decaimiento de la exponencial aún no es tan pronunciado y dos, que aunque el factor α_{1s} en la función de acoplamiento se encuentra en el intervalo $[0, 1]$ éste sigue siendo un poco grande cercano a la unidad y va en aumento con r_o , contrario a lo que esperaríamos. Para $r_o > 3.0$, nuevamente vemos que el comportamiento vuelve a ser el adecuado sin importar que, en la función de acoplamiento $\alpha_{1s} > 1$, y es que el decaimiento exponencial en la función de onda interior domina sobre el efecto que pueda tener dicha función de acoplamiento.

Para los sistemas más pesados que estamos contemplando bajo estas condiciones de confinamiento, a saber, los iones Li^+ y Be^{2+} , ocurre algo muy parecido a lo mencionado para el He, pero dichas diferencias son mucho más evidentes conforme la carga nuclear Z se incrementa. Por ejemplo, para el He tenemos una máxima diferencia de energía < 0.5 , la máxima para el Li^+ es de ~ 1.0 , mientras que para el Be^{2+} se va hasta ~ 2.0 . Y para estos dos sistemas más pesados el parámetro α_{1s} en la función de acoplamiento es mayor a uno en el intervalo de radios de confinamiento r_o reportados.

Esta sencilla diferencia entre las funciones de onda elegidas, una con dos parámetros variacionales y otra con tres, pone de manifiesto la importancia que tiene una buena elección en las funciones ansatz que se utilizarán para estudiar los sistemas de interés. Además, esto nos brinda un buen ejemplo de por qué es relevante conocer las soluciones exactas que se tienen para el sistema más simple, el átomo de hidrógeno bajo diferentes efectos de limitación espacial, para tomarlas como punto de partida y poder proponer posibles soluciones aproximadas para sistemas más complejos, como lo son sistemas de dos o más electrones.

1.2.3. Limitación espacial por un plano impenetrable

En secciones anteriores ya hemos considerado el átomo de hidrógeno en el espacio semi-infinito y cercano al plano que lo divide, dicho plano es considerado como una pared rígida, impenetrable e infinita. Pudimos estudiar el problema y ver que éste admite solución exacta, además de poder comparar los resultados contra los obtenidos del tratamiento variacional utilizando dos diferentes funciones de onda ansatz que nos permitieron percatarnos de la importancia en la buena elección de éstas.

Ahora corresponde estudiar al átomo de He bajo estas mismas condiciones de confinamiento. Aquí estamos interesados en la evolución de la energía del estado fundamental y en la distribución electrónica del sistema, ambas como función de la distancia perpendicular entre la pared y el núcleo atómico con carga Z . Al tratarse de un sistema de dos

electrones sabemos que éste no admite solución exacta por lo cual el tratamiento con el que se aborda el problema es el modelo variacional, basado en el trabajo realizado por Cruz, Ley-Koo y Cabrera-Trujillo [44], donde la propuesta de las funciones de onda de prueba es la misma que ya hemos usado para el átomo de hidrógeno en esta misma configuración.

Método variacional directo

Recordemos que, dada la configuración del sistema completo conviene el uso de las coordenadas esféricas prolatas (ecuaciones (1.60)), la figura (1.8) muestra un esquema de este sistema de coordenadas de revolución, las cuales ya hemos visto con anterioridad.

El potencial en el hamiltoniano (1.79), al cual está sometido el sistema tiene las contribuciones de los dos electrones atraídos por el núcleo más el potencial de repulsión electrónica, esto en el semi-espacio definido por $0 < \eta \leq 1$, mientras que la otra mitad del espacio ($-1 \leq \eta \leq 0$) se encuentra inaccesible al sistema debido a una barrera de potencial limitante impenetrable en $\eta = 0$. En la representación de las coordenadas que utilizaremos la expresión para el potencial es la siguiente

$$\hat{V}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \begin{cases} -\frac{Z}{D(\xi_1 - \eta_1)} - \frac{Z}{D(\xi_2 - \eta_2)} + \frac{1}{r_{12}} & \eta_1, \eta_2 \in (0, 1]; \quad \xi_1, \xi_2 \in [1, \infty) \\ \infty & \eta_1 = \eta_2 = 0; \quad \xi_1, \xi_2 \in [1, \infty) \end{cases}, \quad (1.116)$$

donde la coordenada relativa interelectrónica es función de la coordenadas de ambos electrones, es decir, $r_{12} = r_{12}(\xi_1, \eta_1, \xi_2, \eta_2)$, de manera que, para representar el potencial repulsivo entre electrones es necesario hacer uso del desarrollo multipolar en coordenadas esféricas prolatas, que mostramos en la siguiente expresión

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1}{D} \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell + 1) \sum_{m=0}^{\ell} \delta_m i^m \left[\frac{(\ell - m)!}{(\ell + m)!} \right]^2 \mathcal{P}_{\ell}^m(\eta_1) \mathcal{P}_{\ell}^m(\eta_2) \mathcal{Q}_{\ell}^m(\xi_{<}) \mathcal{Q}_{\ell}^m(\xi_{>}) \cos(m(\phi_1 - \phi_2)), \quad (1.117)$$

con $\delta_0 = 1$ y $\delta_m = 2$ para $m > 0$, y las funciones asociadas de Legendre de primera y segunda especie respectivamente, $\mathcal{P}_{\ell}^m(x)$ y $\mathcal{Q}_{\ell}^m(x)$, recordemos que estamos interesados en el estado base, lo cual significa que $m = 0$ y la expresión (1.117) se simplifica considerablemente y resulta en

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1}{D} \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell + 1) \mathcal{P}_{\ell}(\eta_1) \mathcal{P}_{\ell}(\eta_2) \mathcal{Q}_{\ell}(\xi_{<}) \mathcal{Q}_{\ell}(\xi_{>}). \quad (1.118)$$

En acuerdo con las condiciones de frontera impuestas por la geometría del problema, la solución a la ecuación de Schrödinger asociada tiene que satisfacer que la función de onda se anule sobre el plano que divide al espacio, esto es en $\eta_1 = 0$ y/o $\eta_2 = 0$, lo cual conduce a que

$$\Psi(\xi_1, \eta_1, \xi_2, \eta_2)|_{\eta_1=0} = \Psi(\xi_1, \eta_1, \xi_2, \eta_2)|_{\eta_2=0} = 0,$$

además la otra condición necesaria es que en el límite $\xi_j \rightarrow \infty$ ($j = 1, 2$) la función de onda debe tender a cero, lo cual permite que ésta sea cuadrado integrable,

$$\lim_{\xi_1 \rightarrow \infty} \Psi(\xi_1, \eta_1, \xi_2, \eta_2) = \lim_{\xi_2 \rightarrow \infty} \Psi(\xi_1, \eta_1, \xi_2, \eta_2) = 0.$$

Ya con las condiciones de contorno y el comportamiento de la función ansatz bien establecidas, recordemos que el laplaciano en coordenadas esferoidales prolatas está dado por la ecuación (C.10) (apéndice C), pero cabe aclarar que como estamos tratando con dos partículas ahora cada uno de los dos laplacianos en el hamiltoniano (1.79) actuará sobre las funciones de onda orbitales correspondientes a las coordenadas respectivas para cada uno de los electrones.

Para construir la función de onda del estado base, de acuerdo con la ecuación (1.82), esta función de dos electrones se expresa en las nuevas coordenadas, y es de la forma $\Psi_{1s^2}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \{\alpha, \beta\}) = \psi_{1s}(\xi_1, \eta_1)\psi_{1s}(\xi_2, \eta_2) \chi^{(S)}(\alpha, \beta)$ (nuevamente, como solo se trata del estado base hemos omitido el superíndice (S) para distinguir entre estados singuletes y triplete), que recordemos se construye a partir del determinante de Slater (1.80) y las funciones espín-orbital. Aquí la propuesta [44] para los orbitales espaciales de un electrón están dadas por la ecuación (1.78) que incluye un factor de corte que permite cumplir con las condiciones de contorno tipo Dirichlet impuestas por la geometría del problema, entonces, dichos orbitales son

$$\psi_{1s}(\xi_1, \eta_1) = N_{1s} e^{-\alpha_{1s} D(\xi_1 - \eta_1)} f(\eta_1), \quad \psi_{1s}(\xi_2, \eta_2) = N_{1s} e^{-\alpha_{1s} D(\xi_2 - \eta_2)} f(\eta_2), \quad (1.119)$$

donde N_{1s} es la constante de normalización, α_{1s} el parámetro variacional, $f(\eta_1) = \eta_1$ y $f(\eta_2) = \eta_2$ las funciones de corte que cumplen con las condiciones de frontera en $\eta_1 = \eta_2 = 0$.

La energía del estado base es entonces, $E_{1s^2}(\alpha_{1s}) = \langle \Psi_{1s^2} | \hat{H} | \Psi_{1s^2} \rangle$, y como podemos observar, dicha energía únicamente depende de un parámetro variacional y es por eso que optimizamos con respecto a éste, así que para una distancia núcleo-pared dada la optimización de la energía es

$$\frac{\partial E_{1s^2}}{\partial \alpha_{1s}} = 0.$$

La tabla (1.15) presenta los valores de energía del estado base del He y del ión He^+ y su evolución como función de la distancia entre la carga nuclear Z y la pared, además de los respectivos parámetros variacionales que las optimizan. Estos resultados son los reportados por Cruz y colaboradores [44].

Además de la tabla (1.15), una cosa más que nos ayuda a visualizar el comportamiento energético de estos sistemas es la gráfica que se muestra en la figura (1.19). Aquí es posible observar un comportamiento similar a lo que ocurre con el átomo de hidrógeno bajo estas mismas condiciones de limitación espacial, un monótono crecimiento en la energía conforme el núcleo de cada uno de los sistemas se acerca a la pared, para el He la

D	He		He ⁺	
	E_{1s^2}	α_{1s}	E_{1s^2}	α_{1s}
0.01	-0.4950	0.3181	-0.4070	0.4088
0.05	-0.5310	0.3449	-0.4400	0.4477
0.10	-0.5830	0.3844	-0.4880	0.5061
0.50	-1.4100	0.9771	-1.1960	1.2968
1.00	-2.3110	1.3394	-1.7460	1.6363
2.00	-2.7280	1.4762	-1.9490	1.7771
3.00	-2.8010	1.5333	-1.9810	1.8411
4.00	-2.8240	1.5680	-1.9900	1.8781
5.00	-2.8330	1.5906	-1.9940	1.9015
10.00	-2.8460	1.6415	-1.9980	1.9502
∞	-2.8570	1.6764	-1.9990	1.9950

Tabla 1.15. Energía del estado fundamental del He y He⁺ como función de la distancia D a la pared de potencial infinito, además de los correspondientes parámetros variacionales. Resultados publicados por Cruz y colaboradores [44].

línea continua azul y para el He⁺ la línea punteada negra. Y no solo eso, sino que además las energías entre estos dos sistemas se acercan entre sí conforme la distancia entre los núcleos y la pared tiende a cero.

De lo aprendido en el estudio del hidrógeno y como es de esperar, la energía del estado fundamental de ambos sistemas evoluciona de un estado con simetría s a un estado con simetría $2p_\sigma$ cuando el sistema está muy cercano a la pared. Sin embargo, como hemos visto de la solución exacta [32, 33], el estado base de los sistemas hidrogenoides situados sobre la pared ($D = 0$) corresponden a un estado $2p_z$ con energía $E = -Z^2/8 = -0.5$ para el He⁺, mientras que aquí vemos una pequeña diferencia contra el cálculo variacional que tiende a un valor un poco más alto $E(D = 0.01) \approx -0.4$. Esta diferencia se debe a la rigidez de la función de onda espacial de un electrón, ecuación (1.119), que ha sido utilizada en este caso para construir la función de onda total, este efecto se evidencia cuando tratamos con distancias muy pequeñas ($D \ll 1$) entre la pared y el núcleo. A pesar de de este hecho, este modelo (ecuación (1.119)) de orbital espacial demuestra ser lo suficientemente adecuado y simple como para poder obtener resultados confiables en el rango de distancias de interés.

La figura (1.20) muestra los contornos de densidad del átomo de He para un conjunto de posiciones relativas núcleo-pared, donde se puede apreciar la evolución del tipo de simetría

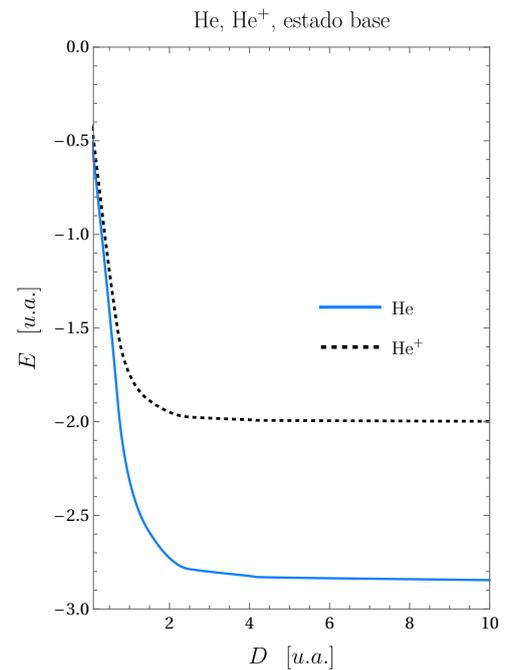


Figura 1.19. Energía del estado base de los sistemas He y He⁺ como función de la distancia núcleo-pared.

a la cual es sometida la nube electrónica, que va de una simetría tipo s (esférica) a una simetría p_σ , lo cual resulta en una fuerte deformación de la nube que a su vez conlleva a un incremento en el momento dipolar del átomo ya sea neutro o una vez ionizado. Más adelante estudiaremos cómo es que evoluciona el momento dipolar para sistemas multielectrónico sometidos a diferentes condiciones de limitación espacial.

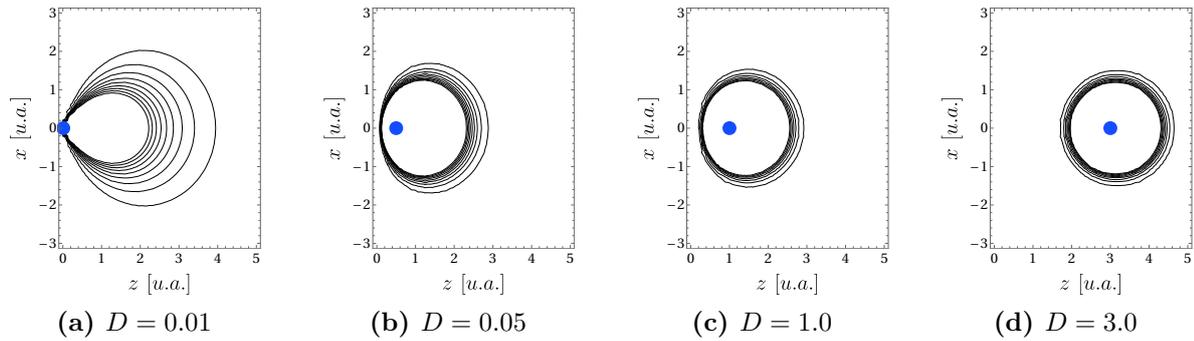


Figura 1.20. Contornos de la densidad electrónica para el estado base del He que muestran la distorsión de la nube electrónica conforme el átomo se acerca a una pared impenetrable ubicada en el plano $z = 0$.

Capítulo 2

Dos enfoques originales en el estudio de átomos multielectrónicos

Ahora bien, hasta aquí ya hemos analizado (y en algunos casos se han reproducido algunos resultados ya publicados con anterioridad, además de varios otros nuevos resultados de interés) las soluciones exactas a las eigenenergías para el átomo de hidrógeno. Además hemos hecho una revisión de algunos de los métodos aproximados, tales como el perturbativo y el variacional, para analizar sistemas cuánticos de uno y dos electrones bajo diferentes condiciones de confinamiento. Esto a manera de entender cómo es que funcionan los métodos aproximados cuando tratamos con sistemas que no admiten solución exacta. También pudimos comprobar la eficacia de estos métodos alternos para obtener resultados lo bastante confiables que nos permiten conocer el comportamiento de sistemas más complejos e intrincados y con geometrías distintas a la esférica.

A continuación abordaremos el problema de átomos multielectrónicos sometidos a diferentes condiciones de confinamiento espacial, para ello haremos un breve repaso sobre algunas de las teorías utilizadas para estudiar este tipo de sistemas multielectrónicos (átomos), centrando nuestra atención en la teoría del funcional de la densidad (DFT por sus siglas en inglés: *Density Functional Theory*) [72].

En el caso de un sistema atómico aislado formado por un núcleo de carga Z y N electrones, la ecuación de Schrödinger estacionaria electrónica está dada por

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{x}^N) = E\Psi(\mathbf{x}^N), \quad (2.1)$$

donde E es la energía electrónica para un estado dado por la función de onda $\Psi(\mathbf{x}^N)$ debidamente representada para el sistema de N electrones

$$\Psi(\mathbf{x}^N) = \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N), \quad (2.2)$$

donde las coordenadas \mathbf{x} incluyen las coordenadas espaciales (\mathbf{r}) y las coordenadas de espín (α, β), y \hat{H} es el operador hamiltoniano electrónico no-relativista, el cual está dado

dentro de la aproximación Born-Oppenheimer y se expresa como

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \nabla_j^2 - \sum_{j=1}^N \frac{Z}{r_j} + \sum_{j=1}^N \sum_{k>j}^N \frac{1}{r_{jk}}, \quad (2.3)$$

en donde se tienen los términos correspondientes al operador de energía cinética de los electrones (primer lugar), en segundo lugar a la interacción coulombiana electrón-núcleo y en tercer lugar a la interacción coulombiana entre electrones.

Como puede apreciarse de la estructura del hamiltoniano (2.3), la solución exacta a la ecuación de Schrödinger (ecuación (2.1)) para el sistema multielectrónico es imposible de obtener debido al término de interacción electrón-electrón. Esto fue posible constatarlo en el caso del átomo de helio. Para sistemas de más de dos electrones el problema se vuelve aún más complejo y es necesario, entonces, recurrir a metodologías más poderosas para obtener la solución de la ecuación de Schrödinger más próxima a la exacta, en este caso, aún para el sistema libre. En este contexto, nos referimos al método de campo auto-consistente de Hartree y de Hartree-Fock. Sin embargo, no siempre es necesario resolver la ecuación de Schrödinger para lograr una descripción físicamente plausible de las propiedades electrónicas del sistema, por lo que, en el curso del tiempo se han desarrollado teorías aproximadas bien fundamentadas físicamente, como lo es la teoría del funcional de la densidad DFT.

Con el fin de apreciar los aspectos teóricos más relevantes de los principales enfoques arriba mencionados, en este capítulo haremos una revisión resumida de sus características para así comprender la complejidad de su implementación para estudiar el efecto de confinamiento de átomos multielectrónicos por fronteras con diferentes geometrías.

2.1. Campos autoconsistentes SCF

La mayoría de las descripciones de la estructura atómica se basan en la **aproximación orbital**. En ésta se supone que cada electrón ocupa su propio orbital atómico y ese orbital se asemeja en gran manera a uno de los orbitales hidrogenoides. Esta es la justificación de expresar la estructura electrónica de un átomo en término de una configuración $1s^2 2s^2 2p^6$ tal como para el átomo de neón (Ne). Así que la función de onda para este sistema bajo esta aproximación se escribe de acuerdo con el principio de exclusión de Pauli, dado por la ecuación (1.80), con $N = 10$.

En este sentido, tenemos que la estructura electrónica de un átomo multielectrónico consiste de una serie concéntrica de capas de densidad electrónica, donde una capa se conforma de todos los orbitales con un valor dado de n (número cuántico principal). Así pues, nos referimos a la capa-K para $n = 1$, la capa-L para $n = 2$, la capa-M para $n = 3$, y así sucesivamente. A su vez, cada capa está conformada por n subcapas, que son los orbitales con un valor común de ℓ , y hay $2\ell + 1$ orbitales independientes en una subcapa. En un átomo hidrogenoide todas las subcapas están degeneradas, pero en

átomos multielectrónicos esto no ocurre así, ya que la degeneración se remueve debido a la interacción interelectrónica, aunque no del todo, y a pesar de que los miembros de una subcapa determinada permanecen degenerados (por lo que los tres orbitales $2p$ están degenerados en todos los átomos), las subcapas corresponden a energías diferentes. Por lo general, para los electrones de valencia, al menos, las energías de las subcapas se encuentran en el orden $s < p < d < f$, pero hay desviaciones a esta regla simple.

La explicación del orden de las subcapas se basa en la **aproximación de campo central**. Aquí el potencial repulsivo entre electrones $\sum_{k>j} r_{jk}^{-1}$, que es altamente complicado, se suple por un potencial central debido a una carga puntual negativa efectiva $-\sigma_n$ centrada en el núcleo. Así, el potencial central que repele al j -ésimo electrón es σ_n/r_j , donde la cantidad σ_n es conocida como la **constante nuclear de apantallamiento**. Como resultado de esta aproximación, la carga nuclear Z es reducida a $Z_{eff} = Z - \sigma_n$.

Los orbitales atómicos óptimos son obtenidos como resultado de resolver numéricamente la ecuación de Schrödinger (2.1). La idea original fue propuesta por Hartree en 1928, y es conocida con el nombre **método de campo autoconsistente** (SCF por sus siglas en inglés: *Self-Consistent-Field*) [76], que después fue mejorado por Fock y Slater en 1930 cuando incluyeron los efectos debidos al intercambio de electrones, los orbitales obtenidos por estos métodos son conocidos como orbitales Hartree-Fock (HF).

La suposición sobre la cual está fundamentada esta metodología es que: *"cualquier electrón en un átomo se puede considerar moviéndose bajo la acción de un potencial central promedio, el cual es considerado esféricamente simétrico, debido a los demás electrones y al núcleo, y que además dicho potencial puede ser expresado como el de una única carga centrada en el núcleo"* (Z_{eff}). Ésta es la aproximación de campo central, pero no se asume que la carga Z_{eff} tenga un valor fijo. Entonces, la ecuación de Schrödinger se puede resolver numéricamente para el electrón de interés y para el potencial central promedio, esto tomando en cuenta que la carga total dentro de la esfera, definida por la posición del electrón, varía según la distancia del electrón al núcleo.

Este enfoque supone que las funciones de onda de los demás electrones son todas conocidas, lo cual permite calcular el potencial central promedio. En general esto no es así, por lo cual, para comenzar el cálculo se debe partir de alguna aproximación para las funciones de onda desconocidas, y una buena aproximación para comenzar el cálculo son los *orbitales tipo Slater* (STOs por sus siglas en inglés: *Slater Type Orbitals*. Apéndice I). De esta manera se puede resolver la ecuación de Schrödinger para este electrón y el proceso se repite para todos los demás electrones en el átomo. Al final de esta primera ronda de cálculos obtenemos un conjunto de funciones de onda mejoradas para todos los electrones, las cuales se utilizan luego para calcular el potencial central promedio y el ciclo de cálculos se vuelve a realizar.

Este ciclo es repetido hasta que el conjunto de funciones de onda mejoradas no difiera significativamente de las funciones de onda con las cuales se inició el último ciclo. Las funciones de onda son entonces autoconsistentes y son consideradas como una buena

aproximación a la función de onda real de un sistema de varios electrones.

En las siguientes dos secciones presentamos de manera más formal los elementos de la teoría de Hartree y de Hartree-Fock arriba descritas.

2.1.1. El método de campo autoconsistente de Hartree

De acuerdo con la ecuación (2.3), el hamiltoniano de un átomo multielectrónico se puede expresar como

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \sum_{j=1}^N \left[-\frac{1}{2} \nabla_j^2 - \frac{Z}{r_j} \right] + \sum_{j=1}^N \sum_{k>j}^N \frac{1}{r_{jk}} \\ &= \sum_{j=1}^N \hat{\mathcal{H}}_j + \sum_{j=1}^N \sum_{k>j}^N \frac{1}{r_{jk}},\end{aligned}\tag{2.4}$$

donde $\hat{\mathcal{H}}$ es el operador hamiltoniano hidrogenoide.

En el método de campo autoconsistente de Hartree se procede de la siguiente manera [76, 77]. Primero queremos encontrar un potencial central promedio que actúa sobre el j -ésimo electrón, el cual denotaremos como $\hat{U}_o(\mathbf{r}_j)$, tal que podamos reescribir la ecuación (2.4) de la siguiente manera

$$\hat{H} = \sum_{j=1}^N \left[\hat{\mathcal{H}}_j + \hat{U}_o(\mathbf{r}_j) \right] + \sum_{j=1}^N \left[\sum_{k>j}^N \frac{1}{r_{jk}} - \hat{U}_o(\mathbf{r}_j) \right],$$

de tal manera que se impone la condición

$$\langle \Psi | \sum_{j=1}^N \left[\hat{U}_o(\mathbf{r}_j) - \sum_{k>j}^N \frac{1}{r_{jk}} \right] | \Psi \rangle \approx 0,$$

de modo que el potencial central promedio represente lo mejor posible a la interacción electrón-electrón, es decir, $\hat{U}_o(\mathbf{r}_j) \approx \sum_{k>j}^N \frac{1}{r_{jk}}$, con la función de onda del sistema igual a

$\Psi(\mathbf{r}^N) = \psi_a(\mathbf{r}_1) \psi_b(\mathbf{r}_2) \dots \psi_z(\mathbf{r}_N)$, el producto de N funciones orbitales de un solo electrón, las cuales se encuentran normalizadas y poseen la estructura $\psi_a(\mathbf{r}_j) = R_a(r_j) Y_{\ell_j}^{m_j}(\theta_j, \phi_j)$.

Esto como resultado de que el potencial efectivo es un potencial central, es decir, $\hat{V}_{ef}(\mathbf{r}_j) = \hat{V}_{ef}(r_j)$. A pesar de la forma general de estas funciones de onda, éstas no son necesariamente tipo hidrogenoides. Así que el problema se reduce al de N electrones en un campo central efectivo, esto es,

$$\hat{V}_{ef}(r_j) = \hat{U}_o(r_j) - \frac{Z}{r_j},\tag{2.5}$$

tal que el hamiltoniano del sistema de los N electrones (ecuación (2.4)) se puede representar como una suma de hamiltonianos de partícula independiente

$$\hat{H} = \sum_{j=1}^N \left[-\frac{1}{2} \nabla_j^2 + \hat{V}_{ef}(r_j) \right]. \quad (2.6)$$

Para llevar a cabo la autoconsistencia, inicialmente se propone una función de onda. Una elección razonable es utilizar un producto de orbitales tipo hidrogenoide, esta fue la propuesta hecha por Hartree, lo cual conduce a que la función de onda total inicial es la que denotamos como

$$\Psi^{(0)}(\mathbf{r}^N) = \psi_a^{(0)}(\mathbf{r}_1) \psi_b^{(0)}(\mathbf{r}_2) \dots \psi_z^{(0)}(\mathbf{r}_N). \quad (2.7)$$

Con esta función de onda propuesta es posible calcular el potencial central promedio para el electrón etiquetado con el subíndice 1, como muestra la siguiente ecuación

$$\langle \hat{U}_o(r_1) \rangle = \langle \Psi^{(0)} | \sum_{k>1} \frac{1}{r_{1k}} | \Psi^{(0)} \rangle.$$

Con lo cual ya podemos determinar el potencial efectivo (2.5) sobre el primer electrón $\hat{V}_{ef}(r_1)$ y resolver la ecuación de Schrödinger para $\psi_a^{(1)}(\mathbf{r}_1)$, que será una función orbital mejorada para el electrón 1,

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 + \hat{V}_{ef}(r_1) \right] \psi_a^{(1)}(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_a^{(1)} \psi_a^{(1)}(\mathbf{r}_1), \quad (2.8)$$

donde $\varepsilon_a^{(1)}$ es la energía orbital del estado a del primer electrón en esta etapa de la aproximación. Nótese que, el número de ecuaciones a resolver es N para los N orbitales ocupados.

De aquí, obtenemos un conjunto de soluciones para $\psi_a^{(1)}(\mathbf{r}_1)$ donde el número de nodos $\tau = n - \ell - 1$ en el intervalo $0 \leq r < \infty$ es cero para el estado más bajo de energía y aumenta en uno para cada estado superior. Así se puede definir el número cuántico principal $n = \ell + 1 + \tau$ ($\tau = 0, 1, 2, \dots$) y tenemos orbitales $1s, 2s, 2p$, etcétera, al igual que en los átomos tipo hidrogenoides, aunque la función radial $R_a(r)$ no es una función hidrogenoide (como la de la ecuación (1.9)). Del conjunto de soluciones $\psi_a^{(1)}(\mathbf{r}_1)$ tomamos la que corresponde al orbital que estamos mejorando, por ejemplo, si el electrón 1 es un electrón $1s$ en el átomo de Be ($1s^2 2s^2$), entonces $\hat{V}_{ef}(r_1)$ se calcula a partir de los orbitales supuestos de un electrón $1s$ y dos electrones $2s$ y usamos la solución $\psi_a^{(1)}(\mathbf{r}_1)$ con $\tau = 0$ para encontrar un orbital $1s$ mejorado.

Para calcular el potencial efectivo sobre el electrón 2, $\hat{V}_{ef}(r_2)$, ahora la nueva función de onda es $\Psi^{(1)}(\mathbf{r}^N) = \psi_a^{(1)}(\mathbf{r}_1) \psi_b^{(0)}(\mathbf{r}_2) \dots \psi_z^{(0)}(\mathbf{r}_N)$, para después resolver la ecuación de Schrödinger para el orbital mejorado $\psi_b^{(1)}(\mathbf{r}_2)$. El proceso se continua así hasta tener un conjunto de orbitales mejorados para los N electrones. Después regresamos al electrón

1 y repetimos todo el proceso. Continuamos el cálculo de los orbitales mejorados hasta que ya no existan cambios significativos en la función de onda total y las energías entre una iteración y la siguiente. El conjunto final de orbitales nos da la función de campo autoconsistente de Hartree.

Cabe mencionar algo de suma importancia, y es que la suma de las energías orbitales no es la energía total del átomo, dado que para tal suma se toman en cuenta todas las interacciones electrón-electrón dos veces, es por esto que para obtener la energía total necesitamos eliminar los efectos del doble conteo, lo cual se hace de la siguiente manera [77]

$$E_H = \sum_{j=1}^N \varepsilon_j - \sum_{j=1}^N \sum_{k>j}^N J_{jk}, \quad (2.9)$$

donde J_{jk} son las integrales de Coulomb y están dadas por la expresión (1.100).

2.1.2. El método de campo autoconsistente de Hartree-Fock

La repulsión electrón-electrón es de suma importancia y debe ser incluida en cualquier tratamiento de estructura electrónica precisa. En el método de Hartree-Fock se utiliza una función de onda construida a partir del determinante de Slater (ecuación (1.80)), con los espín-orbitales como elementos que lo conforman, con los que ya hemos trabajado con anterioridad. de tal modo que la función de onda inicial es denotada como $\Psi^{(0)}(\mathbf{x}^N)$ y de la misma manera los espín-orbitales que la conforman se denotan como $\psi_a^{(0)}(\mathbf{x})$.

Los espín-orbitales que generan la función de onda determinante mejorada de N electrones se encuentra utilizando la teoría variacional, que implica minimizar la relación de Rayleigh $E = \langle \Psi^{(0)} | \hat{H} | \Psi^{(0)} \rangle / \langle \Psi^{(0)} | \Psi^{(0)} \rangle$, sujeto a la condición de que los espín-orbitales son ortonormales. Esta metodología fue introducida por Fock y Slater en 1930, y un cálculo SCF que utiliza espín-orbitales antisimetrizados se llama **cálculo de Hartree-Fock** (HF-SCF) [76, 77].

Para realizar un cálculo HF para el estado fundamental de un átomo comenzamos con la función de onda antisimétrica, $\Psi^{(0)}(\mathbf{x}^N)$ construida a partir de la ecuación (1.80), luego llevamos a cabo el proceso iterativo SCF hasta que no obtengamos más mejoras de los N espín-orbitales. Esto da como resultado la función de onda de HF del estado fundamental.

La aplicación de este procedimiento de minimización conduce a las ecuaciones de HF para los espín-orbitales individuales, la ecuación de HF para el espín-orbital mejorado del electrón 1 es

$$\hat{F}_1 \psi_a^{(1)}(\mathbf{x}_1) = \varepsilon_a^{(1)} \psi_a^{(1)}(\mathbf{x}_1), \quad (2.10)$$

donde $\varepsilon_a^{(1)}$ es la energía orbital, mientras que \hat{F}_1 es el operador de Fock (o Hartree-Fock) del electrón 1, que corresponde al hamiltoniano efectivo de HF, sin embargo, el operador \hat{F}_1 contiene términos adicionales en comparación con el hamiltoniano de Hartree efectivo dado por los términos entre corchetes en la ecuación (2.8). La expresión de HF para la

energía total del átomo involucra integrales de intercambio K_{jk} (al igual que ocurre para el caso del átomo de helio, ecuación (1.101)), que proviene de la antisimetría de la función de onda, en adición a las integrales de Coulomb, ecuación (1.100), que surgen en la energía de Hartree, de manera que la energía total de HF es

$$E_{HF} = \sum_{j=1}^N \varepsilon_j - \sum_{j=1}^N \sum_{k>j}^N (J_{jk} - K_{jk}), \quad (2.11)$$

El operador de Fock, definido en la ecuación (2.10), depende de los N espín-orbitales ocupados, sin embargo, una vez determinados estos espín-orbitales, el operador de Fock puede ser tratado como un operador hermitiano bien definido y, como otros operadores hermitianos, tiene un número infinito de funciones propias, en otras palabras, hay un número infinito de espín-orbitales $\psi_a(\mathbf{x})$ con una energía propia ε_a que resuelven la ecuación de eigenvalores. En la práctica tenemos que conformarnos con resolver esta ecuación de eigenvalores para un número finito \mathcal{M} de espín-orbitales, con $\mathcal{M} \geq N$.

Los \mathcal{M} espín-orbitales optimizados obtenidos al completar el procedimiento HF-SCF se arreglan en orden de energía orbital creciente, y los N espín-orbitales de menor energía se denominan orbitales ocupados. Los espín-orbitales $\mathcal{M}-N$ restantes que quedan desocupados se denominan orbitales virtuales, que también son accesibles al sistema. La función de onda determinante de N electrones compuesta por los N espín-orbitales ocupados es la correspondiente al estado fundamental de HF para el átomo, y la denotaremos $\Psi(\mathbf{x}^N)$. Al ordenar las energías orbitales y analizar los patrones nodales radiales y angulares de las partes espaciales de los espín-orbitales, podemos identificar un espín-orbital como un 1s-espín-orbital, un 2s-espín-orbital, etc.

Las densidades electrónicas calculadas a partir de las funciones de onda de HF son bastante precisas y esto lo podemos observar de la figura (2.1), que compara la función de distribución radial del argón (Ar) calculada por el método de HF con la función de distribución radial experimental encontrada por difracción de electrones.

Otra cosa importante a mencionar es que se puede demostrar que la energía orbital ε_a , en las ecuaciones de Hartree-Fock (2.10), es una buena aproximación al negativo de la energía necesaria para ionizar un átomo de subcapa cerrada al eliminar un electrón del espín-orbital $\psi_a(\mathbf{x})$ (teorema de Koopmans)

$$I_a \approx -\varepsilon_a,$$

con I_a la energía de ionización.

Originalmente los cálculos HF para átomos se realizaban mediante el uso de métodos numéricos para resolver la ecuación de eigenvalores (2.10) y los orbitales resultantes eran dados como tablas de funciones radiales para varios valores de r . Tiempo después, en 1951, Roothaan propuso representar los orbitales HF como combinaciones lineales de un conjunto completo de funciones conocidas, llamadas funciones de base $\varphi_j(\mathbf{r})$. De manera que la parte espacial de los espín-orbitales se puede expresar como una combinación lineal

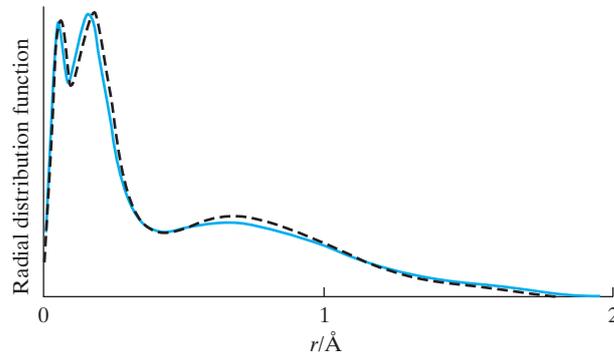


Figura 2.1. Función de distribución radial del argón en función de r . La línea punteada corresponde al cálculo HF, la línea continua es el resultado de datos de difracción de electrones. Imagen tomada del libro de *Quantum Chemistry*, Ira N. Levine [77].

de dichas funciones de base

$$\psi_a(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^{\infty} c_j \varphi_j(\mathbf{r}), \quad (2.12)$$

donde las funciones $\varphi_j(\mathbf{r})$ son algún conjunto completo de funciones. Los coeficientes c_j son determinados mediante el procedimiento iterativo SCF, y ya que las funciones $\varphi_j(\mathbf{r})$ forman un conjunto completo este desarrollo en serie es válido. Este procedimiento es fácil de implementar computacionalmente y permite encontrar las funciones de onda de HF mediante técnicas convencionales de álgebra matricial.

Un conjunto base de funciones de onda espaciales propuesta para los cálculos HF es el conjunto de orbitales tipo Slater STOs (Apéndice I). Para obtener una representación verdaderamente precisa de los orbitales Hartree-Fock-Slater (HFS) tendríamos que incluir un número infinito de orbitales de Slater en las expansiones. En la práctica, se pueden obtener resultados muy precisos utilizando solo unos pocos orbitales de Slater elegidos (otra posibilidad es utilizar funciones de base de tipo gaussianas, GTOs por sus siglas en inglés: *Gaussian Type Orbitals*).

El conjunto de orbitales tipo Slater ya normalizados son

$$\varphi_{nlm}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{(2\alpha_{nl})^n}{(2n)!}} r^{n-1} e^{-\alpha_{nl}r} Y_{\ell}^m(\theta, \phi), \quad (2.13)$$

con α_{nl} el parámetro orbital.

En 1974 Clementi y Roetti [62] realizaron cálculos HF para el estado base y algunos estados excitados de los primeros 54 elementos de la tabla periódica, por ejemplo, la función HF para el estado base del He es

$$\Psi_{1s^2}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \{\alpha, \beta\}) = \psi_{1s}(\mathbf{r}_1)\psi_{1s}(\mathbf{r}_2)\chi^{(S)}(\alpha, \beta),$$

con $\chi^{(S)}(\alpha, \beta)$ dada por la ecuación (1.86). Clementi y Roetti expresaron las funciones orbitales 1s como una combinación lineal de cinco orbitales 1s tipo Slater,

$$\psi_{1s}(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^5 c_j \varphi_{1s}^{(j)}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sum_{j=1}^5 c_j (\alpha_{1s}^{(j)})^{3/2} e^{-\alpha_{1s}^{(j)} r},$$

donde los coeficientes en el desarrollo son $c_1 = 0.76838$, $c_2 = 0.22346$, $c_3 = 0.04082$, $c_4 = -0.00994$, $c_5 = 0.00230$ y los parámetros orbitales $\alpha_{1s}^{(1)} = 1.41714$, $\alpha_{1s}^{(2)} = 2.37682$, $\alpha_{1s}^{(3)} = 4.39628$, $\alpha_{1s}^{(4)} = 6.52699$ y $\alpha_{1s}^{(5)} = 7.94252$, y la energía HF es $E_{HF} = -77.9eV$ mientras que la energía experimental es $E_{exp} = -79.0eV$, así mismo la energía orbital HF es $\varepsilon_{1s} = -25.0eV$ y el potencial de ionización del He es $I_{exp} = -24.6eV$. Lo cual demuestra que con el uso de unos pocos términos se pueden obtener resultados adecuados.

Cálculos Hartree-Fock restringidos y no restringidos

En los cálculos HF-SCF [76] es usual que cuando se trata con átomos cuyos estados corresponden a capas cerradas, es decir, que el número total de electrones N siempre es par, la suposición que se hace sobre la componente espacial de los espín-orbitales es que éstas sean idénticas para cada miembro de un par de electrones, lo que lleva a tener $N/2$ orbitales espaciales de la forma $\psi_a(\mathbf{r})$ y la función de onda HF se denomina **función de onda restringida de Hartree-Fock** (RHF por sus siglas en inglés: *Restricted Hartree-Fock*).

Para los cálculos de átomos con estados de capa abierta se procede de dos maneras. La primera dentro del formalismo restringido de capa abierta, aquí todos los electrones, excepto los que ocupan orbitales de capa abierta, son forzados a ocupar orbitales espaciales con la misma función de onda orbital. Por ejemplo, en el átomo de Li neutro, la función de onda RHF es $\Psi(\mathbf{x}^3) = \frac{1}{\sqrt{3!}} \det |\psi_{1s}^\alpha(\mathbf{r}_1) \psi_{1s}^\beta(\mathbf{r}_2) \psi_{2s}^\alpha(\mathbf{r}_3)|$, donde los dos primeros electrones tienen la misma función de onda orbital, esto impone una grave restricción sobre la función de onda total, ya que mientras que el electrón $1s-\alpha$ tiene una interacción de intercambio con el electrón $2s-\alpha$, el electrón $1s-\beta$ no la tiene. Esto da como resultado que la energía variacional del estado fundamental generalmente no es muy precisa.

La otra manera de abordar estos cálculos es a través del formalismo **Hartree-Fock no restringido** (UHF por sus siglas en inglés: *Unrestricted Hartree-Fock*) de capa abierta, en el cual los electrones 1s no están sujetos a la misma función de onda espacial. Por ejemplo, la función de onda UHF para el Li neutro es de la forma $\Psi(\mathbf{x}^3) = \frac{1}{\sqrt{3!}} \det |\psi_a^\alpha(\mathbf{r}_1) \psi_b^\beta(\mathbf{r}_2) \psi_c^\alpha(\mathbf{r}_3)|$, en donde las tres funciones orbitales son diferentes, $\psi_a(\mathbf{r})$ y $\psi_b(\mathbf{r})$ son versiones diferentes de orbitales 1s y $\psi_c(\mathbf{r})$ un orbital 2s. Al tener una función de onda más flexible, el formalismo UHF de capa abierta resulta en una energía más baja que al utilizar una función de onda RHF de capa abierta. Sin embargo, cabe mencionar la desventaja de utilizar una función de onda UHF, y es que éstas no son eigenfunciones del operador de espín \hat{S}^2 , mientras que las funciones de onda RHF sí lo son. Esto significa que el momento angular de espín total del sistema no está bien definido para la función de onda UHF.

La descripción que se ha hecho sobre los métodos de Hartree y de Hartree-Fock muestran el nivel de dificultad que representa el estudio de sistemas multielectrónicos para obtener soluciones precisas a la ecuación de Schrödinger (2.1). En particular, el método de Roothaan-Hartree-Fock-Slater (RHS) representa un tratamiento ventajoso al combinar las funciones analíticas tipo Slater dependientes de parámetros variacionales optimizados en combinación con el proceso autoconsistente. Esto permite construir representaciones analíticas para las funciones de onda de los diferentes estados atómicos. Desde luego, para obtener estas soluciones se requiere de un tratamiento numérico formidable.

Evidentemente, en el caso de átomos multielectrónicos sujetos a condiciones de frontera no usuales, como el caso de sistemas confinados espacialmente, estos tratamientos requieren de un gran esfuerzo computacional para resolver el problema de manera autoconsistente con las nuevas condiciones de frontera.

2.2. Teoría del funcional de la densidad

Ya hemos visto cómo es que se pueden utilizar métodos *ab-initio* tales como el de Hartree-Fock, que actualmente es altamente utilizado en la química cuántica, pero que posee limitaciones, tales como la dificultad computacional que conlleva para realizar cálculos precisos con conjuntos muy grandes de funciones base en sistemas atómicos conformados de muchos electrones o moléculas formadas de muchos átomos. Además del hecho de que la función de onda electrónica de un sistema de N electrones depende de $3N$ coordenadas espaciales y N de espín. Es por esta razón que se han buscado opciones que simplifiquen los cálculos correspondientes y puedan representar de buena manera las propiedades electrónicas de un sistema como el que se ha descrito.

Una de ellas se basa en el hecho de que el operador hamiltoniano (2.3) únicamente contiene operadores espaciales de uno (operador de energía cinética y de interacción electrón-núcleo) y dos electrones (interacción electrón-electrón), por lo que se encuentra que la energía del sistema se puede escribir en términos de integrales que involucran solo seis coordenadas espaciales. Esto ha impulsado la búsqueda de funciones que involucren menos variables que la función de onda y que puedan usarse para calcular tanto la energía como otras propiedades.

De tal manera que una alternativa a los métodos HF es la teoría del funcional de la densidad DFT [72]. La idea detrás de la DFT es que la energía de un sistema electrónico se puede escribir en términos de la densidad de probabilidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$. Para un sistema de N electrones, $\rho(\mathbf{r})$ denota la densidad total de electrones en un punto del espacio con radio vector \mathbf{r} . Se dice que la energía electrónica E es un funcional de la densidad electrónica y se representa como $E[\rho(\mathbf{r})]$, en el sentido de que existe una única energía para una función $\rho(\mathbf{r})$ dada.

A continuación exploraremos la teoría original propuesta por L. H. Thomas y E. Fermi y algunos modelos relacionados para el tratamiento de átomos multielectrónicos.

2.2.1. La idea original. El modelo de Thomas-Fermi

Entre 1927 y 1928 L. H. Thomas [45] y E. Fermi [46] desarrollaron, de manera independiente, el modelo estadístico del átomo considerando a la nube electrónica como un gas de fermiones no interactuantes altamente degenerado. Las suposiciones básicas en este modelo consisten en considerar la densidad electrónica local en una región del átomo mediante la cual se pueda construir un funcional de la energía total (cinética y coulombiana), en donde el potencial efectivo núcleo-electrones sea consistente con la ecuación de Poisson (primer tratamiento autoconsistente).

A continuación enfocaremos nuestra atención a la construcción del funcional de energía cinética [70, 72] dentro de esta teoría para finalmente construir el funcional de energía total, mismo que constituye el origen de la teoría del funcional de la densidad DFT.

En este modelo consideraremos a los electrones como una densidad de carga negativa que rodea al núcleo atómico. Pues bien, primero, consideremos al espacio dividido en pequeñas celdas cúbicas, cada una de ellas de arista a y volumen $\Delta V = a^3$, lo suficientemente alejada del núcleo de manera que los cambios en el potencial coulombiano debido al núcleo sean despreciables en esa región, como se puede apreciar en la figura (2.2). Cada una de ellas contiene algún número fijo de electrones ΔN (el cual puede tener diferentes valores para diferentes celdas), y vamos a suponer que los electrones en cada celda se comportan como fermiones independientes a la temperatura $T \approx 0K$, y las celdas son independientes entre sí.

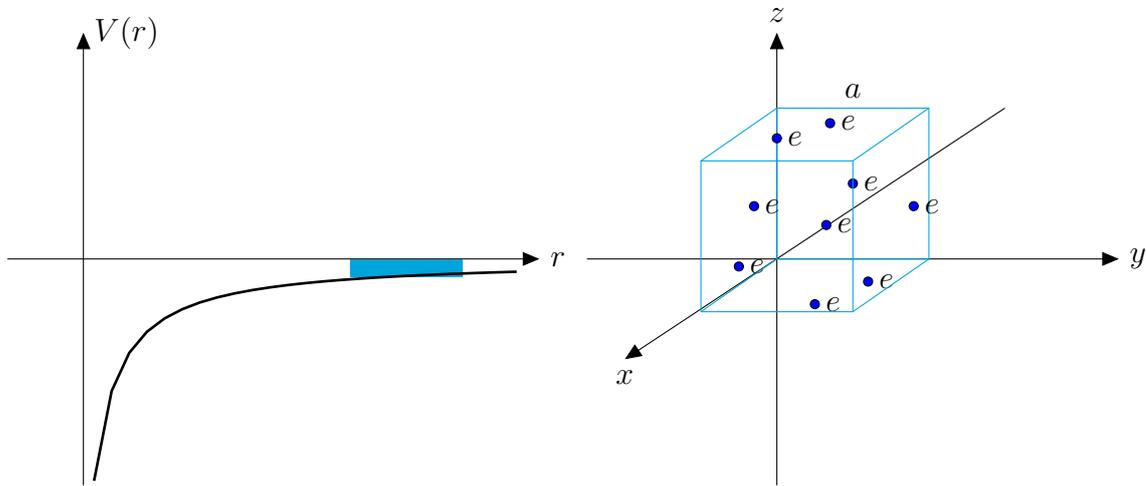


Figura 2.2. El potencial Coulombiano a distancias r lo bastante grandes se puede aproximar mediante un potencial constante. Una celda de volumen $\Delta V = a^3$ que contiene ΔN electrones independientes.

Consideremos a un solo electrón atrapado dentro de una celda, así que el problema se reduce al de una partícula atrapada en un pozo infinito en tres dimensiones, entonces la ecuación de Schrödinger estacionaria para este electrón es

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2}\nabla^2\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}),$$

donde estamos considerando que dentro de la caja el potencial es constante e igual a cero, y fuera de la caja el potencial es muy grande, por lo que la función de onda de un electrón se anula en las fronteras de la celda. Así, la ecuación a resolver es la ecuación de Schrödinger en coordenadas rectangulares, $\nabla^2\psi(\mathbf{r}) = -k^2\psi(\mathbf{r})$, donde k es la magnitud del vector de onda y queda definido como $k^2 \equiv 2E$, de donde, la solución en coordenadas rectangulares y con las condiciones de contorno tales que $\psi(x, y, z)|_{x=0} = \psi(x, y, z)|_{y=0} = \psi(x, y, z)|_{z=0} = 0$, obtenemos

$$\psi(x, y, z) = N_{k_x k_y k_z} \sin(k_x x) \sin(k_y y) \sin(k_z z),$$

con $N_{k_x k_y k_z}$ la constante de normalización. Y con las restantes condiciones de contorno $\psi(x, y, z)|_{x=a} = \psi(x, y, z)|_{y=a} = \psi(x, y, z)|_{z=a} = 0$, obtenemos las componentes del vector de onda en términos de los números cuánticos correspondientes, n_x , n_y y n_z ,

$$k_x = \frac{\pi}{a}n_x, \quad k_y = \frac{\pi}{a}n_y, \quad k_z = \frac{\pi}{a}n_z,$$

con $n_x = 1, 2, 3, \dots$, $n_y = 1, 2, 3, \dots$ y $n_z = 1, 2, 3, \dots$. Por lo tanto las eigenenergías están dadas por

$$E_{n_x n_y n_z} = \frac{k^2}{2} = \frac{\pi^2}{2a^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2),$$

donde hemos usado que $k^2 = \mathbf{k} \cdot \mathbf{k} = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2$. Y la energía $E_{n_x n_y n_z}$ está asociada a la energía cinética del electrón.

Pues bien, sabemos que los fermiones obedecen el principio de exclusión de Pauli y por ende sus funciones de onda son antisimétricas. Así que, para los fermiones la función de distribución de energía es

$$f(E) = \frac{1}{e^{\beta(E-\mu)} + 1}, \quad (2.14)$$

la cual es conocida como función de distribución de **Fermi-Dirac**, con μ el potencial químico y $\beta = (k_B T)^{-1}$, k_B la constante de Boltzmann y T la temperatura. Es conveniente definir la *energía de Fermi* E_F como $E_F \equiv \mu(T = 0)$.

Ahora bien, para $T \rightarrow 0$, o bien $\beta \rightarrow \infty$, la función de distribución para fermiones se comporta como una función de Heaviside o función escalón

$$f(E) \cong \begin{cases} 1, & E < E_F \\ 0, & E > E_F \end{cases} \quad (\beta \rightarrow \infty). \quad (2.15)$$

Y la densidad de estados en el espacio de energías es (apéndice D, ecuaciones (D.4) y (D.5))

$$g(E)dE = \frac{(2s+1)a^3}{\pi^2\sqrt{2}} E^{1/2} dE, \quad (2.16)$$

con $(2s + 1)$ el factor de degeneración de espín para un sistema con espín s .

Ahora podemos calcular el valor esperado de la energía, y éste está dado por la expresión

$$\langle E \rangle = \int_0^\infty E f(E) g(E) dE = \frac{(2s + 1)a^3}{\pi^2 \sqrt{2}} \int_0^{E_F} E^{3/2} dE = \frac{\sqrt{2}(2s + 1)a^3}{5\pi^2} E_F^{5/2}.$$

Luego, el número ΔN de estados disponibles para los electrones dentro de la celda es

$$\Delta N = \int_0^\infty f(E) g(E) dE = \frac{(2s + 1)a^3}{\pi^2 \sqrt{2}} \int_0^{E_F} E^{1/2} dE = \frac{\sqrt{2}(2s + 1)a^3}{3\pi^2} E_F^{3/2}.$$

Del cociente entre estos dos últimos resultados podemos reescribir el valor de expectación de la energía en función del número de estados disponibles

$$\frac{\langle E \rangle}{\Delta N} = \frac{3}{5} E_F \quad \longrightarrow \quad \langle E \rangle = \frac{3}{5} \Delta N E_F, \quad (2.17)$$

pero la pregunta ahora es, ¿cuánto vale la energía de Fermi E_F ? Pues la energía de Fermi es función del vector de onda de Fermi \mathbf{k}_F , es decir, $E_F = E_F(\mathbf{k}_F)$ y satisface la expresión $E_F(\mathbf{k}_F) = k_F^2/2$. Por otro lado podemos calcular el número de estados disponibles como función de la magnitud del vector de onda de Fermi, esto de la siguiente manera

$$\Delta N = \int_0^\infty f(k) g(k) dk = \int_0^{k_F} g(k) dk = \frac{(2s + 1)a^3}{2\pi^2} \int_0^{k_F} k^2 dk = \frac{(2s + 1)a^3}{6\pi^2} k_F^3,$$

donde $f(k)$ se representa como la función de Heaviside (2.15), análogamente a la función de distribución de la energía, de manera que al despejar k_F y reemplazar en la energía de Fermi obtenemos

$$E_F = \frac{1}{2} \left[\frac{6\pi^2}{2s + 1} \right]^{2/3} \left[\frac{\Delta N}{a^3} \right]^{2/3}.$$

Finalmente, al reemplazar la energía de Fermi en la ecuación (2.17) obtenemos el valor esperado de la energía en forma explícita, y se representa por la siguiente expresión

$$\langle E \rangle = \frac{3\Delta N}{10} \left[\frac{6\pi^2}{2s + 1} \right]^{2/3} \left[\frac{\Delta N}{a^3} \right]^{2/3}.$$

Así, el valor esperado de la densidad volumétrica de energía cinética, definido como $\langle \varepsilon \rangle \equiv \langle E \rangle / a^3$, es

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{3}{10} \left[\frac{6\pi^2}{2s + 1} \right]^{2/3} \left[\frac{\Delta N}{a^3} \right]^{5/3} = \frac{3}{10} \left[\frac{6\pi^2}{2s + 1} \right]^{2/3} \rho^{5/3}, \quad (2.18)$$

de manera que la razón $\Delta N/a^3 = \Delta N/\Delta V$ es una densidad volumétrica de partículas, la cual definimos como $\rho \equiv \Delta N/a^3$. Nótese que, para diferentes celdas puede haber una densidad de partículas distinta, ahora bien, dado que dichas partículas son fermiones, entonces

el factor de degeneración de espín es $(2s + 1) = 2$. Cuando sumamos las contribuciones de todas las celdas podemos encontrar la energía cinética total

$$T_o[\rho(\mathbf{r})] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2.19)$$

Esta expresión es conocida como el funcional de energía cinética de Thomas-Fermi.

Sin considerar términos de intercambio y correcciones a la energía cinética, y únicamente tomamos en cuenta los potenciales coulombianos clásicos para las interacciones electrón-núcleo y electrón-electrón, la expresión para la energía de un átomo en función de la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ es

$$E_{TF}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - Z \int \frac{\rho(\mathbf{r})}{r} d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (2.20)$$

donde el segundo término corresponde a la energía electrón-núcleo mientras que el último es el término clásico de la energía electrón-electrón mejor conocido como la energía de Coulomb y denotado como $J[\rho(\mathbf{r})]$. Este es el funcional de energía de la teoría de Thomas-Fermi (TF) del átomo, un modelo exquisitamente simple. Innumerables modificaciones y mejoras de la teoría de Thomas-Fermi han sido hechas a lo largo de los años, algunas de ellas serán discutidas más adelante.

2.2.2. El modelo Thomas-Fermi-Dirac-Weizsäcker TFDW

La teoría de Thomas-Fermi ha permitido expresar la energía de un átomo multielectrónico en función de la densidad electrónica (ecuación (2.20)). Esta constituye la primera teoría del funcional de la densidad, en donde la energía total del sistema está dada por

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + V_{en}[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})], \quad (2.21)$$

donde $T[\rho(\mathbf{r})]$ es el funcional de energía cinética, $V_{en}[\rho(\mathbf{r})]$ el de energía de interacción electrón-núcleo y $V_{ee}[\rho(\mathbf{r})]$ es el correspondiente a la interacción interelectrónica.

Aún cuando este modelo del átomo aportó una descripción razonable para la energía de amarre de átomos de muchos electrones, para sistemas con menor número de electrones se observan mayores discrepancias con el experimento. Había entonces que considerar otros aspectos ausentes en la teoría original, tales como:

- el hecho de que los electrones son fermiones indistinguibles, por lo que la interacción coulombiana electrón-electrón debe incluir un término de intercambio, ausente en el tratamiento clásico, y
- la energía cinética de los electrones más próximos al núcleo debe obedecer a variaciones más fuertes del potencial nuclear en esa región local del átomo, a diferencia de la suposición inicial de una región con potencial constante.

La primera de las problemáticas anteriores fue abordada por Dirac [47] en 1930, contribuyendo a la llamada corrección de energía de intercambio (modelo de Thomas-Fermi-Dirac TFD). La segunda problemática fue tratada por Von Weizsäcker [48] en 1935 y es llamada la corrección al término de energía cinética debida a la inhomogeneidad en el potencial. Estas correcciones mejoran notablemente las predicciones del modelo original. La inclusión de estas correcciones a la teoría original se conoce como **la teoría de Thomas-Fermi-Dirac-Weizsäcker** (TFDW) [65, 72]. La cual describiremos a continuación.

Ahora bien, para comenzar a derivar apropiadamente el modelo TFD [72] de una manera simple, comencemos por considerar un estado base no degenerado de capa cerrada descrito por una función de onda antisimétrica dada por el determinante de Slater (1.80), una matriz de densidad de primer orden de Fock-Dirac (apéndice E, ecuación (E.20)), y una matriz de densidad sin espín de primer orden de la forma

$$\rho_{(1)}(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}_1) = 2 \sum_{j=1}^{N/2} \psi_j(\mathbf{r}'_1) \psi_j^*(\mathbf{r}_1), \quad (2.22)$$

donde $\psi_a(\mathbf{r}_1)$ son orbitales doblemente ocupados

Entonces, recordemos que el segundo término en la teoría original de TF correspondiente al potencial coulombiano atractivo que existe entre los electrones y el núcleo, y cuyo operador asociado, de acuerdo con la ecuación (2.3), es

$$\hat{V}_{en}(\mathbf{r}) = - \sum_{j=1}^N \frac{Z}{r_j}, \quad (2.23)$$

por lo que al utilizar el álgebra de matrices y operadores de densidad (ver apéndice E, ecuaciones (E.23) y (E.27)), al calcular el promedio de este operador obtenemos el funcional de la energía de interacción electrón-núcleo

$$V_{en}[\rho(\mathbf{r})] = \langle \hat{V}_{en} \rangle = -Z \int \frac{\rho(\mathbf{r})}{r} d\mathbf{r}, \quad (2.24)$$

este es el segundo término en la teoría del funcional de la energía de TF que se hereda también al modelo de TFD.

Para el operador de interacción electrón-electrón, el cual es un operador de dos electrones (apéndice E, ecuaciones (E.24) y (E.28)),

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{j=1}^N \sum_{k>j}^N \frac{1}{r_{jk}}, \quad (2.25)$$

tenemos que el funcional de densidad asociado a éste es

$$V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] = \langle \hat{V}_{ee} \rangle = \iint \frac{1}{r_{12}} \rho_{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (2.26)$$

aunque esto todavía presenta ciertas dificultades, dado que $V_{ee}[\rho(\mathbf{r})]$ involucra una matriz de densidad de segundo orden de seis coordenadas $\rho_{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$. Por lo cual debemos ser cuidadosos y abordar esto con mayor detalle, puesto que si este término fuese puramente clásico debería reducirse únicamente a la energía de Coulomb $J[\rho(\mathbf{r})]$, que es el tercer término en la teoría original de TF, ecuación (2.20), pero lo cierto es que es un poco más complicado.

Para hallar una expresión completa y explícita de la ecuación (2.26) debemos hacer uso de las matrices de densidad reducidas sin espín, para ello, primero consideremos a la matriz de densidad $\rho_{(1)}(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}_1)$, que para cualesquiera valores de \mathbf{r}'_1 y \mathbf{r}_1 , la suma sobre las coordenadas de espín de la parte diagonal de $\rho_{(1)}(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_1)$ es

$$\rho_{(1)}(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}_1) = \sum_{m_{s1}} \rho_{(1)}(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_1) = \rho_{(1)}^{\alpha\alpha}(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}_1) + \rho_{(1)}^{\beta\beta}(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}_1),$$

donde hemos separado las coordenadas de espín, $\alpha(1)$ y $\beta(1)$ que ahora indicamos como superíndices, de las coordenadas espaciales, \mathbf{r}_1 . Esto arroja como consecuencia que la densidad electrónica es en sí una suma de dos componentes

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho^\alpha(\mathbf{r}) + \rho^\beta(\mathbf{r}). \quad (2.27)$$

De manera similar para $\rho_{(2)}(\mathbf{r}'_1\mathbf{r}'_2, \mathbf{r}_1\mathbf{r}_2)$, encontramos que

$$\begin{aligned} \rho_{(2)}(\mathbf{r}'_1\mathbf{r}'_2, \mathbf{r}_1\mathbf{r}_2) &= \sum_{m_{s2}} \sum_{m_{s1}} \rho_{(2)}(\mathbf{x}'_1\mathbf{x}'_2, \mathbf{x}_1\mathbf{x}_2) \\ &= \rho_{(2)}^{\alpha\alpha, \alpha\alpha}(\mathbf{r}'_1\mathbf{r}'_2, \mathbf{r}_1\mathbf{r}_2) + \rho_{(2)}^{\beta\beta, \beta\beta}(\mathbf{r}'_1\mathbf{r}'_2, \mathbf{r}_1\mathbf{r}_2) + \rho_{(2)}^{\alpha\beta, \alpha\beta}(\mathbf{r}'_1\mathbf{r}'_2, \mathbf{r}_1\mathbf{r}_2) + \rho_{(2)}^{\beta\alpha, \beta\alpha}(\mathbf{r}'_1\mathbf{r}'_2, \mathbf{r}_1\mathbf{r}_2), \end{aligned}$$

además, estas matrices de densidad de segundo orden las podemos expresar en término de matrices de densidad de primer orden (ver apéndice E, ecuación (E.21)), entonces,

$$\begin{aligned} \rho_{(2)}^{\alpha\alpha, \alpha\alpha}(\mathbf{r}'_1\mathbf{r}'_2, \mathbf{r}_1\mathbf{r}_2) &= \frac{1}{2} \left\{ \rho_{(1)}^{\alpha\alpha}(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}_1) \rho_{(1)}^{\alpha\alpha}(\mathbf{r}'_2, \mathbf{r}_2) - \rho_{(1)}^{\alpha\alpha}(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}_2) \rho_{(1)}^{\alpha\alpha}(\mathbf{r}'_2, \mathbf{r}_1) \right\}, \\ \rho_{(2)}^{\beta\beta, \beta\beta}(\mathbf{r}'_1\mathbf{r}'_2, \mathbf{r}_1\mathbf{r}_2) &= \frac{1}{2} \left\{ \rho_{(1)}^{\beta\beta}(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}_1) \rho_{(1)}^{\beta\beta}(\mathbf{r}'_2, \mathbf{r}_2) - \rho_{(1)}^{\beta\beta}(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}_2) \rho_{(1)}^{\beta\beta}(\mathbf{r}'_2, \mathbf{r}_1) \right\}, \\ \rho_{(2)}^{\alpha\beta, \alpha\beta}(\mathbf{r}'_1\mathbf{r}'_2, \mathbf{r}_1\mathbf{r}_2) &= \frac{1}{2} \rho_{(1)}^{\alpha\alpha}(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}_1) \rho_{(1)}^{\beta\beta}(\mathbf{r}'_2, \mathbf{r}_2), \\ \rho_{(2)}^{\beta\alpha, \beta\alpha}(\mathbf{r}'_1\mathbf{r}'_2, \mathbf{r}_1\mathbf{r}_2) &= \frac{1}{2} \rho_{(1)}^{\beta\beta}(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}_1) \rho_{(1)}^{\alpha\alpha}(\mathbf{r}'_2, \mathbf{r}_2). \end{aligned}$$

Con estas expresiones para las matrices de densidad, la ecuación (2.27) y al simplificar términos obtenemos que

$$\rho_{(2)}(\mathbf{r}_1\mathbf{r}_2) = \frac{1}{2} \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) - \frac{1}{2} \left\{ \rho_{(1)}^{\alpha\alpha}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rho_{(1)}^{\alpha\alpha}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) + \rho_{(1)}^{\beta\beta}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rho_{(1)}^{\beta\beta}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) \right\},$$

finalmente para un estado de capa cerrada con un número par de electrones, y con los $N/2$ orbitales espaciales doblemente ocupados por dichos electrones, se cumple que

$$\rho_{(1)}^{\alpha\alpha}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho_{(1)}^{\beta\beta}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{2} \rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2),$$

lo cual nos conduce a la expresión final de la matriz de densidad de segundo orden sin espín que estábamos buscando,

$$\rho_{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{2}\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2) - \frac{1}{4}\rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\rho(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1). \quad (2.28)$$

Al reemplazar esta expresión en la ecuación (2.26) obtenemos

$$V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 - \frac{1}{4} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\rho(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (2.29)$$

el primer término es el correspondiente a la energía de Coulomb $J[\rho(\mathbf{r})]$ del modelo original de TF (2.20)

$$J[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (2.30)$$

mientras que el segundo término, el cual ya proviene de una teoría cuántica, es conocido como la energía de intercambio de Dirac

$$K[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{1}{4} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\rho(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (2.31)$$

Pero aún falta representar esta energía de intercambio en término de densidades de un solo electrón. Para ello comenzaremos a partir de la función de onda que es solución al problema de un electrón atrapado en un pozo cúbico infinito de longitud a (ver figura (2.2)), como el que ya hemos abordado en la sección 2.2.1 correspondiente al gas de Fermi, en donde encontramos como solución general

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{a^{3/2}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}},$$

con $\mathbf{k} = [k_x, k_y, k_z]$ el vector de onda y a la longitud del arista del cubo (figura (2.2)).

Entonces, la matriz de densidad sin espín de primer orden para este sistema es

$$\rho_{(1)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{2}{a^3} \sum_{\text{estados } \mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)}.$$

en el caso de existir muchos estados ocupados, entonces la suma la podemos reemplazar con una integral, dada por

$$\rho_{(1)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{4\pi^2} \int e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_{12}} d\mathbf{k} = \frac{1}{4\pi^3} \int_0^{k_F} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_{12}} k^2 \sin\theta dk d\theta d\phi \quad (2.32)$$

con $\mathbf{r}_{12} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ y además hemos usado que el diferencial del número de ocupación es $dN = g(k)d\mathbf{k} = a^3 d\mathbf{k}/8\pi^3$, con el factor 1/8 que viene del hecho de que únicamente consideramos el primer octante en el espacio de momentos.

Para definir la magnitud el vector de onda de Fermi k_F que puede ser función de la posición, esto lo conseguimos al igualar $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$ que conduce a que $\mathbf{r}_{12} = 0$. Además recordemos que $\rho_{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r})$ (apéndice E), entonces tenemos que al reemplazar esto en la ecuación (2.32) obtenemos $\rho(\mathbf{r}) = k_F/3\pi^2$ de aquí despejamos y ya tenemos el valor para $k_F(\mathbf{r}) = [3\pi^2\rho(\mathbf{r})]^{1/3}$ en función de la densidad electrónica.

Para evaluar la integral (2.32) conviene elegir \mathbf{r}_{12} a lo largo de la dirección $\hat{\mathbf{k}}_z$, así tenemos $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{12} = kr_{12} \cos \theta$ y de esta manera obtenemos como resultado

$$\rho_{(1)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{4\pi^3} \int_0^{k_F} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} e^{ikr_{12} \cos \theta} k^2 \sin \theta dk d\theta d\phi = \frac{k_F^3 \sin(k_F r_{12}) - k_F r_{12} \cos[k_F r_{12}]}{\pi^2 k_F^3 r_{12}^3}.$$

Para un sistema inhomogéneo, la elección natural del argumento de $k_F(\mathbf{r})$ para ser usado en la ecuación (2.32) es el promedio de \mathbf{r}_1 y \mathbf{r}_2 , por lo que se introduce la coordenada $\mathbf{r} = (\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2)/2$ y además definimos una nueva variable $t = r_{12}k_F(\mathbf{r})$, tal que $\rho_{(1)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rightarrow \rho_{(1)}(\mathbf{r}, r_{12})$. Por lo que tenemos

$$\rho_{(1)}(\mathbf{r}, r_{12}) = 3\rho(\mathbf{r}) \frac{\sin t - t \cos t}{t^3}, \quad (2.33)$$

con $t = t(r_{12})$. Esta ecuación es la expresión exacta importante para la matriz de densidad sin espín de primer orden para un gas uniforme, expresada en función de las coordenadas \mathbf{r} y $r_{12} = |\mathbf{r}_{12}|$.

Al reemplazar esta expresión para la matriz de densidad (2.33), dentro de la ecuación correspondiente a la energía de intercambio de Dirac (2.31), obtenemos

$$\begin{aligned} K[\rho(\mathbf{r})] &= -\frac{1}{4} \iint \frac{|\rho(\mathbf{r}, r_{12})|^2}{r_{12}} d\mathbf{r} d\mathbf{r}_{12} = -9\pi \int \frac{\rho^2(\mathbf{r})}{k_F^2(\mathbf{r})} d\mathbf{r} \int_0^\infty \frac{(\sin t - t \cos t)^2}{t^5} dt \\ &= -\frac{9\pi}{(3\pi^2)^{2/3}} \int \rho^{4/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \int_0^\infty \frac{(\sin t - t \cos t)^2}{t^5} dt, \end{aligned}$$

de la evaluación para la segunda integral en la variable t resulta ser (ver apéndice G)

$$\int_0^\infty \frac{(\sin t - t \cos t)^2}{t^5} dt = \frac{1}{4},$$

finalmente el resultado es la energía de intercambio de Dirac

$$K[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho^{4/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2.34)$$

Hasta aquí ya hemos visto los componentes de la teoría original de TF y con la nueva contribución realizada por Dirac [47] en 1930 que viene a modificar el modelo original para dar lugar a un nuevo modelo, el cual es conocido con el nombre de **modelo tradicional**

de **Thomas-Fermi-Dirac** (TFD), que explícitamente se representa como se muestra a continuación

$$E_{TFD}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - Z \int \frac{\rho(\mathbf{r})}{r} d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 - \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho^{4/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2.35)$$

Cabría esperar una mejor aproximación del funcional de la energía, para sistemas reales, si éste exhibiera los efectos de la inhomogeneidad de la densidad electrónica cerca del núcleo (ver figura (2.3)). Este punto de vista fue tomado por primera vez por von Weizsäcker [48] en 1935, quien consideró modificaciones en las ondas planas de la forma $(1 + \mathbf{a} \cdot \mathbf{r})e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$, donde \mathbf{a} es un vector constante y \mathbf{k} es el vector de onda local. El resultado de la corrección de Weizsäcker a la energía cinética del modelo TF considera un término adicional en la aproximación del desarrollo del gradiente a primer orden, lo cual da como resultado para la energía cinética total

$$T[\rho(\mathbf{r})] = T_o[\rho(\mathbf{r})] + \lambda T_w[\rho(\mathbf{r})], \quad (2.36)$$

con $T_w[\rho(\mathbf{r})]$ la corrección de Weizsäcker a la energía cinética, donde el parámetro λ es igual a 1 en el trabajo original de Weizsäcker [48], pero que más tarde se demostró que era 1/9 desde el enfoque del desarrollo en serie del gradiente [52].

El término de corrección de Weizsäcker surge como una consecuencia del desarrollo en serie del gradiente del funcional de la energía cinética, es decir,

$$T[\rho(\mathbf{r})] = T_o[\rho(\mathbf{r})] + T_1[\nabla\rho(\mathbf{r})] + T_2[\nabla^2\rho(\mathbf{r})] + \dots \quad (2.37)$$

Para deducir el término de corrección de Weizsäcker usaremos el enfoque presentado en el trabajo de Z. Romanowski y S. Krukowski [65] basado en el teorema de Green-Gauss.

Primero, consideremos un sistema de un solo electrón, denotemos por $\psi(\mathbf{r})$ una función real que describe a dicho sistema, entonces $\psi^*(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r})$. De aquí que la energía cinética del sistema esta dada por

$$T = \langle \psi | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi \rangle = -\frac{1}{2} \int \psi(\mathbf{r}) \nabla^2 \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2.38)$$

De la definición habitual de densidad electrónica $\rho(\mathbf{r}) = |\psi(\mathbf{r})|^2$, podemos calcular el laplaciano de esta densidad, y eso lo hacemos de la siguiente manera. Teniendo en cuenta

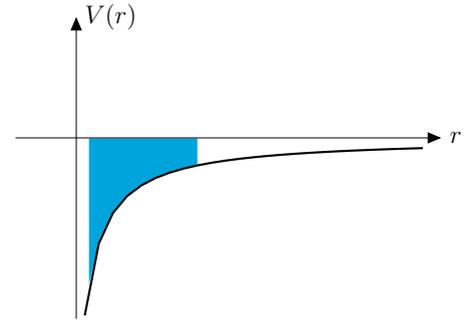


Figura 2.3. Esta gráfica muestra como cerca del núcleo el potencial electrón-núcleo no puede aproximarse por un potencial constante, y la forma del potencial produce una inhomogeneidad en la densidad electrónica que se encuentra cerca del núcleo del átomo.

que $\psi(\mathbf{r})$ es una función real, $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) = \nabla^2|\psi(\mathbf{r})|^2 = 2\nabla\psi(\mathbf{r}) \cdot \nabla\psi(\mathbf{r}) + 2\psi(\mathbf{r})\nabla^2\psi(\mathbf{r})$, si a este último resultado lo integramos con respecto al volumen obtenemos

$$\int \nabla^2\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} = 2 \int \nabla\psi(\mathbf{r}) \cdot \nabla\psi(\mathbf{r})d\mathbf{r} + 2 \int \psi(\mathbf{r})\nabla^2\psi(\mathbf{r})d\mathbf{r},$$

donde podemos identificar el segundo término en la suma como la energía cinética multiplicada por un factor de -4 , tal que al reordenar términos y al despejar a la energía cinética obtenemos

$$T = \frac{1}{2} \int \nabla\psi(\mathbf{r}) \cdot \nabla\psi(\mathbf{r})d\mathbf{r} - \frac{1}{4} \int \nabla^2\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (2.39)$$

Pero aún falta por expresar a la energía cinética como función únicamente de la densidad $\rho(\mathbf{r})$, para esto consideremos el gradiente de la densidad $\nabla\rho(\mathbf{r}) = \nabla|\psi(\mathbf{r})|^2 = 2\psi(\mathbf{r})\nabla\psi(\mathbf{r})$ y enseguida calculamos

$$\nabla\rho(\mathbf{r}) \cdot \nabla\rho(\mathbf{r}) = 4\rho(\mathbf{r})\nabla\psi(\mathbf{r}) \cdot \nabla\psi(\mathbf{r}) \quad \longrightarrow \quad \nabla\psi(\mathbf{r}) \cdot \nabla\psi(\mathbf{r}) = \frac{\nabla\rho(\mathbf{r}) \cdot \nabla\rho(\mathbf{r})}{4\rho(\mathbf{r})},$$

al reemplazar este resultado en la ecuación (2.39) obtenemos una expresión en función de la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$

$$T[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{8} \int \frac{\nabla\rho(\mathbf{r}) \cdot \nabla\rho(\mathbf{r})}{\rho(\mathbf{r})}d\mathbf{r} - \frac{1}{4} \int \nabla^2\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (2.40)$$

Hemos encontrado que la energía cinética está dada en función de un desarrollo en serie del gradiente de la densidad. Se puede mostrar que la segunda integral en el funcional de energía cinética (2.40) es nula (ver apéndice F). Así que el término que sobrevive es el denominado término de corrección de Weizsäcker a la energía cinética y se denota como $T_w[\rho(\mathbf{r})]$,

$$T_w[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{8} \int \frac{\nabla\rho(\mathbf{r}) \cdot \nabla\rho(\mathbf{r})}{\rho(\mathbf{r})}d\mathbf{r}. \quad (2.41)$$

Así es como finalmente se llega al modelo del funcional de la densidad con el cual trabajaremos para determinar propiedades electrónicas de sistemas de interés, el modelo de **Thomas-Fermi-Dirac-Weizsäcker** (TFDW), dado por la expresión

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_o[\rho(\mathbf{r})] + \lambda T_w[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] + J[\rho(\mathbf{r})] + K[\rho(\mathbf{r})], \quad (2.42)$$

que viene del modelo original TF (2.20), la energía de intercambio de Dirac (2.34) y la corrección de Weizsäcker (2.41).

2.3. Implementación variacional del modelo TFD λ W

El formalismo de Thomas-Fermi-Dirac-Weiszäcker (TFDW) se puede considerar como la primera propuesta completa de la teoría del funcional de la densidad, en la que se incorporan las contribuciones a la energía atómica total considerando el carácter fermiónico de los electrones, así como las variaciones en su energía cinética según su posición respecto del núcleo. Explícitamente, en este formalismo la energía queda expresada como

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{\lambda}{8} \int \frac{\nabla\rho(\mathbf{r}) \cdot \nabla\rho(\mathbf{r})}{\rho(\mathbf{r})}d\mathbf{r} - Z \int \frac{\rho(\mathbf{r})}{r}d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}}d\mathbf{r}_1d\mathbf{r}_2 - \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho^{4/3}(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (2.43)$$

donde el primer término corresponde a la energía cinética del gas homogéneo de electrones, el segundo a la corrección de Weiszäcker a la energía cinética, el tercero y cuarto a la interacción coulombiana electrón-núcleo y electrón-electrón, y el quinto a la energía de intercambio de Dirac.

Evidentemente, el funcional TFDW (2.43) depende de la densidad electrónica, la cual se habrá de determinar mediante un procedimiento físicamente plausible, como el principio variacional, en el que mediante argumentos físicos razonables se proponga una función ansatz apropiada para la densidad electrónica, misma que lleve a una optimización de la energía consistente con los cálculos más precisos.

A continuación revisaremos la implementación variacional del funcional TFDW, para lo cual se muestran primero varios esfuerzos encaminados a la generación de una representación adecuada de la función variacional ansatz para la densidad electrónica, tal que permita describir de buena manera las propiedades de la distribución electrónica y la energía, al compararse con metodologías numéricas más sofisticadas, como los cálculos Hartree-Fock, así como con el experimento.

2.3.1. Densidad electrónica y estructura de capas

Anteriormente, cuando hablamos sobre la aproximación de campo central autoconsistente SCF, vimos que la estructura electrónica de un átomo se da en forma de capas. Además pudimos observar cómo es que los cálculos HF-SCF arrojan como resultado funciones de distribución radial que exhiben el modelo de capas electrónicas, que reproducen con gran precisión los resultados obtenidos de manera experimental.

En la concepción original de los modelos de TF y TFDW, la densidad electrónica se considera como la de un gas de electrones bajo la acción del potencial coulombiano nuclear incluyendo las interacciones interelectrónicas. En este sentido, estos modelos no contemplan la descripción de la estructura de capas atómicas.

Sin embargo, en 1977 W. P. Wang y R. G. Parr [53] mostraron que sí es posible incorporar la estructura de capas en la función de densidad $\rho(\mathbf{r})$ al imponer ciertas restricciones.

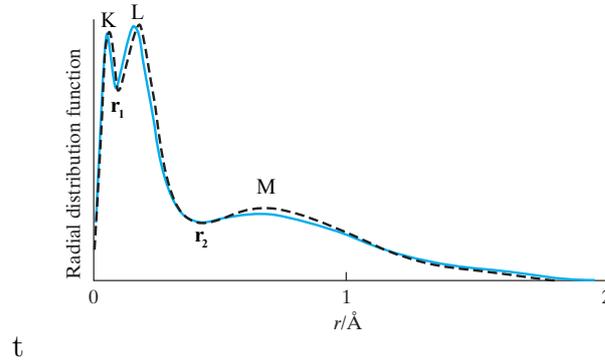


Figura 2.4. Función de distribución radial del argón ($\text{Ar}:1s^22s^22p^63s^23p^6$) en función de r . La línea punteada corresponde al cálculo de HF, la línea continua es el resultado de datos de difracción de electrones. Imagen tomada del libro de *Quantum Chemistry*, Ira N. Levine [77].

Las ideas que ellos propusieron se basan en las funciones de distribución radial obtenidas de cálculos HF para sistemas de varios electrones, donde se alcanza a apreciar que la densidad electrónica del estado fundamental de un átomo es una función monótonamente decreciente de la distancia r entre el núcleo y los electrones, ésta queda bien representada como una función continua de exponenciales por partes, con tantas regiones exponenciales diferentes como números cuánticos principales.

Tanto en un átomo real como en uno modelado por el método HF, las transiciones de una exponencial a la siguiente ocurren en ciertos intervalos que varían de acuerdo al sistema con el cual se esté trabajando. A pesar de esto, los mínimos en la densidad radial son puntos bien definidos y físicamente significativos, los cuales permiten separar a dicha densidad del átomo en diferentes regiones exponenciales. Dichas regiones se pueden apreciar en la figura (2.4), que corresponde a la densidad radial del átomo de Ar. Este fue el punto de partida que llevó a Wang y Parr a imponer las restricciones sobre las densidades electrónicas.

La primera propuesta con estas restricciones fue la siguiente

$$\rho(\mathbf{r}) = \begin{cases} N_1 e^{-2\alpha_1 r}, & 0 \leq r \leq r_1 & (\text{capa-K, } n=1) \\ N_2 e^{-2\alpha_2 r}, & r_1 \leq r \leq r_2 & (\text{capa-L, } n=2) \\ N_3 e^{-2\alpha_3 r}, & r_2 \leq r \leq r_3 & (\text{capa-M, } n=3) \\ \vdots & & \end{cases}, \quad (2.44)$$

con $0 < r_1 < r_2 < r_3 < \text{etc.}$, y $\alpha_1 \geq \alpha_2 \geq \alpha_3 \geq \text{etc.}$ Los parámetros a determinar mediante la optimización variacional del funcional de la energía son: las constantes de normalización, N_1, N_2, N_3, \dots , los factores en las exponenciales $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \dots$, las posiciones correspondientes a los mínimos r_1, r_2, r_3, \dots , y las poblaciones electrónicas por capa $\omega_1, \omega_2, \omega_3, \dots$. Todos estos parámetros están sujetos a condiciones de continuidad y de normalización. En este postulado se asume que $\rho(\mathbf{r})$ es continua pero $\partial\rho(\mathbf{r})/\partial r$ no necesariamente lo es.

Mientras que la ortogonalidad entre las diferentes capas permite reescribir la condición

de normalización sobre la densidad total (ver apéndice E, ecuaciones (E.9) y (E.25))

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N, \quad (2.45)$$

como

$$N = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3 + \dots = \sum_n^{\text{occ}} \omega_n, \quad (2.46)$$

con n el número cuántico principal y las ocupaciones orbitales

$$\omega_1 = 4\pi \int_0^{r_1} \rho(\mathbf{r}) r^2 dr, \quad \omega_2 = 4\pi \int_{r_1}^{r_2} \rho(\mathbf{r}) r^2 dr, \quad \omega_3 = 4\pi \int_{r_2}^{r_3} \rho(\mathbf{r}) r^2 dr, \quad \dots \quad (2.47)$$

Otra forma para la densidad electrónica en la ecuación (2.44), es considerar el momento angular, por lo que cada exponencial por partes sería multiplicada por un factor r^{2n-2} , lo cual conduce a la forma general de las densidades orbitales radiales tipo Slater $N_{nl}^2 r^{2n-2} e^{-2\alpha_{nl} r}$, en donde α_{nl} es un parámetro variacional.

Unos años más tarde en 1982, Wen-Ping Wang [54] propuso un modelo modificado, el modelo de capa fija, en el cual el postulado imponía la condición de que el número de electrones en cada región exponencial es fijo. Cada región puede tener tantos electrones como permita el número cuántico principal correspondiente, lo cual lleva a que para la capa-K el máximo número de ocupación es dos, para la capa-L el máximo número es ocho, para la capa-M el máximo es de dieciocho, etc. Esto en contraste con la propuesta original de Wang y Parr [53] en la cual las ocupaciones electrónicas en capas diferentes son consideradas como parámetros variacionales y que además no estaban restringidas a un número máximo de electrones.

Los modelos de capa fija no solo tienen un número menor de parámetros variacionales, lo cual conlleva una reducción importante en los cálculos a la hora de minimizar la energía, sino que además producen funciones de densidad muy buenas cerca de los núcleos, y las energías totales que se pueden calcular a partir de ellos tienen un acuerdo muy razonable con los resultados obtenidos del método HF para átomos libres. Quizás un gran inconveniente de este procedimiento fue la necesidad de recurrir a densidades electrónicas radiales HF para separar las diferentes regiones exponenciales para definir cada capa.

Mientras tanto en ese mismo año (1982), E. Hernández y J. L. Gázquez [55] presentaban su trabajo en el cual imponían la estructura de capas desde un inicio, mediante la propuesta de una densidad electrónica la cual fuese idéntica en su forma funcional a la de un cálculo HF con un conjunto base mínimo (MBS por sus siglas en inglés: *Minimal Basis Set*)¹, para, de esta manera poder probar la precisión del funcional de la densidad para determinar la densidad electrónica, esto de la comparación directa de los valores de los parámetros con aquellos obtenidos de cálculos Hartree-Fock con un conjunto base mínimo

¹Un conjunto base mínimo es aquel en el que se usa como base una sola función para cada orbital en un cálculo de Hartree-Fock en el átomo.

HF-MBS. Clementi y Raimondi [56] optimizaron los exponentes orbitales α_{nl} de átomos multielectrónicos con cálculos HF-SCF para asegurar el mínimo de la energía.

En un cálculo HF-MBS cada orbital ocupado es aproximado por una sola función orbital tipo Slater STOs (2.13), $\varphi_{nlm}(\mathbf{r}) = N_{nl}r^{n-1}e^{-\alpha_{nl}r}Y_{\ell}^m(\theta, \phi)$, con α_{nl} un parámetro variacional cuyo valor es fijado de la minimización del valor esperado de la expresión de la energía correspondiente a una función de onda determinante, con la condición de ortogonalidad del conjunto de orbitales $\{\psi_{nlm}(\mathbf{r}_j)\}$.

Después de la integración sobre todo el ángulo sólido, la densidad electrónica resultante de dicho conjunto base mínimo está dada por

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{j=1s}^{occ} n_j \psi_j^*(r) \psi_j(r), \quad (2.48)$$

con n_j el número de electrones en el j -ésimo orbital.

En los cálculos de Hernández y Gázquez [55], utilizan esta forma de la densidad electrónica total (2.48) compuesta como una combinación lineal de densidades orbitales, y las condiciones de ortonormalidad se cumplen al realizar una ortogonalización de Schmidt entre aquellos orbitales con el mismo valor de número cuántico azimutal ℓ . Dicha densidad queda determinada de la optimización del funcional de la densidad. Una ventaja de esta propuesta en la densidad sobre los modelos de exponencial por partes, propuestos por Wang y Parr [53], es que con este postulado se tiene continuidad de la primera y la segunda derivada. Sin embargo, llegaron a la conclusión de que aunque se observa una mejora para las densidades radiales y las energías del He y del Ne, para Ar y Kr se observan grandes discrepancias con los cálculos de HF tanto en las densidades radiales como en las energías.

Posteriormente en 2005, S. A. Cruz, C. Díaz-García y G. Covarrubias [58] presentan otro enfoque para explorar la robustez del funcional de energía TFDW (2.43). Su propuesta es que la función de densidad para cada orbital atómico se construye a partir de orbitales tipo Slater (2.13), y la densidad electrónica total es

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{nl=1s}^{occ} \rho_{nl}(\mathbf{r}), \quad (2.49)$$

con la densidad orbital definida como $\rho_{nl}(\mathbf{r}) = |\psi_{nl}(\mathbf{r})|^2$, y que deben cumplir que la integral sobre todo el espacio debe ser igual al número de ocupación orbital ω_{nl}

$$\int \rho_{nl}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \omega_{nl}. \quad (2.50)$$

Como primer ansatz, utilizan orbitales tipo Slater (2.13) no ortogonales sin nodos y promediados angularmente, los cuales denotaremos como

$$\psi_{nl}(r) = N_{nl}r^{n-1}e^{-\alpha_{nl}r}, \quad \longrightarrow \quad \rho_{nl}(r) = N_{nl}^2r^{2n-2}e^{-2\alpha_{nl}r}. \quad (2.51)$$

Por otra parte, con el fin de ver el efecto de utilizar orbitales con nodos y mutuamente ortogonales, emplearon orbitales tipo hidrogenoide basados en la idea propuesta por Csavinsky [57] en su estudio de energías orbitales, donde se considera el carácter de nodo de los diferentes orbitales a partir del ansatz

$$\begin{aligned}\psi_{1s}(r) &= N_{1s}e^{\alpha_{1s}r}, & \psi_{2s}(r) &= N_{2s}(r_{2s} - r)e^{\alpha_{2s}r}, \\ \psi_{2p}(r) &= N_{2p}re^{\alpha_{2p}r}, & \psi_{3s}(r) &= N_{3s}(r - ar + br^2)e^{\alpha_{3s}r}, \\ \psi_{3p}(r) &= N_{3p}(r_{3p} - r)e^{\alpha_{3s}r},\end{aligned}$$

los cuales, bajo la condición de ortogonalidad entre orbitales con la misma simetría, determinan las constantes y las posiciones nodales, esto es, el nodo r_{2s} viene de la condición $\langle \psi_{1s} | \psi_{2s} \rangle = 0$, de manera similar, las constantes a , b y r_{3p} son definidas de las condiciones $\langle \psi_{1s} | \psi_{3s} \rangle = \langle \psi_{2s} | \psi_{3s} \rangle = 0$ y $\langle \psi_{2p} | \psi_{3p} \rangle = 0$.

Las conclusiones a las que llegaron fueron que: el uso de las funciones con nodos dentro del enfoque TFDW da un resultado más pobre en las energías en comparación con el de las funciones sin nodos, la cual produce mejores energías totales, en comparación con los cálculos de HF correspondientes [62]. La razón de esta diferencia proviene de las restricciones adicionales impuestas a los parámetros orbitales al requerir la ortogonalización, lo que vuelve a las densidades orbitales más rígidas al momento de llevar a cabo la optimización.

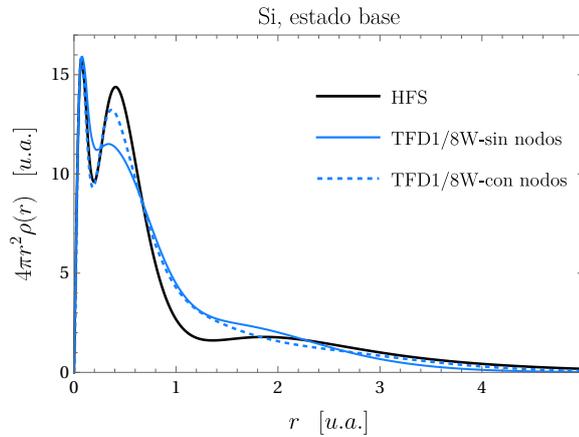


Figura 2.5. Densidad radial TFDW del átomo de Si construida de orbitales ortogonales con nodos (curva punteada color azul) comparada con aquella construida de orbitales no ortogonales sin nodos (curva continua color azul) y de funciones de onda HFS [62] (curva continua color negro).

En lo que concierne con la aproximación de la densidad electrónica radial total y la estructura de capas, la densidad electrónica radial obtenida de las funciones con nodos muestra una ligera mejora con respecto a las funciones sin nodos, principalmente para las capas internas. Este hecho se puede apreciar en la figura (2.5), en la cual se representan las densidades electrónicas y la estructura de capas para el átomo de silicio (Si) libre. La curva punteada en color azul representa a la densidad electrónica obtenida de las funciones con nodos, la cual muestra una ligera mejora en la definición de la capa-K y la capa-L con

respecto a la densidad correspondiente a las funciones sin nodos, representada por la curva continua color azul, pero ambas funcionan casi igual para la capa de valencia (capa-M). Ambas densidades TFDW se comparan con la densidad HFS [62] (curva continua negra) para este mismo sistema.

De esto se concluye que para el tratamiento variacional TFDW es más apropiado y práctico emplear las funciones ansatz tipo Slater sin nodos.

2.3.2. Átomos multielectrónicos libres

Para sistemas atómicos libres, varios valores para el parámetro λ fueron usados por diferentes autores para comparar las estimaciones a la energía atómica de los sistemas tratados. Dichos valores para λ provienen de diferentes formalismos para encontrar el término de corrección de Weizsäcker a la energía cinética.

Por mencionar algunos ejemplos, tenemos que el parámetro λ es igual a $1/9$ dentro del formalismo convencional de la expansión del gradiente [52], pero también hay otros valores empíricos para λ que han sido utilizados, por ejemplo, $\lambda = 1/5$ por Yonei y Tomishima [51] en 1965, basado en un ajuste para átomos hidrogenoides, $\lambda = 0.186$ por Lieb [50] en 1981, obtenido del análisis del límite de números atómicos grandes de los átomos, y $\lambda = 1.4/9 \approx 1.5/9 \approx 1/6$ por Brack [49] en 1985.

	$E_{TFD1/9W}$	$E_{TFD1/8W}$	$E_{TFD1/5W}$	E^a	E^b	E_{HF}
He	-2.62	-2.59	-2.42		-2.886	-2.862
Li	-7.10	-7.01	-6.58	-7.565		-7.433
Be	-14.29	-14.13	-13.31	-14.670		-14.573
B	-24.51	-24.24	-22.90	-24.580		-24.529
N	-55.18	-54.63	-51.85	-53.670		-54.401
Ne	-129.59	-128.40	-122.43	-123.100	-127.353	-128.547
Mg	-201.16	-199.41	-190.62			-199.615
Ar	-531.98	-527.85	-506.20		-527.562	-526.817
K	-605.60	-600.98	-577.09			-599.165
Ca	-684.77	-679.62	-653.77			-676.758
V	-956.42	-949.52	-915.05			-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			-1777.848
Ge	-2104.34	-2090.62	-2019.64			-2075.359
Kr	-2787.12	-2769.44	-2681.33		-2793.115	-2752.055

Tabla 2.1. Energía total $E_{TFD\lambda W}$ ($\lambda = 1/9, 1/8, 1/5$) del estado fundamental para un conjunto de átomos de los primeros tres renglones de la tabla periódica. La energía de Coulomb $J[\rho(\mathbf{r})]$ es la obtenida a partir de la solución a la ecuación de Poisson. $E_{TFD\lambda W}$ de referencia [58]. E^a referencia [53, 54], E^b referencia [55], E_{HF} referencia [62].

La tabla (2.1) muestra los valores de la energía del estado fundamental para un conjunto de átomos neutros obtenidos por Cruz y colaboradores [58] mediante el método TFDW (2.43), etiquetados ahora como TFD λ W, para diferentes valores del factor λ ($\lambda = 1/9, 1/8, 1/5$), comparados con los cálculos más precisos HFS de Clementi y Roetti [62] y los obtenidos por Wang y Parr [53, 54], y Hernández y Gázquez [55]. En todos los

casos, las densidades orbitales empleadas por los primeros autores [58] son del tipo Slater, dadas por la ecuación (2.51)

$$\rho_{nl}(r) = N_{nl}^2 r^{2n-2} e^{-2\alpha_{nl}r},$$

y que cumple con las condiciones dadas por las ecuaciones (2.45), (2.49) y (2.50), con α_{nl} los parámetros variacionales, por lo que la optimización de la energía se da de la siguiente manera

$$\frac{\partial E}{\partial \alpha_{nl}} = 0. \quad (nl = 1s, 2s, \dots, occ)$$

Los resultados de la tabla (2.1) muestran la sensibilidad de la energía a la elección del factor λ de Weizsäcker en la ecuación (2.43). La elección de este factor inclusive llevar a energías menores que la obtenida mediante el cálculo más preciso HFS, lo cual sugiere que este factor debe ser juiciosamente definido para cada sistema, de manera que el tratamiento sea consistente con el principio variacional (ver apéndice B).

Es importante mencionar que en estos primeros cálculos, el potencial electrostático involucrado en el término de repulsión coulombiana en la ecuación (2.43) fue evaluado a través de la ecuación de Poisson, lo cual requiere de un criterio apropiado para definir el valor de la constante aditiva resultado de la solución de dicha ecuación [58]. Esto se superó posteriormente al emplear la expansión multipolar, como indicamos a continuación.

	$E_{TFD1/8W}$	α_{1s}	α_{2s}	α_{2p}	α_{3s}	α_{3p}	α_{4s}	α_{3d}
He	-2.5885	1.5754						
Li	-7.0126	2.5524	1.0569					
Be	-14.1280	3.5484	1.4218					
B	-24.2598	4.5585	2.0553	0.9937				
C	-37.6827	5.5757	2.7084	1.2404				
N	-54.6261	6.5976	3.3827	1.4650				
Ne	-128.4035	9.6758	5.4875	2.0617				
Mg	-199.4093	11.7615	6.8201	2.9050	1.3392			
Ar	-527.8465	18.0000	10.7264	5.4967	3.8985	2.1832		
K	-600.9812	19.1373	11.3510	5.9419	4.3270	2.5556	1.3225	
Ca	-679.6265	20.2044	11.9700	6.4148	4.5807	2.9501	1.5679	
V	-946.2013	25.0000	15.0000	8.0000	5.5377	4.1316	1.7755	2.0000
Fe	-1273.3724	26.6028	15.6680	9.2242	6.0000	5.3771	1.5349	1.5349
Cu	-1643.6833	27.0000	17.0000	10.0000	6.0000	6.8271	1.4483	2.8639
Zn	-1772.4360	27.0000	17.0000	10.0000	6.0000	7.0000	1.4350	2.9735

Tabla 2.2. Energía total $E_{TFD\lambda W}$ ($\lambda = 1/8$) y parámetros orbitales del estado fundamental de átomos multielectrónicos. Para estos cálculos se usó el desarrollo multipolar para la interacción electrón-electrón.

En la tabla (2.2) se presentan las energías y los parámetros variacionales orbitales obtenidos de la minimización del funcional de la densidad TFD λ W. Estos cálculos fueron realizados a partir de una rutina hecha en MATHEMATICA 10, y a diferencia de los resultados TFD λ W de la tabla (2.1), en este caso usamos el desarrollo multipolar para evaluar la energía de Coulomb (apéndice H)

$$J[\rho(\mathbf{r})] = 8\pi^2 \int_0^\infty r_2 \rho(r_2) \left\{ \int_0^{r_2} r_1^2 \rho(r_1) dr_1 + r_2 \int_{r_2}^\infty r_1 \rho(r_1) dr_1 \right\} dr_2. \quad (2.52)$$

Una revisión de estos valores indica una estrecha correspondencia entre los orbitales de la capa-K y los obtenidos originalmente por Clementi y Raimondi [56]. Sin embargo, los parámetros para otros orbitales difieren sustancialmente, lo que indica un apantallamiento diferente, lo que podría atribuirse al carácter no ortogonal y sin nodos de los orbitales atómicos utilizados en este estudio.

Ya hemos visto que el parámetro λ puede tomar distintos valores que dependerán del tipo de enfoque que se le dé al tratamiento del problema. A pesar de esto, otros valores para λ han sido utilizados de manera *ad-hoc* para obtener una estrecha correspondencia con las energías obtenidas a partir del método HF. Esta elección, aunque empírica, añade cierta flexibilidad a la configuración de la energía, de manera que pueda ajustarse con una cierta precisión con respecto a las energías HFS calculadas por E. Clementi y C. Roetti [62].

	λ	$E_{TFD\lambda W}$	E_{HF}
He	0.02544	-2.862	-2.8616
He ⁺	0.32448	-1.999	-2.0000
Li	0.06122	-7.432	-7.4327
Li ⁺	0.04745	-7.236	-7.2364
B	0.11109	-24.529	-24.5289
C	0.12479	-37.688	-37.6886
C ⁺	0.12986	-37.292	-37.2922
C ²⁺	0.12881	-36.408	-36.4084
O	0.13411	-74.809	-74.8093
Ne	0.12331	-128.547	-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
Mg	0.12335	-199.615	-199.6146
Al	0.12438	-241.877	-241.8766
Si	0.12545	-288.854	-288.8543
Si ⁺	0.12573	-288.572	-288.5728
Si ²⁺	0.12479	-287.995	-287.9955
P	0.12636	-340.719	-340.7187
Cl	0.12831	-459.481	-459.4819
Ar	0.12854	-526.817	-526.8174
Ca	0.13289	-676.758	-676.7580
Ge	0.14122	-2075.359	-2075.3591

Tabla 2.3. Energías $E_{TFD\lambda W}$ de sistemas atómicos libres con respectivos parámetros λ optimizados. Resultados E_{HF} publicados por E. Clementi y C. Roetti [62]. Tabla tomada de referencia [69].

En la tabla (2.3) se encuentran los distintos valores de λ correspondientes a diferente sistemas atómicos neutros y ionizados en estado libre, así como la energía TFD λ W y la energía HFS [62] respectiva, todos estos sistemas en su estado base. Estos valores se pueden encontrar en la referencia [69]. Dichos valores para λ fueron optimizados de manera que la energía TFD λ W se ajuste a la energía HFS con tres cifras decimales de precisión para estos sistemas libres.

Esto es de suma importancia puesto que estos valores de λ optimizados nos serán de utilidad para calcular las energías TFD λ W de los sistemas de interés bajo diferentes condiciones de confinamiento espacial, esto asegura que los resultados obtenidos ofrecerán confiabilidad y precisión.

Capítulo 3

Átomos multielectrónicos confinados

En esta sección mostramos cómo es que funciona el modelo del funcional de la densidad TFD λ W para sistemas atómicos confinados por potenciales externos finitos e infinitos, y bajo diferentes geometrías (esférica y esferoidal). Esto nos permitirá visualizar el efecto que provocan tanto el confinamiento isotrópico (esférico) y el confinamiento anisotrópico (esferoidal) sobre algunas propiedades de interés dentro de este trabajo.

Y al igual que hemos venido explorando las diferentes condiciones de confinamiento para los sistemas mono- y bi-electrónicos, ahora toca el turno de hacer la revisión del tratamiento y resultados de sistemas multielectrónicos que nos permitirán establecer los antecedentes para finalmente desembocar a los nuevos resultados en los que se centra el presente trabajo [69].

Primeramente revisaremos el caso de átomos multielectrónicos bajo condiciones de confinamiento esférico impenetrable [58, 61]. En segundo lugar, la extensión natural al caso anterior es el confinamiento esférico penetrable [59, 61]. Después para el confinamiento anisotrópico esferoidal abordaremos, en primer lugar, el caso de barrera de potencial infinito [61]. Posteriormente trataremos el confinamiento de átomos multielectrónicos en cavidades esferoidales penetrables [69]. Y finalmente, haremos una revisión del trabajo realizado en cuanto a la limitación espacial de átomo multielectrónicos por fronteras abiertas [61, 66].

3.1. Confinamiento por una cavidad esférica impenetrable

Consideremos un sistema multielectrónico confinado, un átomo, por una frontera geométrica impenetrable, una esfera de radio r_o . La carga nuclear Z se localiza en el centro geométrico de la cavidad de confinamiento, el cual coincide con el origen de coordenadas.

De lo aprendido anteriormente de los tratamientos variacionales para sistemas de uno y

dos electrones bajo efectos de confinamiento espacial. Recordemos que las funciones ansatz utilizadas corresponden a la función de onda del sistema libre multiplicada por una función de corte, que para el caso de una barrera de potencial infinito ésta es $f(r, r_o) = 1 - r/r_o$, la cual cumple con la condición de contorno de Dirichlet.

Análogamente, para las densidades orbitales la propuesta es similar, y corresponde al producto de las densidades orbitales del sistema libre (ecuación (2.51)) multiplicadas por el término de corte $f(r, r_o) = (1 - r/r_o)^2$. Así, las densidades orbitales ansatz son

$$\rho_{nl}(r) = N_{nl}^2 r^{2n-2} e^{-2\alpha_{nl}r} \left[1 - \frac{r}{r_o}\right]^2, \quad (3.1)$$

que cumple con las condiciones dadas por las ecuaciones (2.45), (2.49) y (2.50). Con la diferencia de que el intervalo de validez en la integración ya no es todo el espacio sino que ahora se integra únicamente en el interior de la esfera de radio r_o , es decir, los límites de integración en la coordenada radial son $0 \leq r \leq r_o$. Con estas densidades orbitales es posible conformar el funcional de densidad TFD λ W (2.43), que se optimizará con respecto a los parámetros α_{nl} ,

$$\frac{\partial E}{\partial \alpha_{nl}} = 0. \quad (nl = 1s, 2s, \dots, occ)$$

	r_o	${}^a E_{TFD1/8W}$	${}^b E_{TFD1/8W}$	α_{1s}	α_{2s}	α_{2p}	E_{HF}
B	1.5	-18.468					-16.830
	2.0	-21.845					-21.604
	3.0	-23.689					-23.945
	4.0	-24.074					-24.389
	5.0	-24.176					-24.492
C	1.5	-30.472					-30.217
	2.0	-34.793	-36.738	5.3137	1.6735	1.6735	-35.059
	3.0	-36.971	-37.516	5.3975	2.4383	1.0312	-37.257
	4.0	-37.407					-37.603
	5.0	-37.567	-37.673	5.4705	2.5935	1.0654	-37.668
Ne	1.5	-115.009					-123.310
	2.0	-122.787	-127.073	9.4216	5.1995	1.6632	-127.231
	3.0	-127.232	-128.415	9.5014	5.3068	1.7959	-128.415
	4.0	-128.101					-128.523
	4.5	-128.238	-128.535	9.5607	5.3700	1.9094	-128.535
Ca	2.0	-662.176					
	2.5	-670.968					
	3.0	-674.738					
	4.0	-677.708					
	5.0	-678.713					
	5.5	-678.969					

Tabla 3.1. Energías TFD λ W y HF [67] del estado base para un conjunto de varios átomos multielectrónicos y para varios radios de confinamiento.

^a Energía de Coulomb calculada a partir de la ecuación de Poisson [58].

^b Energía de Coulomb calculada a partir del desarrollo multipolar [61].

Un primer cálculo exploratorio con $\lambda = 1/8$ [58, 61] se muestra en la tabla (3.1) para varios sistemas confinados por cavidades esféricas con radios de confinamiento r_o , estos

resultados se comparan con los cálculos HF correspondientes realizados por Ludeña [67]. La primera columna de energías TFD1/8W corresponde a los resultados obtenidos por Cruz y colaboradores [58], en donde resolvieron la ecuación de Poisson para calcular la energía de Coulomb (2.30) de la interacción electrón-electrón. Las siguientes columnas corresponden a la energía y parámetros variacionales optimizados empleando el desarrollo multipolar en la energía de Coulomb, esto es,

$$J[\rho(\mathbf{r})] = 8\pi^2 \int_0^{r_o} r_2 \rho(r_2) \left\{ \int_0^{r_2} r_1^2 \rho(r_1) dr_1 + r_2 \int_{r_2}^{r_o} r_1 \rho(r_1) dr_1 \right\} dr_2, \quad (3.2)$$

para algunos radios de confinamiento seleccionados [61].

	r_o	$E_{TFD\lambda W}$	α_{1s}	α_{2s}	α_{2p}	α_{3s}	α_{3p}	α_{3d}	α_{4s}	α_{4p}
O $\lambda=0.134105$	2.0	-73.722	7.0202	3.4502	0.4906					
	3.0	-74.603	7.2065	3.6895	1.0365					
	5.0	-74.776	7.3537	3.8527	1.3839					
	8.0	-74.799	7.4336	3.9373	1.5184					
	∞	-74.809	7.5619	4.0689	1.6733					
Ne $\lambda=0.12331$	2.0	-127.147	9.1552	4.9282	1.0327					
	3.0	-128.235	9.3390	5.1261	1.5172					
	5.0	-128.484	9.4836	5.2777	1.7982					
	8.0	-128.528	9.5625	5.3597	1.9143					
	∞	-128.547	9.6902	5.4894	2.0614					
Si $\lambda=0.12545$	2.0	-287.033	13.3329	7.5785	3.0668	0.3795	0.3776			
	3.0	-288.579	13.5098	7.7727	3.3416	1.3060	0.7342			
	5.0	-288.825	13.6502	7.9190	3.5333	1.7680	1.1573			
	8.0	-288.846	13.7280	7.9971	3.6287	1.8732	1.3958			
	∞	-288.854	13.8542	8.1245	3.7660	1.9996	1.6066			
Ge $\lambda=0.141215$	2.0	2072.432	32.0767	18.9467	11.4185	7.1686	7.1707	2.5666	1.4378	1.4367
	3.0	-2074.914	32.2496	19.1069	11.6232	7.3861	7.3853	3.0591	1.0982	1.0978
	5.0	-2075.323	32.3862	19.2417	11.7735	7.5482	7.5481	3.3023	1.5318	1.3908
	8.0	-2075.351	32.4623	19.3175	11.8542	7.6349	7.6330	3.4097	1.6843	1.6554
	∞	-2075.359	32.5850	19.4475	11.9829	7.7450	7.7704	3.5526	1.8794	1.8270

Tabla 3.2. Energías del estado base $E_{TFD\lambda W}$ [61] y parámetros variacionales optimizados α_{nl} para algunos radios de confinamiento r_o seleccionados. La energía de Coulomb fue calculada mediante el desarrollo multipolar.

De este comparativo podemos notar que las energías TFD1/8W muestran una buena concordancia tanto cualitativa como cuantitativa con respecto a las obtenidas a partir del método HF por Ludeña [67]. Para los resultados TFD1/8W de la solución a la ecuación de Poisson se observa una concordancia cuantitativa buena para radios de confinamiento $r_o > 2.0$ con una diferencia creciente a medida que r_o se hace más pequeño. Mientras tanto para aquellas energías TFD1/8W, obtenidas del desarrollo multipolar (ecuación (3.2)), son más precisas incluso para radios de confinamiento $r_o \leq 2.0$. Esto es debido a que cuando se resuelve el potencial electrostático para la energía de Coulomb $J[\rho(\mathbf{r})]$ (2.30) dentro de la región de confinamiento, demanda la apropiada evaluación de dos constantes de integración, de manera que el potencial electrostático no tiene una solución única. Puesto que la primera constante está bien definida a partir del comportamiento del potencial cercano al origen, la determinación de la segunda constante de integración

está sujeta a una elección juiciosa, debido a que ésta resulta tener un carácter arbitrario particularmente en $r = r_o$ y tal que tiende a cero más rápido que $1/r_o$ en el límite $r_o \rightarrow \infty$, y mantiene el comportamiento adecuado para valores pequeños de r_o . Lo que hacen estos autores [58] es una aproximación en dicha constante como una exponencial decreciente simple que permita mantener el comportamiento asintótico del potencial en el límite $r_o \rightarrow \infty$ y el comportamiento no divergente en $r_o \rightarrow 0$ (los detalles de esta discusión se pueden ver en la referencia [58]).

Si bien el método de Poisson permitió un tratamiento analítico y simplificado de la integral de Coulomb $J[\rho(\mathbf{r})]$ (2.30), lo siguiente es resolver esta integral de manera exacta mediante el uso de la ecuación (3.2), correspondiente al desarrollo multipolar en coordenadas esféricas.

Posterior a estas conclusiones y ya con los parámetros λ optimizados para cada sistema (ver tabla (2.3)), Cruz [61] calculó las energías y los parámetros variacionales optimizados para los átomos neutros de oxígeno (O), neón (Ne), silicio (Si) y germanio (Ge), para varios radios de confinamiento, sus resultados numéricos los podemos observar en la tabla (3.2).

La figura (3.1) muestra la evolución de energía del átomo de Ne neutro confinado como función del radio de la cavidad R [61]. Con el fin de obtener una mejor comparación de las correcciones mencionadas en el modelo TFD λ W, la figura (3.1) muestra el comparativo entre las energías TFD λ W obtenidas por el método de Poisson (línea punteada) y las obtenidas de la ecuación (3.2), ambas calculadas con el parámetro de Weizsäcker optimizado ($\lambda = 0.12331$) y que finalmente se comparan con aquellos valores obtenidos por Ludeña del método HF [67] (cruces).

Lo primero que observamos es que la energía crece sin cota máxima conforme se reduce el radio de la caja de confinamiento, que es el mismo fenómeno que observamos en sistemas mono- y bi-electrónicos. Los efectos de confinamiento empiezan a ser claramente evidentes para radios $r_o \leq 3.0$, mientras que para radios de confinamiento grandes $r_o > 3.0$ la energía del sistema tiende asintóticamente a la del sistema libre. De estas dos últimas observaciones podemos percatarnos que estos son los límites de precisión del método de Poisson, en particular para este sistema, ya que para radios de confinamiento grandes se ajusta muy bien con relación a los cálculos HF, pero conforme se reduce el radio de

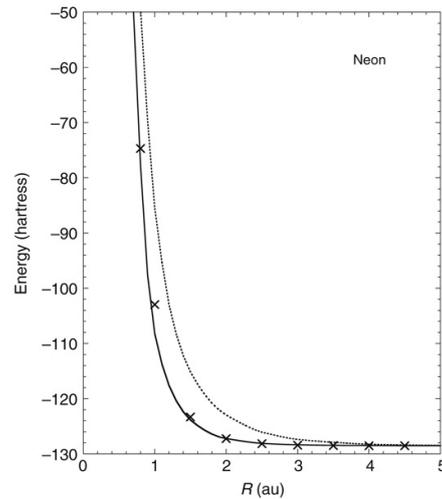


Figura 3.1. Predicciones TFD λ W ($\lambda = 0.12331$) para la evolución del estado base del Ne como función del radio de confinamiento R para el caso esférico impenetrable. La línea continua corresponde al cálculo de la energía de Coulomb a partir del desarrollo multipolar mientras que la línea punteada corresponde a la solución de Poisson. Cálculos HF (cruces) por Ludeña [67]. Gráfica fue tomada de la referencia [61].

confinamiento va perdiendo precisión.

Así que, algunas conclusiones a las que se pueden llegar son que, claramente se observa una mejora en los valores de energía TFD λ W con relación a los cálculos HF. Sin embargo, y a pesar de que el método de Poisson es una aproximación más simple para un sistema confinado, la evaluación de la energía de Coulomb (2.30) mediante la utilización del desarrollo multipolar (3.2) resulta ser la mejor opción para evitar imprecisiones en todo el intervalo de posibles valores de r_o .

Finalmente, después de haber eliminado las deficiencias cuantitativas existentes ya señaladas, el método TFD λ W parece haber mejorado en sus predicciones, pero sigue siendo lo suficientemente simple como para explorar la evolución de la energía del estado fundamental de sistemas atómicos de muchos electrones bajo efectos de confinamiento espacial.

3.2. Confinamiento por una cavidad esférica penetrable

Al considerar una barrera de potencial finito se pretende presentar una descripción más realista de sistemas multielectrónicos bajo condiciones de confinamiento, que es la generalización natural al caso de altura de barrera infinita. En este caso, la altura de barrera de potencial es considerada como una función tipo escalón de altura finita V_o , como se puede apreciar en la figura (3.2). Esta suposición obliga a una descripción más apropiada del funcional TFD λ W para la energía, esto para cada una de las dos regiones, interior y exterior, además de las correspondientes modificaciones a las densidades orbitales ansatz sujetas a las condiciones de continuidad sobre la superficie de confinamiento.

De acuerdo con la descripción y el planteamiento del problema de un átomo de carga nuclear Z centrado en el centro de una esfera de radio r_o , y bajo condiciones de confinamiento con un potencial finito, el cual queda representado por la expresión

$$\hat{V}(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0, & 0 \leq r < r_o \\ V_o, & r_o \leq r < \infty \end{cases}, \quad (3.3)$$

y debido al hecho de que ahora existen dos regiones con probabilidad no nula de poder hallar electrones en ellas, la propuesta [59] para modificar el funcional de la densidad TFD λ W (2.43) es la siguiente:

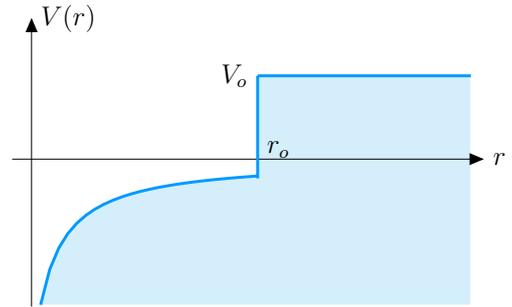


Figura 3.2. Diagrama del potencial para una cavidad esférica, de radio r_o , de paredes penetrables.

- Fuera de la región de confinamiento la energía total será comprendida por la energía cinética más la energía debida a la barrera de potencial. Esto correspondería a considerar un potencial efectivo constante actuando sobre cada electrón una vez fuera de la cavidad (análogo a lo ocurrido para sistemas atómicos de uno y dos electrones donde había un hamiltoniano interno y uno externo, que quedaban determinados por el potencial),

$$E_{ext}[\rho_{ext}(\mathbf{r})] = T_{o,ext}[\rho_{ext}(\mathbf{r})] + \lambda T_{w,ext}[\rho_{ext}(\mathbf{r})] + V_{barr}[\rho_{ext}(\mathbf{r})], \quad (3.4)$$

con el funcional $V_{barr}[\rho_{ext}(\mathbf{r})]$ dado por

$$V_{barr}[\rho_{ext}(\mathbf{r})] = V_o \int \rho_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (3.5)$$

- Mientras que dentro de la región de confinamiento el funcional TFD λ W mantiene su estructura habitual aunque con los respectivos cambios en los límites de integración (al igual que sucede para una altura de barrera infinita),

$$E_{int}[\rho_{int}(\mathbf{r})] = T_{o,int}[\rho_{int}(\mathbf{r})] + \lambda T_{w,int}[\rho_{int}(\mathbf{r})] + V_{en}[\rho_{int}(\mathbf{r})] + J[\rho_{int}(\mathbf{r})] + K[\rho_{int}(\mathbf{r})]. \quad (3.6)$$

- Por lo tanto, el funcional de densidad de energía TFD λ W correspondiente puede escribirse genéricamente en términos de una contribución interior y una exterior

$$E[\rho(\mathbf{r})] = E_{int}[\rho_{int}(\mathbf{r})] + E_{ext}[\rho_{ext}(\mathbf{r})]. \quad (3.7)$$

Para la construcción del funcional TFD λ W dado por las ecuaciones (3.4)-(3.7) y por las condiciones impuestas por el potencial $\hat{V}(\mathbf{r})$, ecuación (3.3), se hace necesario una traducción adecuada para pasar de las amplitudes de probabilidad respectivas a cada una de las regiones a las correspondientes densidades electrónicas orbitales. En primer lugar la primera modificación a la densidad electrónica es entorno a la densidad electrónica total (2.49), donde ahora se tienen dos contribuciones

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{n\ell=1s}^{occ} [\rho_{n\ell,int}(\mathbf{r}) + \rho_{n\ell,ext}(\mathbf{r})], \quad (3.8)$$

cuya normalización es al número total de electrones N (2.45) que constituyen al sistema en cuestión. De aquí es posible definir las correspondientes densidades, interior y exterior, las cuales servirán para la evaluación de las diferentes contribuciones al funcional TFD λ W en cada una de las regiones del espacio,

$$\rho_{int}(\mathbf{r}) = \sum_{n\ell=1s}^{occ} \rho_{n\ell,int}(\mathbf{r}), \quad \rho_{ext}(\mathbf{r}) = \sum_{n\ell=1s}^{occ} \rho_{n\ell,ext}(\mathbf{r}), \quad (3.9)$$

por lo que la densidad total (3.8) se puede expresar como la suma de dos contribuciones, la densidad interior más la densidad exterior, $\rho(\mathbf{r}) = \rho_{int}(\mathbf{r}) + \rho_{ext}(\mathbf{r})$.

Por otro lado, la normalización de las densidades orbitales (2.50) se modifica de la siguiente manera

$$\int_{int} \rho_{nl,int}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int_{ext} \rho_{nl,ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \omega_{nl}, \quad (3.10)$$

con ω_{nl} la población orbital.

Al igual que ocurre con el tratamiento variacional y ahora con el funcional de la densidad TFD λ W. La distinción entre una región interior y una región exterior conduce a una propuesta apropiada para la representación de las densidades orbitales ansatz definidas por sus correspondientes parámetros variacionales, y que además cumplan con las condiciones impuestas por las ecuaciones (3.8)-(3.10).

Una propuesta razonable para la densidad orbital interior, de acuerdo con el análisis previo realizado en la sección anterior, es construir ésta como el producto de dos funciones, una la densidad tipo Slater para el sistema libre (2.51) multiplicada por un factor de acoplamiento, que de acuerdo con lo que hemos venido revisando para átomos de uno y dos electrones bajo estas mismas condiciones de confinamiento, dicho factor es de la forma $f(r, r_o) = 1 - \gamma r/r_o$, por lo cual la densidad orbital interior propuesta queda como

$$\rho_{nl,int}(r) = N_{nl,int}^2 r^{2n-2} e^{-2\alpha_{nl}r} \left[1 - \gamma \frac{r}{r_o} \right], \quad (3.11)$$

con α_{nl} y γ los parámetros variacionales correspondientes. Nótese que nuevamente el parámetro γ tiene un intervalo de validez entre cero y uno, que en el casos límite $\gamma = 0$ se recupera el sistema libre, y para $\gamma = 1$ el sistema confinado por una altura de barrera infinita. Por otro lado, para la densidad orbital exterior se recurre a una forma funcional que proviene de la solución exacta a la ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno confinado por una caja esférica penetrable, ecuación (1.40), la densidad exterior propuesta es

$$\rho_{nl,ext}(r) = N_{nl,ext}^2 r^{-2\ell-2} e^{-2\beta r} \quad (3.12)$$

con ℓ el número cuántico de momento angular y β es un parámetro variacional, $N_{nl,int}$ y $N_{nl,ext}$ son constantes de normalización sujetas a la condición dada por la ecuación (3.10).

Por el hecho de tratarse de una barrera de confinamiento de altura finita, tanto las densidades orbitales como sus derivadas, deben satisfacer las condiciones de continuidad en la frontera de la cavidad esférica. De la condición de continuidad en las densidades orbitales encontramos una relación funcional entre las constantes de normalización

$$\rho_{nl,int}(r)|_{r=r_o} = \rho_{nl,ext}(r)|_{r=r_o} \quad \longrightarrow \quad N_{nl,ext}^2 = r_o^{2(n+\ell)} e^{-2r_o(\alpha_{nl}-\beta)} (1-\gamma) N_{nl,int}^2.$$

Mientras que de la continuidad en la primera derivada normal a la superficie de confinamiento conduce a una expresión que relaciona a los parámetros variacionales, de manera

que es posible elegir al parámetro β en función de los otros parámetros variacionales, α_{nl} y γ ,

$$\left[\frac{\partial}{\partial r} \rho_{nl,int}(r) \right]_{r=r_o} = \left[\frac{\partial}{\partial r} \rho_{nl,ext}(r) \right]_{r=r_o} \longrightarrow \beta = \alpha_{nl} + \frac{\gamma}{2r_o(1-\gamma)} - \frac{n+\ell}{r_o},$$

y así se ve reducido el número total de parámetros libres con respecto a los cuales se minimizará la energía. Y dado que el parámetro β debe satisfacer que $\beta > 0$, entonces, los parámetros α_{nl} y γ deben cumplir la siguiente condición

$$(2n + 2\ell + 1)\gamma + 2r_o(1 - \gamma)\alpha_{nl} > 2(n + \ell).$$

Con lo anterior ya es posible calcular la energía total $E[\rho(\mathbf{r})]$ (ecuaciones (3.4)-(3.7) y (2.43)) y optimizarla con respecto a los parámetros variacionales libres, α_{nl} y γ , dado un valor de r_o y V_o

$$\frac{\partial E}{\partial \alpha_{nl}} = \frac{\partial E}{\partial \gamma} = 0. \quad (nl = 1s, 2s, \dots, occ)$$

	r_o	$E_{TFD\lambda W}$	γ	α_{1s}	α_{2s}	α_{2p}	α_{3s}	α_{3p}	α_{3d}	α_{4s}	α_{4p}
$V_o = 0.0$											
Ne $\lambda=0.12331$	2.0	-128.451 (-128.392)	0.0132	9.6918	5.4748	2.1279					
	3.0	-128.546 (-128.537)	0.0324	9.6849	5.4838	2.0572					
	4.0	-128.547 (-128.546)	0.0324	9.6862	5.4851	2.0573					
	10.0	-128.547 (-128.547)	0.0322	9.6886	5.4872	2.0599					
$V_o = 1.0$											
O $\lambda=0.134105$	2.0	-73.854	0.0187	7.4046	4.0808	1.8505					
	3.0	-74.701	0.0262	7.5628	4.0391	1.7679					
	5.0	-74.808	0.0478	7.5573	4.0637	1.6703					
	7.5	-74.809	0.0480	7.8577	4.0657	1.6701					
Si $\lambda=0.12545$	2.0	-287.835	0.9334	13.6078	7.8741	3.4558	1.1932	1.0973			
	3.0	-288.687	0.9592	13.6879	7.9442	3.5597	1.7001	1.0228			
	5.0	-288.848	0.3184	13.8269	8.0873	3.7362	1.8035	1.7569			
	7.5	-288.852	0.3978	13.8225	8.0966	3.7396	1.8421	1.7143			
Ge $\lambda=0.141215$	3.0	-2075.030	0.9566	32.4287	19.2934	11.8110	7.5428	7.6035	3.3290	1.5764	1.1590
	3.5	-2075.180	0.9419	32.4442	19.3656	11.8295	7.2975	7.7374	3.3664	1.9089	1.4674
	5.0	-2075.340	0.5916	32.5265	19.4091	11.9152	7.6372	7.7209	3.4843	1.8361	1.7883
	7.5	-2075.357	0.1869	32.5752	19.4713	11.9580	7.5744	7.8216	3.5397	1.8900	1.8070

Tabla 3.3. Energías del estado base $E_{TFD\lambda W}$ [61] y parámetros variacionales optimizados (α_{nl} , γ) para algunos radios de confinamiento r_o seleccionados y dos alturas de barrera de potencial V_o . Los resultados entre paréntesis corresponden a cálculos HF [60].

En la tabla (3.3) se muestran los resultados obtenidos por Cruz [61] para algunos átomos multielectrónico y para dos distintas alturas de barrera de confinamiento. Para el átomo de

Ne con una barrera de $V_o = 0.0$, se comparan las energías del modelo TFD λ W con aquellas calculadas por Rodríguez-Bautista y colaboradores [60] a partir del método HF (números entre paréntesis). Donde cabe señalar la buena concordancia entre ambos resultados, aunque se notan pequeñas diferencias conforme disminuye r_o donde se mantienen por debajo las energías TFD λ W con respecto a las HF. Y con una barrera de $V_o = 1.0$ los átomos neutros de O, Si y Ge, sistemas de la segunda, tercera y cuarta fila de la tabla periódica.

Al comparar estos resultados (tabla (3.3)) con los obtenidos en el caso de la caja esférica impenetrable (tabla (3.2)) podemos observar una menor variación en la energía conforme el radio de la caja se reduce. Recordemos que para átomos de uno y dos electrones el crecimiento en la energía total estaba estrechamente relacionado con la altura de barrera de confinamiento, esto conforme se reduce el radio de la cavidad r_o . De manera que para valores pequeños de V_o los cambios en la energía son apenas perceptibles, mientras que en el límite $V_o \rightarrow \infty$ las energías crecen sin cota máxima. Así mismo vemos que este fenómeno se refleja ahora en sistemas atómicos con mayor número de electrones.

Otro hecho interesante que se puede estudiar en estos sistemas, con los resultados obtenidos de la teoría TFD λ W, es que, dada una altura de barrera V_o se pueden estimar los valores para el tamaño crítico de la cavidad de confinamiento para producir que uno o más electrones sean desligados del núcleo (ionización del sistema), pero confinados por la caja, hasta alcanzar valores de tamaño umbral para los cuales se produce el escape de la región de confinamiento de dichos electrones [59]. El punto crítico al cual puede ocurrir este proceso depende estrechamente de la evolución de la energía como función de r_o y V_o . Es importante mencionar que los tamaños críticos para la ionización y el escape de electrones se obtienen del análisis de la evolución de los diferentes potenciales de ionización en función del tamaño de la cavidad. Un análisis de este tipo se abordará más adelante cuando tratemos el caso de átomos confinados por cavidades esferoidales penetrables.

3.3. Confinamiento por una cavidad esferoidal prolata impenetrable

Un problema desafiante y completamente diferente es el estudio referente al caso de átomos multielectrónicos confinados por una cavidad con una simetría que no sea esférica. Los antecedentes sobre el estudio de sistemas confinados por cavidades con geometrías diferentes a la esférica solo han incluido a átomos de uno y dos electrones, los cuales han presentado propiedades interesantes de estos sistemas en contraste con su contraparte esférica. En esta sección, centraremos nuestra atención en el trabajo realizado por Cruz [61], en el cual trata el caso de átomos multielectrónicos confinados dentro de una cavidad esferoidal prolata impenetrable a través de resultados obtenidos del modelo TFD λ W.

Consideramos un átomo de carga nuclear Z confinado por una cavidad esferoidal prolata de paredes impenetrables, para ello, una suposición es que el núcleo del átomo está

emplazado en uno de los focos de las coordenadas esferoidales prolatas, específicamente en $z = D$, como se puede observar en la figura (3.3), y con la superficie de confinamiento definida por la coordenada ξ_o . Lo novedoso en este planteamiento es el uso de una geometría diferente a la esférica y que además ahora el núcleo del átomo no se localiza en el origen de coordenadas, y es por esta razón que se utiliza este tipo de sistema coordenado.

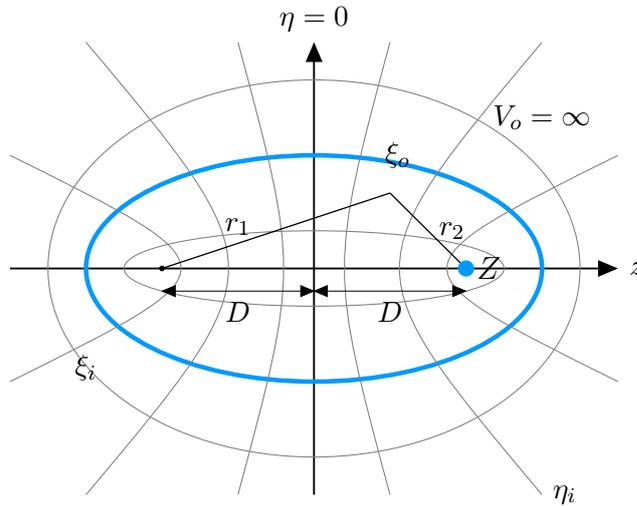


Figura 3.3. Esquema de un átomo con carga nuclear Z localizada en el foco $z = D$ dentro de una caja esferoidal prolata impenetrable $\xi = \xi_o$ (representada por la línea azul sólida). El plano xy corresponde a $\eta = 0$.

Para el caso del estudio de átomos de uno y dos electrones limitados por planos ya hemos recurrido al empleo de las coordenadas esferoidales prolatas de revolución, pero ahora conviene recordar nuevamente su definición

$$\xi = \frac{r_1 + r_2}{2D}, \quad \eta = \frac{r_1 - r_2}{2D}, \quad \phi = \phi, \quad (3.13)$$

donde los respectivos intervalos de definición de las variables son $\xi \in [1, \infty)$, $\eta \in [-1, 1]$ y $\phi \in [0, 2\pi]$.

Ahora bien, el potencial de confinamiento para este problema y este tipo de simetría se puede representar como un pozo de potencial infinito en una dimensión pero ahora en la coordenada elipsoidal ξ , es decir,

$$\hat{V}(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0, & 1 \leq \xi < \xi_o, & -1 \leq \eta \leq 1 \\ \infty, & \xi_o \leq \xi < \infty, & -1 \leq \eta \leq 1 \end{cases}. \quad (3.14)$$

Recordemos que en estas coordenadas, y en acuerdo con la configuración del problema, r_2 denota la distancia de separación entre núcleo y electrón. De manera que de la definición de las coordenadas ξ y η es posible representar a r_2 como combinación lineal de estas dos, $r_2 = D(\xi - \eta)$, así tenemos que, cuando pasamos de coordenadas esféricas a coordenadas

esferoidales prolatas, la densidad también pasa a ser representada en términos de de ξ , η y ϕ , $\rho(\mathbf{r}) = \rho(\xi, \eta, \phi)$.

Debido a este cambio de coordenadas, uno de los elementos del funcional de la densidad TFD λ W (2.43) que se ve modificado en su estructura es el correspondiente a la interacción electrón-núcleo

$$V_{en}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{Z}{D} \int \frac{\rho(\xi, \eta, \phi)}{\xi - \eta} d\mathbf{r}, \quad (3.15)$$

donde el elemento de volumen en estas coordenadas es

$$d\mathbf{r} = D^3(\xi^2 - \eta^2)d\xi d\eta d\phi. \quad (3.16)$$

Mientras que para el término de la energía de Coulomb $J[\rho(\mathbf{r})]$ (2.30), el factor que se ve modificado es el que involucra a la coordenada relativa r_{12} , que al utilizar el desarrollo multipolar y el cambio de variables correspondientes queda expresado de la siguiente manera

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1}{D} \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell + 1) \sum_{m=0}^{\infty} \delta_m i^m \left[\frac{(\ell - m)!}{(\ell + m)!} \right]^2 \mathcal{P}_{\ell}^m(\eta_1) \mathcal{P}_{\ell}^m(\eta_2) \mathcal{Q}_{\ell}^m(\xi_{<}) \mathcal{Q}_{\ell}^m(\xi_{>}) \cos(m(\phi_1 - \phi_2)), \quad (3.17)$$

representado en términos de las funciones asociadas de Legendre de primera y segunda especie, $\mathcal{P}_{\ell}^m(x)$ y $\mathcal{Q}_{\ell}^m(x)$ respectivamente, con $\delta_o = 1$, $\delta_m = 2$ para $m > 0$. Que para el caso de sistemas atómicos en su estado base corresponde un valor de $m = 0$, lo cual simplifica la expresión anterior y resulta en

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1}{D} \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell + 1) \mathcal{P}_{\ell}(\eta_1) \mathcal{P}_{\ell}(\eta_2) \mathcal{Q}_{\ell}(\xi_{<}) \mathcal{Q}_{\ell}(\xi_{>}). \quad (3.18)$$

Finalmente la energía de Coulomb queda representada en coordenadas esferoidales prolatas de la siguiente manera

$$J[\rho(\mathbf{r})] = \sum_{\ell=0}^{\infty} D^5 (2\ell + 1) \times \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_{-1}^1 \mathcal{P}_{\ell}(\eta_1) \int_{-1}^1 \mathcal{P}_{\ell}(\eta_2) \int_1^{\xi_o} (\xi_2^2 - \eta_2^2) \rho(\mathbf{r}_2) \mathcal{Q}_{\ell}(\xi_2) \left\{ \int_1^{\xi_2} \mathcal{F} d\xi_1 + \int_{\xi_2}^{\xi_o} \mathcal{F} d\xi_1 \right\} d\xi_2 d\eta_2 d\eta_1 d\phi_1 d\phi_2, \quad (3.19)$$

donde $\mathcal{F} = (\xi_1^2 - \eta_1^2) \rho(\mathbf{r}_1) \mathcal{Q}_{\ell}(\xi_1)$.

Otro cambio importante es el operador nabla, para calcular el término de corrección de Weiszäcker a la energía cinética $T_w[\rho(\mathbf{r})]$ (2.41), que en este sistema coordenado tiene la siguiente expresión (apéndice C)

$$\nabla = \hat{\xi} \frac{1}{D} \sqrt{\frac{\xi^2 - 1}{\xi^2 - \eta^2}} \frac{\partial}{\partial \xi} + \hat{\eta} \frac{1}{D} \sqrt{\frac{1 - \eta^2}{\xi^2 - \eta^2}} \frac{\partial}{\partial \eta} + \hat{\phi} \frac{1}{D \sqrt{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)}} \frac{\partial}{\partial \phi}, \quad (3.20)$$

con $\hat{\xi}$, $\hat{\eta}$ y $\hat{\phi}$ los vectores unitarios.

Particularmente para este caso, la elección en las densidades orbitales ansatz corresponde a un producto de funciones, una la densidad orbital que proviene de los orbitales radiales tipo Slater (2.51), ahora expresadas en coordenadas esféricas prolatas con la identificación de $r \rightarrow D(\xi - \eta)$, y otra la función de corte adecuada que permita cumplir con las condiciones de frontera, que de acuerdo con la forma del potencial de confinamiento se elige como $f(\xi, \xi_o) = (1 - \xi/\xi_o)^\nu$, la cual cumple con la condición de anularse en la frontera cuando $\xi = \xi_o$. En la referencia [61] el autor utiliza una potencia de $\nu = 2$, lo que conduce a que las densidades orbitales tengan la forma

$$\rho_{nl}(\xi, \eta) = N_{nl}^2 D^{2n-2} (\xi - \eta)^{2n-2} e^{-2\alpha_{nl} D(\xi-\eta)} \left[1 - \frac{\xi}{\xi_o} \right]^2, \quad (3.21)$$

donde ξ_o denota la superficie de confinamiento y α_{nl} son los parámetros variacionales. Después de evaluado el funcional de la densidad TFD λ W (2.43) con estas densidades orbitales, se optimiza para un valor dado de r_o , de acuerdo a la condición ya conocida,

$$\frac{\partial E}{\partial \alpha_{nl}} = 0. \quad (nl = 1s, 2s, \dots, occ)$$

	C ($\lambda=0.12479$)					Ne ($\lambda= 0.12331$)			
	ξ_o	$E_{TFD\lambda W}$	α_{1s}	α_{2s}	α_{2p}	$E_{TFD\lambda W}$	α_{1s}	α_{2s}	α_{2p}
$D = 0.5$	1.5	35.6790	4.5653	2.7130	0.1965	36.4104	8.4121	5.7740	1.3457
	2.0	-11.8682	4.8437	2.6344	0.0709	-70.7819	8.9268	5.3815	1.4083
	3.0	-31.4156	5.0924	2.2655	0.1000	-114.8696	9.2227	5.1000	1.3241
	4.0	-35.5428	5.2141	2.2229	0.2400	-123.8773	9.3440	5.1545	1.3552
	5.0	-36.7912	5.2907	2.2997	0.3642	-126.5049	9.4189	5.2152	1.4704
$D = 1.0$	1.5	-22.5580	4.7213	2.3082	0.3477	-92.9959	8.7880	5.1118	1.2949
	2.0	-33.2152	5.0973	2.3998	0.5604	-118.2870	9.2221	5.0981	1.5922
	3.0	-36.8077	5.3152	2.4268	0.7327	-126.5474	9.4365	5.2374	1.7030
	4.0	-37.3991	5.3968	2.5080	0.8259	-127.8223	9.5165	5.3144	1.7972
	5.0	-37.5556	5.4406	2.5578	0.9226	-128.1784	9.5589	5.3559	1.8628
$D = 2.0$	1.5	-34.5638	5.0860	2.3708	0.5551	-120.3883	9.2079	5.1058	1.5714
	2.0	-36.9437	5.3233	2.4636	0.8928	-126.7862	9.4415	5.2466	1.7745
	3.0	-37.5519	5.4468	2.5718	1.0321	-128.2028	9.5626	5.3616	1.9010
	4.0	-37.6359	5.4898	2.6172	1.1010	-128.4049	9.6048	5.4032	1.9551
	5.0	-37.6606	5.5115	2.6398	1.1391	-128.4686	9.6261	5.4244	1.9825

Tabla 3.4. Energía del estado base y parámetros orbitales de los átomos de C y Ne neutros confinados en cavidades esféricas definidas por ξ_o y localizados a una distancia D . Se utilizó una función de corte cuadrática ($\nu = 2$). Resultados publicados en la referencia [61].

Así es posible calcular los diferentes valores para la energía y parámetros orbitales que se muestran en la tabla (3.4), esto para el estado base de los átomos de C y Ne neutros. Estas energías se encuentran como función de la cavidad de confinamiento denotada por la coordenada ξ_o mientras se mantiene fija la distancia interfocal $2D$, los valores fijos para la distancia semifocal son $D = 0.5$, $D = 1.0$ y $D = 2.0$ [61]. A diferencia del caso de confinamiento esférico aquí ya es posible observar cambios en la evolución de las energías,

no solo debido a un cambio en el tamaño de la caja de confinamiento sino que además se revela la importancia en la forma de dicha cavidad.

Mientras tanto, de las figuras (3.4a) y (3.4b), se muestra el comportamiento y evolución de la energía para el C y el Ne como función del semieje mayor ($D\xi_o$) del elipsoide. Lo primero a destacar es que las dos gráficas muestran un comportamiento cualitativo muy similar, recordemos que para una barrera de potencial infinito la energía crece sin cota en cada uno de los casos que hemos abordado, lo mismo ocurre para este caso particular a medida que se va reduciendo el valor del semieje mayor. Mientras que para valores grandes de $D\xi_o$ (≥ 4) las curvas de energía tienden a juntarse hacia el correspondiente valor de energía del sistema libre. Esto ocurre ya que la cavidad tiende a un régimen más esférico en cuyo caso el radio de confinamiento se aproxima al valor del semieje mayor $r_o \approx D\xi_o$.

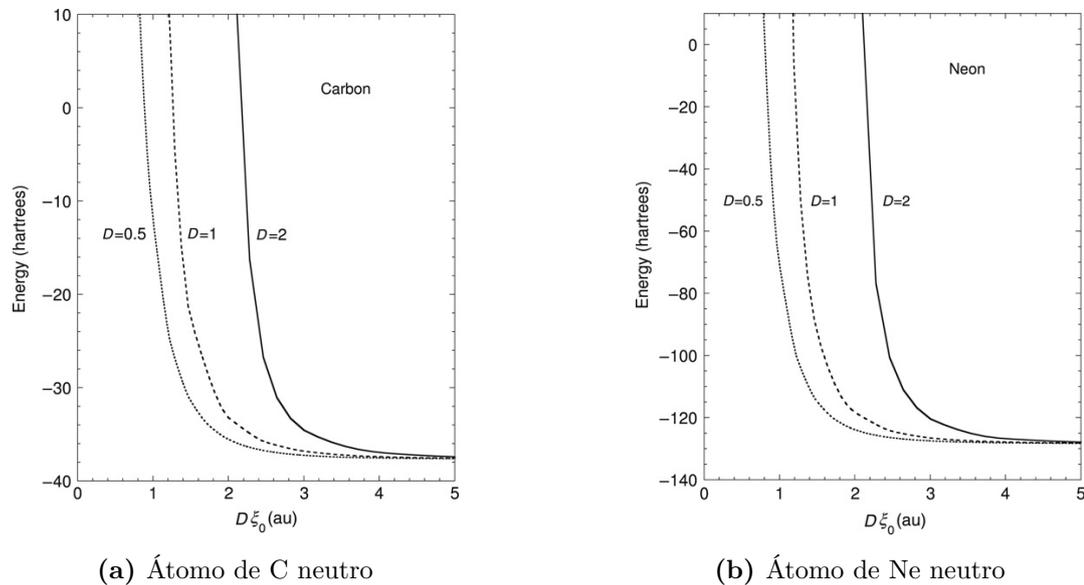


Figura 3.4. Evolución de la energía del estado base como función del semieje mayor ($D\xi_o$) para los átomos de C y Ne neutros confinados por cavidades esferoidales prolatas y localizados a diferentes posiciones focales: $D = 0.5$ (línea punteada de trazo corto), $D = 1.0$ (línea punteada de trazo largo) y $D = 2.0$ (línea continua). Gráficas tomadas de referencia [61].

Además, dependiendo del valor de la posición focal D , un cambio rápido en la excentricidad $1/\xi_o$ de la cavidad genera grandes cambios en la energía, de manera que si aumentamos la excentricidad hay un aumento en la energía. Por ejemplo, tomemos un caso particular para ambos sistemas, concentrémonos en un valor fijo del semieje mayor, digamos $D\xi_o = 2.0$, esto significa que (de mayor a menor a menor) para $D = 2.0$ tenemos un valor de $\xi_o = 1.0$ y una excentricidad de 1, para $D = 1.0$ un valor de $\xi_o = 2.0$ y una excentricidad de $1/2$, y finalmente para $D = 0.5$ un valor de $\xi_o = 4.0$ y una excentricidad de $1/4$, esto nos permite apreciar mejor que entre mayor sea la excentricidad de la cavidad el cambio en la energía es más grande. Esto indica una relación directa y estrecha entre las propiedades físicas de un sistema confinado y la forma de la cavidad de confinamiento.

Estos efectos de confinamiento isótropo y anisótropo los exploraremos con mayor detenimiento en la siguiente sección, en la cual las energías son calculadas mientras se varía la distancia semifocal D y se fija la excentricidad ($1/\xi_o$) de la cavidad de confinamiento, esto para el caso de una cavidad de confinamiento penetrable.

3.4. Confinamiento por una cavidad esferoidal prolata penetrable

El siguiente caso a explorar es la generalización del caso anterior, átomos multielectrónicos delimitados por cavidades esferoidales prolatas pero ahora por una barrera de potencial finito y constante, una función tipo escalón.

Es importante señalar que buena parte del material presentado en esta sección ha sido recientemente publicado [69] y es también consecuencia del desarrollo de este trabajo de tesis. Por completez, se ha incluido copia del artículo en el apéndice J para su consulta. A continuación se describen en detalle los aspectos relevantes de esta investigación.

Podemos decir que en la actualidad éste es un trabajo pionero, y los resultados presentados aquí no se restringen únicamente al caso de la optimización de la energía, sino que además mostramos resultados interesantes sobre los potenciales de ionización y escape electrónico, presiones críticas y el momento dipolar. Para lo cual tomamos al átomo de Ne neutro y sus primeras tres especies iónicas como un ejemplo representativo de estos sistemas atómicos de muchos electrones. Además de todo, se comparan los efectos sobre estas propiedades electrónicas debidas al tamaño y a la forma de la cavidad de confinamiento.

La configuración del sistema comprende a un átomo multielectrónico dentro de una cavidad esferoidal prolata con su núcleo ubicado en uno de los focos, en particular en el foco con coordenada $z = D$. Fuera de la cavidad denotada por el elipsoide ξ_o se considera un potencial promedio V_o responsable de las condiciones de confinamiento, como se puede apreciar en la figura (3.5), dicho potencial se puede representar como

$$\hat{V}(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0, & 1 \leq \xi < \xi_o, & -1 \leq \eta \leq 1 \\ V_o, & \xi_o \leq \xi < \infty, & -1 \leq \eta \leq 1 \end{cases}, \quad (3.22)$$

esto significa que la densidad en el exterior ($\xi_o \leq \xi < \infty$) no es nula. De manera que una buena elección en las densidades orbitales se hace necesaria a fin de obtener una buena estimación de las energías y una buena representación en las densidades mediante los parámetros orbitales optimizados, esto para poder determinar algunas propiedades electrónicas de interés.

De lo aprendido en el caso anterior, recordemos que de acuerdo con la definición de las coordenadas esferoidales prolatas (ecuaciones (3.13)), $r_2 = D(\xi - \eta)$ corresponde a la coordenada relativa entre el núcleo y un electrón. De manera que las densidades orbitales en la región interior ($1 \leq \xi < \xi_o$) son el producto de dos funciones, una la densidad orbital

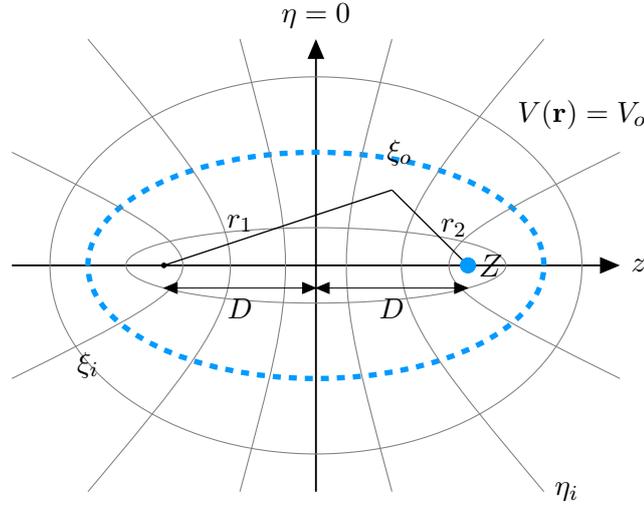


Figura 3.5. Esquema de un átomo con carga nuclear Z localizada en el foco $z = D$ dentro de una caja esferoidal prolata penetrable $\xi = \xi_o$ (representada por la línea azul punteada). El plano xy corresponde a $\eta = 0$.

tipo Slater (2.51) expresada en las coordenadas ξ y η , y otra la función de acoplamiento $f(\xi, \xi_o) = 1 - \gamma\xi/\xi_o$, por lo que las densidades orbitales en la región interior son de la forma

$$\rho_{nl,int}(\xi, \eta) = N_{nl,int}^2 D^{2n-2} (\xi - \eta)^{2n-2} e^{-2\alpha_{nl}D(\xi-\eta)} \left[1 - \gamma \frac{\xi}{\xi_o} \right], \quad (3.23)$$

donde α_{nl} y γ son parámetros variacionales.

Por otra parte, para las densidades orbitales exteriores, una buena elección es igualmente el producto de las densidades tipo Slater (2.51), que conserva el comportamiento radial en torno al núcleo, y un factor exponencial decreciente en la variable ξ ($e^{-\beta\xi}$). La función $e^{-\beta\xi}$ resulta de imponer la condición de continuidad en el gradiente de las densidades (interior y exterior) evaluado en la frontera $\xi = \xi_o$, así, dicha función satisface las condiciones de continuidad requeridas por el problema. Además, otra justificación para el uso de esta función de acoplamiento proviene de la solución a la ecuación diferencial en ξ para el ión molecular de hidrógeno, esta solución fue propuesta por Jaffé y es la utilizada por Satpathy [33] en el problema de un sistema hidrogenoide cercano a un plano infinito impenetrable, ecuación (1.70).

Por lo tanto, el ansatz para las densidades orbitales exteriores es

$$\rho_{nl,ext}(\xi, \eta) = N_{nl,ext}^2 D^{2n-2} (\xi - \eta)^{2n-2} e^{-2\alpha_{nl}D(\xi-\eta)} e^{-\beta\xi}, \quad (3.24)$$

con α_{nl} y β parámetros variacionales. En adición, podemos verificar el comportamiento asintótico adecuado de estas densidades orbitales exteriores $\rho_{nl,ext}(\xi, \eta)$ cuando consideramos distancias lejanas al núcleo del átomo en cuestión, de manera que en el límite cuando $\xi \rightarrow \infty$

$$\lim_{\xi \rightarrow \infty} \rho_{nl,ext}(\mathbf{r}) \sim e^{-\beta\xi}, \quad (3.25)$$

tenemos que el factor dominante es $e^{-\beta\xi}$ y que satisface las condiciones de contorno para distancias grandes. Al igual que ocurre en los casos anteriores tenemos que $\gamma \in [0, 1]$, de manera que cuando $\gamma = 1$ recuperamos el caso de la cavidad de potencial infinito, mientras que para el caso con $\gamma = \beta = 0$, es fácil ver que se recupera el caso de sistema libre.

Con estas propuestas de densidades orbitales electrónicas sujetas a las condiciones de normalización dadas por la ecuaciones (2.45) y (3.8)-(3.10), es posible construir el funcional de la densidad TFD λ W para cada una de las regiones. Al igual que ocurre en el caso esférico con potencial finito, ahora las expresiones para el funcional, ecuaciones (2.43) y (3.4)-(3.7), quedan representadas en las coordenadas ξ , η y ϕ .

Las condiciones de continuidad a las cuales se sujetan las densidades orbitales, (3.23) y (3.24), dan como resultado expresiones que relacionan, por un lado, las constantes de normalización

$$\rho_{nl,int}(\xi, \eta)|_{\xi=\xi_o} = \rho_{nl,ext}(\xi, \eta)|_{\xi=\xi_o} \quad \longrightarrow \quad N_{nl,ext}^2 = (1 - \gamma) e^{\beta\xi_o} N_{nl,int}^2,$$

y por otro los parámetros variacionales

$$\left[\frac{\nabla \rho_{nl,int}(\xi, \eta)}{\rho_{nl,int}(\xi, \eta)} \right]_{\xi=\xi_o} = \left[\frac{\nabla \rho_{nl,ext}(\xi, \eta)}{\rho_{nl,ext}(\xi, \eta)} \right]_{\xi=\xi_o} \quad \longrightarrow \quad \gamma = \frac{\xi_o \beta}{1 + \xi_o \beta}.$$

Así que el total de parámetros linealmente independientes se ve reducido en número. De este modo, la optimización variacional de la energía se lleva a cabo con respecto a los parámetros orbitales α_{nl} y al parámetro de acoplamiento β , para un valor dado de ξ_o y V_o ,

$$\frac{\partial E}{\partial \alpha_{nl}} = \frac{\partial E}{\partial \beta} = 0. \quad (\alpha_{nl} = 1s, 2s, \dots, occ)$$

Es importante mencionar que todas las integrales dentro de este planteamiento del problema fueron evaluadas numéricamente en FORTRAN mediante la cuadratura de Gauss-Legendre con 96 puntos. Y además en este proceso de optimización se usó un valor de $\ell = 30$ en el desarrollo multipolar dado por la expresión (3.18).

Como habíamos mencionado en la sección anterior, uno de los objetivos de este trabajo es presentar evidencia de los efectos del confinamiento espacial en la energía y otras propiedades electrónicas del estado base de algunos sistemas atómicos dentro de cajas esféricas con diferentes características como excentricidad, tamaño y altura de barrera de potencial. Esto nos permitirá observar las diferencias entre efectos de confinamiento isotrópico (cercano al esférico) y los efectos de confinamiento anisotrópico (más esférico). Con estas condiciones lo que se intenta es representar sistemas de una forma un poco más realista y cercano a lo que ocurre en la naturaleza, lo cual permite entender con mayor claridad las propiedades de estos sistemas bajo dichas condiciones de limitación espacial.

Con este propósito mostramos los resultados obtenidos para los átomos de C y Ne para tres diferentes alturas de barrera $V_o = 0.25, 1.0, 5.0$, para tres excentricidades

C		ξ_o	$E_{TFD\lambda W}$	α_{1s}	α_{2s}	α_{2p}	β	
$V_o = 0.25$	D=0.5	2.0	-32.909	5.4058	2.9287	1.5550	0.7404	
		2.5	-35.146	5.4301	2.6826	1.3227	0.6494	
		5.0	-37.511	5.5818	2.5897	1.5765	$1 * 10^{-7}$	
	D=1.0	2.0	-36.691	5.4868	2.5606	1.5550	0.7191	
		2.5	-37.360	5.5593	2.5432	1.6371	0.1213	
		5.0	-37.683	5.5771	2.7024	1.2657	$1 * 10^{-5}$	
	D=2.0	2.0	-37.581	5.5610	2.6279	1.4177	0.1693	
		2.5	-37.667	5.5745	2.6875	1.3028	0.0269	
		5.0	-37.689	5.5767	2.7084	1.2404	0.0005	
$V_o = 1.0$	D=0.5	2.0	-24.710	5.3201	2.4485	1.1108	4.0556	
		2.5	-32.157	5.3617	2.0870	1.3799	3.0515	
		5.0	-37.309	5.5833	2.1247	2.1246	0.0030	
	D=1.0	2.0	-35.849	5.3760	2.4390	1.0563	4.7969	
		2.5	-37.036	5.4273	2.4598	1.0883	3.9544	
		5.0	-37.671	5.5770	2.6896	1.3060	0.0030	
	D=2.0	2.0	-37.468	5.4693	2.5558	1.1354	5.1478	
		2.5	-37.635	5.5604	2.6421	1.3563	0.1990	
		5.0	-37.693	5.5780	2.7079	1.2401	0.0030	
	$V_o = 5.0$	D=0.5	2.0	-23.129	5.2727	2.4559	0.9972	7.8534
			2.5	-31.278	5.3235	2.2051	1.0971	7.4930
			5.0	-37.276	5.4342	2.4594	0.8578	8.9826
D=1.0		2.0	-35.479	5.3460	2.4444	0.9476	14.7027	
		2.5	-36.900	5.4092	2.4639	0.9885	14.6860	
		5.0	-37.634	5.5687	2.6362	1.4108	0.0431	
D=2.0		2.0	-37.419	5.4518	1.0532	2.5510	26.1663	
		2.5	-37.609	5.4928	1.0947	2.6086	19.7832	
		5.0	-37.693	5.5780	1.2404	2.7079	0.0030	

Tabla 3.5. Energía $E_{TFD\lambda W}$ del estado base del átomo de C neutro confinado en cavidades esferoidales prolatas definidas por ξ_o de diferente tamaño y excentricidad para tres alturas de barrera de confinamiento V_o seleccionadas.

seleccionadas definidas por $\xi_o = 2.0, 2.5, 5.0$ y posiciones focales $D = 0.5, 1.0, 2.0$. En la tabla (3.5) se pueden encontrar los resultados que obtuvimos para el átomo de C neutro, tanto para la energía como los parámetros variacionales que la optimizan. Como era de esperarse, y de acuerdo con el comportamiento de otros sistemas que hemos estudiado, la dependencia de la energía con respecto a la altura de barrera de confinamiento también es evidente para estos sistemas, ya que podemos observar que para valores iguales de ξ_o y D la energía es mayor conforme aumenta V_o . Como ejemplo tomemos el caso de $\xi_o = 2.0$ y $D = 0.5$, para estos valores dados de tamaño y forma tenemos que las energías correspondientes para las distintas alturas de potencial son: $E = -32.909$ para $V_o = 0.25$, $E = -24.710$ para $V_o = 1.0$ y $E = -23.129$ para $V_o = 5.0$, así que es de esperar que para una altura de barrera infinita la energía sea aún mayor. Además de esto, y con un poco de detenimiento, es posible comprobar que para una altura de barrera V_o y una excentricidad $1/\xi_o$ fijas la energía decrece asintóticamente conforme el tamaño de la cavidad ($D\xi_o$) incrementa hasta alcanzar el valor de la energía del sistema libre en el límite $D\xi_o \rightarrow \infty$.

Puesto que hasta el momento no se han publicado resultados obtenidos de otras teorías que involucren este tipo de condiciones de limitación espacial para estos sistemas, y para poder comprobar la autoconsistencia del modelo TFD λ W, lo que podemos hacer es el comparativo entre estos resultados y los obtenidos en el caso esférico penetrable [59]. Para ello conviene elegir una cavidad esferoidal que se asemeje mucho a una cavidad esférica, de manera que para una cavidad con $\xi_o = 5.0$ tenemos que el cociente entre el semieje menor y el semieje mayor es 0.98, lo cual significa que está muy cercano al caso esférico. De esta manera podemos aproximar el radio de confinamiento esférico como $r_o \approx D\xi_o$.

Entonces, para una altura de barrera $V_o = 5.0$ el valor de la energía para $D = 1.0$ ($D\xi_o = 5.0$) es $E = -37.634$, mientras que para $D = 2.0$ ($D\xi_o = 10.0$) es $E = -37.693$, que podemos apreciar en la tabla (3.5). Estos resultados muestran gran acuerdo con aquellos publicados en la referencia [59] para el confinamiento esférico penetrable obtenidos del modelo TFD λ W, donde encontramos que las energías para esta altura de barrera son: $E_{esf} = -37.682$ para $r_o = 5.0$ y $E_{esf} = -37.689$ para $r_o = 10.0$. Las diferencias entre estos valores de energía para los dos tipos de geometría son absolutamente comprensibles, ya que en el caso perfectamente esférico el núcleo se encuentra en el centro de la cavidad de radio r_o , mientras que en el caso esferoidal cuasiesférico el núcleo del átomo se ve desplazado de centro del esferoide, lo cual evidencia el hecho de que existen cambios en la energía cuando se rompe con este tipo de simetría.

En general, la tabla (3.5) proporciona información sobre el comportamiento de la energía del átomo de C neutro para distintos tamaños y formas de cavidades como función de la altura de barrera de confinamiento. Por otro lado, para un valor de potencial V_o dado y una forma fija $\xi_o = \text{constante}$, se puede estudiar el comportamiento de la energía en función del tamaño al variar D . Finalmente, al fijar D y variar ξ_o se obtiene un cambio tanto en el tamaño como en la forma de la cavidad. Estos mismos comportamientos generales aplican para el otro sistema del cual hacemos referencia en la siguiente tabla de resultados, el átomo de Ne neutro, tabla (3.6).

La tabla (3.6) presenta los resultados obtenidos del modelo TFD λ W para las energías del estado base y los parámetros variacionales optimizados del átomo de Ne, que en general muestran un comportamiento cualitativo similar a lo que ocurre con el átomo de C bajo estas mismas condiciones de limitación espacial. Si hacemos un breve comparativo entre estos nuevos resultados y los ya existentes en la literatura para el caso esférico impenetrable [59] con un altura de barrera $V_o = 5.0$, encontramos que para un radio $r_o = 5.0$ la energía correspondiente es $E_{esf} = -128.5468$, y para un radio $r_o = 10.0$ una energía $E_{esf} = -128.5470$, mientras que los resultados aquí calculados para el confinamiento esferoidal para una forma de cavidad cuasiesférica $\xi_o = 5.0$, son, para $D = 1.0$ ($D\xi_o = 5.0$) la energía es $E = -125.545$, y para $D = 2.0$ ($D\xi_o = 10.0$) tenemos $E = -128.547$.

Estos acuerdos cualitativos y cuantitativos entre los resultados comparados nos dan la seguridad de que hemos hecho una buena elección en las densidades orbitales ansatz para este tipo de geometría, ya que en los casos límite permite recuperar el régimen de

Ne		ξ_o	$E_{TFD\lambda W}$	α_{1s}	α_{2s}	α_{2p}	β	
$V_o = 0.25$	D=0.5	2.0	-116.990	9.5312	5.4877	2.1399	0.7891	
		2.5	-123.826	9.6366	5.2877	2.3910	0.2973	
		5.0	-128.460	9.6935	5.4845	2.0982	$\sim 10^{-7}$	
	D=1.0	2.0	-126.956	9.7192	5.4292	2.3539	$\sim 10^{-13}$	
		2.5	-128.247	9.6957	5.4724	2.1504	0.0114	
		5.0	-128.546	9.6902	5.4894	2.0615	$\sim 10^{-7}$	
	D=2.0	2.0	-128.503	9.6919	5.4870	2.0804	$\sim 10^{-13}$	
		2.5	-128.545	9.6903	5.4893	2.0625	$\sim 10^{-13}$	
		5.0	-128.547	9.6902	5.4894	2.0614	$\sim 10^{-9}$	
$V_o = 1.0$	D=0.5	2.0	-114.808	9.5221	5.4297	2.1819	0.9411	
		2.5	-122.427	9.6109	5.2022	2.3984	0.4535	
		5.0	-128.322	9.6978	5.4771	2.1440	0.0020	
	D=1.0	2.0	-126.240	9.6228	5.3134	2.2387	0.6076	
		2.5	-127.931	9.7051	5.4597	2.2230	0.0005	
		5.0	-128.546	9.6902	5.4894	2.0617	0.0020	
	D=2.0	2.0	-128.426	9.6880	5.4769	2.1000	0.0500	
		2.5	-128.541	9.6904	5.4889	2.0651	0.0005	
		5.0	-128.547	9.6901	5.4893	2.0613	0.0005	
	$V_o = 5.0$	D=0.5	2.0	-106.227	9.4686	5.2114	2.1613	2.0936
			2.5	-117.789	9.4856	5.0927	2.0011	2.4247
			5.0	-127.778	9.7126	5.4373	2.2976	0.0005
D=1.0		2.0	-124.425	9.4915	5.2395	1.8755	5.9591	
		2.5	-127.148	9.5463	5.3204	1.8852	4.5895	
		5.0	-128.545	9.6903	5.4892	2.0629	0.0020	
D=2.0		2.0	-128.123	9.6428	5.4107	2.1042	0.8181	
		2.5	-128.536	9.6943	5.4852	2.0787	0.0020	
		5.0	-128.547	9.6901	5.4893	2.0613	0.0005	

Tabla 3.6. Energía $E_{TFD\lambda W}$ del estado base del átomo de Ne neutro confinado en cavidades esferoidales prolatas definidas por ξ_o de diferente tamaño y excentricidad para tres alturas de barrera de confinamiento V_o seleccionadas.

confinamiento esférico.

3.4.1. El átomo de Ne como caso particular de estudio

Para explorar más a detalle los efectos que se presentan en los átomos debido al tamaño y la forma de la frontera geométrica que los contiene, hemos elegido un sistema particular como un ejemplo que nos permita evidenciar de mejor manera las propiedades electrónicas en las cuales estamos interesados. Dicho sistema es el átomo de Ne neutro y sus tres primeras especies iónicas, Ne^+ , Ne^{2+} y Ne^{3+} . Recordemos que este átomo neutro pertenece a la familia de los gases nobles, por lo tanto, cuenta con una estructura de capa cerrada, $1s^2 2s^2 2p^6$.

En el estudio de estos sistemas consideramos una altura de barrera fija $V_o = 0.25$, que fue elegida de manera que represente de buena manera un valor realista de acuerdo con la mediciones de la energía del umbral fotoeléctrico en varios materiales semiconductores [79]. Con esta altura de potencial calculamos las energías del estado base para el átomo de Ne

y tres de sus primeros estados iónicos, para dos excentricidades fijas extremas, una para el caso cuasiesférico $\xi_o = 5.0$ (régimen isotrópico) y para una cavidad más esferoidal $\xi_o = 2.0$ (régimen anisotrópico). Algunos de los resultados de estos cálculos se encuentran en la tabla (3.7).

$V_o = 0.25$	D	$E(\text{Ne})$	$E(\text{Ne}^+)$	$E(\text{Ne}^{2+})$	$E(\text{Ne}^{3+})$
$\xi_o = 2.0$	0.4	-109.857	-110.889	-111.722	-112.188
	0.8	-125.262	-125.013	-124.215	-122.675
	1.2	-127.794	-127.182	-125.932	-123.872
	2.0	-128.503	-127.784	-126.355	-124.099
$\xi_o = 5.0$	0.4	-128.200	-127.539	-126.204	-124.036
	0.6	-128.525	-127.803	-126.366	-124.103
	0.8	-128.546	-127.817	-126.372	-124.104
	1.0	-128.546	-127.817	-126.372	-124.104

Tabla 3.7. Energía E_{TFDAW} del estado base para sistemas confinados, Ne y algunos de sus primeros estados iónicos para dos excentricidades extremas y una altura de barrera fija $V_o = 0.25$.

En la figura (3.6a) se muestran las curvas de evolución energética para el estado base del átomo de Ne neutro como función del semieje mayor $D\xi_o$ para valores de $\xi_o = 2.0, 2.5, 5.0$ (de mayor a menor excentricidad). Es importante notar que la posición del foco, y por tanto del núcleo, es diferente en cada uno de los casos, tal que el semieje mayor es el mismo para cada una de las curvas.

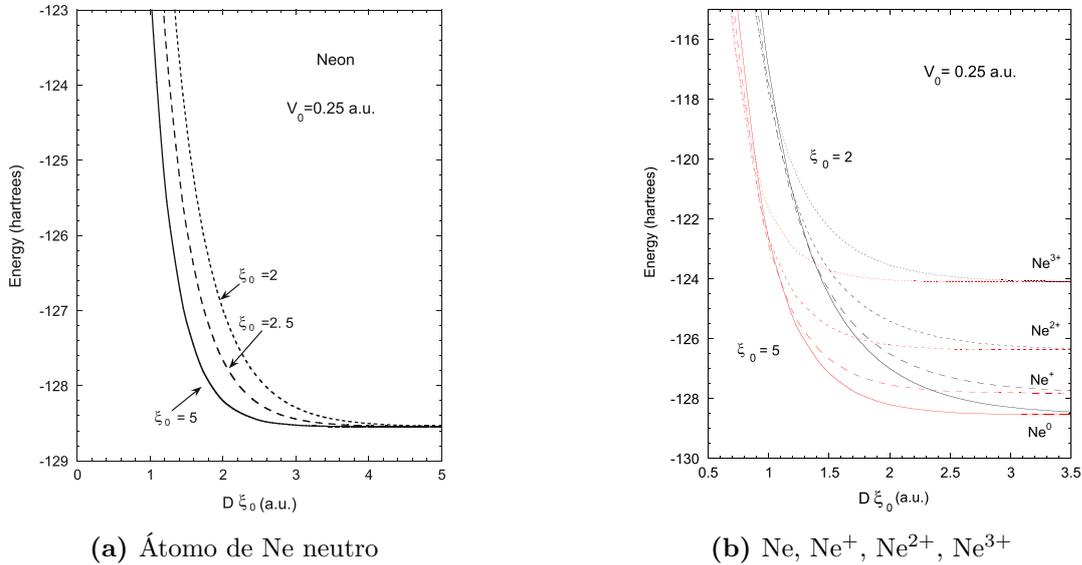


Figura 3.6. Energía del estado base (a) del Ne (para tres diferentes excentricidades) y (b) de Ne, Ne^+ , Ne^{2+} y Ne^{3+} (para dos excentricidades extremas, $\xi_o = 2.0$ en color negro y $\xi_o = 5.0$ en color rojo) en función del tamaño del semieje mayor $D\xi_o$ de una cavidad esferoidal penetrable.

Lo primero que podemos observar en la figura (3.6a) es que entre mayor es la excentricidad $1/\xi_o$ mayor es la energía del átomo, de manera que para una geometría más esférica

$\xi_o = 5.0$ los correspondientes valores de energía son más bajos. Por otra parte, si consideramos un valor de semieje mayor, por ejemplo $D\xi_o = 2.0$ para valores de $\xi_o = 2.0, 2.5, 5.0$ tenemos que las respectivas posiciones del núcleo son $D = 1.0, 0.8, 0.4$, lo cual nos puede dar información sobre los efectos que se perciben conforme el núcleo se va alejando del centro geométrico de la cavidad. Otra cosa importante a señalar es que, para valores grandes de $D\xi_o$ las curvas de energía convergen asintóticamente al valor de la energía del sistema libre sin importar la forma de la cavidad, mientras que conforme se va reduciendo el valor de $D\xi_o$ las diferencias aumentan dramáticamente, dejando ver que el efecto que más domina es el de la forma de la cavidad.

Este comportamiento también se observa en los iones del átomo de Ne, figura (3.6b), donde hemos utilizado únicamente dos valores extremos para la forma de la cavidad, $\xi_o = 2.0$ y $\xi_o = 5.0$. Claramente, se nota una fuerte dependencia de la energía en torno a la forma de la cavidad de confinamiento conforme el tamaño de ésta se reduce. En esta misma figura alcanzamos a notar que, para una forma de cavidad dada, se dan algunos cruces entre las curvas de energía de los diferentes sistemas (Ne, Ne⁺, Ne²⁺ y Ne³⁺) conforme el tamaño de semieje mayor se hace más pequeño. Este fenómeno es de gran importancia para el análisis de las presiones que provocan tanto la ionización de los sistemas como el posible escape electrónico, y de donde se pueden estimar tanto las presiones críticas como los tamaños de cavidad críticos.

Por esta razón, y como veremos más adelante, hemos realizado un ajuste no lineal para las curvas de energía de la figura (3.6b) para Ne y para los iones Ne⁺, Ne²⁺ y Ne³⁺, y para una cavidad dada por $\xi_o = 2.0$. El modelo que usamos para llevar a cabo este ajuste fue elegido de tal manera que pudiésemos representar a la energía como una función de la distancia semifocal D , con la consideración de que esta función pudiese representar el comportamiento asintótico de las curvas para tamaños grandes de la cavidad de confinamiento, así que la expresión propuesta es de la forma

$$E(D) = E_o + a_1e^{-b_1D} + a_2e^{-b_2D} + a_3e^{-b_3D}, \quad (3.26)$$

con E_o la energía de sistema libre y $\{a_j, b_j\}$ los coeficientes a ajustar. Este ajuste fue realizado para un conjunto de datos de 40 puntos dentro del intervalo $0.4 \leq D \leq 5.0$. Un ajuste similar fue realizado para el Ne y $\xi_o = 5.0$ dentro del intervalo $0.1 \leq D \leq 1.0$.

	$\xi_o = 2.0$				$\xi_o = 5.0$
	Ne	Ne ⁺	Ne ²⁺	Ne ³⁺	Ne
E_o	-128.5470	-127.8177	-126.3721	-124.1040	-128.5470
a_1	65.1416	83.1194	88.9319	46.2202	0.7322
a_2	156.2746	40.2197	88.8740	87.5840	69.3310
a_3	156.4027	83.0735	41.6279	87.5802	69.3310
b_1	3.7025	7.9758	8.6607	4.4267	5.1017
b_2	10.9688	3.4568	8.6607	9.4183	15.8898
b_3	10.9789	7.9758	3.8049	9.4184	15.8898

Tabla 3.8. Coeficientes del ajuste para la energía de acuerdo con el modelo dado por la ecuación (3.26).

Para ambas excentricidades, el ajuste tiene una precisión de hasta tres cifras decimales

con respecto a los valores de energía calculados para estos sistemas. La tabla (3.8) muestra el conjunto de coeficientes del ajuste para cada uno de los sistemas y cada una de las excentricidades ya mencionadas.

Presión

Para estudiar los efectos que genera la presión sobre las propiedades electrónicas de un átomo, recordemos que el promedio de la presión ejercida por la cavidad de confinamiento sobre la nube electrónica está dada por el negativo de la razón de cambio de la energía con respecto al volumen, es decir,

$$P = -\frac{\partial E}{\partial V}, \quad (3.27)$$

donde E es la energía del estado base y V el volumen, en cuyo caso, para una cavidad esferoidal este tiene la siguiente expresión en términos de la coordenada ξ_o , que define al esferoide de confinamiento y D la distancia semifocal

$$V = \frac{4\pi}{3} D^3 \xi_o (\xi_o^2 - 1). \quad (3.28)$$

Y dado el hecho de que estamos considerando las variaciones de energía manteniendo la forma de la cavidad constante ($\xi_o = \text{constante}$), entonces D es la variable con respecto a la cual podemos calcular la presión, y después de usar la regla de la cadena obtenemos

$$P = -\frac{1}{4\pi D^2 \xi_o (\xi_o^2 - 1)} \frac{\partial E}{\partial D}, \quad (3.29)$$

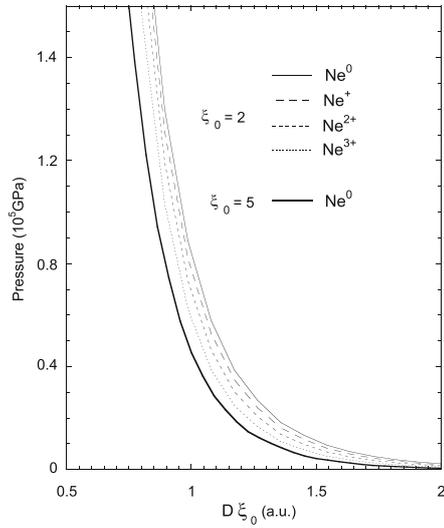
que después de hacer uso de las ecuaciones (3.26) y (3.28) es posible expresar a la presión como una función en término de la variable D , para cada uno de los sistemas y las excentricidades antes mencionadas,

$$P(D) = -\frac{1}{4\pi D^2 \xi_o (\xi_o^2 - 1)} \left[a_1 b_1 e^{-b_1 D} + a_2 b_2 e^{-b_2 D} + a_3 b_3 e^{-b_3 D} \right], \quad (3.30)$$

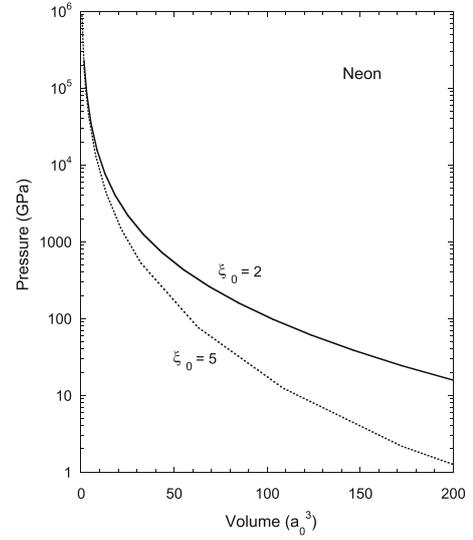
de esta expresión se obtiene la presión en unidades atómicas cuya equivalencia es $e^2/a_o^4 = 2.94 \times 10^4 \text{GPa}$, con los coeficientes $\{a_j, b_j\}$ dados por la tabla (3.8).

En la figura (3.7a) se muestran las curvas de evolución de la presión para dos cavidades con diferente forma, con $\xi_o = 5.0$ para el átomo de Ne neutro (línea gruesa continua), que ejemplifica los efectos de presión debidos a un régimen de confinamiento isotrópico (muy cercano al caso esférico). Mientras que para $\xi_o = 2.0$ se muestran las curvas de la presión para los sistemas Ne, Ne⁺, Ne²⁺ y Ne³⁺, que evidencian los efectos debidos a un confinamiento anisotrópico. Estas curvas de presión están graficadas en función del tamaño del semieje mayor $D\xi_o$ de la cavidad.

La figura (3.7a) muestra el comportamiento asintótico esperado para la presión de los diferentes sistemas bajo confinamiento. Para tamaños grandes de cavidad la presión tiende



(a) Presión en función del semieje mayor



(b) Presión en función del volumen

Figura 3.7. (a) Curvas de presión como función del tamaño de cavidad para Ne, Ne⁺, Ne²⁺ y Ne³⁺ con $\xi_o = 2.0$ (régimen anisotrópico). Y para $\xi_o = 5.0$ (régimen isotrópico). (b) Curvas de presión en función del volumen de la cavidad para dos regímenes de confinamiento, anisotrópico $\xi_o = 2.0$ e isotrópico $\xi_o = 5.0$, ambos para el átomo de Ne neutro.

a cero, que es como esperaríamos encontrar a un sistema libre. Esto también se puede ver de la ecuación para la presión (3.30), donde en el límite $P(D \rightarrow \infty) = 0$. Por otro lado, conforme el tamaño de semieje mayor decrece las diferencias en la presión entre los diferentes sistemas se va haciendo más evidente, lo cual lleva a la cavidad de confinamiento a ejercer una mayor presión sobre el sistema conforme ésta va reduciendo su tamaño.

Tomemos en cuenta de la figura (3.7a) que, para los sistemas con el mismo tamaño de cavidad $D\xi_o$ los correspondientes valores de presión son más bajos a medida que aumenta el estado de ionización. Por otro lado, se requieren tamaños de cavidad más pequeños para conservar la misma presión a medida que aumenta el estado de ionización del sistema. Estos dos efectos pueden ser atribuidos al hecho de que la distribución electrónica es más compacta en los sistemas confinados cuyo estado de ionización es mayor. En otras palabras, el sistema es menos sensible a los efectos de confinamiento entre mayor sea su estado de ionización. Una tendencia similar se observa para todos los sistemas dentro de una cavidad cuasiesférica $\xi_o = 5.0$, que en este caso solo hemos representado la curva correspondiente al Ne neutro (línea gruesa continua), pero que es suficiente para mostrar lo que consideramos relevante, como por ejemplo, el hecho de que se observan valores de presión más bajos que en el caso de $\xi_o = 2.0$, para un mismo valor del semieje mayor $D\xi_o$.

Desde luego que, un mismo semieje mayor no significa un mismo volumen para ambas simetrías. Por lo que resulta interesante plantearse la pregunta acerca de la implicación de variaciones en el volumen sobre la presión que se ejerce sobre los sistemas por efecto de la

cavidad y de su excentricidad. Para ello conviene comparar las curvas de presión para las dos diferentes simetrías y para un mismo sistema, Ne neutro, pero ahora en función del volumen de la cavidad. Esto lo podemos observar en la figura (3.7b), donde se presenta el comportamiento de la presión para el confinamiento isotrópico $\xi_o = 5.0$ y el anisotrópico $\xi_o = 2.0$. Claramente se observan presiones más altas para la compresión anisotrópica conforme el volumen se reduce, pero para volúmenes pequeños tanto la compresión isotrópica como la anisotrópica tienden a valores del mismo orden de magnitud.

Ya con estas diferencias identificadas en el comportamiento de las presiones generadas por los dos regímenes de confinamiento, lo siguiente a explorar son las implicaciones que tiene la presión sobre la ionización de los sistemas y el escape electrónico.

Potenciales de ionización y escape electrónico

A diferencia del hecho de que en el método de Hartree-Fock las energías de ionización se pueden estimar a partir del negativo de las energías orbitales, de acuerdo con el teorema de Koopmans, en el modelo TFD λ W lo que es posible calcular son las energías totales del estado base del sistema y sus especies iónicas, y con ellas se pueden calcular los potenciales de ionización definidos como

$$I_N = E_Z^{(N-1)+} - E_Z^{N+} \quad (N = 1, 2, 3, \dots). \quad (3.31)$$

Cada potencial de ionización corresponde a la energía necesaria para remover a un electrón del sistema en consideración. Es por esta razón que en el estudio de los sistemas confinados de interés bajo confinamiento, hemos centrado nuestra atención tanto en el átomo de Ne neutro como en sus tres primeras especies iónicas, que nos permitirán calcular los tres primeros potenciales de ionización.

Ahora estamos interesados en entender los mecanismos de ionización y de escape electrónico, así como los tamaños críticos y presiones críticas a los cuales ocurren estos fenómenos para las dos diferentes geometrías extremas que hemos mencionado anteriormente, y es para esto que hacemos uso de los potenciales de ionización.

La figura (3.8) muestra: (a) las curvas de evolución energética del estado base del Ne y sus tres primeras especies iónicas tanto para $\xi_o = 2.0$ como para $\xi_o = 5.0$, y (b) las correspondientes curvas de los tres primeros potenciales de ionización I_1, I_2, I_3 para ambas simetrías. Todas estas gráficas están en función del tamaño del semieje mayor $D\xi_o$.

En este momento conviene hacer una breve descripción de la interpretación física sobre la evolución de los potenciales de ionización para un sistema confinado. Conforme la intensidad del confinamiento incrementa, el potencial de ionización aumenta monótonamente hasta alcanzar un valor igual a cero, en este punto un electrón correspondiente a su sistema padre se desliga del núcleo (ioniza) pero permanece confinado dentro de la cavidad. A partir de este momento, a medida que aumenta el grado de confinamiento, el potencial de ionización evoluciona hasta alcanzar la altura de la barrera de confinamiento V_o , en cuyo caso el electrón que se encontraba no ligado al núcleo escapa de la cavidad

dejando así un nuevo sistema confinado, el cual resulta ser la siguiente especie iónica con respecto al sistema anterior, cuya evolución energética en términos de la intensidad del confinamiento continua hasta que el próximo escape electrónico tiene lugar, y así sucesivamente. En cada uno de los casos podemos estimar las presiones correspondientes para cada uno de los procesos, esto mediante la ecuación para la presión (3.30) y los coeficientes de la tabla (3.8).

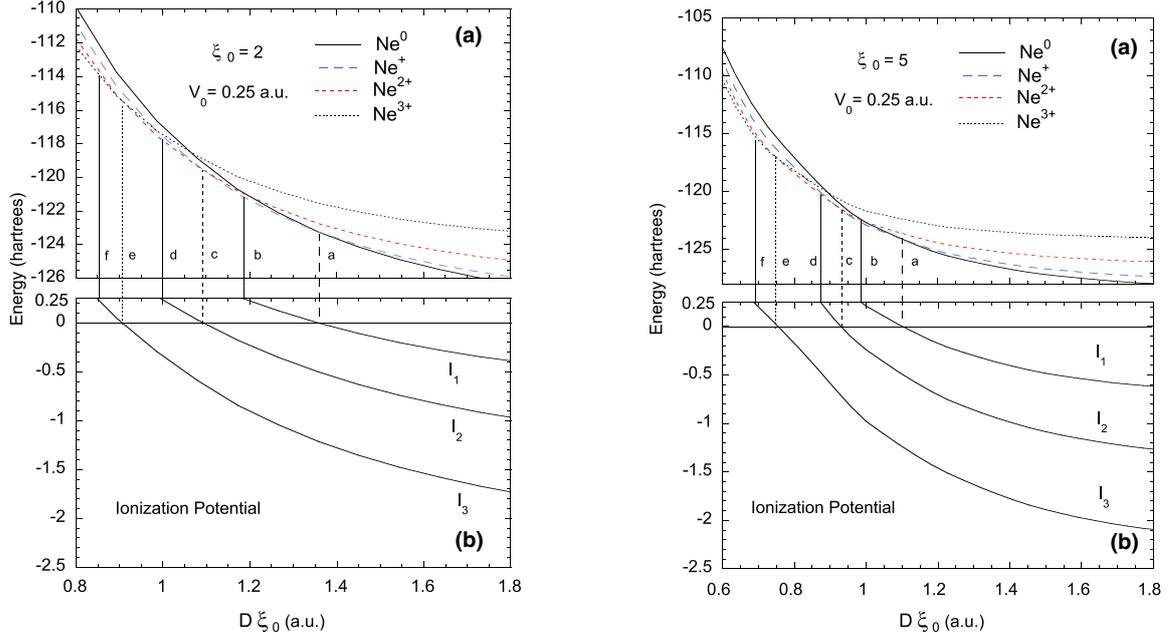


Figura 3.8. (a) Curvas del estado base de energía del Ne y sus tres primeras especies iónicas como función del tamaño de la cavidad para una excentricidad fija, (b) y los correspondientes primeros tres potenciales de ionización. A la izquierda $\xi_o = 2.0$ (caso anisotrópico) y a la derecha $\xi_o = 5.0$ (caso isotrópico). Los puntos a los cuales los electrones son ionizados y finalmente escapan de la región de confinamiento son indicados por las líneas verticales.

En las gráficas de la izquierda (figura (3.8)), que corresponden a una forma de cavidad con $\xi_o = 2.0$, la línea vertical discontinua de trazo largo identificada con la letra "a" señala el punto en el cual el primer electrón del átomo de Ne se desliga del núcleo ($D\xi_o \approx 1.36$) pero aún permanece dentro de la región de confinamiento. Esto tiene lugar cuando el primer potencial de ionización es igual a cero $I_1 = 0$, de manera que ahora el sistema confinado está conformado por $\text{Ne}^+ + e^-$, por lo que, conforme el tamaño de cavidad disminuye, la evolución de la energía del nuevo sistema completo sigue la curva del Ne neutro hasta el punto en el que ocurre el escape electrónico en $D\xi_o \approx 1.19$ con una presión $P_{\text{Ne}} = 35907 \text{ GPa}$ y un volumen de cavidad de $V = 5.29a_o^3$, este punto está señalado por la línea vertical continua con la letra "b" y ocurre cuando el primer potencial de ionización alcanza la altura de barrera del potencial, es decir, cuando $I_1 = V_o = 0.25$.

Es importante hacer notar que al producirse el escape electrónico la presión sufre un cambio repentino y pasa a tomar un valor más bajo, $P_{\text{Ne} \rightarrow \text{Ne}^+} = 32315 \text{ GPa}$, y es aquí

donde el sistema se transforma en únicamente Ne^+ , que es la curva de energía representada por la línea punteada de trazo largo (azul) en la gráfica (a) de la izquierda. Al seguir reduciendo el tamaño de la cavidad llegamos al punto "c", que es donde el segundo electrón es ionizado pero se mantiene confinado hasta el punto "d", con $D\xi_o \approx 1.0$, $P_{\text{Ne}^+} = 76828$ GPa y $V = 3.14a_o^3$, donde el segundo potencial de ionización iguala a la barrera de potencial $I_2 = V_o = 0.25$ y se produce el segundo escape electrónico, el cual, nuevamente genera una abrupta caída en la presión del sistema hasta $P_{\text{Ne}^+ \rightarrow \text{Ne}^{2+}} = 68487$ GPa. Después de estos procesos el sistema que permanece ahora es el Ne^{2+} , cuya curva de energía corresponde a la línea punteada (roja) en la gráfica (a) de la izquierda.

Finalmente, el punto al cual se da el tercer escape electrónico es $D\xi_o \approx 0.85$, con $P_{\text{Ne}^{2+}} = 151624$ GPa y $V = 1.19a_o^3$, cuando $I_3 = V_o = 0.25$, este punto está señalado con la letra "f". Este proceso de escape tiene como consecuencia la nueva caída en la presión que queda como $P_{\text{Ne}^{2+} \rightarrow \text{Ne}^{3+}} = 132335$ GPa, dejando así al sistema como Ne^{3+} , línea punteada de trazo corto (negra) en la gráfica de energía (a) de la izquierda.

En la misma figura (3.8), en las graficas de la derecha se observa un comportamiento similar para los diferentes etapas de escape electrónico para una cavidad con forma más esférica $\xi_o = 5.0$. Con el fin de hacer una comparación más directa entre los efectos del confinamiento isotrópico y el anisotrópico sobre el escape electrónico, fijemos nuestra atención en las condiciones en las que ocurre el primer escape electrónico, este tiene lugar en $D\xi_o \approx 0.98$ con una presión $P_{\text{Ne}} = 50352$ GPa y con un volumen de $V = 3.78a_o^3$, que al comparar con las condiciones de presión y volumen en el caso anisotrópico $\xi_o = 2.0$, notamos que el confinamiento anisotrópico requiere una presión más baja y un volumen más grande para generar este primer escape electrónico. La misma situación se presenta para los subsecuentes procesos de escape electrónico. Esta es una consecuencia importante que se deriva de la geometría de la cavidad de confinamiento.

Resultados de esta naturaleza pueden ser de utilidad para explicar la emisión de exoelectrones como resultado de materiales altamente comprimidos isotrópica y anisotrópicamente, tales como la fractura de rocas que ocurre en sectores profundos del núcleo terrestre [78]. Este problema también fue estudiado en la referencia [59] con respecto al confinamiento esférico, por lo que estos nuevos resultados vienen a complementar dicho estudio, ahora para los efectos de confinamiento anisotrópico.

Momento dipolar

Otra de las propiedades que nos permiten dilucidar los efectos del confinamiento espacial sobre las propiedades electrónicas de un sistema es el momento dipolar $\boldsymbol{\mu}$, que se define como

$$\boldsymbol{\mu} = \int \mathbf{r}\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (3.32)$$

donde \mathbf{r} es el radiovector que va de la carga negativa a la carga positiva, por lo que, de acuerdo con la figura (3.9), para calcular el valor de expectación del momento dipolar, el

vector que corresponde es el negativo de $\mathbf{r}_2 = \mathbf{r} - \mathbf{r}_Z$. Donde, en coordenadas cartesianas, $\mathbf{r}_Z = D\hat{\mathbf{z}}$ es el vector de posición del núcleo con carga Z , mientras que $\mathbf{r} = x\hat{\mathbf{x}} + y\hat{\mathbf{y}} + z\hat{\mathbf{z}}$ es el vector de posición de un elemento de carga electrónica. Con estas consideraciones podemos expresar el valor esperado del momento dipolar como

$$\langle \boldsymbol{\mu} \rangle = - \int \rho(\mathbf{r}) (\mathbf{r} - \mathbf{r}_Z) d\mathbf{r} = N\mathbf{r}_Z - \int \rho(\mathbf{r}) \mathbf{r} d\mathbf{r}, \quad (3.33)$$

con $\rho(\mathbf{r})$ la densidad electrónica total dada por las ecuaciones (3.8)-(3.10), (3.23) y (3.24). Y dado que \mathbf{r}_Z es un vector constante, entonces, la integral sobre todo el espacio de la densidad total se normaliza al número de electrones N del sistema (ecuación (2.45)).

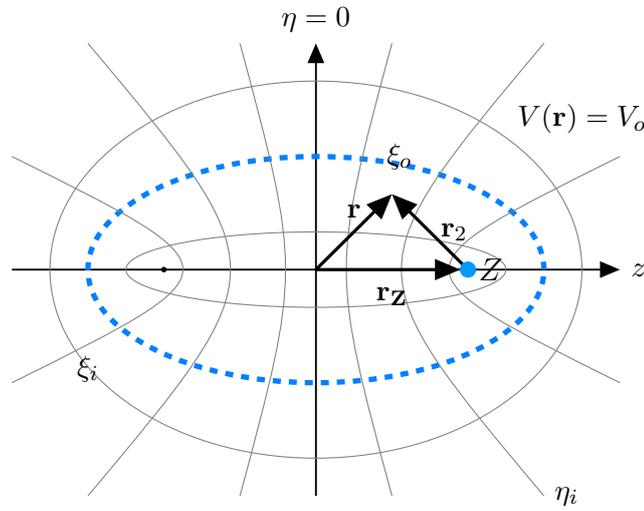


Figura 3.9. Esquema de un átomo con carga nuclear Z localizada en el foco $z = D$ dentro de una caja esferoidal prolata penetrable $\xi = \xi_o$ (línea azul punteada). El plano xy corresponde a $\eta = 0$.

Para integrar las componentes x , y , z , recordemos que las reglas de transformación son

$$\begin{aligned} x &= D\sqrt{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \cos \phi, \\ y &= D\sqrt{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \sin \phi, \\ z &= D\xi\eta, \end{aligned} \quad (3.34)$$

esto sumado al hecho de que las densidades orbitales, ecuaciones (3.23) y (3.24), poseen simetría angular en la variable ϕ que se integra en el intervalo $0 \leq \phi \leq 2\pi$, implica que las componentes x , y son nulas. Por lo que la única que sobrevive es la componente z , la cual queda expresada en coordenadas esferoidales prolatas como

$$\begin{aligned} \langle \mu_z \rangle &= ND - 2\pi D^4 \int_1^{\xi_o} \int_{-1}^1 \rho_{int}(\xi, \eta) \xi \eta (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta \\ &\quad - 2\pi D^4 \int_{\xi_o}^{\infty} \int_{-1}^1 \rho_{ext}(\xi, \eta) \xi \eta (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta, \end{aligned} \quad (3.35)$$

donde $\rho_{int}(\xi, \eta)$ y $\rho_{ext}(\xi, \eta)$ son las densidades interior y exterior dadas por las ecuaciones (3.9). Recordemos que el elemento de volumen en este sistema de coordenadas es $d\mathbf{r} = D^3(\xi^2 - \eta^2)d\xi d\eta d\phi$.

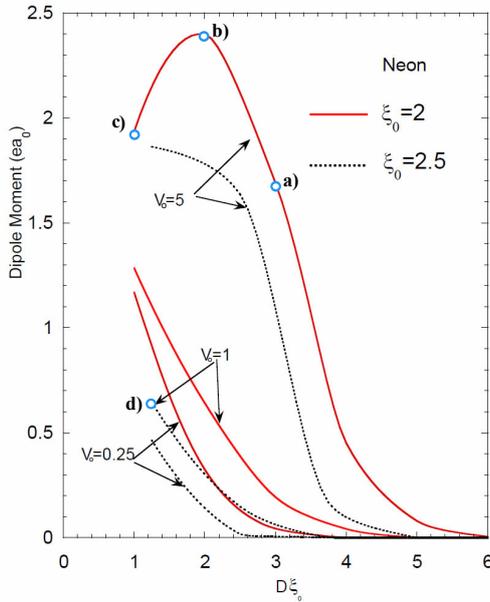


Figura 3.10. Momento dipolar del Ne como función del semieje mayor $D\xi_o$ para dos formas de cavidad y tres alturas de barrera de potencial V_o . Las unidades del momento dipolar son de carga por unidad de longitud, $[\mu_x] = ea_o$.

El sistema para el cual se ha calculado la evolución del momento dipolar bajo efectos de confinamiento espacial es el átomo de Ne neutro, que como sabemos al poseer todos sus orbitales completamente ocupados y con capa cerrada lo convierte en un gas inerte, éste tiene un momento dipolar nulo cuando se encuentra libre y aislado. La figura (3.10) muestra el comportamiento del momento dipolar de dicho sistema en función del tamaño del semieje mayor $D\xi_o$ de la cavidad de confinamiento, para dos diferentes excentricidades y tres alturas de barrera de potencial. Para una forma de cavidad dada por $\xi_o = 2.0$ (caso anisotrópico) corresponden las líneas continuas rojas, mientras que para una forma dada por $\xi_o = 2.5$ (caso medianamente anisotrópico) son las líneas negras punteadas. Los cálculos realizados fueron hechos para tres distintos valores del potencial de confinamiento $V_o = 0.25$, $V_o = 1.0$ y $V_o = 5.0$. Un aspecto importante a resaltar es que las curvas se cortan un poco antes de que ocurra el escape electrónico.

Lo primero que se puede notar de estas curvas de evolución del momento dipolar, figura (3.10), es que para un mismo valor del potencial de confinamiento el momento dipolar se incrementa más rápidamente para una cavidad con mayor excentricidad conforme el tamaño de dicha cavidad decrece, poniendo de manifiesto el dominio del caso anisotrópico sobre el medianamente anisotrópico. Este resultado se puede entender debido a la geometría de la frontera de confinamiento, la cual genera una deformación en la distribución de la nube electrónica que está ligada al núcleo. De manera que, entre mayor sea la excentricidad de la cavidad esferoidal que contiene el átomo, mayor será la deformación que sufrirá la nube electrónica, y dado que el núcleo se encuentra fijo en la posición focal $z = D$, la redistribución de la carga negativa hará que esta se concentre hacia los valores negativos del eje \hat{z} , de acuerdo con el sistema de coordenadas (figura (3.9)). Así pues, la pared se encarga de mantener lejos del núcleo una gran cantidad de carga electrónica cuanto mayor sea la excentricidad, lo cual resulta en un aumento en la magnitud del momento dipolar del sistema.

También se puede observar el papel que juega la altura de barrera de potencial. Ya que al comparar las curvas del momento dipolar para una misma excentricidad, éste crece con

mayor rapidez entre más grande sea el valor del potencial de confinamiento, lo cual se debe a que la capacidad de confinamiento de la cavidad aumenta con el potencial V_o . Esto significa que, a mayor capacidad de confinamiento menor es la probabilidad de la densidad de permear la pared, manteniéndose así dentro de la cavidad. Todo esto se traduce en que la redistribución de la carga electrónica va a estar dictada por la forma de la cavidad que la esté conteniendo.

Si concentramos nuestra atención en la evolución del momento dipolar para valores de altura de barrera $V_o = 0.25$ y $V_o = 1.0$, estas curvas tienen un comportamiento de crecimiento totalmente monótono el ser reducido el tamaño del semieje mayor de la cavidad para ambas excentricidades. Esto no ocurre así para el caso de una altura de barrera de potencial más alta, como es para $V_o = 5.0$, donde claramente no ocurre de esta misma manera. Primero, para una forma de cavidad $\xi_o = 2.5$ (caso medianamente anisotrópico), el momento dipolar crece y su curva de evolución muestra un punto de inflexión después del cual se muestra un comportamiento totalmente diferente, ya que a pesar de que el valor del momento dipolar aumenta ya no lo hace con tanta rapidez, incluso se alcanza a percibir cómo la curva empieza a mostrar una tendencia asintótica o hacia un máximo el cual ya no se alcanza a observar debido a que se llega al punto de escape electrónico como resultado del confinamiento.

Un hecho aún más sobresaliente ocurre con la curva correspondiente a esta última barrera de potencial, $V_o = 5.0$ y una forma de cavidad $\xi_o = 2.0$ (caso más anisotrópico), donde notamos que además del punto de inflexión y un crecimiento más acelerado que en el caso medianamente anisotrópico, el momento dipolar muestra un máximo bien definido, y después de este punto, si se sigue reduciendo el tamaño de la cavidad, la curva muestra un rápido descenso hasta llegar al punto donde tiene lugar el escape electrónico.

En las figuras (3.11) y (3.12) se muestran los perfiles de densidad electrónica sobre el eje mayor de simetría y los contornos de densidad en el plano $z = 0$, respectivamente. Las cuales serán de utilidad para comprender de mejor manera los efectos del confinamiento sobre la nube electrónica, el momento dipolar y el porqué del comportamiento observado.

Los perfiles de densidad que se muestran en la figura (3.11) corresponden a los tamaños de cavidad, etiquetados como **a)** $D\xi_o = 3.0$ (línea azul), **b)** $D\xi_o = 2.0$ (línea negra) y **c)** $D\xi_o = 1.0$ (línea verde) en la figura (3.10), que corresponden a cavidades con una misma excentricidad $\xi_o^{-1} = 1/2$ y una misma altura de barrera $V_o = 5.0$. En estos perfiles se aprecia que la carga electrónica se concentra mayormente cerca del núcleo, recordemos que la po-

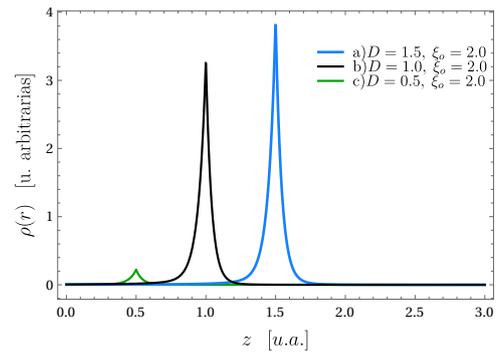


Figura 3.11. Perfiles de densidad para tres diferentes tamaños de cavidad con la misma excentricidad $\xi_o^{-1} = 1/2$ y para la misma altura de barrera de potencial $V_o = 5.0$, a lo largo del eje mayor, dirección \hat{z} .

sición del núcleo está dada por el valor de D , pero esta concentración en torno al núcleo se reduce al considerar cavidades de confinamiento más pequeñas. Dado que la densidades electrónicas correspondientes $\rho(\mathbf{r})$ están normalizadas a N (número total de electrones del sistema), esto nos indica que para tamaños pequeños de cavidad corresponden densidades mayormente extendidas en todo el espacio, y dado que se trata de una altura de barrera de confinamiento finita, esto también significa que la densidad está permeando fuertemente a la pared, lo que desencadena en el escape electrónico.

Los contornos de las figuras (3.12a)-(3.12c) (en los cuales los colores más claros indican una mayor concentración de densidad electrónica) evidencian este mismo comportamiento de una manera que pudiese resultar un poco más clara. Para una cavidad de tamaño **a)** $D\xi_o = 3.0$, contorno de la figura (3.12a) y correspondiente a la misma etiqueta **a)** en la figura (3.10) (a la derecha del máximo), se nota que a pesar de que la nube electrónica ya está siendo deformada en las cercanías al núcleo por efecto de la cavidad, ésta se mantiene lo más esféricamente distribuida en torno a la posición de núcleo, sin llegar a disponer de todo el espacio dentro del esferoide. Cerca del máximo, etiquetado con la letra **b)**, el contorno de densidad correspondiente (figura (3.12b)) indica que la densidad alcanza su mayor deformación, ocupando todo el espacio disponible y toma la forma de la cavidad que la contiene. Es aquí donde se da el mayor distanciamiento relativo en el centro de carga negativa de la nube electrónica y el núcleo, lo cual conduce a que el momento dipolar adquiera su máximo valor para este sistema bajo estas condiciones. Cerca del momento de ionización, etiqueta **c)** en la figura (3.10), el contorno respectivo es el de la figura (3.12c), en el cual ya se puede ver que la densidad se vuelve más extendida y comienza a redistribuirse lo más cercano al núcleo posible, intentando recuperar esa distribución esférica del caso libre, esto sumado al hecho de que la nube electrónica contenida en la cavidad se va compactando debido a la reducción en el tamaño de dicha cavidad, lo cual provoca que se de un acercamiento entre el núcleo y el centro de carga negativa, y por ende el momento dipolar se ve disminuido.

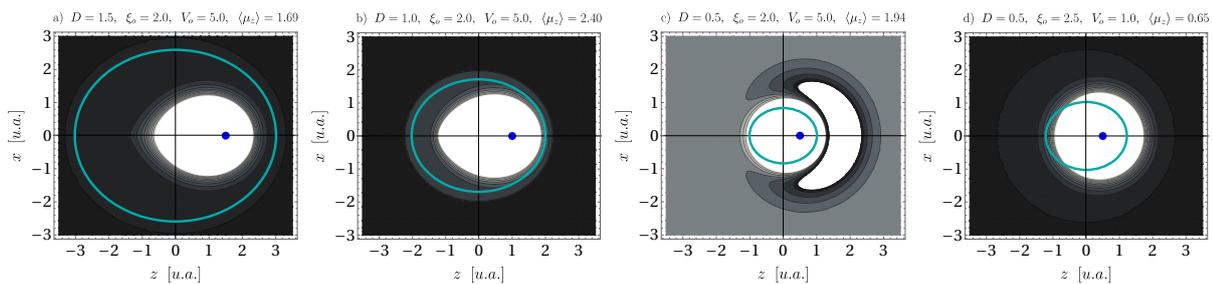


Figura 3.12. Contornos de densidad electrónica total dentro de una cavidad esferoidal (línea azul) para diferentes alturas de barrera y diferentes excentricidades.

Por último para el punto etiquetado con la letra **d)** en la figura (3.10), le corresponde el contorno de la figura (3.12d), también se trata de un punto cercano al punto de escape electrónico, lo que significa que la densidad de electrones ha permeado el esferoide que lo contiene. Este caso es para una simetría un poco más esférica ($\xi_o = 2.5$) y una altura

de barrera pequeña, $V_o = 1.0$. Al tratarse de una cavidad con poca capacidad de confinamiento, la densidad es una función aún más extendida espacialmente y como podemos ver, aún conserva una distribución bastante esférica, inclusive se alcanza a percibir que el contorno de densidad más externo tiende a estar centrado en el origen de coordenadas.

3.5. Limitación espacial por un plano

Como vimos con anterioridad para sistemas de uno y dos electrones limitados por un plano, las coordenadas esféricas también nos permiten tratar el caso de sistemas multielectrónicos bajo estas mismas condiciones limitantes. Pero a diferencia de lo ya citado para sistemas hidrogenoides y helioides, el enfoque utilizado para abordar este problema es a partir del modelo TFD λ W, para ello recordemos nuevamente que las coordenadas esféricas prolatas se definen como

$$\xi = \frac{r_1 + r_2}{2D}, \quad \eta = \frac{r_1 - r_2}{2D}, \quad \phi = \phi, \quad (3.36)$$

con $\xi \in [1, \infty)$, $\eta \in [-1, 1]$ y $\phi \in [0, 2\pi]$. Entonces, consideremos un plano infinito que divide el espacio en dos regiones, dicho plano está definido por la coordenada $\eta = 0$ como se puede ver de las ecuaciones (3.36). El núcleo del átomo se localiza en el foco con coordenada $z = D$, de manera que la distancia perpendicular del núcleo al plano queda determinada por el valor de D , como se puede observar de la figura (3.13).

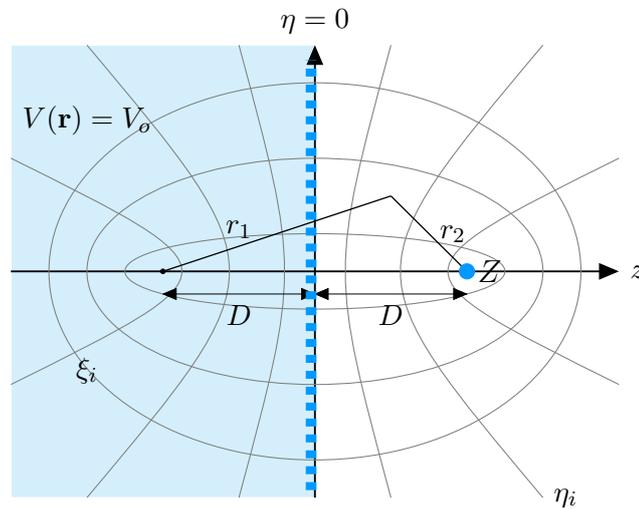


Figura 3.13. Esquema de un átomo con carga nuclear Z localizada en el foco $z = D$ cercano a un plano infinito $\eta = 0$ (línea azul). El plano xy corresponde a $\eta = 0$.

Aquí podemos distinguir entre dos diferentes casos dependiendo el tipo de limitación espacial, el primero de ellos es el de un plano impenetrable, este problema fue abordado hace algunos años por Cruz [61], y el otro caso corresponde al del plano penetrable

estudiado por Cruz y colaboradores [66]. De manera que comenzaremos por hacer una revisión del caso del plano impenetrable para después pasar al caso penetrable, lo cual nos permitirá apreciar la importancia sobre una buena elección en las densidades orbitales ansatz.

3.5.1. Limitación espacial por un plano impenetrable

En principio de cuentas, al tratarse de un plano infinito impenetrable significa que el sistema atómico no tiene acceso a una parte del espacio, que en acuerdo con la figura (3.13), en este caso es a la región definida por el intervalo $-1 \leq \eta \leq 0$. Entonces el potencial de confinamiento con el que podemos describir estas condiciones es

$$\hat{V}(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0, & 0 < \eta \leq 1, & 1 \leq \xi < \infty \\ \infty, & -1 \leq \eta \leq 0, & 1 \leq \xi < \infty \end{cases}, \quad (3.37)$$

lo cual significa que la densidad electrónica únicamente puede ocupar la región dada por los intervalos $0 < \eta \leq 1$ y $1 \leq \xi < \infty$. De modo que lo que resta por hacer es una propuesta para las densidades orbitales que cumpla con las condiciones de frontera que impone el plano limitante, de manera que las densidades orbitales ansatz [61] son de la forma

$$\rho_{n\ell}(\xi, \eta) = N_{n\ell}^2 D^{2n-2} (\xi - \eta)^{2n-2} e^{-2\alpha_{n\ell} D(\xi-\eta)} \eta, \quad (3.38)$$

donde podemos reconocer que una parte de estas es la correspondiente a las densidades radiales que vienen de los orbitales tipo Slater (2.51), pero expresadas en las coordenadas esféricas prolatas, mientras que el otro factor es el relacionado a la función de corte, que en este caso esta función de corte es $f(\eta) = \eta$, que resulta ser la misma utilizada en el caso de sistemas mono- y bi-electrónicos, ambos en su solución variacional bajo estas mismas condiciones de confinamiento. Dicha función de corte cumple inmediatamente con las condiciones de frontera ya que en $\eta = 0$ las densidades orbitales se anulan, es decir, $\rho_{n\ell}(\xi, \eta)|_{\eta=0} = 0$.

Con estas densidades orbitales y las condiciones dadas por las ecuaciones (2.49) y (2.50) es posible evaluar el funcional de la densidad TFD λ W, dado por la ecuación (2.43), en este sistema de coordenadas y con los respectivos cambios en los límites de integración que ahora son $0 < \eta \leq 1$ y $1 \leq \xi < \infty$. La evaluación de la integrales involucradas y la optimización de la energía se realizan numéricamente como en el caso del confinamiento esférico. Y los parámetros con respecto a los cuales se optimiza la energía, para un valor dado de D , son $\alpha_{n\ell}$, es decir,

$$\frac{\partial E}{\partial \alpha_{n\ell}} = 0. \quad (n\ell = 1s, 2s, \dots, occ)$$

En la tabla (3.9) se muestran los cálculos obtenidos para la evolución del estado base de los átomos neutros de C y Ne para un conjunto seleccionado de distancias entre la pared

D	C				Ne			
	E_{TFDW}	α_{1s}	α_{2s}	α_{2p}	E_{TFDW}	α_{1s}	α_{2s}	α_{2p}
0.001	-12.225	1.8605	1.0605	0.2879	-43.248	3.2444	2.4377	0.6805
0.100	-22.549	3.6684	1.4074	0.3723	-92.378	5.9936	2.8986	0.8027
0.250	-31.670	4.7177	1.8551	0.4673	-113.686	8.7451	4.6466	1.1700
0.500	-35.274	5.1014	2.3203	0.6192	-121.790	9.1935	5.1769	1.5420
1.000	-36.897	5.3335	2.5608	0.6191	-126.431	9.4476	5.2757	1.8566
1.500	-37.343	5.4138	2.5773	1.0667	-127.720	9.5272	5.3330	1.9173
2.000	-37.514	5.4537	2.5920	1.1270	-128.150	9.5668	5.3697	1.9433
3.000	-37.627	5.4943	2.6259	1.1594	-128.405	9.6070	5.4085	1.9773
5.000	-37.672	5.5271	2.6590	1.1875	-128.508	9.6403	5.4406	2.0103
10.000	-37.686	5.5521	2.6836	1.2143	-128.544	9.6656	5.4649	2.0360

Tabla 3.9. Energía E_{TFDW} del estado base y parámetros orbitales del C y el Ne como función de la distancia D del núcleo al plano limitante. Resultados de referencia [61].

y el núcleo atómico, además de los parámetros orbitales respectivos. De estos resultados se puede apreciar cómo es que se obtiene un rápido ascenso en los valores de energía para para distancias $D \leq 2.0$ del núcleo a la pared, de tal modo que conforme esta distancia se aproxima a cero $D \approx 0$ la energía llega a alcanzar un valor de $E(C) = -12.225$ para el átomo de C, mientras que para el átomo de Ne la energía que se alcanza es $E(Ne) = -43.248$. Recordemos que este comportamiento también lo hemos observado en el caso de sistemas hidrogenoides y helioides en presencia de un plano impenetrable, y está relacionado con los efectos de ruptura de simetría que aparecen en los estados atómicos debido a la presencia de la pared. Para continuar con este análisis conviene complementar estos resultados con aquellos que corresponden al caso de un plano definido por una altura de barrera finita.

3.5.2. Limitación espacial por un plano penetrable

Así que para generalizar y complementar los resultados de la sección anterior, un caso más general del problema es considerar el mismo plano que en el caso anterior (en $\eta = 0$) pero ahora definido por una barrera de potencial finito que se encuentra presente en la mitad del espacio, la representación funcional de este potencial es el de una función tipo escalón como se muestra en la siguiente ecuación

$$\hat{V}(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0, & 0 < \eta \leq 1, & 1 \leq \xi < \infty \\ V_o, & -1 \leq \eta \leq 0, & 1 \leq \xi < \infty \end{cases}, \quad (3.39)$$

con V_o una constante.

Semejante a lo que ocurre con los sistemas dentro de cavidades de confinamiento geométricas y en vista del tipo de potencial que limita al sistema, aquí también conviene definir dos regiones, lo cual conduce a tener diferentes densidades orbitales en cada dominio de la coordenada η . Estas dos regiones son: la región interior definida en el intervalo $0 < \eta \leq 1$ y la región exterior en el intervalo $-1 \leq \eta \leq 0$. Por consiguiente, un análisis cuidadoso

para definir y elegir la mejor forma de las densidades orbitales ansatz para el problema del plano penetrable nos lleva a la forma funcional para las densidades orbitales interiores ($0 < \eta \leq 1$)

$$\rho_{nl,int}(\xi, \eta) = N_{nl,int}^2 D^{2n-2} (\xi - \eta)^{2n-2} e^{-2\alpha_{nl}D(\xi-\eta)} (1 - \gamma e^{-\eta}), \quad (3.40)$$

mientras que para las densidades orbitales exteriores ($-1 \leq \eta \leq 0$)

$$\rho_{nl,ext}(\xi, \eta) = N_{nl,ext}^2 D^{2n-2} (\xi - \eta)^{2n-2} e^{-2\alpha_{nl}D(\xi-\eta)} e^{\beta\eta}. \quad (3.41)$$

Son las propuestas para las densidades orbitales hechas por Cruz y colaboradores [66].

Estas densidades orbitales corresponden, cada una, al producto de dos funciones, la primera parte en ambas es la densidad proveniente de los orbitales radiales tipo Slater (2.51) expresados en las coordenadas esferoidales prolatas, mientras que el siguiente factor en cada una de ellas corresponde a las funciones de acoplamiento. Dichas densidades orbitales deben cumplir con las condiciones dadas por las ecuaciones (3.8)-(3.10). Un detalle a rescatar es que en la función de acoplamiento $f(\eta) = 1 - \gamma e^{-\eta}$, el parámetro γ nuevamente adquiere valores en el intervalo $0 \leq \gamma \leq 1$, de donde, si $\gamma = 0$ se recupera el caso libre, mientras que cuando $\gamma = 1$ y la aproximación a orden lineal de la exponencial se recupera el caso del plano impenetrable.

Además, otras características importantes a satisfacerse, por parte de las densidades orbitales, son las condiciones de continuidad en la frontera, en este caso en el plano definido por la coordenada $\eta = 0$. A partir de éstas se pueden encontrar las expresiones que relacionan las constantes de normalización, por una parte, al exigir continuidad en las densidades

$$\rho_{nl,int}(\xi, \eta)|_{\eta=0} = \rho_{nl,ext}(\xi, \eta)|_{\eta=0} \quad \rightarrow \quad N_{nl,int}^2 = (1 - \gamma)N_{nl,ext}^2, \quad (3.42)$$

mientras que de la continuidad en el gradiente se obtiene una relación entre dos de los parámetros variacionales, los cuales vienen de las funciones de acoplamiento

$$\nabla \rho_{nl,int}(\xi, \eta)|_{\eta=0} = \nabla \rho_{nl,ext}(\xi, \eta)|_{\eta=0} \quad \rightarrow \quad \beta = \frac{\gamma}{1 - \gamma}, \quad (3.43)$$

lo cual también contribuye a reducir el número de parámetros variacionales libres.

Una vez ha sido construido el funcional de la densidad TFD λ W, de acuerdo con las ecuaciones (2.43) y (3.4)-(3.7) para una distancia D dada y una altura de barrera V_o , la optimización se lleva a cabo con respecto a los parámetros variacionales α_{nl} y γ , para así obtener el estado base de energía del sistema

$$\frac{\partial E}{\partial \alpha_{nl}} = \frac{\partial E}{\partial \gamma} = 0 \quad (nl = 1s, 2s, 2p, \dots, occ).$$

Como referencia numérica de los resultados obtenidos por Cruz y colaboradores [66], la tabla (3.10) muestra algunos de los cálculos que los autores respectivos obtuvieron para

V_o	D	Ne					Ne ⁺				
		E_{TFDW}	α_{1s}	α_{2s}	α_{2p}	γ	E_{TFDW}	α_{1s}	α_{2s}	α_{2p}	γ
0.1	0.01	-75.851	6.6596	3.6126	1.3044	0.7334	-75.090	6.5707	3.5554	1.4508	0.7371
	0.10	-109.721	8.7829	4.6361	1.5140	0.6962	-108.853	8.6711	4.5846	1.6739	0.7099
	0.25	-121.297	9.3606	5.3202	1.7770	0.6342	-120.579	9.2570	5.2485	1.9622	0.6693
	0.50	-126.042	9.5641	5.4211	2.0069	0.5509	-125.399	9.4727	5.3281	2.2230	0.6123
	0.60	-126.831	9.5980	5.4140	2.0480	0.5120	-126.179	9.5088	5.3189	2.2698	0.5819
	1.00	-128.150	9.6636	5.4469	2.0910	0.3042	-127.438	9.5807	5.3584	2.3270	0.3976
	2.00	-128.538	9.6906	5.4889	2.0655	0.0003	-127.809	9.6192	5.4224	2.3149	0.0107
	3.00	-128.547	9.6902	5.4894	2.0615	$\sim 10^{-7}$	-127.817	9.6191	5.4242	2.3106	$\sim 10^{-5}$
	10.00	-128.547	9.6902	5.4894	2.0614	$\sim 10^{-10}$	-127.817	9.6191	5.4242	2.3105	$\sim 10^{-11}$
10.0	0.01	-68.157	5.9351	3.2255	1.0313	0.8700	-67.924	5.9016	3.2136	1.1881	0.8626
	0.10	-104.322	8.2228	4.2155	1.1961	0.8936	-103.981	8.1761	4.2229	1.3816	0.8849
	0.25	-117.893	9.0547	4.9802	1.4257	0.9235	-117.733	8.9950	4.9807	1.6496	0.9149
	0.50	-123.946	9.4008	5.2638	1.7281	0.9360	-123.846	9.3357	5.2176	1.9793	0.9291
	0.60	-125.079	9.4552	5.2887	1.7987	0.9386	-124.931	9.3885	5.2302	2.0504	0.9324
	1.00	-127.275	9.5544	5.3461	1.9176	0.9459	-126.876	9.4846	5.2764	2.1650	0.9394
	2.00	-128.359	9.6301	5.4242	2.0016	0.8824	-127.709	9.5757	5.3689	2.2840	0.7165
	3.00	-128.532	9.6874	5.4845	2.0668	0.1137	-127.813	9.6189	5.4228	2.3136	0.1490
	10.00	-128.547	9.6902	5.4894	2.0614	$\sim 10^{-10}$	-127.818	9.6191	5.4242	2.3105	$\sim 10^{-11}$

Tabla 3.10. Energía E_{TFDW} del Ne y Ne⁺ en su estado base como función de la distancia núcleo-pared D para algunos valores seleccionados de altura de barrera de potencial V_o . Resultados de referencia [66].

el átomo neutro de Ne y su primer ión Ne⁺, para un conjunto seleccionado de distancias núcleo-pared D y para dos alturas de barrera de potencial, $V_o = 0.1$ y $V_o = 10.0$. De aquí se aprecia que para valores grandes de D se recuperan las energías del estado libre para ambos sistemas, mientras que conforme el núcleo del átomo se acerca a la pared la curva de energía crece monótonamente hasta un valor finito de ésta. Esto ocurre para cada sistema y para cada altura de barrera. También notamos que entre mayor es la altura de barrera de confinamiento mayor será el valor de la energía cerca de la pared ($\eta \approx 0$), lo que indica una dependencia del crecimiento de la energía como función de la altura de barrera V_o .

Para mayor detalle sobre el comportamiento de la evolución energética del estado fundamental de estos dos sistemas mencionados, se puede recurrir a la figura (3.14a) donde se encuentran graficadas las curvas de energía como función de la distancia D . En ésta se puede observar cómo es que las curvas de energía tienen un súbito acrecentamiento para valores menores a $D \approx 2.0$. Sin embargo, en todos los casos no aparecen cruces entre las respectivas curvas de Ne y Ne⁺ para la misma barrera de confinamiento, lo cual indica una falta de ionización del Ne debido a la limitación espacial. De hecho, el átomo de Ne neutro parece ser un sistema más estable que el de Ne⁺ cuando se encuentra más cercanos a la pared, esto se puede apreciar de la figura (3.14b) en la cual se muestra la energía de amarre como función de la distancia entre la pared y el núcleo para algunas alturas de barrera de potencial V_o . La energía de amarre se define como

$$E_b = E(Ne) - E(Ne^+), \quad (3.44)$$

que es equivalente al primer potencial de ionización, ecuación (3.31).

De la figura (3.14b) se puede ver que conforme la distancia núcleo-pared se reduce, la energía de amarre disminuye (se vuelve menos negativa) hasta alcanzar un valor mínimo

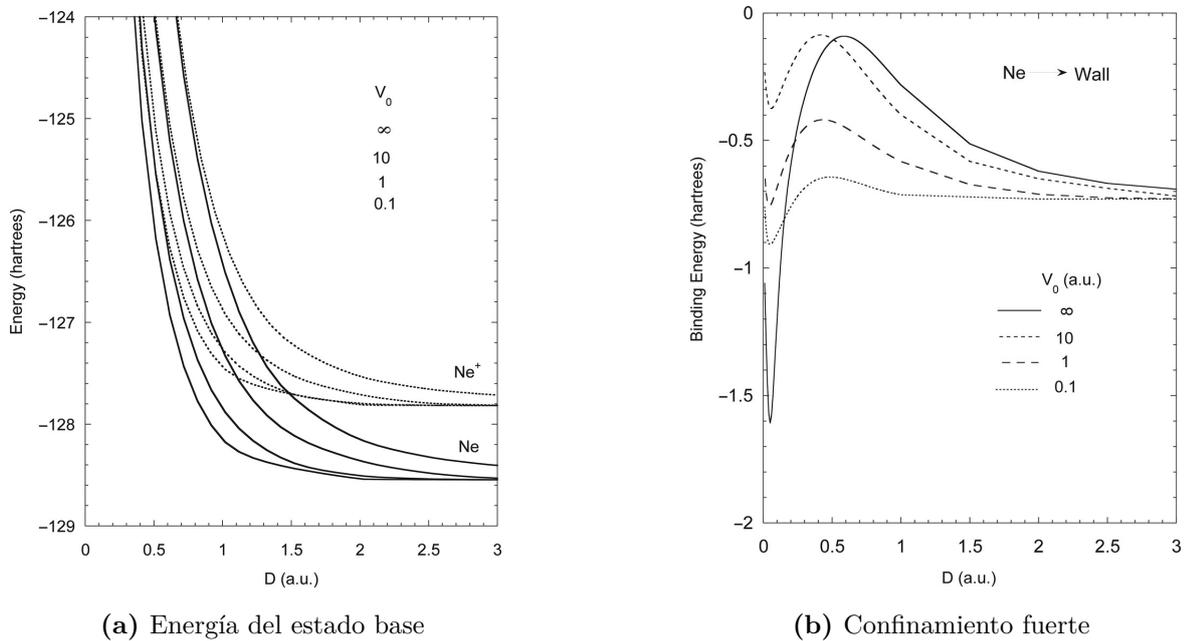


Figura 3.14. (a) Energía del estado base del Ne y Ne^+ y (b) energía de amarre del átomo de Ne en función de la distancia D entre la pared y el núcleo atómico, para diferentes alturas de barrera de potencial. El orden de las curvas sigue los correspondientes valores de V_0 que se muestran. Gráficas tomadas de referencia [66].

cerca de $D \approx 0.5$, pero sin llegar al valor de $E_b = 0$ que es donde tendría lugar la ionización. De manera que entre mayor sea la altura de barrera de potencial menor es la energía de amarre. Después, en el intervalo $0.05 \lesssim D \lesssim 0.5$ hay un repentino incremento en la energía de amarre que llega a un máximo alrededor de $D \approx 0.05$ para posteriormente disminuir un poco al llegar a la pared ($\eta \approx 0$). Estos resultados sugieren que debido a la deformación de la nube electrónica, el electrón comienza por perder fuerza de amarre conforme el núcleo se acerca a la pared, pero como ya mencionamos sin alcanzar a ser ionizado, luego de que el sistema se acerca un poco más a la pared el electrón se siente mucho más atraído hacia el núcleo, lo que indica una nueva distribución de la carga electrónica, la cual, en el caso de altura de barrera finita, comenzaría a permear la pared provocando así que el apantallamiento que siente el electrón se reduzca en gran medida, y que finalmente cuando el núcleo se coloca justo sobre la pared se alcanza cierta estabilidad.

Para finalizar con este pequeño análisis de las condiciones de confinamiento espacial definidas por un plano infinito sobre las propiedades electrónicas conviene recordar que, para el caso de sistemas hidrogenoides, este tipo de limitación espacial rompe con la simetría de la nube electrónica conforme el átomo se acercaba a la pared, lo cual provocaba que el estado base del sistema evolucionara de uno con simetría s ($\ell = 0$), para valores grandes de D , a un estado $2p_z$ cuando $D = 0$. Este tipo de comportamiento es esperado también en el caso de átomos multielectrónicos al analizar la distorsión de la nube elec-

trónica en función de la distancia a la pared, como se mostró en el caso del átomo de He y también como lo sugiere el tratamiento de confinamiento esferoidal. Desde luego, es deseable contar con un cálculo de energías orbitales para este caso empleando métodos más sofisticados como el HF, lo cual no es posible con el método TFD λ W.

Capítulo 4

Conclusiones y perspectivas

Este trabajo nos ha permitido apreciar, de manera amplia, las implicaciones que tienen los efectos de confinamiento y de limitación espacial sobre sistemas atómicos de uno, dos y varios electrones. Hemos centrado nuestra atención principalmente en los cambios de la energía de dichos sistemas al variar las condiciones de confinamiento, lo que nos ha permitido notar la importancia que representan las restricciones externas al sistema, dígase el volumen y la forma de la cavidad de confinamiento, así como la intensidad de la barrera de potencial responsable de dichas condiciones.

En primer lugar, hemos estudiado los sistemas mencionados contenidos por cavidades geométricas cerradas (esféricas y esferoidales), que intentan representar algún tipo de impureza dentro del bulto de algún material. Así, el medio circundante provee de las condiciones necesarias para el confinamiento del sistema en cuestión. Por otra parte, si pensamos en las condiciones bajo las cuales estaría este sistema cuando se encuentra cerca o sobre la superficie del material que lo contiene, podemos compararlo directamente contra los casos que hemos abordado sobre átomos limitados por un plano. Esto nos permite comprobar las diferencias que existen entre las diferentes condiciones de limitación espacial, ya sean fronteras abiertas o cerradas, e incluso poder contrastar los cambios en las propiedades electrónicas con respecto a sus contrapartes libres.

Al poder explorar diferentes metodologías de solución para los distintos sistemas, tanto soluciones exactas como aproximadas, nos podemos dar cuenta de la relación tan estrecha que existe entre ellas. Dado que las funciones de onda, resultantes de las soluciones exactas al átomo hidrogenoide bajo ciertas condiciones de confinamiento, proveen la forma funcional que marca la pauta para poder proponer las funciones orbitales *ansatz* para el tratamiento variacional, no solo para sistemas de un único electrón, sino que se pueden extrapolar a sistemas atómicos multielectrónicos que se encuentren bajo las mismas condiciones de confinamiento.

En lo referente a átomos mono-electrónicos solubles exactamente bajo ciertas condiciones de confinamiento, brindan los resultados contra los cuales comparar aquellos obtenidos de las respectivas soluciones aproximadas y así poder verificar la confiabilidad de

estas aproximaciones. Además, estas soluciones aproximadas son muy eficientes puesto que demandan (en general) un menor esfuerzo numérico y matemático con respecto a las soluciones exactas, especialmente cuando se sale del régimen de la geometría esférica. Lo cual conlleva a que, incluso es posible abordar situaciones más complejas e intrincadas, en las cuales la geometría del problema es incompatible con la geometría radial del potencial electrostático electrón-núcleo, que hace imposible resolver el problema de manera exacta.

Así pues, estas metodologías de soluciones aproximadas nos brindan las herramientas para abordar diferentes planteamientos relacionados con sistemas que resultan imposibles de resolver de manera exacta, dígase sistemas atómicos de más de un electrón.

En este sentido, el principal objetivo de este trabajo se ha centrado en el estudio de átomos multielectrónicos confinados por cavidades esferoidales prolatas penetrables, bajo el enfoque de la teoría del funcional de la densidad DFT y del modelo de Thomas-Fermi-Dirac-Weizsäcker TFDW. Que como hemos podido observar, el funcional TFDW ha resultado ser lo suficientemente versátil y útil para abordar problemas relacionados con sistemas atómicos de varios electrones bajo diferentes condiciones de confinamiento y con distintas geometrías.

Esta versatilidad que mencionamos, en adición a la enorme eficiencia que posee el modelo TFDW en su forma variacional, nos ha permitido explorar un tipo de confinamiento más allá del esférico, en este caso el esferoidal con el núcleo atómico emplazado en uno de los focos. Esto ha puesto de manifiesto las enormes diferencias existentes entre las distintas condiciones que impone el tipo de limitación espacial sobre los sistemas estudiados. Condiciones que constituyen un primer paso para entender los efectos sobre las propiedades electrónicas debidos al confinamiento, no solo en términos del volumen y de la intensidad del potencial de confinamiento, sino que además en términos de la forma de cavidad que confina al sistema.

En consecuencia, el estudio del confinamiento isotrópico y el anisotrópico ha evidenciado la estrecha relación entre estas condiciones y sus efectos sobre las propiedades electrónicas del átomo, tales como la energía, la presión, el momento dipolar, la ionización del sistema y el escape electrónico. Sobresale el hecho de que mientras más lejos del régimen esférico se encuentre el sistema, debido al confinamiento, mayores serán las diferencias en los resultados que se tendrán sobre las propiedades electrónicas entre éste y el régimen de confinamiento esférico.

En general, fue hallado que el confinamiento anisotrópico tiene un efecto dominante sobre la evolución de la energía, la presión y el momento dipolar, en términos del tamaño de la cavidad. Como ejemplo de esto tenemos al átomo de Ne neutro (elemento perteneciente al grupo de gases inertes o nobles), que demuestra los notables cambios en sus propiedades físicas, tal como lo es el momento dipolar, al ser sometido a diferentes condiciones de confinamiento.

Estos resultados obtenidos a partir del modelo TFDW son una primera contribución en la exploración de las propiedades físicas que caracterizan a los sistemas multielectrónicos (átomos) sujetos a condiciones de confinamiento diferentes al del caso esférico, y que

además complementan a aquellos correspondientes al caso esferoidal impenetrable [61]. De tal manera que estos sirvan como punto de referencia y de comparación al momento de que se aborde y resuelva el mismo problema mediante teorías más sofisticadas tales como el método Hartree-Fock o la teoría de Kohn-Sham.

Al considerar cavidades esferoidales y en consecuencia, al hacer uso de las coordenadas elípticas, es natural explotar las simetrías propias de este sistema de referencia y ubicar al núcleo atómico en uno de los focos. Y aunque esto ya representa una gran diferencia con respecto al caso esférico en donde el núcleo siempre es ubicado en el centro de la cavidad. La extensión natural al problema esferoidal es estudiar el comportamiento del átomo cuando su núcleo se localiza en una posición arbitraria a lo largo del eje mayor de simetría del elipsoide que actúa como cavidad de confinamiento, así como las correspondientes propiedades electrónicas en términos de confinamiento isotrópico como anisotrópico. Este planteamiento de núcleo fuera de foco es trabajo en progreso actualmente.

Finalmente, como ya mencionamos, las densidades orbitales utilizadas para evaluar el funcional $TFD\lambda W$, en los diferentes casos de limitación espacial, requieren de una adecuada elección de acuerdo con los dominios del potencial y las condiciones de contorno impuestas por el problema. Y esta elección se basa en las soluciones exactas (expresadas como funciones de las variables del problema) a la ecuación de Schrödinger del átomo de hidrógeno bajo las mismas condiciones de confinamiento. En este sentido, esto resulta en una limitante para el modelo $TFD\lambda W$ en su forma variacional. Así pues, surge una pregunta interesante sobre los alcances del modelo $TFD\lambda W$ que involucra el tratamiento de átomos multielectrónicos atrapados dentro de cavidades esféricas definidas por un potencial, repulsivo [84–87] o atractivo [80–83], de altura y espesor finito. Esto en un esfuerzo por modelar átomos dentro de jaulas tipo fullereno.

Y aunque es cierto que existen soluciones exactas a la ecuación de Schrödinger del átomo de hidrógeno con estas especificaciones en torno al confinamiento, éstas resultan ser de naturaleza numérica [82, 85]. Por lo cual, el tratamiento para este tipo de sistemas, desde el enfoque del funcional $TFD\lambda W$, resulta una manera interesante de explorar las capacidades que tiene esta teoría.

Capítulo 5

Apéndices

Apéndice A

Partícula dentro de una caja esférica impenetrable

Para una partícula atrapada, consideremos el caso de un electrón, dentro de una caja esférica con barrera de potencial infinito

$$\hat{V}(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0, & r < r_o \\ \infty, & r \geq r_o \end{cases}, \quad (\text{A.1})$$

tenemos que el hamiltoniano (expresado en unidades atómicas) dentro de la cavidad solo posee contribución debido a la energía cinética de la partícula

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2 = -\frac{1}{2}\left\{\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left[r^2\frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r^2}\hat{L}^2\right]\right\}, \quad (\text{A.2})$$

de manera que nuestra ecuación de eigenvalores es $\hat{H}\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r})$. Si separamos variables de igual manera que en la ecuación (1.9), obtenemos que la función radial obedece la siguiente ecuación diferencial ordinaria

$$\frac{d^2R(r)}{dr^2} + \frac{1}{r}\frac{dR(r)}{dr} - \left[\frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + 2E\right]R(r) = 0, \quad (\text{A.3})$$

la cual tiene solución

$$R_{n\ell}(r) = A_{n\ell}j_\ell(k_{n\ell}r) + B_{n\ell}n_\ell(k_{n\ell}r), \quad \text{donde} \quad k_{n\ell} = \sqrt{2E_{n\ell}}, \quad (\text{A.4})$$

donde $j_\ell(x)$ son las funciones Bessel esféricas de primera especie y $n_\ell(x)$ las funciones Neumann esféricas, ambas soluciones linealmente independientes. De las condiciones de contorno en el origen, donde la función radial $R_{n\ell}(r)$ debe ser finita en $r = 0$, la solución físicamente aceptable resulta ser la relacionada con las funciones Bessel, por lo que los coeficientes $B_{n\ell}$ tienen que ser cero. Además, la función de onda debe ser nula en la frontera $r = r_o$ para todo valor de θ y ϕ , por lo cual $R_{n\ell}(r_o) = N_{n\ell}j_\ell(k_{n\ell}r_o) = 0$. Y la manera de proceder para encontrar las energías es calcular los ceros de las funciones de Bessel, que resultan en los valores de $k_{n\ell}$ relacionados con las energías correspondientes.

Apéndice B

Principio variacional

La idea fundamental dentro del principio variacional [75] es considerar un ket (función de onda) de prueba, digamos $|\tilde{0}\rangle$, y evaluar el valor esperado del hamiltoniano de la siguiente manera

$$\langle \bar{E} \rangle = \frac{\langle \tilde{0} | \hat{H} | \tilde{0} \rangle}{\langle \tilde{0} | \tilde{0} \rangle}. \quad (\text{B.1})$$

Si el ket de prueba tiene parámetros, podemos variarlos para encontrar aquellos que minimizan $\langle \bar{E} \rangle$, y esto da una estimación para la energía del estado base.

El siguiente teorema garantiza que $\langle \bar{E} \rangle$ es siempre una cota superior para la energía real E_o del estado base.

Teorema Variacional:

$$\langle \bar{E} \rangle \geq E_o. \quad (\text{B.2})$$

Demostración: Aún cuando podemos no conocer los eigenkets del hamiltoniano, al ser éste una observable debe cumplirse que

$$\hat{H}|k\rangle = E_k|k\rangle, \quad (\text{B.3})$$

donde $|k\rangle$ son los eigenkets, que desconocemos, del hamiltoniano \hat{H} y E_k las eigenenergías. De manera que, si hacemos uso de la relación de completitud $\hat{I} = \sum_{k=0} |k\rangle\langle k|$, podemos representar nuestro ket de prueba de la siguiente manera

$$|\tilde{0}\rangle = \sum_{k=0} \langle k | \tilde{0} \rangle |k\rangle, \quad (\text{B.4})$$

entonces tenemos lo siguiente

$$\langle \bar{E} \rangle = \frac{\langle \tilde{0} | \hat{H} | \tilde{0} \rangle}{\langle \tilde{0} | \tilde{0} \rangle} = \frac{\sum_{k=0} E_k \langle k | \tilde{0} \rangle \langle \tilde{0} | k \rangle}{\sum_{k=0} |\langle \tilde{0} | k \rangle|^2} = \frac{\sum_{k=0} (E_k - E_o) |\langle \tilde{0} | k \rangle|^2}{\sum_{k=0} |\langle \tilde{0} | k \rangle|^2} + E_o \geq E_o,$$

donde usamos que el término $E_k - E_o$ es necesariamente positivo, es obvio, ya que en el caso de que $|\tilde{0}\rangle = |0\rangle$ entonces los coeficientes $\langle\tilde{0}|k\rangle$ son nulos para $k \neq 0$.

En la práctica, el ket de prueba puede depender de varios parámetros, es decir,

$$|\tilde{0}\rangle = |\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n\rangle, \quad \Rightarrow \quad \langle\bar{E}\rangle = \langle\bar{E}\rangle(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n), \quad (\text{B.5})$$

de tal modo que para minimizar la energía tomamos las derivadas con respecto a los parámetros variacionales y se igualan a cero

$$\frac{\partial}{\partial \lambda_s} \langle\bar{E}\rangle = 0 \quad (s = 1, 2, \dots, n). \quad (\text{B.6})$$

Apéndice C

Coordenadas esferoidales prolatas

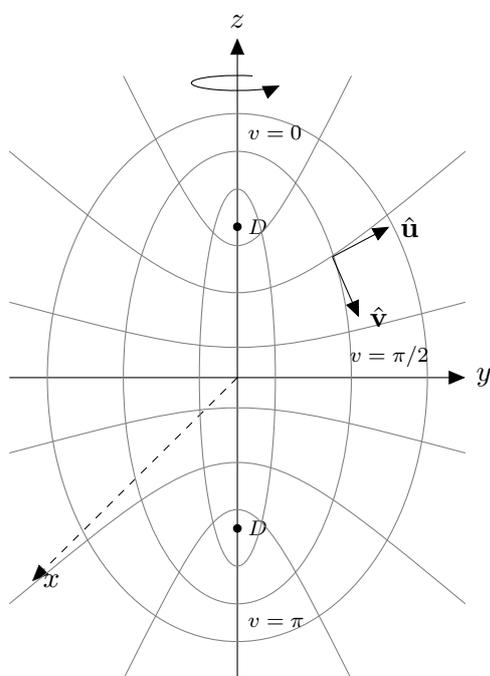


Figura C.1. Coordenadas elípticas cilíndricas.

Las coordenadas esferoidales prolatas también son conocidas con el nombre de coordenadas elípticas, y son un sistema de coordenadas curvilíneas ortogonales en los que las líneas de coordenadas son elipses e hipérbolas confocales.

Las coordenadas elípticas cilíndricas o coordenadas esferoidales prolatas son un sistema tridimensional que se obtiene cuando se hace rotar el sistema en torno al eje que une los focos de la elipse, y además se añade una coordenada polar adicional, figura (C.1). La definición de coordenadas esferoidales prolatas [63, 64] en términos de las coordenadas rectangulares es

$$\begin{aligned} x &= D \sinh u \sin v \cos \phi, \\ y &= D \sinh u \sin v \sin \phi, \\ z &= D \cosh u \cos v, \end{aligned}$$

donde D es la distancia del centro del esferoide prolatado a cualquiera de sus focos, y los ángulos varían como $u \in [0, \infty)$, $v \in [0, \pi]$ y $\phi \in [0, 2\pi]$. Con los siguientes cambios de variables

$$\xi = \cosh u, \quad \eta \equiv \cos u,$$

es posible reescribir las reglas de transformación como

$$x = D\sqrt{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \cos \phi, \quad y = D\sqrt{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \sin \phi, \quad z = D\xi\eta,$$

mientras que los nuevos intervalos de validez para las nuevas variables son: $\xi \in [1, \infty)$, $\eta \in [-1, 1]$ y $\phi \in [0, 2\pi]$.

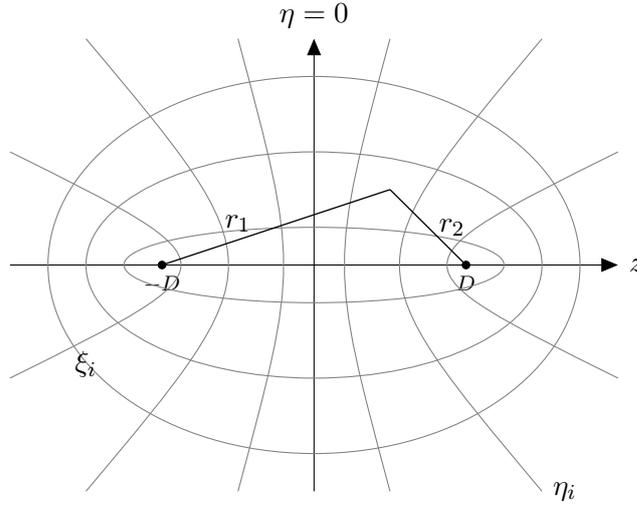


Figura C.2. Coordenadas esferoidales prolatas.

Las coordenadas ξ y η se visualizan mejor en términos de las distancias r_1 y r_2 , como se puede ver en la figura (C.2).

$$\xi = \frac{r_1 + r_2}{2D}, \quad \eta = \frac{r_1 - r_2}{2D}. \quad (\text{C.1})$$

Lo siguiente que necesitamos saber es cómo cambia el elemento de volumen, el cual en su forma más general es

$$dxdydz = Jd\xi d\eta d\phi = \left| \frac{\partial x_i}{\partial y_j} \right| d\xi d\eta d\phi, \quad (\text{C.2})$$

donde el Jacobiano de la transformación es

$$J = \left| \frac{\partial x_i}{\partial y_j} \right| = \begin{vmatrix} \frac{\partial x}{\partial \xi} & \frac{\partial x}{\partial \eta} & \frac{\partial x}{\partial \phi} \\ \frac{\partial y}{\partial \xi} & \frac{\partial y}{\partial \eta} & \frac{\partial y}{\partial \phi} \\ \frac{\partial z}{\partial \xi} & \frac{\partial z}{\partial \eta} & \frac{\partial z}{\partial \phi} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} -D\eta\sqrt{\frac{\xi^2-1}{1-\eta^2}} \cos \phi & -D\eta\sqrt{\frac{\xi^2-1}{1-\eta^2}} \sin \phi & D\xi \\ D\xi\sqrt{\frac{1-\eta^2}{\xi^2-1}} \cos \phi & D\xi\sqrt{\frac{1-\eta^2}{\xi^2-1}} \sin \phi & D\eta \\ -D \sin \phi \sqrt{(\xi^2-1)(1-\eta^2)} & D \cos \phi \sqrt{(\xi^2-1)(1-\eta^2)} & 0 \end{vmatrix}$$

$$J = D^3(\xi^2 - \eta^2).$$

Así que el elemento de volumen en las coordenadas esferoidales prolatas es

$$dV = D^3(\xi^2 - \eta^2)d\xi d\eta d\phi. \quad (\text{C.3})$$

Otra cosa que necesitamos conocer es la estructura del operador gradiente, pero en coordenadas esferoidales prolatas. Pues bien, para coordenadas rectangulares, el operador gradiente tiene la estructura

$$\nabla = \hat{\mathbf{x}}_i \frac{\partial}{\partial x_i} = \hat{\mathbf{x}}_1 \frac{\partial}{\partial x_1} + \hat{\mathbf{x}}_2 \frac{\partial}{\partial x_2} + \hat{\mathbf{x}}_3 \frac{\partial}{\partial x_3},$$

pero si $x_i = x_i(\{y_j\})$, entonces

$$\nabla = \hat{\mathbf{x}}_1 \frac{\partial y_j}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial y_j} + \hat{\mathbf{x}}_2 \frac{\partial y_j}{\partial x_2} \frac{\partial}{\partial y_j} + \hat{\mathbf{x}}_3 \frac{\partial y_j}{\partial x_3} \frac{\partial}{\partial y_j},$$

de aquí se llega a que el gradiente en las nuevas coordenadas tiene la forma

$$\nabla = \hat{\mathbf{y}}_j \frac{1}{h_j} \frac{\partial}{\partial y_j},$$

donde los h_j son los factores de escala, los cuales son combinaciones lineales de los términos $\partial y_j / \partial x_1$, $\partial y_j / \partial x_2$ y $\partial y_j / \partial x_3$ y de los propios vectores unitarios. En este caso particular el operador tiene la forma

$$\nabla = \hat{\boldsymbol{\xi}} \frac{1}{h_\xi} \frac{\partial}{\partial \xi} + \hat{\boldsymbol{\eta}} \frac{1}{h_\eta} \frac{\partial}{\partial \eta} + \hat{\boldsymbol{\phi}} \frac{1}{h_\phi} \frac{\partial}{\partial \phi}. \quad (\text{C.4})$$

Para encontrar los factores de escala primero encontremos los vectores $\boldsymbol{\xi}$, $\boldsymbol{\eta}$ y $\boldsymbol{\phi}$ que nos servirán para determinar dichos factores, para ello partiremos de la expresión

$$\mathbf{y}_j = \left[\frac{\partial x_1}{\partial y_j}, \frac{\partial x_2}{\partial y_j}, \frac{\partial x_3}{\partial y_j} \right], \quad (\text{C.5})$$

así pues, los vectores son

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\xi} &= \left[D\xi \cos \phi \sqrt{\frac{1-\eta^2}{\xi^2-1}}, D\xi \sin \phi \sqrt{\frac{1-\eta^2}{\xi^2-1}}, D\eta \right], \\ \boldsymbol{\eta} &= \left[-D\eta \cos \phi \sqrt{\frac{\xi^2-1}{1-\eta^2}}, -D\eta \sin \phi \sqrt{\frac{\xi^2-1}{1-\eta^2}}, D\xi \right], \\ \boldsymbol{\phi} &= \left[-D \sin \phi \sqrt{(\xi^2-1)(1-\eta^2)}, D \cos \phi \sqrt{(\xi^2-1)(1-\eta^2)}, 0 \right]. \end{aligned}$$

Los factores de escala son:

- para el primero h_ξ

$$h_\xi^2 = \boldsymbol{\xi} \cdot \boldsymbol{\xi} = D^2 \xi^2 \frac{1-\eta^2}{\xi^2-1} + D^2 \eta^2 = D^2 \frac{\xi^2 - \eta^2}{\xi^2 - 1} \quad \rightarrow \quad h_\xi = D \sqrt{\frac{\xi^2 - \eta^2}{\xi^2 - 1}}, \quad (\text{C.6})$$

- para h_η

$$h_\eta^2 = \boldsymbol{\eta} \cdot \boldsymbol{\eta} = D^2 \eta^2 \frac{\xi^2-1}{1-\eta^2} + D^2 \xi^2 = D^2 \frac{\xi^2 - \eta^2}{1-\eta^2} \quad \rightarrow \quad h_\eta = D \sqrt{\frac{\xi^2 - \eta^2}{1-\eta^2}}, \quad (\text{C.7})$$

- y para h_ϕ

$$h_\phi^2 = \boldsymbol{\phi} \cdot \boldsymbol{\phi} = D^2 (\xi^2 - 1)(1 - \eta^2) \quad \rightarrow \quad h_\phi = D \sqrt{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)}. \quad (\text{C.8})$$

Con estos factores de escala ya es posible escribir la expresión del operador gradiente en coordenadas esferoidales prolatas

$$\nabla = \hat{\xi} \frac{1}{D} \sqrt{\frac{\xi^2 - 1}{\xi^2 - \eta^2}} \frac{\partial}{\partial \xi} + \hat{\eta} \frac{1}{D} \sqrt{\frac{1 - \eta^2}{\xi^2 - \eta^2}} \frac{\partial}{\partial \eta} + \hat{\phi} \frac{1}{D \sqrt{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)}} \frac{\partial}{\partial \phi}. \quad (\text{C.9})$$

Mientras que el operador laplaciano es

$$\nabla^2 = \frac{1}{D^2(\xi^2 - \eta^2)} \left[\frac{\partial}{\partial \xi} (\xi^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \xi} + \frac{\partial}{\partial \eta} (1 - \eta^2) \frac{\partial}{\partial \eta} + \frac{\xi^2 - \eta^2}{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right]. \quad (\text{C.10})$$

Apéndice D

Estadística de Fermi

Sabemos que los fermiones [70, 72] obedecen el principio de exclusión de Pauli y por ende sus funciones de onda son antisimétricas, esto es, para el operador de intercambio \hat{P} que actúa sobre una función de onda antisimétrica se satisface que

$$\hat{P}\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1),$$

donde \mathbf{r}_1 y \mathbf{r}_2 denotan las posiciones respectivas de dos electrones.

De los modelos estadísticos para fermiones sabemos que la gran función de partición para partículas idénticas es

$$\mathcal{Z} = \sum_{\{n_j\}} \prod_j e^{-n_j \beta (E_j - \mu)}, \quad (\text{D.1})$$

donde E_j denota el estado de energía del sistema, n_j es llamado el número de ocupación del j -ésimo estado de energía, el cual denota un conjunto de números de ocupación permitidos por la simetría de las partículas, μ es el potencial químico y β la denotamos como la definición usual $\beta \equiv (k_B T)^{-1}$.

Puesto que estamos tratando con partículas fermiónicas, tenemos que el número de ocupación solo puede adquirir dos posibles valores $n_j \in \{0, 1\}$, ya que en cada estado solo podemos tener dos electrones, uno con espín $+1/2$ y otro con espín $-1/2$, por lo que estos números de ocupación son independientes de j , lo cual nos permite permutar la suma con el producto de funciones de partición, así que escribimos nuestra función de partición como

$$\mathcal{Z} = \prod_j \sum_{n_j=0}^1 e^{-n_j \beta (E_j - \mu)} = \prod_j \left(1 + e^{-\beta (E_j - \mu)}\right),$$

lo cual nos conduce a que el logaritmo natural de la gran función de partición es

$$\ln \mathcal{Z} = \sum_j \ln \left(1 + e^{-\beta (E_j - \mu)}\right).$$

Ahora ya podemos calcular el número de partículas en cada nivel de energía, esto lo hacemos mediante el valor esperado de n_j , es decir,

$$\langle n_j \rangle = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial E_j} = \frac{e^{-\beta(E_j - \mu)}}{1 + e^{-\beta(E_j - \mu)}} = \frac{1}{e^{\beta(E_j - \mu)} + 1}.$$

Si consideramos el potencial químico μ y la temperatura T fijos para un sistema particular, entonces el valor esperado de ocupación del j -ésimo estado $\langle n_j \rangle$ es, únicamente, función de la energía E_j . Es por esto que es conveniente considerarla como una función de distribución. Así que, para fermiones la función de distribución se define como

$$f(E) = \frac{1}{e^{\beta(E - \mu)} + 1}, \quad (\text{D.2})$$

la cual es conocida como función de distribución de **Fermi-Dirac**.

Para estudiar cómo es que se comporta esta función de distribución, podemos reescribirla de otra manera, definamos $x = \beta(E - \mu)$ tal que

$$f(x) = \frac{1}{e^x + 1} = \frac{1 - \tanh(x/2)}{2}.$$

Consideremos dos posibles límites, estos bajo la suposición de temperaturas bajas, primero cuando $E \ll \mu$, lo que implica que $x \ll 0$, entonces

$$\lim_{x \rightarrow -\infty} f(x) = \lim_{x \rightarrow -\infty} \left[\frac{1}{2} - \frac{1}{2} \frac{e^x - 1}{e^x + 1} \right] = 1,$$

el otro caso es cuando $E \gg \mu$, lo cual implica que $x \gg 0$, y para el otro límite tenemos

$$\lim_{x \rightarrow \infty} f(x) = \lim_{x \rightarrow \infty} \left[\frac{1}{2} - \frac{1}{2} \frac{1 - e^{-x}}{1 + e^{-x}} \right] = 0,$$

aquí es conveniente definir la *energía de Fermi* E_F como $E_F = \mu(T = 0)$.

Ahora bien, de lo anterior tenemos que para $T \rightarrow 0$, o bien $\beta \rightarrow \infty$, la función de distribución para fermiones se comporta como una función de Heaviside o función escalón

$$f(E) \cong \begin{cases} 1, & E < E_F \\ 0, & E > E_F \end{cases} \quad (\beta \rightarrow \infty). \quad (\text{D.3})$$

En el modelo de un gas altamente degenerado de electrones consideremos al espacio dividido en pequeñas celdas cúbicas, cada una de ellas de arista a y volumen $\Delta V = a^3$, lo suficientemente alejada del núcleo de manera que los cambios en el potencial coulombiano debido al núcleo sean despreciables en esa región, como se puede apreciar en la figura (2.2). Cada una de ellas contiene algún número fijo de electrones ΔN (el cual puede tener diferentes valores para diferentes celdas), y vamos a suponer que los electrones en cada

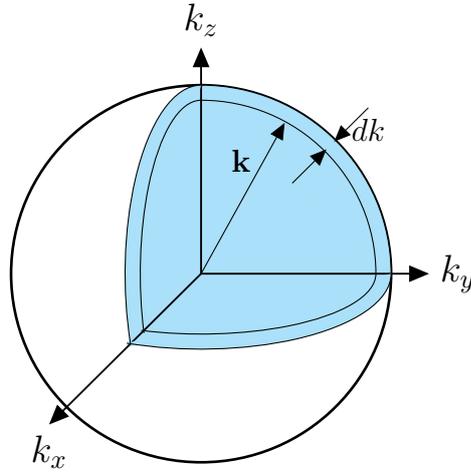


Figura D.1. Aquí se muestra el espacio de vectores de onda, en el cual las k están medidas en unidades π/a .

celda se comportan como fermiones independientes a la temperatura $T \approx 0K$, y las celdas son independientes entre sí.

Ahora consideramos que en una celda existe una densidad electrónica $\rho = \Delta N/\Delta V$, donde, en el espacio de momentos $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$, el valor de ΔV_k es π^3/a^3 , ver figura (D.1), puesto que ΔV_k es una celda unitaria cúbica de lado π/a , entonces la densidad de estados es

$$g(k)dk = (2s + 1) \frac{dV_k}{\Delta V_k},$$

donde dV_k es el diferencial de volumen del primer octante de la esfera de radio k , en el espacio de momentos, se toma el primer octante porque las k_{max} son estrictamente positivas. El factor $2s + 1$ corresponde a la degeneración de estados debido al espín de los electrones. Entonces tenemos que, el elemento diferencial de volumen del primer octante en el espacio de momentos es

$$dV_k = \frac{1}{8}4\pi k^2 dk.$$

Y la densidad de estados en el espacio de momentos es

$$g(k)dk = (2s + 1) \frac{\frac{1}{8}4\pi k^2 dk}{(\pi/a)^3} = \frac{(2s + 1)a^3}{2\pi^2} k^2 dk. \quad (D.4)$$

Pero aquí resulta necesario pasar del espacio de momentos al espacio de energías, esto para poder calcular el valor esperado de la energía. Partiremos de la ecuación que nos relaciona a la energía E con la magnitud del vector de onda, $k^2 = 2E$, con $k = k(E)$, de aquí se sigue que $kdk = dE$, por lo cual obtenemos que $dk = dE/\sqrt{2E}$, lo cual nos conduce

a que la densidad de estados en el espacio de momentos se transforma en una densidad de estados en el espacio de energías, $g(k)dk \rightarrow g(E)dE$, y la podemos representar como

$$g(E)dE = \frac{(2s+1)a^3}{\pi^2\sqrt{2}} E^{1/2}dE. \quad (\text{D.5})$$

Apéndice E

Matrices de densidad

Una matriz de densidad se define de la siguiente manera [72], si se tiene un sistema de N electrones con función de onda antisimétrica dada por la expresión (2.2), la matriz de densidad se define como

$$\rho_{(N)}(\mathbf{x}'_1 \mathbf{x}'_2 \dots \mathbf{x}'_N, \mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2 \dots \mathbf{x}_N) = \Psi(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2, \dots, \mathbf{x}'_N) \Psi^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N), \quad (\text{E.1})$$

que es la llamada matriz de densidad de orden N para un estado puro de un sistema de N electrones, y que al sumar sobre todas las coordenadas de espín obtenemos una matriz de densidad que únicamente depende de las coordenadas espaciales, esto es,

$$\rho_{(N)}(\mathbf{r}'_1 \mathbf{r}'_2 \dots \mathbf{r}'_N, \mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2 \dots \mathbf{r}_N) = \sum_{\text{all } m_s} \rho_{(N)}(\mathbf{x}'_1 \mathbf{x}'_2 \dots \mathbf{x}'_N, \mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2 \dots \mathbf{x}_N). \quad (\text{E.2})$$

Es fácil observar que cuando el conjunto de coordenadas $\mathbf{x}_j = \mathbf{x}'_j$ para toda j , se obtiene la diagonal de dicha matriz, la cual resulta ser la densidad de probabilidad que ya conocemos $\rho_{(N)}(\mathbf{x}^N, \mathbf{x}^N) = \rho(\mathbf{x}^N) = \Psi(\mathbf{x}^N) \Psi^*(\mathbf{x}^N)$.

Así como es posible representar el operador de densidad como

$$\hat{\rho}_{(N)} = |\Psi\rangle\langle\Psi|, \quad (\text{E.3})$$

el cual cumple con la condición de normalización, es decir,

$$\text{Tr}(\hat{\rho}_{(N)}) = \int \Psi(\mathbf{x}^N) \Psi^*(\mathbf{x}^N) d\mathbf{x}^N = 1. \quad (\text{E.4})$$

Además, para calcular el valor esperado de un operador \hat{G} mediante el operador de densidad se tiene que

$$\langle\hat{G}\rangle = \text{Tr}(\hat{\rho}_{(N)}\hat{G}) = \text{Tr}(\hat{G}\hat{\rho}_{(N)}). \quad (\text{E.5})$$

También es posible definir la matriz de densidad reducida de orden $p < N$, para sistemas fermiónicos, como

$$\rho_{(p)}(\mathbf{x}'^p, \mathbf{x}^p) = \binom{N}{p} \int \dots \int \rho_{(N)}(\mathbf{x}'_1 \dots \mathbf{x}'_p \mathbf{x}_{p+1} \dots \mathbf{x}_N, \mathbf{x}_1 \dots \mathbf{x}_p \mathbf{x}_{p+1} \dots \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_{p+1} \dots d\mathbf{x}_N, \quad (\text{E.6})$$

donde $\binom{N}{p}$ es el coeficiente binomial. En particular estamos interesados en dos matrices de densidad reducidas, la de primer y la segundo orden, que son, respectivamente

$$\rho_{(1)}(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_1) = N \int \dots \int \rho_{(N)}(\mathbf{x}'_1 \mathbf{x}_2 \dots \mathbf{x}_N, \mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2 \dots \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N, \quad (\text{E.7})$$

$$\rho_{(2)}(\mathbf{x}'_1 \mathbf{x}'_2, \mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2) = \frac{N(N-1)}{2} \int \dots \int \rho_{(N)}(\mathbf{x}'_1 \mathbf{x}'_2 \mathbf{x}_3 \dots \mathbf{x}_N, \mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2 \mathbf{x}_3 \dots \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_3 \dots d\mathbf{x}_N. \quad (\text{E.8})$$

Nótese que la matriz de densidad de segundo orden se normaliza al número de pares de electrones, mientras que la matriz de densidad de primer orden se normaliza al número de electrones

$$\text{Tr}(\hat{\rho}_{(1)}) = \iint \rho_{(1)}(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 = N, \quad (\text{E.9})$$

$$\text{Tr}(\hat{\rho}_{(2)}) = \iint \rho_{(2)}(\mathbf{x}'_1 \mathbf{x}'_2, \mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 = \frac{N(N-1)}{2}. \quad (\text{E.10})$$

Las matrices de densidad reducidas $\rho_{(1)}(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_1)$ y $\rho_{(2)}(\mathbf{x}'_1 \mathbf{x}'_2, \mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2)$ como se acaban de definir, son representaciones en coordenadas espaciales de los operadores $\hat{\rho}_{(1)}$ y $\hat{\rho}_{(2)}$, los cuales actúan sobre los espacios de Hilbert de una y de dos partículas, respectivamente. Y al igual que $\hat{\rho}_{(N)}$, estos operadores son definidos semipositivos, puesto que sus matrices de densidad lo son

$$\rho_1(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_1) \geq 0, \quad \rho_2(\mathbf{x}'_1 \mathbf{x}'_2, \mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2) \geq 0, \quad (\text{E.11})$$

y además son hermitianos, dado que sus correspondientes matrices de densidad satisfacen que

$$\rho_1(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_1) = \rho_1^*(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_1), \quad \rho_2(\mathbf{x}'_1 \mathbf{x}'_2, \mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2) = \rho_2^*(\mathbf{x}'_1 \mathbf{x}'_2, \mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2), \quad (\text{E.12})$$

La antisimetría de la matriz de densidad de orden N , $\rho_{(N)}(\mathbf{x}'_1 \mathbf{x}'_2 \dots \mathbf{x}'_N, \mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2 \dots \mathbf{x}_N)$, también requiere que cualquier matriz de densidad reducida cambie su signo bajo el intercambio de índices entre partículas primadas y no primadas

$$\rho_2(\mathbf{x}'_1 \mathbf{x}'_2, \mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2) = -\rho_2(\mathbf{x}'_2 \mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2) = -\rho_2(\mathbf{x}'_1 \mathbf{x}'_2, \mathbf{x}_2 \mathbf{x}_1) = \rho_2(\mathbf{x}'_2 \mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_2 \mathbf{x}_1). \quad (\text{E.13})$$

Los operadores hermitianos de densidad reducida $\hat{\rho}_1$ y $\hat{\rho}_2$ admiten eigenfunciones y también sus eigenvalores respectivos

$$\hat{\rho}_1 \psi_j(\mathbf{x}_1) = n_j \psi_j(\mathbf{x}_1), \quad \hat{\rho}_2 \varphi_j(\mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2) = g_j \varphi_j(\mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2). \quad (\text{E.14})$$

Para $\hat{\rho}_1$, las eigenfunciones $\psi_j(\mathbf{x})$ son conocidas como **espín-orbitales naturales**, mientras que los eigenvalores n_j como *número de ocupación*, estos son dos conceptos muy importantes. Mientras que las eigenfunciones $\varphi_j(\mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2)$ (funciones antisimétricas de dos partículas) son conocidas como **gemelas naturales** (*natural geminals*) y los eigenvalores

g_j sus respectivos números de ocupación. Y dado que es posible expresar a un operador en término de sus eigenvectores, entonces,¹

$$\hat{\rho}_1 = \sum_j n_j |\psi_j\rangle\langle\psi_j|, \quad \hat{\rho}_2 = \sum_j g_j |\varphi_j\rangle\langle\varphi_j|, \quad (\text{E.15})$$

donde $n_j \geq 0$ y $g_j \geq 0$ de acuerdo con las ecuaciones (E.11), de aquí que las matrices de densidad de primer y segundo orden son

$$\rho_1(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_1) = \sum_j n_j \psi_j(\mathbf{x}'_1) \psi_j^*(\mathbf{x}_1), \quad \rho_2(\mathbf{x}'_1 \mathbf{x}'_2, \mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2) = \sum_j g_j \varphi_j(\mathbf{x}'_1 \mathbf{x}'_2) \varphi_j^*(\mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2). \quad (\text{E.16})$$

El operador de densidad del ensamble

Una descripción del operador de un estado cuántico se hace necesario cuando el estado no puede ser representado por una superposición lineal de eigenestados de un hamiltoniano particular. Esto ocurre cuando el sistema de interés forma parte de un sistema cerrado más grande, como por ejemplo un electrón individual en un sistema de muchos electrones. Para tal sistema no se puede tener un hamiltoniano completo que contenga solo sus propios grados de libertad, excluyendo así la descripción de la función de onda.

Se dice que un estado es *puro* si éste está descrito por una función de onda, y un estado *mixto* es aquel que no puede ser descrito por una función de onda.

Un sistema en un estado mixto puede ser caracterizado por una distribución de probabilidad sobre todos los estados puros accesibles, para lograr esta descripción se puede generalizar al operador de densidad, ecuación (E.3), y definir el operador de densidad del ensamble

$$\hat{\rho} = \sum_j \mathcal{P}_j |\Psi_j\rangle\langle\Psi_j|, \quad (\text{E.17})$$

donde \mathcal{P}_j es la probabilidad de encontrar al sistema en el estado $|\Psi_j\rangle$ (eigenestado ortonormal), y la suma es sobre el conjunto completo de todos los estado puros accesibles, las reglas de probabilidad imponen que \mathcal{P}_j sea real y además $\mathcal{P}_j \geq 0$, y $\sum_j \mathcal{P}_j = 1$.

De un análisis similar a los operadores de densidad, se llega el resultado para el operador reducido a primer orden

$$\hat{\rho}_{(1)} = \sum_j n_j |\psi_j\rangle\langle\psi_j|, \quad (\text{E.18})$$

con la condición

$$0 \leq n_j \leq 1, \quad (\text{E.19})$$

para todos los eigenvalores del operador $\hat{\rho}_{(1)}$, esto coincide muy bien con la regla de que un orbital no puede ser ocupado por más de un electrón, el primitivo principio de Pauli.

¹Donde $\hat{A} = \hat{A}\hat{I} = \hat{A} \sum_j |\alpha_j\rangle\langle\alpha_j| = \sum_j \alpha_j |\alpha_j\rangle\langle\alpha_j|$, con $|\alpha_j\rangle$ eigenkets del operador \hat{A} , $\hat{A}|\alpha_j\rangle = \alpha_j|\alpha_j\rangle$.

Matriz de densidad de Fock-Dirac

Las matrices de densidad tienen una forma simple cuando ellas son obtenidas a partir de un determinante de Slater (1.80), la matriz de densidad reducida de primer orden, llamada la matriz de densidad de Fock-Dirac es

$$\rho_{(1)}(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_1) = \sum_{j=1}^N \psi_j(\mathbf{x}'_1) \psi_j^*(\mathbf{x}_1), \quad (\text{E.20})$$

donde $\psi(\mathbf{x})$ son los espín-orbitales, esta expresión se obtiene a partir del determinante de Slater, ecuación (1.80), al considerar solo el primer renglón.

Para la matriz de densidad reducida de segundo orden tenemos la siguiente expresión

$$\rho_{(2)}(\mathbf{x}'_1 \mathbf{x}'_2, \mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2) = \frac{1}{2!} \begin{vmatrix} \rho_{(1)}(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_1) & \rho_{(1)}(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_2) \\ \rho_{(1)}(\mathbf{x}'_2, \mathbf{x}_1) & \rho_{(1)}(\mathbf{x}'_2, \mathbf{x}_2) \end{vmatrix}. \quad (\text{E.21})$$

Mientras que la de orden p es

$$\rho_{(p)}(\mathbf{x}'^p, \mathbf{x}^p) = \frac{1}{p!} \begin{vmatrix} \rho_{(1)}(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_1) & \rho_{(1)}(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_2) & \dots & \rho_{(1)}(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_p) \\ \rho_{(1)}(\mathbf{x}'_2, \mathbf{x}_1) & \rho_{(1)}(\mathbf{x}'_2, \mathbf{x}_2) & \dots & \rho_{(1)}(\mathbf{x}'_2, \mathbf{x}_p) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \rho_{(1)}(\mathbf{x}'_p, \mathbf{x}_1) & \rho_{(1)}(\mathbf{x}'_p, \mathbf{x}_2) & \dots & \rho_{(1)}(\mathbf{x}'_p, \mathbf{x}_p) \end{vmatrix}. \quad (\text{E.22})$$

Si consideramos el valor esperado de un operador de un solo electrón que sea local, en el sentido de que puede expresarse como $\hat{A}(\mathbf{r}', \mathbf{r}) = \hat{A}(\mathbf{r})\delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r})$, lo cual significa que el operador es diagonal y de la forma $\hat{A} = \sum_{j=1}^N A(\mathbf{x}_j)$, con $A(\mathbf{x}_j)$ funciones de las coordenadas del j -ésimo electrón, entonces tenemos que dicho valor esperado es

$$\langle \hat{A} \rangle = \text{Tr}(\hat{\rho}_{(N)} \hat{A}) = \text{Tr}(\hat{\rho}_{(1)} \hat{A}) = \int \rho_{(1)}(\mathbf{x}) A(\mathbf{x}) d\mathbf{x}, \quad (\text{E.23})$$

mientras que para un operador de dos electrones que también sea local y con la siguiente estructura $\hat{B} = \sum_{j=1}^N \sum_{k>j} B(\mathbf{x}_j, \mathbf{x}_k)$, con $B(\mathbf{x}_j, \mathbf{x}_k)$ funciones de dos electrones, el valor esperado es

$$\langle \hat{B} \rangle = \text{Tr}(\hat{\rho}_{(N)} \hat{B}) = \text{Tr}(\hat{\rho}_{(2)} \hat{B}) = \iint \rho_{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) B(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2. \quad (\text{E.24})$$

Dado que varios operadores de interés en los hamiltonianos que manejamos no involucran coordenadas de espín, buscamos una mayor reducción de las matrices de densidad dadas por las expresiones (E.7) y (E.8), esto se puede llevar a cabo cuando se suma sobre las

coordenadas de espín s_1 y s_2 , lo cual nos conduce a poder definir las matrices de densidad reducidas sin espín de primer y segundo orden, respectivamente,

$$\rho_{(1)}(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}_1) = N \sum_{m_{s1}} \int \rho_{(N)}(\mathbf{x}'_1 \mathbf{x}_2 \dots \mathbf{x}_N, \mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2 \dots \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N, \quad (\text{E.25})$$

$$\rho_{(2)}(\mathbf{r}'_1 \mathbf{r}'_2, \mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2) = \frac{N(N-1)}{2} \sum_{m_{s1}, m_{s2}} \int \rho_{(N)}(\mathbf{x}'_1 \mathbf{x}'_2 \mathbf{x}_3 \dots \mathbf{x}_N, \mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2 \mathbf{x}_3 \dots \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_3 \dots d\mathbf{x}_N, \quad (\text{E.26})$$

nótese que el elemento diagonal de $\rho_{(1)}(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}_1)$ es justamente la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r}) = \rho_{(1)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1)$. Además los valores esperados para los operadores locales de uno y dos electrones \hat{A} y \hat{B} , ecuaciones (E.23) y (E.24), donde sus funciones de onda no actúan sobre las coordenadas de espín, es decir, $A(\mathbf{x}_j) = A(\mathbf{r}_j)$, $B(\mathbf{x}_j, \mathbf{x}_k) = B(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k)$, se pueden calcular de manera análoga

$$\langle \hat{A} \rangle = \text{Tr}(\hat{\rho}_{(N)} \hat{A}) = \text{Tr}(\hat{\rho}_{(1)} \hat{A}) = \int \rho(\mathbf{r}) A(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (\text{E.27})$$

$$\langle \hat{B} \rangle = \text{Tr}(\hat{\rho}_{(N)} \hat{B}) = \text{Tr}(\hat{\rho}_{(2)} \hat{B}) = \iint \rho_{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) B(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (\text{E.28})$$

Apéndice F

Corrección a segundo orden a la energía cinética

En la aproximación a la energía cinética dada por la expresión

$$T = \frac{1}{2} \int \nabla\psi(\mathbf{r}) \cdot \nabla\psi(\mathbf{r})d\mathbf{r} - \frac{1}{4} \int \nabla^2\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (\text{F.1})$$

¿qué es lo que pasa con el término de la energía que depende del laplaciano de la densidad $T_2[\nabla^2\rho(\mathbf{r})]$ [65]?

Para esto, primero consideremos dos funciones integrables, $f(\mathbf{r})$ y $g(\mathbf{r})$, más la siguiente identidad vectorial $\nabla \cdot [f(\mathbf{r})\nabla g(\mathbf{r})] = \nabla f(\mathbf{r}) \cdot \nabla g(\mathbf{r}) + f(\mathbf{r})\nabla^2 g(\mathbf{r})$, que al integrar sobre el volumen obtenemos

$$\int \nabla \cdot [f(\mathbf{r})\nabla g(\mathbf{r})]d\mathbf{r} = \int \nabla f(\mathbf{r}) \cdot \nabla g(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \int f(\mathbf{r})\nabla^2 g(\mathbf{r})d\mathbf{r},$$

en el lado izquierdo de la igualdad usamos el teorema de la divergencia de Green-Gauss, el cual nos indica que

$$\int \nabla \cdot \mathbf{F}d\mathbf{r} = \oint_S \mathbf{F} \cdot \hat{\mathbf{n}}dS,$$

donde $\hat{\mathbf{n}}$ es el vector normal a la superficie S que encierra al volumen V , dS el diferencial de superficie, para el caso particular en el cual $f(\mathbf{r}) = 1$, tenemos que $\nabla f(\mathbf{r}) = 0$, por lo que nuestra expresión se reduce a

$$\oint_S \nabla g(\mathbf{r}) \cdot \hat{\mathbf{n}}dS = \int \nabla^2 g(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (\text{F.2})$$

esta expresión nos va a ser de gran utilidad para lo que pretendemos demostrar.

Anteriormente habíamos supuesto a $\psi(\mathbf{r})$ como una función real, entonces ahora justificaremos esa suposición. Pues bien, ya que sabemos que para un sistema finito y para r

muy grande ($r \rightarrow \infty$) la función de onda $\psi(\mathbf{r})$ se comporta como una exponencial decreciente, esto es $\psi(\mathbf{r}) = Ce^{-\alpha r}$, con $C, \alpha > 0$. Por lo tanto la densidad se comporta como $\rho(\mathbf{r}) = C^2 e^{-2\alpha r}$. Si V es un volumen esférico de radio r y suponemos que $\rho(\mathbf{r})$ es la densidad electrónica de un sistema multielectrónico finito tal que la integral $\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$, debe ser finita e igual al número de electrones N del sistema. Entonces tenemos que nuestra identidad vectorial, ecuación (F.2), es

$$\int \nabla^2 \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \oint_S \nabla \rho(\mathbf{r}) \cdot \hat{\mathbf{n}} dS, \quad (\text{F.3})$$

que al multiplicar por $-1/4$ obtenemos el término $T_2[\nabla^2 \rho(\mathbf{r})]$ e integrar

$$\begin{aligned} T_2[\nabla^2 \rho(\mathbf{r})] &= -\frac{1}{4} \int \nabla^2 \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = -\frac{1}{4} \oint_S \nabla \rho(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{S} = -\frac{1}{4} \hat{\mathbf{r}} \frac{\partial}{\partial r} \psi(\mathbf{r}) \cdot \hat{\mathbf{r}} r^2 \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \sin \theta d\theta d\phi \\ &= 2\pi \alpha C^2 r^2 e^{-2\alpha r}, \end{aligned}$$

pero cuando consideramos distancias muy grandes, esto es en el límite cuando $r \rightarrow \infty$, tenemos que

$$\lim_{r \rightarrow \infty} T_2[\nabla^2 \rho(\mathbf{r})] = \lim_{r \rightarrow \infty} (2\pi \alpha C^2 r^2 e^{-2\alpha r}) = 0.$$

Esto significa que el funcional de la energía cinética $T[\rho(\mathbf{r})]$ para sistemas multielectrónicos no requiere tomar en cuenta el término de la energía que depende del laplaciano de la densidad y únicamente tomamos en cuenta la aproximación a orden cero y a primer orden, en el desarrollo en serie de potencias del gradiente, para la energía cinética.

Apéndice G

Integral en la energía de intercambio

Para evaluar la integral que surge en la energía de intercambio de Dirac,

$$\int_0^\infty \frac{(\sin t - t \cos t)^2}{t^5} dt, \quad (\text{G.1})$$

es conveniente realizar un cambio de variable, de la siguiente manera, $q = \sin t/t$, entonces

$$\frac{dq}{dt} = -\frac{\sin t - t \cos t}{t^2}, \quad \frac{d^2q}{dt^2} = -\frac{2}{t} \frac{dq}{dt} - q,$$

al escribir y evaluar la integral indefinida encontramos el siguiente resultado

$$\begin{aligned} \int \frac{(\sin t - t \cos t)^2}{t^5} dt &= \int \frac{dq}{dt} \left[\frac{1}{t} \frac{dq}{dt} \right] dt = \int \frac{dq}{dt} \left(-\frac{1}{2} q - \frac{1}{2} \frac{d^2q}{dt^2} \right) dt \\ &= -\frac{1}{4} \int \frac{d}{dt} \left[q^2 + \left(\frac{dq}{dt} \right)^2 \right] dt = -\frac{1}{4} \left[q^2 + \left(\frac{dq}{dt} \right)^2 \right], \end{aligned}$$

por lo cual la integral definida resulta ser

$$\int_0^\infty \frac{(\sin t - t \cos t)^2}{t^5} dt = -\frac{1}{4} \left[q^2 + \left(\frac{dq}{dt} \right)^2 \right]_0^\infty. \quad (\text{G.2})$$

Para evaluar los límites de integración volvemos a usar la definición de q

$$\begin{aligned} \lim_{t \rightarrow 0} q^2 &= \lim_{t \rightarrow 0} \frac{\sin^2 t}{t^2} = 1, & \lim_{t \rightarrow \infty} q^2 &= \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\sin^2 t}{t^2} = 0, \\ \lim_{t \rightarrow 0} \left(\frac{dq}{dt} \right)^2 &= \lim_{t \rightarrow 0} \frac{(\sin t - t \cos t)^2}{t^4} = 0, & \lim_{t \rightarrow \infty} \left(\frac{dq}{dt} \right)^2 &= \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{(\sin t - t \cos t)^2}{t^4} = 0, \end{aligned}$$

finalmente el resultado es

$$\int_0^\infty \frac{(\sin t - t \cos t)^2}{t^5} dt = -\frac{1}{4} [0 - 1 + 0 - 0] = \frac{1}{4}. \quad (\text{G.3})$$

Apéndice H

Desarrollo multipolar y energía de Coulomb

La función generadora de los polinomios de Legendre es r_{12}^{-1} , que se conoce como el desarrollo multipolar

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_{\ell=0}^{\infty} \frac{r_{<}^{\ell}}{r_{>}^{\ell+1}} \mathcal{P}_{\ell}(\cos \gamma), \quad (\text{H.1})$$

con $r_{12} = |\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|$.

Sean

$$\mathbf{r}_1 = r_1 [\sin \theta_1 \cos \phi_1, \sin \theta_1 \sin \phi_1, \cos \theta_1], \quad \mathbf{r}_2 = r_2 [\sin \theta_2 \cos \phi_2, \sin \theta_2 \sin \phi_2, \cos \theta_2].$$

Si el ángulo que se forma entre estos dos vectores es γ , entonces

$$\mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{r}_2 = r_1 r_2 \cos \gamma = r_1 r_2 [\cos \theta_1 \cos \theta_2 + \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos(\phi_1 - \phi_2)],$$

lo que nos lleva a una expresión para $\cos \gamma$

$$\cos \gamma = \cos \theta_1 \cos \theta_2 + \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos(\phi_1 - \phi_2). \quad (\text{H.2})$$

Ahora lo que pretendemos hacer es escribir a los polinomios de Legendre $\mathcal{P}_{\ell}(\cos \gamma)$ en término de los ángulos (θ_1, ϕ_1) y (θ_2, ϕ_2) , los cuales indican las direcciones de \mathbf{r}_1 y \mathbf{r}_2 respectivamente. Recordemos que los armónicos esféricos están relacionados con los polinomios asociados de Legendre mediante la ecuación

$$Y_{\ell}^m(\gamma, \tau) = (-1)^m \sqrt{\frac{2\ell + 1}{4\pi} \frac{(\ell - m)!}{(\ell + m)!}} \mathcal{P}_{\ell}^m(\cos \gamma) e^{im\tau}, \quad (\text{H.3})$$

si tomamos $m = 0$, tenemos que $\mathcal{P}_{\ell}^0(\cos \gamma) = \mathcal{P}_{\ell}(\cos \gamma)$, entonces obtenemos que

$$\mathcal{P}_{\ell}(\cos \gamma) = \sqrt{\frac{4\pi}{2\ell + 1}} Y_{\ell}^0(\gamma, \tau), \quad (\text{H.4})$$

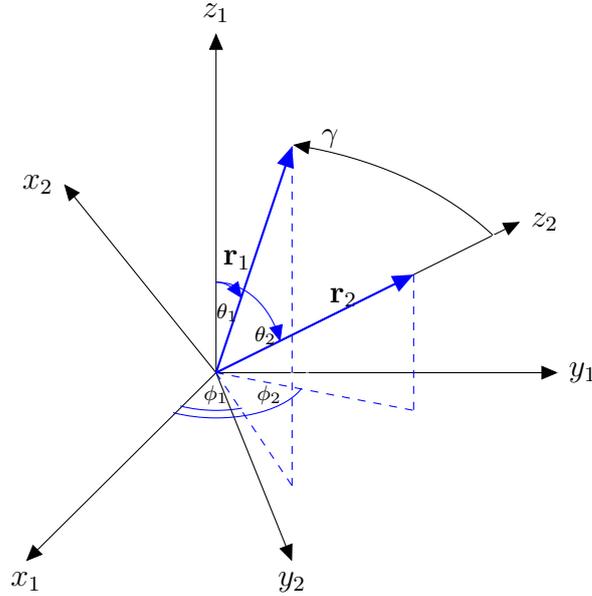


Figura H.1. Direcciones de los vectores \mathbf{r}_1 y \mathbf{r}_2 separados por un ángulo γ .

pero hasta aquí aún tenemos dependencia en los ángulos (γ, τ) . Pues bien, ahora vamos a considerar dos sistemas de coordenadas $\mathcal{O}_1(x_1, y_1, z_1)$ y $\mathcal{O}_2(x_2, y_2, z_2)$, como el que se muestra en la figura (H.1).

Elegimos el sistema coordenado $\mathcal{O}_2(x_2, y_2, z_2)$ de tal manera que el vector \mathbf{r}_2 coincide con la dirección $\hat{\mathbf{z}}_2$, lo cual implica que el ángulo azimutal, en el sistema \mathcal{O}_2 , es γ . Ahora bien en \mathcal{O}_2 la dirección de \mathbf{r}_2 es $\gamma = 0$ y $\tau = 0$. Si ahora escribimos los armónicos esféricos asociados a \mathbf{r}_1 y \mathbf{r}_2 en el sistema \mathcal{O}_1 como función de sus armónicos esféricos en \mathcal{O}_2 , tenemos que

$$Y_\ell^m(\theta_1, \phi_1) = \sum_{m'=-\ell}^{\ell} a_{\ell m'}^m Y_\ell^{m'}(\gamma, \tau), \quad (\text{H.5})$$

no escribimos ninguna suma sobre ℓ en esta ecuación porque se conserva el momento angular ℓ de $Y_\ell^m(\theta_1, \phi_1)$. Como armónico esférico, $Y_\ell^m(\theta_1, \phi_1)$ es una función propia de \hat{L}^2 con valor propio $\ell(\ell + 1)$.

Si ahora multiplicamos por $[Y_\ell^0(\gamma, \tau)]^*$ (ya que $\mathcal{P}_\ell(\cos \gamma) \sim Y_\ell^0(\gamma, \tau)$) e integramos en todo el ángulo sólido, tenemos

$$\int_{\Omega} Y_\ell^m(\theta_1, \phi_1) [Y_\ell^0(\gamma, \tau)]^* d\Omega_{\gamma\tau} = \sum_{m'=-\ell}^{\ell} a_{\ell m'}^m \int_{\Omega} Y_\ell^{m'}(\gamma, \tau) [Y_\ell^0(\gamma, \tau)]^* d\Omega_{\gamma\tau} = \sum_{m'=-\ell}^{\ell} a_{\ell m'}^m \delta_{\ell\ell} \delta_{m'0},$$

entonces
$$a_{\ell 0}^m = \int_{\Omega} Y_\ell^m(\theta_1, \phi_1) [Y_\ell^0(\gamma, \tau)]^* d\Omega_{\gamma\tau}.$$

De igual manera podemos expresar $\mathcal{P}_\ell(\cos \gamma)$ en término de los armónicos esféricos de \mathbf{r}_1

como

$$\mathcal{P}_\ell(\cos \gamma) = \sqrt{\frac{4\pi}{2\ell+1}} Y_\ell^0(\gamma, \tau) = \sum_{m=-\ell}^{\ell} b_{\ell m} Y_\ell^m(\theta_1, \phi_1), \quad (\text{H.6})$$

multiplicamos por $[Y_\ell^m(\theta_1, \phi_1)]^*$ e integramos en todo el ángulo sólido

$$\begin{aligned} \int_{\Omega_1} \mathcal{P}_\ell(\cos \gamma) [Y_\ell^m(\theta_1, \phi_1)]^* d\Omega_1 &= \sum_{m=-\ell}^{\ell} b_{\ell m} \int_{\Omega_1} Y_\ell^m(\theta_1, \phi_1) [Y_\ell^m(\theta_1, \phi_1)]^* d\Omega_1 \\ &= \sqrt{\frac{4\pi}{2\ell+1}} \int_{\Omega_1} Y_\ell^0(\gamma, \tau) [Y_\ell^m(\theta_1, \phi_1)]^* d\Omega_1 = \sum_{m=-\ell}^{\ell} b_{\ell m} \delta_{\ell\ell} \delta^{mm}, \end{aligned}$$

$$\text{entonces} \quad b_{\ell m} = \sqrt{\frac{4\pi}{2\ell+1}} \int_{\Omega_1} Y_\ell^0(\gamma, \tau) [Y_\ell^m(\theta_1, \phi_1)]^* d\Omega_1,$$

nótese que, como estamos integrando en todo el ángulo sólido entonces

$$b_{\ell m}^* = \sqrt{\frac{4\pi}{2\ell+1}} \int_{\Omega} [Y_\ell^0(\gamma, \eta)]^* Y_\ell^m(\theta_1, \phi_1) d\Omega_{\gamma\tau} = a_{\ell 0}^m \sqrt{\frac{4\pi}{2\ell+1}}. \quad (\text{H.7})$$

Ahora evaluamos $Y_\ell^m(\theta_2, \phi_2)$ usando la ecuación (H.5) y notando que los valores de (γ, τ) correspondientes a $(\theta_1, \phi_1) = (\theta_2, \phi_2)$ son $(0, 0)$, el resultado es

$$Y_\ell^m(\theta_2, \phi_2) = a_{\ell 0}^m Y_\ell^0(0, 0) = a_{\ell 0}^m \sqrt{\frac{2\ell+1}{4\pi}} \quad \longrightarrow \quad a_{\ell 0}^m = \sqrt{\frac{4\pi}{2\ell+1}} Y_\ell^m(\theta_2, \phi_2),$$

todos los términos con m' distinto de cero no contribuyen. Finalmente podemos escribir los polinomios de Legendre como

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_\ell(\cos \gamma) &= \sum_{m=-\ell}^{\ell} b_{\ell m} Y_\ell^m(\theta_1, \phi_1) = \sum_{m=-\ell}^{\ell} [a_{\ell 0}^m]^* \sqrt{\frac{4\pi}{2\ell+1}} Y_\ell^m(\theta_1, \phi_1) \\ &= \frac{4\pi}{2\ell+1} \sum_{m=-\ell}^{\ell} Y_\ell^m(\theta_1, \phi_1) [Y_\ell^m(\theta_2, \phi_2)]^*. \end{aligned}$$

Éste es el teorema de adición de los armónicos esféricos

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_{\ell=0}^{\infty} \frac{r_{<}^{\ell}}{r_{>}^{\ell+1}} \mathcal{P}_\ell(\cos \gamma) = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} \frac{4\pi}{2\ell+1} \frac{r_{<}^{\ell}}{r_{>}^{\ell+1}} Y_\ell^m(\theta_1, \phi_1) [Y_\ell^m(\theta_2, \phi_2)]^*. \quad (\text{H.8})$$

Energía de Coulomb

Recordemos la expresión para el funcional de densidad correspondiente a la energía de Coulomb

$$J[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (\text{H.9})$$

al reemplazar la expresión para r_{12}^{-1} en términos de los armónicos esféricos, ecuación (H.8), y sumado a la consideración de que la densidad de onda tiene simetría esférica, $\rho(\mathbf{r}) = \rho(r)$,

$$J[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \int \int \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} \frac{4\pi}{2\ell+1} \frac{r_{<}^{\ell}}{r_{>}^{\ell+1}} Y_{\ell}^m(\theta_1, \phi_1) [Y_{\ell}^m(\theta_2, \phi_2)]^* \rho(r_1) \rho(r_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2,$$

ahora usaremos que $Y_0^0(\theta, \phi)$ es una constante real, por lo que

$$Y_0^0(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \quad \Rightarrow \quad 1 = \sqrt{4\pi} Y_0^0(\theta, \phi) = \sqrt{4\pi} [Y_0^0(\theta, \phi)]^*,$$

y podemos usar la propiedad de ortonormalidad de los armónicos esféricos para realizar la integrales sobre todo el ángulo sólido

$$\begin{aligned} J[\rho(\mathbf{r})] &= \sum_{m,\ell} \frac{(4\pi)^2}{2(2\ell+1)} \iint \frac{r_{<}^{\ell}}{r_{>}^{\ell+1}} Y_{\ell}^m(\theta_1, \phi_1) [Y_0^0(\theta_1, \phi_1)]^* Y_{\ell}^m(\theta_2, \phi_2) [Y_{\ell}^m(\theta_2, \phi_2)]^* \rho(r_1) \rho(r_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &= \sum_{m,\ell} \frac{(4\pi)^2}{2(2\ell+1)} \delta_{\ell 0} \delta_{m 0} \iint \frac{r_{<}^{\ell}}{r_{>}^{\ell+1}} \rho(r_1) \rho(r_2) r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2 = 8\pi^2 \iint \frac{1}{r_{>}} \rho(r_1) \rho(r_2) r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2, \end{aligned}$$

el factor $r_{>}^{-1}$ nos da dos posibilidades, una que $r_1 > r_2$ y otra que $r_1 < r_2$, de manera que tenemos dos contribuciones en esta integral. Suponemos que integramos en una esfera de radio r_o (donde el límite $r_o \rightarrow \infty$ corresponde a la evaluación sobre todo el espacio)

$$J[\rho(\mathbf{r})] = 8\pi^2 \int_0^{r_o} \rho(r_1) \left\{ \int_0^{r_1} \rho(r_2) r_2^2 dr_2 + r_1 \int_{r_1}^{r_o} \rho(r_2) r_2 dr_2 \right\} r_1 dr_1,$$

y al permutamos 1 con 2, es decir $r_1 \longleftrightarrow r_2$, obtenemos

$$J[\rho(\mathbf{r})] = 8\pi^2 \int_0^{r_o} \rho(r_2) \left\{ \int_0^{r_2} \rho(r_1) r_1^2 dr_1 + r_2 \int_{r_2}^{r_o} \rho(r_1) r_1 dr_1 \right\} r_2 dr_2. \quad (\text{H.10})$$

Este es el desarrollo multipolar en coordenadas esféricas para la energía de Coulomb $J[\rho(\mathbf{r})]$.

Apéndice I

Orbitales atómicos de Slater

Para átomo multielectrónicos es imposible dar soluciones exactas a los orbitales atómicos y las aproximaciones a estos orbitales son muy primitivas, sin embargo, siempre es útil tener disponible un conjunto de orbitales atómicos aproximados, calculados a partir de técnicas numéricas sofisticadas, que puedan modelar funciones de onda reales. Un ejemplo son los orbitales tipo Slater STOs [73, 77].

Los orbitales aproximados propuestos por Slater son funciones analíticas tipo hidrogenoide, cuya parte angular es idéntica a la del átomo de hidrógeno, y la parte radial depende únicamente del número cuántico principal n y no de ℓ , de manera que tiene igual valor para los diferentes orbitales (s, p, d, f, \dots) de un mismo nivel.

La forma de los orbitales aproximados de Slater es la siguiente

$$\varphi_{n\ell m}(\mathbf{r}) = N_{n\ell} r^{n-1} e^{-\alpha_{n\ell} r} Y_{\ell}^m(\theta, \phi), \quad (\text{I.1})$$

donde $N_{n\ell}$ son las constantes de normalización y $\alpha_{n\ell}$ los parámetros orbitales definidos como

$$\alpha_{n\ell} = \frac{Z_{eff}}{n} = \frac{Z - \sigma_n}{n}, \quad (\text{I.2})$$

con Z_{eff} la carga nuclear efectiva, Z la carga nuclear y σ_n la constante de apantallamiento, la cual dependerá del valor de n .

σ_n es una cantidad aditiva cuyo valor se calcula al sumar las contribuciones dadas por J. C. Slater, en 1930, las cuales son una serie de reglas empíricas para calcular esta constante de apantallamiento, dichas reglas son las siguientes:

- a). Cero por los electrones situados en orbitales más externos que el electrón que está en consideración.
- b). 0.35 por cada uno de los electrones situados en el mismo grupo de orbitales que el electrón para el cual se desea calcular Z_{eff} , salvo que se trate de un electrón situado

en el orbital $1s$, en cuyo caso éste aportará solo 0.31 y no 0.35. Debido a este efecto los orbitales se distribuyen en los siguientes grupos: $\{1s\}$, $\{2s, 2p\}$, $\{3s, 3p\}$, $\{3d\}$, $\{4s, 4p\}$, $\{4d\}$, ...

- c). 0.85 por cada uno de los electrones situados en orbitales s o p de la capa $n - 1$ inmediata al electrón en consideración, el cual ocupa una capa de número cuántico principal n .
- d). 1.0 por cada electrón situado en orbitales d o f de la capa $n - 1$, y por cada uno de los electrones de las capas más interiores que la $n - 1$ citada.

Al reemplazar los orbitales de Slater en la ecuación de onda de Schrödinger se llegará a soluciones exactas de la misma en el caso en que se tome como potencial

$$V(r) = \frac{Z_{eff}}{r} + \frac{\pi(n+1)(n-\ell-1)}{r^2}, \quad (I.3)$$

de donde podemos notar que el primer término es el potencial central de un núcleo con carga Z_{eff} . En consecuencia, cuando $r \rightarrow \infty$, entonces podemos desprestigiar el segundo término de potencial, es decir,

$$V(r) \cong \frac{Z_{eff}}{r}, \quad (I.4)$$

y de esta manera se puede obtener que las eigenenergías son

$$E_n = -\frac{Z_{eff}^2}{n^2}. \quad (I.5)$$

Conviene indicar que conforme n aumenta llega un momento en que las aproximaciones anteriores dejan de ser válidas, pues el segundo término en el potencial va como n^2 , esto ocurre para $n > 4$. En consecuencia los orbitales aproximados de Slater solo son aplicables a los átomos de la primera mitad de la clasificación periódica de los elementos químicos. Por último, es preciso indicar que los orbitales aproximados de Slater tienen, para los átomos multielectrónicos, la misma forma geométrica que para el átomo de hidrógeno.

Apéndice J

[Artículo publicado](#)



Many-electron atom confinement by a penetrable prolate spheroidal cavity

S. A. Cruz^a, C. Díaz-García, D. Garrido-Aguirre, and R. Reyes-García

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

Received 31 January 2021 / Accepted 9 April 2021

© The Author(s), under exclusive licence to EDP Sciences, SIF and Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2021

Abstract. Confinement effects on the ground-state energy of many-electron atoms located inside a penetrable prolate spheroidal cavity are studied within a variational treatment of the Thomas–Fermi–Dirac–Weizsäcker density functional scheme. Given a confining cavity size and shape as well as barrier height, isotropic and anisotropic confinement effects on the energy evolution, ionization potentials and pressure are discussed as well as their different conditions for electron escape. Comparison of the spheroidal box results for the energy evolution with corresponding ab initio calculations for endohedral confinement of Ne within the supermolecule approach Ne@Ne₁₀ (He₁₀) suggests that reasonable agreement between both types of calculation is achieved provided the atom-in-a-box model incorporates the mean size of surrounding atoms with nuclei positioned at the spheroidal baseline of the cavity and a realistic choice of the mean confining barrier height.

1 Introduction

The wealth of studies on quantum confinement effects in the properties of electronic systems has increased enormously during recent years. This kind of studies has proven to be highly relevant for the design of modern materials with unusual physical and chemical properties [1–6]. Indeed, the electronic and structural properties of atoms and molecules submitted to spatial constraints change considerably relative to their free counterparts [7–9] as evidenced in a variety of studies ranging from giant resonant photoionization cross sections due to endohedrally caged-in atoms [10], non-conventional chemical reactions within nano-zeolitic channels [11–13], and atom-squeezing effects due to high pressures [14] to mention a few. It is not our purpose here to make a thorough historical account of the many relevant contributions related to this topic. The interested reader is kindly addressed to a series of important review papers where more detailed information may be found [15–21].

In this contribution, we will focus on the study of many-electron atoms located inside a prolate spheroidal cavity limited by a repulsive step barrier potential of finite height. Unless otherwise stated, in the foregoing discussion we shall refer to this type of confinement as “soft boundaries”. Confinement effects on the properties of many-electron atoms have been mainly addressed within the atom-in-a-box model through

different methodologies for spherical hard and soft boundaries [22–29]. Although there are reports on the use of other closed confinement geometries different from the spherical one, the majority of those studies have been carried out for hydrogen inside hard spheroidal boxes [30–32], cylindrical hard [33, 34] and soft [35] boxes and hard polyhedral [36, 37] ones. For many-electron atoms (including helium-like) under non-spherical confinement, however, only a scarce number of reports mainly dealing with hard spheroidal confinement are available in the literature [27, 38].

The problem of many-electron confinement by a *soft* spheroidal box has not been tackled so far, and this is the purpose of the present contribution. Our work is based on a previously developed methodology within the Thomas–Fermi–Dirac–Weizsäcker (TFD λ W) density functional formalism for the study of many-electron atom confinement by closed and open boundaries [27]. A first successful extension of this method in the study of many-electron atom spatial limitation by a soft planar surface [39] using prolate spheroidal coordinates constitutes also a landmark reference for the development of the work to be presented here. In this work, the Thomas–Fermi–Dirac–Weizsäcker (TFD λ W) density functional formalism is used to construct an appropriate variational energy functional in terms of prolate spheroidal coordinates with a careful choice of the ansatz orbital densities to comply with the different boundary conditions. After proper choice of variational ansatz orbital densities, energy optimization relative to the associated variational parameters yields the correct

^ae-mail: cruz@xanum.uam.mx (corresponding author)

representation of orbital and total densities in terms of barrier height, cavity size and shape.

It is worth pointing out here that, since this is a first study of this kind, our results are restricted to the case of an atom with its nucleus clamped at one of the focal positions in the ellipsoid.

A first set of calculations for the ground-state energy evolution of carbon, neon and silicon, as sample systems, is carried out for a set of cavity sizes and shapes with different confining barrier heights. It is shown that, for the nearly spherical geometry, good agreement with corresponding energy values for the spherical case with the same confinement conditions, thus giving confidence on the method here proposed.

Thereafter, the neon atom and its first three ionic states are considered as representative many-electron systems for a detailed analysis of isotropic versus anisotropic confinement effects on energy and pressure, defining different critical conditions for electron escape from the confining cavity. In this connection, a discussion is presented after analyzing the evolution of the ionization potentials concomitant with the energy evolution of neutral and ionic states for a given barrier height and shape.

Additionally, considering the ground-state energy evolution of the neutral Ne atom, a comparative study with generated Hartree–Fock ab initio calculations of endohedral confinement of Ne by inert-gas atoms Ne (He) forming a rectangular cage with the same geometric characteristics and focal position as the atom-in-a-box model used in this work is carried out. A discussion is presented on the need to include the mean atomic size of neighboring atoms and appropriate mean barrier height into the atom-in-a-box model to yield good agreement with the ab initio calculations.

Finally, with resource to the ab initio calculations as reference for further refinements of the atom-in-a-box model presented here for off-focus positions, preliminary results are presented for the energy evolution of the Ne atom located at different positions along the major symmetry axis of an endohedral cage of fixed size formed by Ne (He) atoms.

The paper is structured as follows: In Sect. 2, the theoretical aspects related to the implementation of the TFD λ W method for soft-spheroidal confinement are presented. In Sect. 3 and different subsections, the results of this work are presented, together with a discussion on the energy evolution of different atomic and ionic species as well as isotropic and anisotropic effects on pressure and ionization potentials and conditions for electron escape. Finally, in this section, the ab initio results of endohedral confinement are presented. In Sect. 5, the conclusions of this work are presented. Atomic units are used throughout unless otherwise specified.

2 Theory

Following our previous studies on this subject [27,39], here we present the relevant aspects of the theory specific for the problem at hand. Consider a many-electron atom of nuclear charge Z located at one of the foci of a prolate spheroidal cavity of eccentricity ε . The cavity geometry is properly represented by using the prolate spheroidal coordinate system, defined by mutually orthogonal families of confocal ellipsoids and hyperboloids whose foci are separated a distance $2D$ so that any point in space is defined by its distance r_1 and r_2 to the foci for which a corresponding ellipsoid (ξ) and hyperboloid (η) is associated according to the definition:

$$\begin{aligned}\xi &= \frac{r_1 + r_2}{2D}; (1 \leq \xi < \infty); \\ \eta &= \frac{r_1 - r_2}{2D}; (-1 \leq \eta \leq 1), \varphi = \varphi\end{aligned}\quad (1)$$

In this coordinate system, a given ellipsoid corresponds to a value $\xi = \xi_0$ thus defining a cavity of eccentricity $\varepsilon = 1/\xi_0$ and semi-major axis $a = D\xi_0$. Hence, ξ_0 defines the shape of the cavity and for $\xi_0 \gg 1$ it becomes closest to a sphere of radius a .

Let us locate the atomic nucleus at the focal position $z = D \geq 0$ such that $r_2 = D(\xi - \eta)$ denotes the position of an electron relative to the nucleus. Furthermore, for each of the n -atomic electrons, the confining potential consists of a step barrier of constant height V_0 in the entire region outside the cavity whose boundary is defined by the ellipsoid $\xi = \xi_0$ and zero in the interior region such that:

$$V(\xi, \eta) = \begin{cases} V_0 & (\xi_0 \leq \xi_i < \infty, -1 \leq \eta_i \leq 1) \\ 0 & (1 \leq \xi_i < \xi_0, -1 < \eta_i \leq 1) \end{cases}; \quad i=1, \dots, n. \quad (2)$$

Within the TFD λ W density functional theory, the energy functional is given as [27]:

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{\text{en}}[\rho] + V_{\text{ee}}[\rho] + E_{\text{barr}}[\rho], \quad (3)$$

with $T[\rho]$ the kinetic energy functional:

$$T[\rho] = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3} d\tau + \frac{\lambda}{8} \int \frac{\nabla\rho \cdot \nabla\rho}{\rho} d\tau, \quad (4)$$

where the first term corresponds to the free-electron gas kinetic energy and the second term is the Weizsäcker inhomogeneity correction. The factor λ before the Weizsäcker term has been used in an ad hoc manner so that close correspondence with Hartree–Fock (HF) energies [40] for a free atom/ion is obtained.

The second and third term in Eq. (3) correspond to the electron-nuclear attraction and electron-electron repulsion energies given, respectively, as:

$$V_{en}[\rho] = -Z \int \rho r_2^{-1} d\tau_2, \tag{5}$$

$$V_{ee}[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \rho(r_2)\rho(r'_2) r_{22'}^{-1} d\tau_2 d\tau'_2 - \frac{3}{4}(3/\pi)^{1/3} \int \rho^{4/3} d\tau_2, \tag{6}$$

where $r_{22'}$ is the electron-electron separation and the second term being the Dirac exchange energy. The electron-electron repulsion integral may be evaluated using the multipolar expansion for $r_{22'}^{-1}$, which in the new coordinates reads (for the ground state) [27]:

$$r_{22'}^{-1} = D^{-1} \sum_{\ell} (2\ell + 1) P_{\ell}(\xi_{<}) Q_{\ell}(\xi_{>}) P_{\ell}(\eta_2) P_{\ell}(\eta_{2'}) \tag{7}$$

with $P_{\ell}(z)$ and $Q_{\ell}(z)$ the Legendre functions of the first and second kind, respectively.

Finally, the last term in Eq. (3) corresponds to the energy contribution due to the confining barrier:

$$E_{barr} = V_0 \int \rho d\tau. \tag{8}$$

All of the above energy terms must be evaluated considering different spatial domains namely, interior ($1 \leq \xi \leq \xi_0$) and exterior ($\xi_0 \leq \xi < \infty$), where corresponding different density distributions ρ_{int} and ρ_{ext} must be defined [27].

Appropriate variational ansatz representations for the interior (ρ_{int}) and exterior (ρ_{ext}) electron densities are proposed as:

$$\rho_{int}(\xi, \eta) = \sum_{i=1}^{occ} \rho_{int,i}(\xi, \eta) \quad (1 \leq \xi \leq \xi_0; -1 \leq \eta \leq 1), \tag{9}$$

$$\rho_{ext}(\xi, \eta) = \sum_{i=1}^{occ} \rho_{ext,i}(\xi, \eta) \quad (\xi_0 \leq \xi < \infty; -1 \leq \eta \leq 1), \tag{10}$$

with $\rho_{int,i}$ and $\rho_{ext,i}$ the orbital densities for the interior and exterior regions, respectively, and the sum is carried out over all occupied orbitals.

In contrast with a previous study within the same scheme for spatial limitation by a soft planar boundary [39], for the spheroidal cavity, the best choice of the ansatz orbital densities becomes:

$$\rho_{int,i}(\xi, \eta) = N_{int,i} f_i(\xi, \eta) \left(1 - \gamma \frac{\xi}{\xi_0} \right); \tag{11}$$

$$(1 \leq \xi < \xi_0; -1 < \eta \leq 1),$$

$$\rho_{ext,i}(\xi, \eta) = N_{ext,i} f_i(\xi, \eta) e^{-\beta\xi}; \tag{12}$$

$$(\xi_0 \leq \xi < \infty; -1 \leq \eta \leq 1).$$

where

$$f_i(\xi, \eta) = D^{2n_i-2} (\xi - \eta)^{2n_i-2} e^{-2\alpha_i D(\xi-\eta)}, \tag{13}$$

are the free atom-centered Slater-type densities [27] in terms of prolate spheroidal coordinates. The third factor in Eqs. (11) and (12) constitutes a coupling term between the interior and exterior densities required to comply with the boundary conditions.

In Eqs. (11)–(13), n_i is the principal quantum number of orbital “i” and $\alpha_i (i = 1, \dots, n_{occ})$,

γ and β are variational parameters. $N_{int,i}$, $N_{ext,i}$ are normalizing constants satisfying the condition:

$$\int_{\Gamma_i} \rho_{int,i}(\xi, \eta) d\tau + \int_{\Gamma_e} \rho_{ext,i}(\xi, \eta) d\tau = \omega_i \tag{14}$$

where ω_i is the i th orbital population and Γ_i , Γ_e the range of definition for the interior and exterior orbital densities, respectively.

On the other hand, the boundary continuity conditions:

$$\rho_{int,i}(\xi = \xi_0, \eta) = \rho_{ext,i}(\xi = \xi_0, \eta) \tag{15}$$

and

$$\left. \frac{\nabla_{\xi, \eta} \rho_{int,i}}{\rho_{int,i}} \right|_{\xi=\xi_0} = \left. \frac{\nabla_{\xi, \eta} \rho_{ext,i}}{\rho_{ext,i}} \right|_{\xi=\xi_0} \tag{16}$$

together with the subsidiary condition given by Eq. (14) lead to the following relationships to be satisfied for all orbital densities:

$$N_{ext,i} = (1 - \gamma) e^{\beta\xi_0} N_{int,i} \tag{17}$$

$$\gamma = \frac{\beta\xi_0}{1 + \beta\xi_0}. \tag{18}$$

At this point we indicate that, according to our model, the electron–nucleus and electron–electron interaction terms given by Eqs. (5) and (6), respectively, are evaluated considering only the interior region ($\rho_{int,i}$).

Once the energy functional $E[\alpha_i, \gamma, \beta; V_0, D, \xi_0]$ has been constructed as prescribed by Eq. (3) for a given focal position D , eccentricity ($1/\xi_0$) and barrier height V_0 , its optimization relative to the variational parameters $\{\alpha_i, \gamma, \beta\}$ yields the total ground state energy as well as the corresponding set of orbital parameters $\{\alpha_i, i = 1, \dots, occ; \beta, \gamma\}$ for all occupied states consistent with the boundary condition.

3 Results and discussion

For completeness and future reference, in Table 1 we present the λ -factors required in Eq. (4) for a selected set of atomic and ionic systems in their ground-state. These factors have been obtained such that the TFD λ W energies for the free-atom match to three digits the corresponding Roothaan–Hartree–Fock energies [40].

It is worth mentioning here that all integrals involved in this work were evaluated numerically using a 96-point Gauss–Legendre quadrature during the optimization process and $\ell_{\max} = 30$ was set in the ℓ -multipolar expansion given by Eq. (7).

Our first goal is to give evidence of the ground-state energy evolution of many-electron atoms located at the focal position of spheroidal cavities with different eccentricities, sizes and confining barrier heights. To this end, sample calculations were performed for the ground-state energy of carbon, neon and silicon for three barrier heights $V_0 = 0.25, 1.0$ and 5.0 a.u. with selected eccentricities defined by $\xi_0 = 2, 2.5$ and 5 and focal positions $D = 0.5, 1.0$ and 2.0 a.u. (different semimajor axis).

Table 2 displays the corresponding results for the ground-state energy of carbon. The values of the optimized orbital parameters are also displayed for numerical reference. It is observed in general that for a fixed barrier height V_0 and eccentricity ($1/\xi_0$), the energy decreases as the cavity size ($D\xi_0$) increases, as expected. We note at this stage that for $\xi_0 = 5$ the ratio between semi-minor axis b and semi-major axis a ($b/a = 0.98$) corresponds to a nearly spherical cavity. In this case, proper comparison with previously published results for soft spherical confinement [27, 28] can be done to gain confidence on the consistency of the method. To wit, for a barrier height $V_0 = 5.0$ a.u. the energy values for $D = 1.0$ a.u. ($E = -37.634$ a.u.; $D\xi_0 = 5.0$ a.u.) and $D = 2.0$ a.u. ($E = -37.693$ a.u.; $D\xi_0 = 10.0$ a.u.) obtained in this

work show reasonable agreement with previously published TFD λW results [28] for spherical confinement with equal cavity radius as the semimajor axis: $E_{\text{spherical}}(R = 5.0 \text{ a.u.}) = -37.682$ a.u., $E_{\text{spherical}}(R = 10.0 \text{ a.u.}) = -37.689$ a.u. The observed differences in energy values between the perfectly spherical cavity geometry and the spheroidal (nearly spherical) one are expected. In the former case, the atom is located at the center of the cavity of radius R , whereas in the latter case the atom is located off-center a distance D of a nearly spherical cavity of radius $R = D\xi_0$. In general, the results in Table 2 provide information on the energy behavior of carbon for different cavity sizes and shapes as function of the confining barrier height. Indeed given a barrier height V_0 , for a fixed shape ($\xi_0 = \text{constant}$), different values of D provide corresponding cavity sizes with the same eccentricity. On the other hand, for a fixed value of D , varying values of ξ_0 provide cavities of different sizes and shapes. This general behavior applies also for the results to be presented for neon and silicon as follows.

Tables 3 and 4 provide the calculated values for the ground-state energy of neon and silicon, respectively, for the same conditions as before. The same trend in the energy values as discussed for carbon is observed in terms of barrier height, eccentricity and cavity size.

For the neon case (Table 3), for $V_0 = 5$ a.u. and $\xi_0 = 5$ (nearly spherical) the energy values at $D = 1.0$ a.u. ($E = -128.545$ a.u.; $D\xi_0 = 5$ a.u.) and $D = 2.0$ a.u. ($E = -128.547$ a.u.; $D\xi_0 = 10$ a.u.) obtained

Table 1 Weizsäcker λ -factors for a set of neutral and ionic systems

System	λ	$E_{TFD\lambda W}$ (hartrees)	E_{H-F} (hartrees) ^a
He	0.025440	-2.862	-2.8616
He ⁺	0.324480	-1.999	-2.0000
Li	0.061215	-7.432	-7.4327
Li ⁺	0.047450	-7.236	-7.2364
B	0.111090	-24.529	-24.5289
C	0.124790	-37.688	-37.6886
C ⁺	0.129856	-37.292	-37.2922
C ²⁺	0.128807	-36.408	-36.4084
O	0.134105	-74.809	-74.8093
Ne	0.123310	-128.547	-128.5470
Ne ⁺	0.133090	-128.817	-127.8177
Ne ²⁺	0.143400	-126.372	-126.3721
Ne ³⁺	0.153340	-124.104	-124.1042
Mg	0.123350	-199.615	-199.6146
Al	0.124380	-241.877	-241.8766
Si	0.125450	-288.854	-288.8543
Si ⁺	0.125728	-288.572	-288.5728
Si ²⁺	0.124790	-287.995	-287.9955
P	0.126360	-340.719	-340.7187
Cl	0.128310	-459.481	-459.4819
Ar	0.128543	-526.817	-526.8174
Ca	0.132890	-676.758	-676.7580
Ge	0.141215	-2075.359	-2075.3591

These factors are obtained so that the TFD λW energy for the free-system matches the corresponding Roothaan–Hartree–Fock values indicated in the fourth column

^aRoothaan Hartree–Fock values from Ref. [40]

Table 2 Calculated ground-state energy of carbon confined by spheroidal cavities of different size and eccentricity for three selected confining barrier heights V_0

D	Carbon									
	$V_0 = 0.25$				$V_0 = 1.0$			$V_0 = 5.0$		
	$\xi_0 =$	2	2.5	5	2	2.5	5	2	2.5	5
0.5	$-E_{TFD\Delta W}$	32.909	35.146	37.511	24.710	32.157	37.309	23.129	31.278	37.276
	α_{1s}	5.40578	5.43010	5.58177	5.32011	5.36166	5.58331	5.27274	5.32354	5.43415
	α_{2s}	2.92868	2.68259	2.58973	2.44846	2.08704	2.12465	2.45586	2.20512	2.45940
	α_{2p}	1.55496	1.32272	1.57654	1.11076	1.37988	2.12464	0.99719	1.09707	0.85776
	β	0.74044	0.64944	1.07×10^{-7}	4.05557	3.05149	0.00300	7.85339	7.49296	8.98263
1.0	$-E_{TFD\Delta W}$	36.691	37.360	37.683	35.849	37.036	37.671	35.479	36.899	37.634
	α_{1s}	5.48684	5.55925	5.57713	5.37599	5.42726	5.57703	5.34597	5.40921	5.56870
	α_{2s}	2.56064	2.54318	2.70235	2.43901	2.45975	2.68959	2.44435	2.46394	2.63615
	α_{2p}	1.55496	1.63709	1.26568	1.05632	1.08833	1.30595	0.94756	0.98849	1.41084
	β	0.71914	0.12133	1.07×10^{-5}	4.79685	3.95436	0.00300	14.70266	14.68597	0.04306
2.0	$-E_{TFD\Delta W}$	37.581	37.667	37.689	37.468	37.635	37.693	37.419	37.609	37.693
	α_{1s}	5.56096	5.57446	5.57671	5.46925	5.56036	5.57802	5.45178	5.49281	5.57803
	α_{2s}	2.62788	2.68746	2.70842	2.55578	2.64207	2.70793	2.55104	2.60856	2.70787
	α_{2p}	1.41767	1.30282	1.24035	1.13541	1.35634	1.24010	1.05321	1.09470	1.24036
	β	0.16932	0.02685	0.00050	5.14780	0.19901	0.00300	26.16625	19.78322	0.00300

The optimized orbital parameters are also shown for numerical reference. All values are given in atomic units

Table 3 Calculated ground-state energy of neon confined by spheroidal cavities of different size and eccentricity for three selected confining barrier heights V_0

D	Neon									
	$V_0 = 0.25$				$V_0 = 1.0$			$V_0 = 5.0$		
	$\xi_0 =$	2	2.5	5	2	2.5	5	2	2.5	5
0.5	$-E_{TFD\Delta W}$	116.990	123.826	128.460	114.808	122.427	128.322	106.227	117.789	127.778
	α_{1s}	9.53121	9.63656	9.69346	9.52210	9.61087	9.69779	9.46862	9.48560	9.71259
	α_{2s}	5.48770	5.28769	5.48454	5.42967	5.20222	5.47709	5.21135	5.09272	5.43733
	α_{2p}	2.13991	2.39100	2.09816	2.18188	2.39842	2.14403	2.16128	2.00111	2.29755
	β	0.78906	0.29725	1.07×10^{-7}	0.94112	0.45354	0.00200	2.09359	2.42469	0.00050
1.0	$-E_{TFD\Delta W}$	126.956	128.247	128.546	126.240	127.931	128.546	124.425	127.148	128.545
	α_{1s}	9.71917	9.69574	9.69015	9.62275	9.70514	9.69018	9.49149	9.54633	9.69029
	α_{2s}	5.42921	5.47237	5.48944	5.31339	5.45967	5.48936	5.23946	5.32043	5.48922
	α_{2p}	2.35387	2.15036	2.06146	2.23874	2.22299	2.06168	1.87546	1.88523	2.06288
	β	3.8×10^{-13}	0.01135	1.07×10^{-7}	0.60758	0.00050	0.00200	5.95910	4.58952	0.00200
2.0	$-E_{TFD\Delta W}$	128.503	128.545	128.547	128.426	128.541	128.547	128.123	128.536	128.547
	α_{1s}	9.69189	9.69027	9.69020	9.68797	9.69043	9.69010	9.64282	9.69425	9.69010
	α_{2s}	5.48698	5.48927	5.48944	5.47691	5.48888	5.48933	5.41071	5.48522	5.48933
	α_{2p}	2.08038	2.06249	2.06139	2.10001	2.06511	2.06130	2.10415	2.07868	2.06130
	β	3.77×10^{-13}	2.5×10^{-13}	2.0×10^{-9}	0.04996	0.00050	0.00050	0.81808	0.00200	0.00050

The optimized orbital parameters are also shown for numerical reference. All values are given in atomic units

in this work compare favorably with the corresponding cases of spherical confinement [28] $E_{\text{spherical}}(R = 5\text{a.u.}) = -128.546(8)$ a.u. and $E_{\text{spherical}}(R = 10\text{a.u.}) = -128.547$ a.u., respectively. The same reasonable agreement is observed for silicon (Table 4) when taking points of comparison with the spherical case. Indeed, for $V_0 = 1.0$ a.u. and $\xi_0 = 5$ with $D = 1.0$ a.u. ($E = -288.842$ a.u.; $D\xi_0 = 5$ a.u.) while the spherical confinement value reported in [27] is $E_{\text{spherical}}(R = 5\text{a.u.}) = -288.848$ a.u. All of the above points of comparison with previous independent calculations for the

corresponding spherical counterparts give us confidence on the reliability of the present method and calculations.

For completeness and numerical reference, Table 5 shows, as an example, the calculated ground-state energy values for $\text{Ne}^0, \text{Ne}^+, \text{Ne}^{2+}, \text{Ne}^{3+}$ and $\text{Si}^0, \text{Si}^+, \text{Si}^{2+}$ for a selected set of focal positions D , considering two extreme eccentricities given by $\xi_0 = 2$ and 5 with a confinement barrier height $V_0 = 0.25$ a.u. In all cases,

Table 4 Calculated ground-state energy of silicon confined by spheroidal cavities of different size and eccentricity for three selected confining barrier heights V_0

D	Silicon									
	$V_0 = 0.25$			$V_0 = 1.0$			$V_0 = 5.0$			
	$\xi_0 =$	2	2.5	5	2	2.5	5	2	2.5	5
0.5	$-E_{TFD\lambda W}$	272.490	281.731	288.434	269.124	279.250	288.046	255.154	272.117	287.031
	α_{1s}	13.71525	13.77024	13.85696	13.69908	13.74740	13.85773	13.64099	13.64020	13.76831
	α_{2s}	7.59374	7.90563	8.12582	7.56525	7.90161	8.13186	7.44023	7.78236	8.05476
	α_{2p}	4.02658	3.83908	3.77729	4.01022	3.79837	3.77896	3.95392	3.61297	3.64113
	α_{3s}	2.23408	2.91041	2.04257	2.24323	3.09646	2.18342	2.03002	2.14482	2.20397
	α_{3p}	1.80697	2.11180	2.04232	2.12820	1.54508	2.18350	2.01551	2.14488	2.20397
1.0	β	0.81198	0.35970	1.2×10^{-7}	0.96023	0.49080	5.0×10^{-6}	1.95369	2.19539	0.50000
	$-E_{TFD\lambda W}$	286.053	287.980	288.850	284.917	287.390	288.842	282.281	286.444	288.805
	α_{1s}	13.79538	13.83869	13.85505	13.75905	13.81469	13.85519	13.65024	13.70052	13.85550
	α_{2s}	8.02730	8.10714	8.12265	7.99607	8.08884	8.12220	7.86158	7.95105	8.12240
	α_{2p}	3.76418	3.76061	3.76721	3.71576	3.73066	3.76824	3.56499	3.58468	3.77043
	α_{3s}	2.23188	2.11139	1.91896	2.24303	2.20872	1.82491	1.83005	1.62987	1.87076
2.0	α_{3p}	2.15742	2.11180	1.70601	2.24320	2.20880	1.82490	1.57155	1.62542	1.87075
	β	0.39557	0.08584	1.07×10^{-7}	0.74666	0.23098	1.0×10^{-8}	6.75661	8.61050	0.00050
	$-E_{TFD\lambda W}$	288.621	288.828	288.855	288.371	288.781	288.855	287.957	288.611	288.855
	α_{1s}	13.84816	13.85522	13.85487	13.83094	13.85166	13.85487	13.73789	13.83253	13.85487
	α_{2s}	8.11506	8.12219	8.12385	8.09947	8.11849	8.12385	7.99964	8.10025	8.12384
	α_{2p}	3.76502	3.76868	3.76565	3.74816	3.76633	3.76565	3.63434	3.74867	3.76566
	α_{3s}	1.93584	1.83697	2.00748	2.00808	1.87038	2.00745	1.68465	1.95570	2.00727
	α_{3p}	1.93518	1.83165	1.59714	2.00833	1.86996	1.59718	1.66840	1.95562	1.59741
	β	0.07007	0.00050	2.0×10^{-9}	0.25878	0.03417	5.0×10^{-9}	13.30686	0.26277	0.00050

The optimized orbital parameters are also shown for numerical reference. All values are given in atomic units

Table 5 Ground-state energy values for confined Ne and Si and some of their first ionic states for two extreme eccentricities and a fixed barrier height

	D	$V_0 = 0.25$						
		$E(\text{Ne})$	$E(\text{Ne}^+)$	$E(\text{Ne}^{2+})$	$E(\text{Ne}^{3+})$	$E(\text{Si})$	$E(\text{Si}^+)$	$E(\text{Si}^{2+})$
$\xi_0 = 2$	0.4	-109.857	-110.889	-111.722	-112.188	-262.669	-263.080	-263.729
	0.8	-125.262	-125.013	-124.215	-122.675	-283.567	-283.863	-284.096
	1.2	-127.794	-127.182	-125.932	-123.872	-287.254	-287.247	-287.042
	2	-128.503	-127.784	-126.355	-124.099	-288.621	-288.395	-287.892
$\xi_0 = 5$	0.4	-128.200	-127.539	-126.204	-124.036	-287.809	-287.763	-287.480
	0.6	-128.525	-127.803	-126.366	-124.103	-288.685	-288.454	-287.934
	0.8	-128.546	-127.817	-126.372	-124.104	-288.828	-288.558	-287.989
	1.0	-128.546	-127.817	-126.372	-124.104	-288.850	-288.570	-287.995

All quantities are given in atomic units

the associated λ parameters given in Table 1 were used in the energy calculations.

3.1 The Neon atom as a case study

From now on we shall concentrate on the Ne atom and its first three ionic species confined by spheroidal cavities with fixed confinement barrier height V_0 . This system will serve as a case study which may shed important information on the behavior of (on-focus) many-electron atoms under penetrable spheroidal confinement envisaged through the TFD λ W method. In this study, the barrier height $V_0 = 0.25$ a.u. is selected con-

sidering it a realistic value according to photoelectric threshold energy measurements in several semiconductor materials [41].

Figure 1 shows, as an example, the ground-state energy behavior of Ne as a function of the semi-major axis $a = D\xi_0$ for $\xi_0 = 2, 2.5$ and 5. Note that the focal position is different in each case, such that the semi-major axis $a = D\xi_0$ is the same for each curve. As may be gathered from this figure, the higher the eccentricity ($1/\xi_0$) the higher the energy in terms of $a = D\xi_0$. Hence, the nearly spherical geometry ($\xi_0 = 5$) presents corresponding lower energy values. For $a \approx 5$ a.u. all energies merge toward the free-atom value inde-

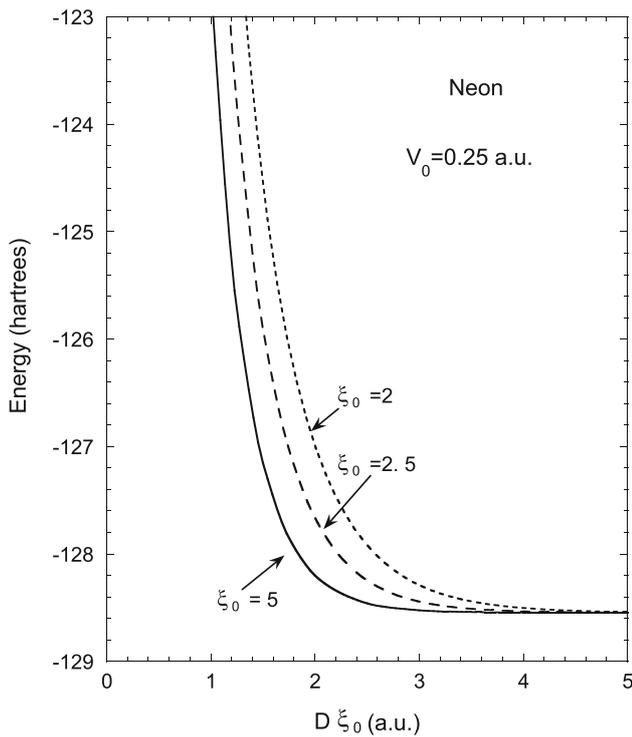


Fig. 1 Ground-state energy behavior of Ne as a function of length of the semimajor axis for spheroidal cavities with three different eccentricities defined by the spheroidal coordinate ξ_0

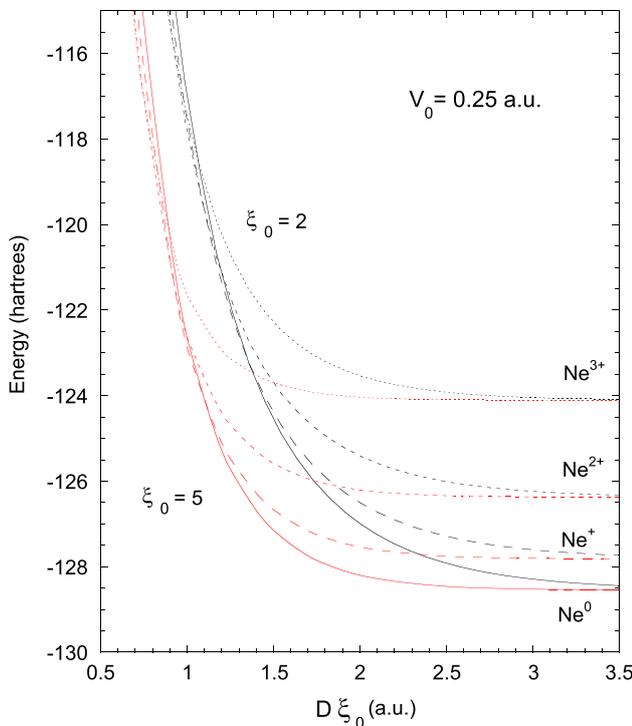


Fig. 2 Energy evolution curves for Ne and its first three ionic states in terms of semimajor axis length for two extreme eccentricities of the spheroidal cavity $\xi_0 = 2$ (black), $\xi_0 = 5$ (red)

pendently of the cavity shape. This behavior is also observed for the first three ionic species of Ne as may be gathered from Fig. 2, where the two extreme values $\xi_0 = 2$ and $\xi_0 = 5$ for the cavity shape have been selected. Clearly, a strong dependence of the energy evolution on the shape of the confining cavity is observed as its size is reduced. Furthermore, for a given cavity shape, the crossing of energy levels between different ionic states as the cavity size is reduced will be of primordial relevance for the analysis of pressure-induced ionization as will be discussed further below.

For the sake of completeness and discussion purposes, a nonlinear fit to the energy values presented in Fig. 2 for Ne^0 and its ionic species Ne^{n+} ($n = 1, 2, 3$) for $\xi_0 = 2$ was performed using the analytical expression:

$$E(D) = E_0 + a_1 e^{-b_1 D} + a_2 e^{-b_2 D} + a_3 e^{-b_3 D}, \quad (19)$$

with E_0 the free-system energy and a database of 40 calculated points for $0.4 \text{ a.u.} \leq D \leq 5.0 \text{ a.u.}$ was used to obtain the best fitting parameters $\{a_i, b_i\}$. A similar parametrization was carried out for Ne^0 and $\xi_0 = 5$ in the interval $0.1 \text{ a.u.} \leq D \leq 1.0 \text{ a.u.}$. Further parametrization of the ionic species in the latter case was not deemed necessary for the purposes of our discussion. In all cases, the best fit reproduced the calculated values up to the third decimal digit. Table 6 displays the best values for the fitting parameters $\{a_i, b_i\}$ in Eq. (19) for the aforementioned systems and eccentricities.

4 Pressure evaluation

The average pressure exerted by the cavity on the electronic cloud is given by the well-known expression:

$$P = -\frac{\partial E}{\partial V}, \quad (20)$$

where E is the total ground-state energy and V the volume, which in the case of a spheroidal cavity becomes:

$$V = \frac{4}{3}\pi D^3 \xi_0 (\xi_0^2 - 1). \quad (21)$$

We are interested in energy changes with volume of cavities with a *fixed shape* ($\xi_0 = \text{constant}$). Hence, D becomes the main variable defining the cavity size and the calculated energy for given values of $\{\xi_0, V_0\}$ depend exclusively on D . Hence, Eq. (20) may be cast in terms of D as:

$$P = -\frac{1}{4\pi D^2 \xi_0 (\xi_0^2 - 1)} \frac{\partial E}{\partial D}. \quad (22)$$

Using Eqs. (19) and (22), the explicit expression for pressure becomes (in atomic units $e^2/a_0^4 = 2.94 \times 10^4 \text{ GPa}$):

Table 6 Best fitting parameter values obtained to be used in Eq. (19) for the reproduction of the energy values of the systems shown

	$\xi_0 = 2$				$\xi_0 = 5$
	Ne ⁰	Ne ⁺	Ne ²⁺	Ne ³⁺	Ne ⁰
E_0	-128.547	-128.817	-126.372	-124.104	-128.547
a_1	75.3530	82.5858	41.1889	87.2884	0.7321
a_2	75.3845	82.7294	88.4782	86.7364	69.3310
a_3	48.9103	42.2306	88.4845	45.6469	69.3310
b_1	7.8255	8.0654	3.7938	9.3672	5.1016
b_2	7.8255	8.0654	8.6234	9.3672	15.8897
b_3	3.4912	3.5114	8.6234	4.4134	15.8897

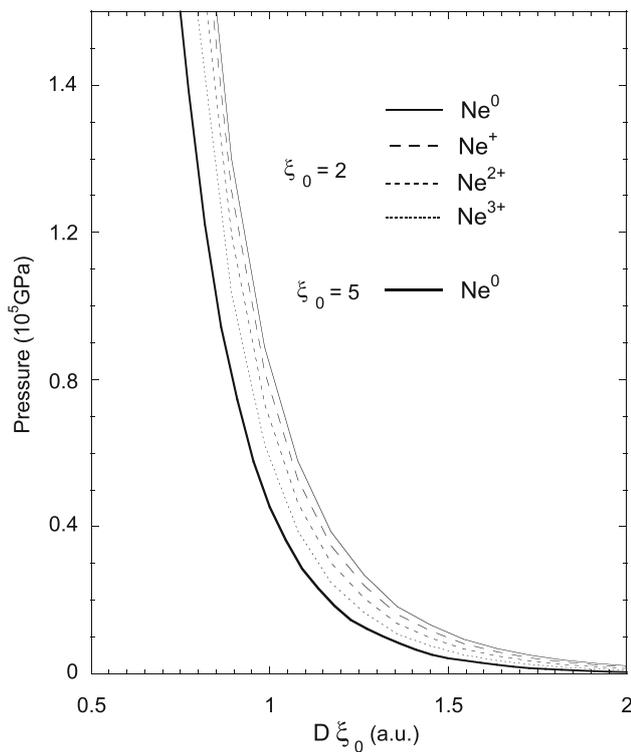


Fig. 3 Pressure dependence on cavity size with $\xi_0 = 2$ for Ne and its first three ionic species. The thick continuous curve corresponds to Ne for a quasi-spherical cavity ($\xi_0 = 5$) with the same semimajor axis length

$$P(D) = \frac{1}{4\pi D^2 \xi_0 (\xi_0^2 - 1) [a_1 b_1 e^{-b_1 D} + a_2 b_2 e^{-b_2 D} + a_3 b_3 e^{-b_3 D}]} \quad (23)$$

with $\{a_i, b_i, \xi_0\}$ given in Table 6.

For cavities with fixed shape, varying values of the focal position D correspond to self-similar cavity geometries of different size (volume).

Figure 3 shows the pressure dependence on cavity size with $\xi_0 = 2$ for a relevant range of values for the semimajor axis $a = D\xi_0$, for Ne⁰ and its three ionic species. Note that lower pressure values correspond to each system with the same cavity size ($D\xi_0$) as the ionization

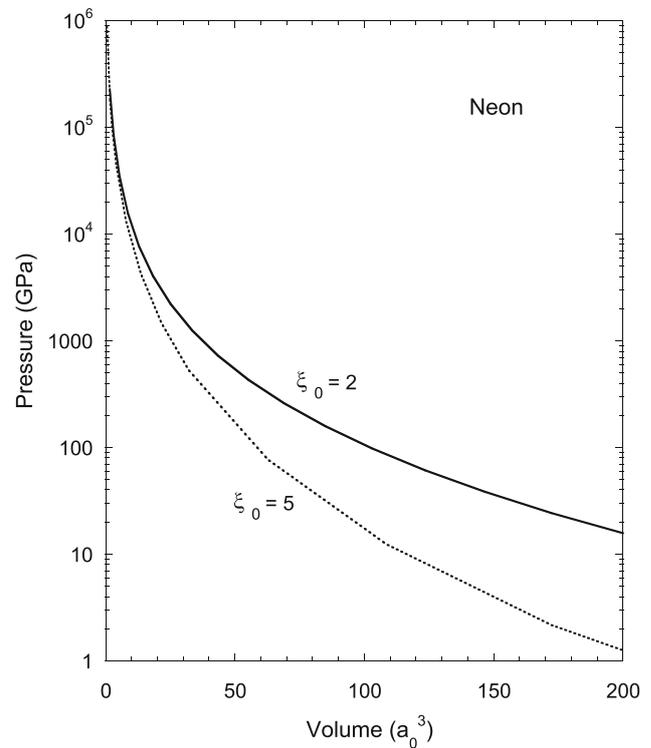


Fig. 4 Pressure dependence on cavity volume for isotropic ($\xi_0 = 5$) and anisotropic ($\xi_0 = 2$) confinement of Ne

state increases. On the other hand, smaller cavity sizes are required to preserve the same pressure as the ionization state increases. These two effects may be attributed to a more compact electronic distribution of the confined system as its ionic state increases. A similar trend is observed for all systems within the nearly spherical cavity with $\xi_0 = 5$. In this case, for comparison, only the Ne⁰ curve (thick-continuous line) is shown in this figure. Lower pressure values are observed relative to the corresponding curve for $\xi_0 = 2$ for the same values of semimajor axis. Of course, the same semimajor axis for both symmetries does not mean same volume. It is therefore interesting at this stage to ask about the difference between isotropic and anisotropic effects on pressure in the light of the results obtained so far. To

this end we focus on the pressure–volume behavior of the Ne^0 systems for isotropic ($\xi_0 = 5$) and anisotropic ($\xi_0 = 2$) confinement. Figure 4 shows the corresponding results. Clearly, higher pressures are observed for anisotropic compression as volume is reduced. However, for small cavity volumes both isotropic compression and anisotropic compression merge toward pressure values of the same order of magnitude.

4.1 Ionization potential and electron escape

Having discussed the trend of the ground-state energy and pressure of Ne^0 and its first three ionic states inside soft spheroidal cavities of different shape and size, we now look for the conditions at which electron escape from the cavity takes place, as previously discussed in Ref. [28] for spherical confinement. To this end, it is necessary to account for confinement effects on the evolution of the various ionization potentials (IP) defined as $I_n = E_Z^{(n-1)+} - E_Z^{n+}$ ($n = 1, 2, 3 \dots$) which involve the energy evolution of the different ionic states of an atom with nuclear charge Z under the same confinement conditions. Before proceeding to the description of the results to follow, a brief interpretation of the overall behavior of the IP curves is on call. As the confinement strength increases, the IP increases monotonically until reaching its zeroth value. At this point, an electron corresponding to its parent system becomes unbound but still remains confined by the cavity. From this point onwards, as the confinement strength increases, the IP curve evolves until it reaches the barrier height V_0 . At this point an electron escapes from the confining cavity thus leaving the confined system as the next ionic species, whose energy evolution curve in terms of confinement strength immediately follows until the next electron escape takes place, and so on. In all cases, we have estimated the corresponding pressures for each process through Eq. (23) and the data of Table 6.

Figure 5 shows (a) the ground-state energy evolution of Ne and its three ionic states for $\xi_0 = 2$ and (b) the corresponding evolution of the first three ionization potentials I_1, I_2, I_3 for a relevant region of cavity sizes $D\xi_0$. The long-dashed vertical line “a” corresponds to $I_1 = 0$ at which an electron is unbound but still confined by the cavity up to a point ($D\xi_0 \approx 1.19$ a.u., pressure $P_{\text{Ne}^0} = 35907$ GPa, volume $V = 5.29 a_0^3$) indicated by the continuous vertical line “b” where I_1 reaches the barrier height $V_0 = 0.25$ a.u. and an electron escapes from the cavity. Notice that at this point the electron escape produces a sudden change to a lower pressure $P_{\text{Ne}^0 \rightarrow \text{Ne}^+} = 32315$ GPa (see Fig. 3), the confined system becoming Ne^+ [long-dashed curve in panel (a)] up to point “c” where a second electron is unbound but yet confined until point “d” ($D\xi_0 \approx 1.0$ a.u., $P_{\text{Ne}^+} = 76828$ GPa, $V = 3.14 a_0^3$) where I_2 reaches the barrier height and the second electron escapes, again producing a sudden drop in pressure to $P_{\text{Ne}^+ \rightarrow \text{Ne}^{2+}} = 68487$ GPa. From this point the confined system remains as Ne^{2+} [short-dashed curve in panel (a)] up to the point for ejection of the third electron ($D\xi_0 \approx 0.85$ a.u., $P_{\text{Ne}^{2+}} =$

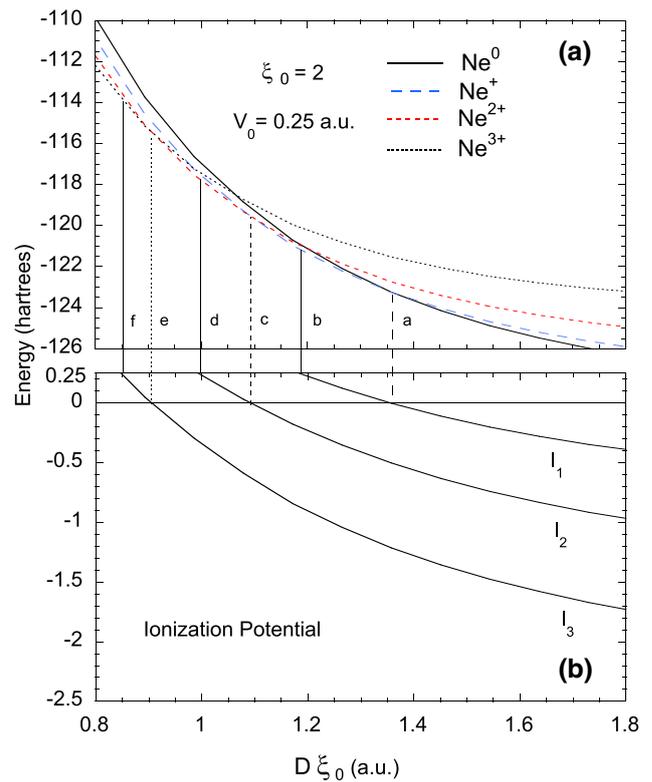


Fig. 5 **a** Ground-state energy evolution of Ne and its first three ionic states as a function of cavity size for a fixed eccentricity ($\xi_0 = 2$). **b** Corresponding evolution of the first three ionization potentials. The points at which an electron is unbound and ultimately leaves the confining cavity at different stages of compression are indicated by the vertical lines (see text)

151624 GPa, $V = 1.19 a_0^3$) when I_3 reaches the barrier height at “f” with a consequent drop in pressure to $P_{\text{Ne}^{2+} \rightarrow \text{Ne}^{3+}} = 132335$ GPa to evolve as a confined Ne^{3+} system.

A similar trend for the different stages of electron escape is observed in Fig. 6a, b for the nearly spherical cavity ($\xi_0 = 5$). In order to assess an idea of isotropic versus anisotropic effects on electron escape, here we consider only the conditions for the first electron escape to compare with the corresponding situation for the already discussed anisotropic case ($\xi_0 = 2$). Indeed, in the former case the first electron escape takes place at $D\xi_0 \approx 0.98$ a.u. ($P_{\text{Ne}^0} = 50352$ GPa, $V = 3.78 a_0^3$). Comparing with the anisotropic pressure and volume values to produce the same electron escape within a cavity with the same confining barrier height, we notice that anisotropic confinement requires a lower pressure and larger cavity volume. The same situation prevails for subsequent stages of electron escape. This is again an important consequence arising from the geometry of the confining cavity.

The results of this section may be useful to explain exo-electron emission from isotropically and anisotropically highly compressed materials such as rock fracture occurring in deep sectors of the earth core [42]. This

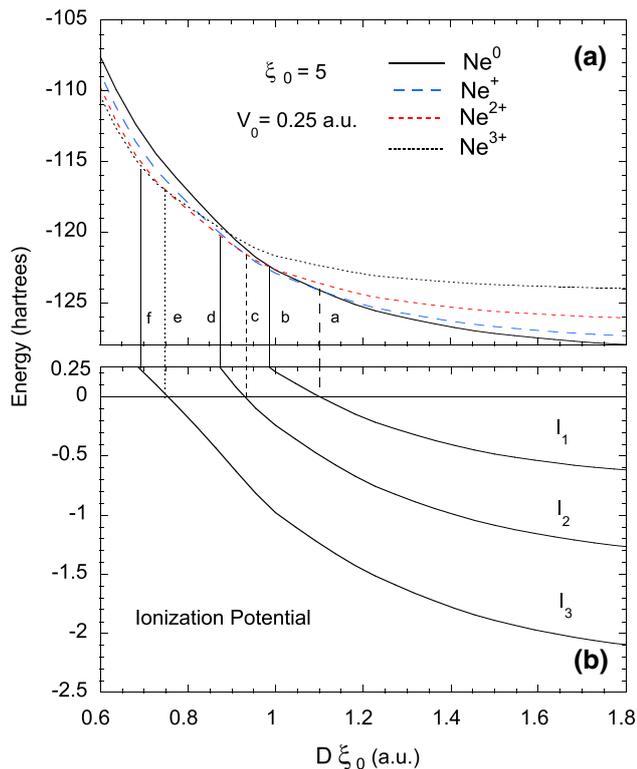


Fig. 6 The same as in Fig. 5 for the quasi-spherical cavity $\xi_0 = 5$ (see text)

issue was also pointed out in [28] with regard to spherical confinement. Here we have complemented such studies for anisotropic confinement effects.

4.2 Ab-initio calculations

All of the results presented so far in this work are based on the atom-in-a-box model whereby an inert geometric permeable boundary is considered as the source of spatial limitation. It is worth here to ask how reliable is this model to account for its predictions as compared with more realistic situations. After all, a geometric boundary does not incorporate the dynamical response of the neighboring atoms as in the case of a real system whereby the surrounding medium reacts accordingly.

In this section, we survey the response to this question. A Hartree–Fock (HF) ab initio calculation was performed within the supermolecule approach considering a rectangular endohedral cage formed by ten $X = Ne, He$ atoms with fixed positions as shown in Fig. 7a. The cage was built keeping the same aspect ratio as the geometric ellipsoidal box with $\xi_0 = 5$ so that the ratio between minor and major dimensions corresponds to an eccentricity $b/a = 1/\xi_0$ (see Fig. 7b). The confined Ne atom was located at the equivalent distance from the center of the cage as that of the focal position D for the ellipsoidal case. The cage size was consistently varied keeping the same aspect ratio (eccentricity) as the focal position changed, and corresponding changes

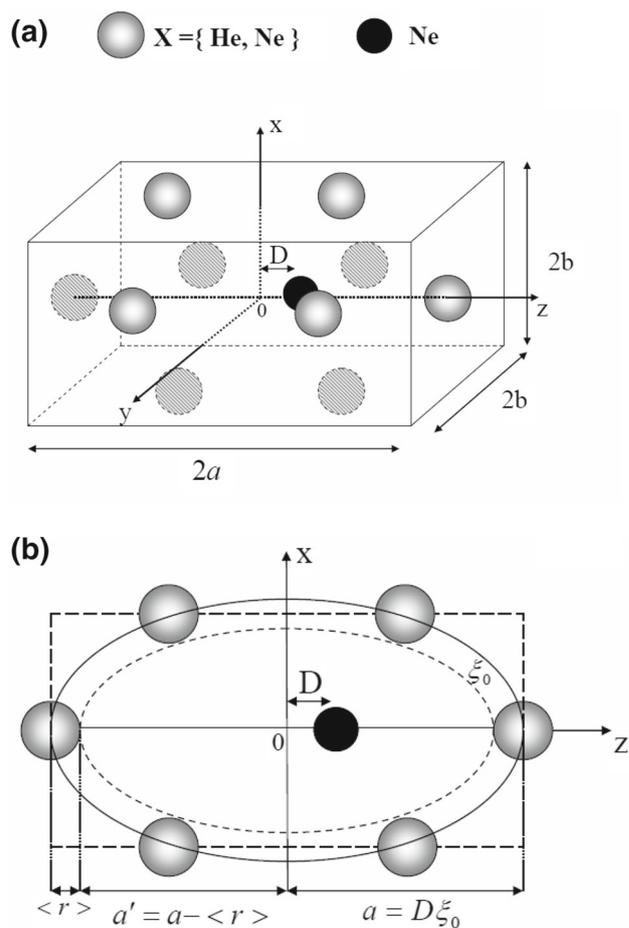


Fig. 7 **a** Endohedral cage model used in the ab initio calculation within the supermolecule approach. **b** Cross view of the atom arrangement in the $x - z$ plane. Note that the continuous-line ellipse passes through the center of the cage atoms, defining the spheroidal baseline. The dotted-line ellipse represents an effective confinement region considering atomic size (see text)

in the electronic energy of the confined system were recorded as follows.

Considering either $X = Ne, He$ as the cage atoms, the ground-state energy of the supermolecule $E(Ne@X_{10}; D)$ was calculated within a full electron restricted Hartree–Fock (RHF) scheme using the GAUSSIAN-09 package with a 6-311G basis set representation [43]. This level of calculation was chosen since correlation effects are not incorporated as in the case of our spheroidal box model treatment.

The energy changes of the confined Ne atom were obtained as:

$$E(Ne;D) = E(Ne@X_{10}; D) - E(X_{10}; D) \quad (24)$$

where $E(X_{10}; D)$ is the cage energy.

Table 7 Hartree–Fock results for the total energy $E(\text{Ne}@X_{10}; X = \text{Ne}, \text{He})$, cage energy $E(X_{10})$ and energy of the confined atom $E_X(\text{Ne})$ for a given endohedral cavity size specified by D . Also shown is the confining barrier height potential V_{barr}^X as a function of D . The HF energy obtained for the free Ne atom at this level of calculation is also shown at the bottom of the table. All quantities are given in atomic units

$\xi_0 = 5$								
D	$E(\text{Ne}@Ne_{10})$	$E(Ne_{10})$	$E_{Ne}(\text{Ne})$	$E(\text{Ne}@He_{10})$	$E(He_{10})$	$E_{He}(\text{Ne})$	V_{barr}^{Ne}	V_{barr}^{He}
0.3	-1355.2156	-1243.8511	-111.3645	-147.6020	-24.6375	-122.9645	17.158	5.558
0.4	-1396.5000	-1274.2203	-122.2797	-153.9503	-27.3831	-126.5673	6.243	1.955
0.5	-1408.6406	-1282.2980	-126.3427	-156.0469	-28.2257	-127.8212	2.180	0.701
0.6	-1412.2427	-1284.4578	-127.7849	-156.7604	-28.4866	-128.2739	0.738	0.249
0.7	-1413.3069	-1285.0304	-128.2765	-157.0018	-28.5661	-128.4357	0.246	0.087
0.8	-1413.6235	-1285.1804	-128.4431	-157.0827	-28.5897	-128.4930	0.079	0.030
0.9	-1413.7166	-1285.2184	-128.4982	-157.1094	-28.5965	-128.5129	0.024	0.010
1.0	-1413.7416	-1285.2259	-128.5156	-157.1180	-28.5984	-128.5196	0.007	0.003
$E_{\text{free}}(\text{Ne})$	= -128.5226							

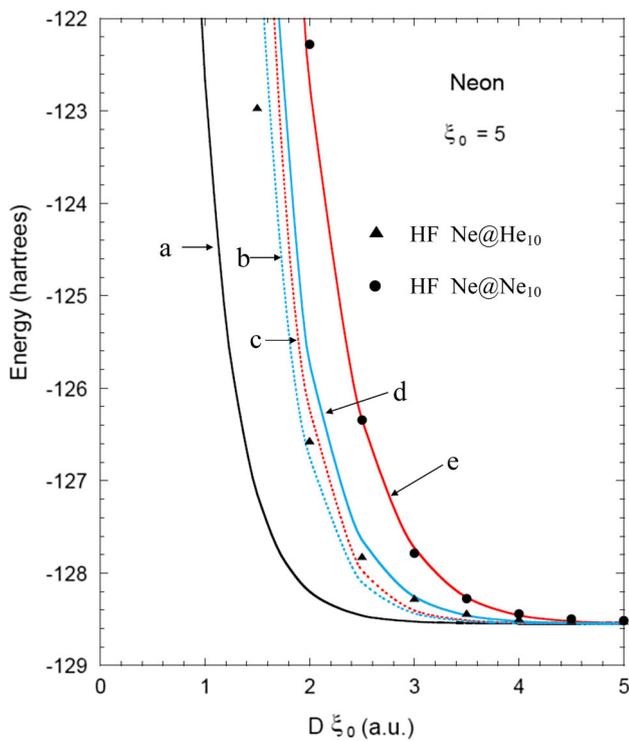


Fig. 8 Comparison between spheroidal box model results and the endohedral ab initio calculations (full triangles: He cage atoms; full circles: Ne cage atoms) for the confined Ne energy evolution as a function of cage size for $\xi_0 = 5$. Curve “a”: box model with $V_0 = 0.25$ a.u.; “b”: box model including He atom-size and $V_0 = 0.25$ a.u.; “c”: box model including Ne atom size and $V_0 = 0.25$ a.u.; “d”: box model including He atom size and mean He-cage barrier height; “e” box model including Ne atom size and mean Ne-cage barrier height (see text)

Also, the confinement barrier height for each cage size with $X = \text{Ne}, \text{He}$ was estimated as:

$$V_{\text{barrier}}(X; D) = E(\text{Ne}@X_{10}; D) - E(X_{10}, D) - E(\text{Ne}; \text{free}) \tag{25}$$

Table 7 displays the HF values for $E(\text{Ne}@X_{10}; D)$, $E(X_{10}; D)$ and corresponding Ne energies with $X = \text{Ne}, \text{He}$ obtained for a set of cage sizes defined by D consistent with the spheroidal semimajor axis $a = D\xi_0$ ($\xi_0 = 5$). Also, the estimated barrier heights as given by Eq. (25) are displayed in each case. Figure 8 shows a comparison between the HF calculations for Ne (full circles) and He (full triangles) cages with the purely geometric spheroidal one ($\xi_0 = 5; V_0 = 0.25$ a.u.) (continuous curve labeled “a”). Although a similar qualitative behavior is observed, noticeable differences appear quantitatively. The reason for this quantitative discrepancy is twofold: First, the electronic density distribution of the cage atoms is absent in the purely geometrical box model. Second, as the cage size is reduced, Pauli forces between cage atoms and the confined one increase leading to a variable barrier height as may be gathered from Table 7, in contrast with the constant value ($V_0 = 0.25$ a.u.) assumed in the purely geometrical case.

A first approach to amend the above-mentioned quantitative discrepancies between both types of calculations is as follows. Consider the mean atomic radius of the cage atoms [44] $\langle r_{Ne} \rangle = 0.68$ a.u. and $\langle r_{He} \rangle = 0.59$ a.u. In this case, the semimajor axis of the effective spheroidal cavity is reduced to $D\xi_0 - \langle r_X \rangle$ [dotted curve in Fig. 7(b)].

This consideration brings the original energy values in “a” to the energy curves labeled “b” (for He cage atoms) and “c” (for Ne cage atoms) in Fig. 8. If additionally, we consider the arithmetic mean of the barrier height potential (see Table 7) as $\langle V_{Ne} \rangle = 3.3$ a.u. for the Ne cage and $\langle V_{He} \rangle = 1.1$ a.u. for the He cage, curve “a” gets better quantitative correspondence with the HF results as shown by the thick curves labeled “d” (for He cage atoms) and “e” (for Ne cage atoms) in Fig. 8. This analysis points to an important conclusion, namely pure geometric boundary confinement models should include the mean atomic size of surrounding atoms as well as better criteria to select the average barrier height in order to yield better quantitative pre-

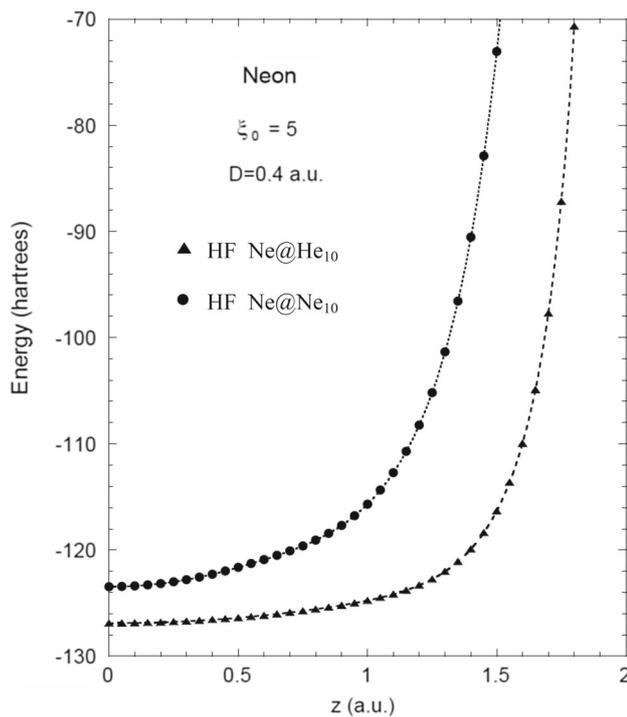


Fig. 9 HF results for the ground-state energy evolution of Ne for arbitrary positions along the major axis of symmetry of an endohedral cavity Ne_{10} (He_{10}) of fixed eccentricity $\xi_0 = 5$ and semimajor axis $a = 2$ a.u

diction of confinement effects on the energy evolution (and pressure) as compared with more realistic situations.

To conclude this section, it is worth mentioning that, considering the ab initio treatment discussed so far, it is possible to calculate the energy evolution of the confined species in terms of its position along the major axis of symmetry of the cage. Following the same procedure as described here, we have calculated the Ne energy as a function of its axial position for the rectangular cage with fixed eccentricity $\xi_0 = 5$ and semimajor axis $a = 2$ a.u.. Figure 9 shows the results of this calculation. This kind of calculation will certainly serve as important reference to improve the atom-in-a-box-model for arbitrary positions along the spheroidal major axis for geometrical confinement.

5 Conclusions

Anisotropic confinement effects on the ground-state energy behavior of many-electron atoms due to padded cavities of prolate-spheroidal geometry have been studied variationally within the TFDW density functional approach. Although this first study considers the confined atom with its nuclear position clamped at the focal position of the spheroidal cavity, it constitutes a necessary first step to understand how the confinement strength in terms of barrier height, volume and shape of

the confining cavity influences the electronic energy and pressure evolution with the final outcome of electron escape. The Ne atom in its neutral and first three ionic states were chosen as sample systems confined within cavities of varying size for two fixed extreme eccentricities to survey differences between isotropic and anisotropic confinement effects on energy and pressure. It was found in general that anisotropic confinement has a dominant effect on the energy and pressure evolution in terms of cavity size (volume). However, as the cavity size is reduced, the difference between isotropic and anisotropic confinement effects become noticeably smaller. In this context, the different stages at which electron escape takes place require higher isotropic pressures and smaller cavity volume as compared to the anisotropic ones. Sudden changes in pressure are predicted as electron escape takes place.

Finally, ab initio calculations of endohedral confinement by inert-gas atoms Ne (He) forming a rectangular cage with the same geometric characteristics as the atom-in-a-box model used in this work point to the need to include an effective cavity size due to the mean radius of neighboring atoms as well as their dynamic response leading to a varying barrier height concomitant with confinement strength. Inclusion of reasonable assumptions on mean atomic size of neighboring atoms and mean barrier height into the atom-in-a-box model yields good agreement with the more realistic ab initio calculations.

Future work based on the atom-in-a-box model within the TFD λ W approach as proposed here involves the generalization of this study for confined atoms located at arbitrary positions along the cavity major symmetry axis, as well as estimates of corresponding properties, such as dipole moment and polarizability in terms of isotropic and anisotropic confining conditions.

Finally, it is worth pointing out the actual limitations of the method here proposed for the study of other confinement conditions. So far we have studied, within the TFD λ W density functional method, confinement effects on the ground-state energy behavior of many-electron atoms inside padded spheroidal cages whereby a repulsive step barrier potential of finite height is assumed. The same assumptions have been done by some of the present authors in previous studies for padded spherical cages [27,28] and planar surfaces [39]. In all these cases, the correct choice of ansatz orbital densities outside the confining boundary has been selected in consistency with the exact solutions of the Schrödinger problem for the hydrogen atom under the same confinement conditions [45,46]. Accordingly, the yield of the TFD λ W method discussed here is restricted to confinement effects due to a repulsive step barrier potential of finite height.

An important question arises on the adequacy of the TFD λ W approach to treat, e.g., atoms inside fullerene-like cages whereby the confining potential is modeled by an attractive [10,32,47,48] or repulsive [49–52] shell potential of finite height and width located at a distance d from the center of the cavity. This is an

open question which is worth exploring. Following the discussion in the previous paragraph, in order to construct appropriate ansatz orbital densities in this case, auxiliary information is required from wavefunctions obtained from a full quantum treatment of the hydrogen atom under such confinement conditions accounting for tunneling effects on the host-atom electrons across the barrier. Exact numerical solutions to this problem exist for both attractive [47] and repulsive [50] shell potentials dependent on its height/depth and width. Within the TFD λ W approach, the problem is then transferred to an appropriate—physically sound—analytical representation of the ansatz orbital densities in the different potential domains, satisfying the corresponding boundary conditions. From the authors' point of view, this would be a way to explore the capabilities of the TFD λ W approach for finite shell-like confining potentials.

Data Availability Statement This manuscript has no associated data or the data will not be deposited. [Authors' comment: All data generated in this work have been incorporated in this published paper.]

References

1. E. Degoli, S. Ossicini, *Advances in Quantum Chemistry* **58**, 203 (2009)
2. T. Sako, G.H.F. Diercksen, *J. Phys. B* **36**, 1681 (2003)
3. R.J. Hemley, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **51**, 763 (2000)
4. M. Bayer, O. Stern, P. Hawrylak, S. Fafard, A. Forchel, *Nature* **405**, 923 (2000)
5. R. Cammi, *J. Comput. Chem.* **36**, 2246 (2015)
6. D.K. Spaulding, G. Weck, P. Loubeyre, F. Datchi, P. Dumas, M. Hanfland, *Nature Communications* —5:5739— <https://doi.org/10.1038/ncomms6739>—www.nature.com/naturecommunications
7. J.P. Connerade, *AIP Conference Proceedings* **1197**, 1 (2009)
8. J. Kozowska, R. Zaleny, W. Bartkowiak, *Chem. Phys.* **428**, 19 (2014)
9. U. Sarkar, S. Giri, P.K. Chattaraj, *J. Phys. Chem. A* **113**(40), 10759 (2000)
10. V.K. Dolmatov, S.T. Manson, *Phys. Rev. A* **82**, 023422 (2010)
11. A. Borgoo, D.J. Tozer, P. Geerlings, F. De Proft, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 2862 (2009)
12. Z.K. Tang, Y. Nozue, T. Goto, *J. Phys. Soc. Japan* **61**, 2943 (1992)
13. O.A. Yeshchenko, I.M. Dmitruk, S.V. Koryakov, I.P. Pundyk, Y.A. Barkanov, *Solid State Comm.* **133**, 109 (2005)
14. M. Rahm, R. Cammi, N.W. Ashcroft, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **141**, 10253 (2019)
15. P.O. Fröman, S. Yngve, N. Fröman, *J. Math. Phys.* **28**, 1813 (1987)
16. W. Jaskolski, *Physics Reports* **1**, 271 (1996)
17. J.P. Connerade, *Journal of Physics: Conference Series* **438**, 012001 (2013)
18. J.R. Sabin, E. Brandas, S.A. Cruz (eds.), *Advances in Quantum Chemistry*, vol. 57 (Academic Press, New York, 2009)
19. J.R. Sabin, E. Brandas, S.A. Cruz (eds.), *Advances in Quantum Chemistry*, vol. 58 (Academic Press, New York, 2009)
20. K.D. Sen (ed.), *Electronic Structure of Quantum Confined Atoms and Molecules* (Springer, Cham, Switzerland, 2014)
21. E. Ley-Koo, *Revista Mexicana de Física* **64**, 326 (2018)
22. S.A. Cruz, C. Díaz-García, G. Covarrubias, *Int. J. Quantum Chem.* **102**, 897 (2005)
23. J. Garza, R. Vargas, N. Aquino, K.D. Sen, *J. Chem. Sci.* **117**, 379 (2005)
24. M. van Faassen, *J. Chem. Phys.* **131**, 104108 (2009)
25. J.A. Ludlow, T.G. Lee, *Phys. Rev. A* **91**, 032507 (2015)
26. A. Sarsa, E. Buendia, F.J. Gálvez, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **47**, 185002 (2014)
27. S.A. Cruz, *Adv. Quantum Chem.* **57**, 255 (2009)
28. C. Díaz-García, S.A. Cruz, *Int. J. Quantum Chem.* **108**, 1572 (2008)
29. M. Rodríguez-Bautista, C. Díaz-García, A.M. Navarrete-López, R. Vargas, J. Garza, *J. Chem. Phys.* **143**, 034103 (2015)
30. Shuai Kang, Qiang Liu, Hui-Yan Meng, Ting-Yun Shi, *Physics Letters A* **360**, 608 (2007)
31. S.H. Patil, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **34**, 1049 (2001)
32. J.P. Connerade, A.G. Lyalin, R. Semaoune, S.K. Semenov, A.V. Solovyov, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **34**, 2505 (2001)
33. P.V. Yurenev, A.V. Scherbiniin, V.I. Pupyshev, *Int. J. Quantum Chem.* **108**, 2666 (2008)
34. S.A. Ndengué, O. Motapon, R.L. Melingui Melono, A.J. Etindele, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **47**, 015002 (2014)
35. R. Cabrera-Trujillo, R. Méndez-Fragoso, S.A. Cruz, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **49**, 015005 (2016)
36. V.I. Pupyshev, *Int. J. Quantum Chem.* **111**, 2510 (2011)
37. G. Micca Longo, S. Longo, D. Giordano, *Phys. Scr.* **90**, 085402 (2015)
38. A. Corella-Madueño, R.A. Rosas, J.L. Marin, R. Riera, *Int. J. Quantum Chem.* **77**, 509 (2000)
39. S.A. Cruz, C. Díaz-García, H. Olivares-Pilón, R. Cabrera-Trujillo, *Rad. Eff. and Defects in Solids* **171**, 123–134 (2016)
40. E. Clementi, C. Roetti, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **14**, 177 (1974)
41. F.G. Allen, G.W. Gobeli, *Phys. Rev.* **127**, 150 (1962)
42. F. Freund, *Journal of Asian Earth Sciences* **41**, 383 (2011). and references therein
43. Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G.A., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X., Hratchian, H.P., Izmaylov, A.F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J.L., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Montgomery, Jr., J.A., Peralta, J.E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J.J., Brothers, E., Kudin, K.N., Staroverov, V.N., Keith, T., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J.C., Iyengar, S.S., Tomasi, J., Cossi, M., Rega, N., Mil-

- lam, J.M., Klene, M., Knox, J.E., Cross, J.B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R.E., Yazyev, O., Austin, A.J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J.W., Martin, R.L., Morokuma, K., Zakrzewski, V.G., Voth, G.A., Salvador, P., Dannenberg, J.J., Dapprich, S., Daniels, A.D., Farkas, O., Foresman, J.B., Ortiz, J.V., Cioslowski, J., Fox, D.J., Gaussian 09, Revision B.01, Gaussian Inc.: Wallingford, CT, (2010)
44. R.L. DeKock, J.R. Strikwerda, E.X. Yu, *Chemical Physics Letters* **547**, 120 (2012)
45. E. Ley-Koo, S. Rubinstein, *J. Chem. Phys.* **71**, 351 (1979)
46. S. Mateos-Cortes, E. Ley-Koo, S.A. Cruz, *Int. J. Quantum Chem.* **86**, 376 (2002)
47. J.P. Connerade, V.K. Dolmatov, P.A. Lakshmi, S.T. Manson, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **32**, L239 (1999)
48. E.M. Nascimento, F.V. Prudente, N.M. Guimaraes, A.M. Maniero, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **44**, 015003 (2011)
49. J.P. Connerade, V.K. Dolmatov, S.T. Manson, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **33**, L275 (2000)
50. V.K. Dolmatov, J.L. King, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **45**, 225003 (2012)
51. V.K. Dolmatov, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **46**, 095005 (2013)
52. F. Arias de Saavedra, E. Buendía, F.J. Gálvez, *Chem. Phys. Lett.* **763**, 138197 (2021)

Bibliografía

1. G. H. Coccoletzi, L. W. Mochan, *Surf. Sci. Rep.* **57** (2005), 1.
2. W. Jaskólski, *Phys. Rep.* **271** (1996), 1.
3. V. K. Domatov, A. S. Baltenkov, J. P. Connerade, S. Manson, *Radiat. P* **70** (2004), 417.
4. T. Sako, G. H. F. Diercksen, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **36** (2003), 1681.
5. S. A. Cruz, J. Soullard, *Chem. Phys. Lett.* **391** (2004), 138.
6. A. L. Buchachenko, *J. Phys. Chem.* **105** (2001), 5839, y referencias allí incluidas.
7. K. D. Sen, J. Garza, R. Vargas, N. Aquino, *Phys. Lett. A* **295** (2002), 299.
8. J. P. Connerade, V. K. Dolmatov, P. A. Lakshmi, *J. Phys. B:At. Mol. Opt. Phys.* **33** (2000), 251.
9. J. Garza, R. Vargas, A. Vela, *Phys. Rev. E* **58** (1998), 3949.
10. S. A. Cruz, C. Díaz-García, A. P. Pathak, J. Soullard, *Nucl. Instrum. Methods B* **230** (2005), 46.
11. N. Aquino, J. Garza, A. Flores-Riveros, J. F. Rivas-Silva, K. D. Sen, *J. Chem. Phys.* **124** (2006), 054311.
12. A. Banerjee, C. Kamal, A. Chowdhury, *Phys. Lett. A* **350** (2006), 121.
13. X. Wen-Fang, *Chin. Phys. Lett.* **23** (2006), 1742.
14. J. J. Cioslowski, *Am. Chem. Soc.* **113** (1991), 4139.
15. O. Shameema, C. N. Ramachandran, N. Sathyamurthy, *J. Phys. Chem. A* **110** (2006), 2.
16. M. E. Madjet, H. S. Chakraborty, S. T. Manson, *Phys. Rev. Lett.* **99** (2007), 243003.
17. A. Kaczmarek, R. Zaleśny, W. Bartkowiak, *Chem. Phys. Lett.* **449** (2007), 314 and references therein.
18. P. V. Yurenev, A. V. Scherbinin, V. I. Pupyshev, *Int. J. Quantum Chem.* **106** (2006), 2201.
19. Z. K. Tang, Y. Nozue, T. Goto, *J. Phys. Soc. Japan* **61** (1992), 2943.
20. O. A. Yeshchenko, I. M. Dmitruk, S. V. Koryakov, I. P. Pundyk, Y. A. Barkanov, *Solid State Comm.* **133** (2005), 109.
21. M. Bayer, O. Stern, P. Hawrylak, S. Fafard, A. Forchel, *Nature* **405** (2000), 923.
22. J. L. Marin, R. Riera, S. A. Cruz, *J. Phys. C* **10** (1998), 1349.
23. P. Hawrylak, *Phys. Rev. B* **60** (1999), 5597.
24. S. Goldman and C. Joslin, *J. Phys. Chem.* **96** (1992), 6021-6027.
25. Ayala Moreno, Armando. (2019). "Estudio Variacional del Átomo de Hidrógeno Confinado por Fronteras Cerradas y Abiertas" [Tesis de Maestría, UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA - IZTAPALAPA].
26. J. M. Ferreira and C. R. Proetto, *American Journal of Physics* **81** (2013), 860.
27. B. M. Gimarc, *J. Chem. Phys.* **47** (1967), 5110.
28. E. Ley-Koo and S. Rubinstein, *J. Chem. Phys.* **71** (1979), 351-357.

29. H. E. Montgomery Jr. and K. D. Sen, *Phys. Lett. A* **376** (2012), 1992-1996.
30. J. L. Marin and S. A. Cruz, *J. Phys. B: At. Mol. Opt.* **24** (1991), 2899-2907.
31. J. L. Marin and S. A. Cruz, *J. Phys. B: At. Mol. Opt.* **25** (1992), 4365-4371.
32. J. D. Levine, *Phys. Rev.* **140** (1965), A586.
33. S. Satpathy, *Phys. Rev. B* **28** (1983), 4585.
34. A. Flores-Riveros, N. Aquino and H. E. Montgomery Jr. *Physics Letters A* **374** (2010), 1246-1252.
35. N. Aquino. Comunicación privada.
36. A. Frankowski and C. L. Pekeris, *Phys. Rev.* **146** (1966), 46.
37. Y. Accad, C. L. Pekeris and B. Schiff, *Phys. Rev. A* **4** (1971), 516.
38. A. Flores-Riveros and A. Rodríguez-Contreras, *Physics Letters A* **372** (2008), 6175-6182.
39. C. Díaz-García and S. A. Cruz, *Phys. Lett. A* **353** (2006), 332-336.
40. C.L. Pekeris, *Phys. Rev.* **115** (1959), 1216.
41. E. A. Hylleraas, *Astrophys. Norvegica* **32** (1964), 345.
42. C.L. Pekeris, *Phys. Rev.* **126** (1962), 1470.
43. A.R.P. Rau *J. Astrophys. Astr.* **17** (1996), 113.
44. S. A. Cruz and E. Ley-Koo, R. Cabrera-Trujillo, *Phys. Rev. A* **78** (2008), 032905.
45. L. H. Thomas, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **23** (1927), 542-548.
46. E. Fermi, *Rend. Accad., Lincei* **6** (1927), 602-607.
47. P. A. M. Dirac, *Proc. Cambridge Phil.* **25** (1930), 376-385.
48. C. F. Von Weizsäcker, *Z. Physik* **96** (1935), 431-458.
49. M. Brack (1985). Semiclassical description of nuclear bulk properties. In *Density Functional Methods in Physics*. Dreizler, R. M. and da Providencia, J. (eds.). New York: Plenum, 331-379.
50. E. H. Lieb, *Rev. Mod. Phys.* **53** (1981), 603-641.
51. K. Yonei and Y. Tomishima, *J. Phys. Soc. Jpn.* **20** (1965), 1051-1057.
52. W. Yang, *Phys. Rev. A* **34** (1986), 4575-4585.
53. W. P. Wang and R. G. Parr, *Phys Rev A*, **16**, (1977), 891.
54. W. P. Wang, *Phys Rev A*, **25**, (1982), 2901.
55. E. Hernández and J. L. Gázquez, *Phys Rev A*, **25**, (1982), 107.
56. E. Clementi and D. L. Raimondi, *J. Chem. Phys.* **38**, (1963), 2686.
57. P. Csavinsky, *Int. J. Quantum Chem. Quantum Chem. Symp.* **15**, (1981), 387 and references therein.
58. S. A. Cruz and C. Díaz-García, G. Covarrubias, *Int. J. Quantum Chemistry*, **102**, (2005), 897-910.
59. C. Díaz-García and S. A. Cruz, *Int. J. Quantum Chem.* **108**, (2008), 1572.
60. M. Rodríguez-Bautista, C. Díaz-Gracia, A. M. Navarrete-López, R. Vargas and J. Garza, *J. Chem. Phys.* **143**, (2015), 034103.
61. S. A. Cruz, *Advances in Quantum Chemistry*, **57**, (2009), 255-283.
62. E. Clementi and C. Roetti, *At. Data Nucl. Data Tables*, **14**, (1974), 177.
63. Villegas S. Fulgencio, *Revista de investigación Física*, **5**, (2002), 48-50.
64. A. Castellanos Moreno y A. Castellanos Jaramillo, *Revista Mexicana de Física*, **E58**, (2012), 24-35.
65. Z. Romanowski and S. Krukowski, *Acta Physica Polonica A*, **115**, (2009), 663-665.
66. S. A. Cruz, C. Díaz-García, H. Olivares-Pilón and R. Cabrera-Trujillo, *Radiation Effects & Defects in Solids.* **171** (2016), 123-134.

67. E. V. Ludeña, J. Chem. Phys. **69** (1978), 1770.
68. E. V. Ludeña and M. Gregori, J. Chem. Phys. **71** (1979), 2235.
69. S. A. Cruz, C. Díaz-García, D. Garrido-Aguirre and R. Reyes-García, Eur. Phys. J. D **75** (2021), 143.
70. Blundelle, Stephen J. and Blundelle Katherine M. *Concepts in Thermal Physics*. Oxford University Press. New York, 2006.
71. Arfken, George B. and Weber, Hans J. *Mathematical Methods for Physicists*. Sixth Edition. Elsevier Academic Press. San Diego CA, USA.
72. Parr, Robert G. and Yang, Weitao. *Density functional theory of atoms and molecules*. Oxford University Press. New York, 1989.
73. Valenzuela Calahorra, Cristóbal. *Química General. Introducción a la Química Teórica*. Primera Edición. Ediciones Universidad de Salamanca. España, 1995.
74. Abramowitz, Milton and Stegun, Irene. *Handbook of mathematical functions with formulas, graphs and mathematical tables*. United States Department of Commerce, National Bureau of Standards (NBS). United States, 1964.
75. Sakurai J. J. and Napolitano J. *Modern Quantum Mechanics*. Segunda Edición. Editorial Pearson.
76. Atkins, Peter and Friedman, Ronald. *Molecular Quantum Mechanics*. Oxford University Press Inc., New York 2005.
77. Ira N. Levine. *Quantum Chemistry*. Séptima Edición. Editorial Pearson.
78. F. Freund, Journal of Asian Earth Sciences **41** (2011), 383-400.
79. F.G. Allen, G.W. Gobeli, Phys. Rev. **127** (1962), 150.
80. V. K. Dolmatov, S. T. Manson, Phys. Rev. A **82** (2010), 023422.
81. J. P. Connerade, A. G. Lyalin, R. Semaoune, S. K. Semenov, A. V. Solovyov, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **34** (2001), 2505.
82. J. P. Connerade, V. K. Dolmatov, P. A. Lakshmi, S. T. Manson, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **32** (1999), L239.
83. E. M. Nascimento, F. V. Prudente, N. M. Guimaraes, A. M. Maniero, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **44** (2011), 015003.
84. J. P. Connerade, V. K. Dolmatov, S. T. Manson, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **33** (2000), L275.
85. V. K. Dolmatov, J. L. King, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **45** (2012), 225003.
86. V. K. Dolmatov, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **46** (2013), 095005.
87. F. Arias de Saavedra, E. Buendía, F. J. Gálvez, Chem. Phys. Lett. **763** (2021), 138197.



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE EXAMEN DE GRADO

No. 00118

Matrícula: 2201801776

Estudio variacional de átomos multielectrónicos limitados espacialmente por fronteras cerradas y abiertas.

En la Ciudad de México, se presentaron a las 12:00 horas del día 7 del mes de octubre del año 2022 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DR. SALVADOR ANTONIO CRUZ JIMENEZ
DR. REMIGIO CABRERA TRUJILLO
DR. MICHAEL ADAN MARTINEZ SANCHEZ

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último, se reunieron para proceder al Examen de Grado cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS (FISICA)

DE: JOSE ROBERTO REYES GARCIA

y de acuerdo con el artículo 78 fracción III del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

Aprobar

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó al interesado el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.



J. Roberto Reyes Garcia.
JOSE ROBERTO REYES GARCIA
ALUMNO

REVISÓ

Mtra. Rosalia Serfano de la Paz
MTRA. ROSALIA SERFANO DE LA PAZ
DIRECTORA DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

Roman Linares Romero
DR. ROMAN LINARES ROMERO

PRESIDENTE

Salvador Antonio Cruz Jimenez
DR. SALVADOR ANTONIO CRUZ JIMENEZ

VOCAL

Remigio Cabrera Trujillo
DR. REMIGIO CABRERA TRUJILLO

SECRETARIO

Michael Adan Martinez Sanchez
DR. MICHAEL ADAN MARTINEZ SANCHEZ