BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

INSTITUTO DE FÍSICA “LUIS RIVERA TERRAZAS”

“CONFINAMIENTO CUÁNTICO DE ESPECIES ATÓMICAS DE DOS ELECTRONES”

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS (FÍSICA)

PRESENTA

ING. ALEJANDRO RODRÍGUEZ CONTRERAS

ASESOR(ES):

DR. ANTONIO FLORES RIVEROS

SEPTIEMBRE DE 2007

Contenido

Resumen **iv**

Abstract **v**

Introducción **1**

1 Descripción cuántica del problema de 3 cuerpos **4**
1.1 Hamiltoniano 5
1.1.1 Hamiltoniano del movimiento interno 5
1.1.2 Aproximación de masa nuclear infinita 7
1.2 Modelo de partícula independiente 7
1.2.1 Antisimetrización 8
1.2.2 Estado base y primer estado excitado 9
1.2.3 Funciones base 10
1.3 Principio Variacional 11
1.3.1 Método variacional de Rayleigh-Ritz 11
1.4 Aproximación Hartree-Fock 12
1.5 Correlación electrónica 13
1.5.1 Forma exacta de la función de onda y energía de correlación 14
1.5.2 Interacción de configuración 14
1.5.3 Funciones de onda con correlación 15

2 El modelo de confinamiento **17**
2.1 Funciones de onda con factores de corte 18
2.2 Hamiltoniano en coordenadas de Hylleraas 18
2.3 Sistemas atómicos analizados 19
2.4 Átomos hidrogenoides 19

3 Resultados y discusión **21**
3.1 Energías del estado base singulete. 23
3.1.1 Ionización en sistemas confinados 37

3.1.2 Correlación electrónica en sistemas confinados 39
3.2 Energías del primer estado triplete 45

Conclusiones y Perspectivas **52**

Referencias **55**

Resumen

En el presente trabajo se estudian, desde un punto de vista cuántico, efectos de confinamiento en los cinco primeros átomos de la serie isoelectrónica del helio: H^-, He, Li^+, Be^{2+} y B^{3+}, vía un modelo de cavidad esférica impenetrable, haciendo una comparación sistemática de tales efectos entre ellos. En función del radio de confinamiento, se analiza el cambio en las energías del estado base (singulete) y del primer estado triplete, así como en los valores de expectación $\langle r \rangle$ (distancia electrón-núcleo) y $\langle r_{12} \rangle$ (distancia interelectrónica). Adicionalmente, se estudia también la forma en que evoluciona la presión que ejercen las partículas del átomo confinado sobre las paredes de la caja ante cambios del radio de cavidad. Las energías se obtienen mediante la optimización variacional de tres parámetros no lineales (exponentes de funciones tipo Slater) y N ($20 \leq N \leq 25$) coeficientes lineales contenidos en una función de onda que incluye explícitamente la distancia interelectrónica r_{12} y un factor de corte que asegura su desvanecimiento (se anula) en el borde de la cavidad. También se calcula el radio de ionización de cada sistema, que, en este contexto, se define como aquel en el que la especie atómica de dos electrones coexiste con la de un electrón en la cavidad rígida. Para ello, se calculan también las energías del estado base de las especies hidrogenoides (de un electrón), sometidas al mismo tipo de confinamiento, mediante un cálculo variacional donde la función de onda contiene sólo un parámetro no lineal (exponente de una función tipo Slater) y cinco coeficientes lineales, e incluye un factor de corte congruente con la condición a la frontera impuesta por la cavidad esférica finita e impenetrable.

Abstract

From a quantum mechanical point of view, we study spatial confinement effects on the first five atoms of the helium isolectronic series: H^-, He, Li^+, Be^{2+} and B^{3+}, through an impenetrable spherical cavity model where a systematic comparison of such effects among them is made. Ground (singlet) and first excited triplet state energies are obtained as a function of the confinement radius, as well as the expectation values $\langle r \rangle$ (electron-nucleus distance) and $\langle r_{12} \rangle$ (interelectronic distance). In addition, the pressure exerted by the confined particles on the cavity walls under systematic variation of the box radius is also studied. The energies are variationally obtained by optimizing three nonlinear parameters (Slater-type function exponents) and N ($20 \leq N \leq 25$) linear coefficients contained in a wave function whose expansion includes terms that explicitly depend on the interelectronic distance r_{12} and a cut-off factor that ensures its becoming vanishing at the spherical box edge. The ionization radius for each atomic system is also calculated, which, in the present context, is defined as that where the two-electron species and the hydrogenic (one-electron) atom coexist within the confining cavity. In order to obtain such radius it is necessary to calculate the hydrogenic system ground state energies under conditions consistent with the confining spherical box, i.e., they are obtained through a variational calculation where the corresponding wave function includes a cut-off factor and it is optimized with respect to one nonlinear parameter (Slater-type exponent) and five linear coefficients.

Introducción

Uno de los problemas más antiguos en la física es el de tres cuerpos interactuando gravitacionalmente, por ejemplo, el sistema formado por el Sol, la Tierra y Júpiter. Dicho problema cuenta con nueve grados de libertad por lo que para resolverlo analíticamente se necesitan nueve integrales de movimiento con las propiedades dadas por el teorema de Liouville; del problema general únicamente se obtienen seis, siendo necesario el uso de modelos simplificados. De los trabajos realizados por Poincaré y una gran cantidad de científicos se sabe que estos sistemas se comportan caóticamente inclusive en sus versiones más simples y, a pesar de que el uso de computadoras ha facilitado su investigación, se está lejos de un entendimiento completo del problema.[1,2]

Análogamente a las situaciones encontradas en mecánica clásica se encuentran las de especies moleculares y atómicas de tres cuerpos, cuya adecuada descripción únicamente puede realizarse en términos de la mecánica cuántica. Sistemas representativos de tales especies son el ión molecular H^{2+} y el átomo de helio. Estos sistemas están formados por partículas cargadas eléctricamente, núcleos positivos y electrones negativos, interactuando mediante un potencial Coulómbico. La fuerza gravitacional entre éstas es muy pequeña comparada con su fuerza electrostática y generalmente se desprecia. Al igual que en el caso clásico, estos sistemas no cuentan con una solución cuántica analítica y se tiene que recurrir a métodos de aproximación para su estudio. En las especies moleculares la simplificación más empleada es la *aproximación de Born-Oppenheimer*, basada en el hecho de que los núcleos son mucho más masivos que los electrones, haciendo físicamente razonable la suposición de poder separar el movimiento de ambos tipos de partículas, en virtud de la cual se asume que la función de onda electrónica únicamente depende de las posiciones fijas de los núcleos y no de sus momentos.[3,4] En especies atómicas se recurre en forma conceptualmente similar a una *aproximación de masa nuclear infinita*, al ser comparativamente mucho más grande la masa del núcleo que la del electrón. Sin embargo, la principal dificultad en el estudio de estos sistemas proviene de la repulsión electrostática de los electrones. En el método *Hartree-Fock de Campo Auto-consistente* (HF-SCF), el más utilizado en el estudio de sistemas atómicos y moleculares, se reemplaza la interacción instantánea entre electrones por una promediada, de forma tal que el movimiento de cada electrón en el campo efectivo de los electrones restantes queda gobernado por una ecuación de Schrödinger para una partícula.[5] Las energías calculadas por este método tienen asociado un error típico del 1%, el cual puede resultar muy grande para estimar con precisión ciertas propiedades, como por ejemplo, la energía de enlace de los átomos que forman una molécula.[6] Existen varios métodos que representan una mejora al HF-SCF ya que

van más allá de la *aproximación de campo promedio*. Entre estos se encuentran el de *Interacción de Configuración* (CI), el de la inclusión explícita de términos de *correlación electrónica* en la función de prueba, y algunos basados en *teoría de perturbaciones*.[7–9]

El tratamiento que comúnmente se le da a átomos y moléculas se efectúa considerándolos como sistemas libres, aislados de cualquier influencia externa. En la mayoría de los casos esta suposición no conduce a una discrepancia radical de las propiedades cualitativas y cuantitativas observadas experimentalmente, en comparación a las predichas teóricamente. Sin embargo, en el estudio de sistemas que se encuentran, por ejemplo, sujetos a grandes presiones o sometidos a un potencial externo de valor considerable, es preciso emplear modelos que sean congruentes con dichas condiciones.

En el año 1937, Michels, de Boer y Bijl, propusieron un modelo para estudiar los efectos de la presión en un átomo de hidrógeno, confinándolo en una cavidad esférica impenetrable.[10] Desde entonces, se han publicado una gran cantidad de estudios concernientes al análisis de *sistemas atómicos y moleculares confinados* en cavidades de distintas formas, tanto impenetrables como penetrables,[11,12] para lo cual se han empleado métodos analíticos y de aproximación numérica. Entre los primeros, se encuentran el método desarrollado por P. O. Fröman et al. y el presentado por E. Ley-Koo et al. para el caso del hidrógeno confinado.[11,13] Las técnicas de aproximación utilizadas son similares a las que se aplican al caso libre, con las correspondientes modificaciones para que se cumplan las condiciones a la frontera, y van desde cálculos al nivel HF-SCF, CI y perturbativos, hasta el empleo de funciones de prueba con términos explícitos de correlación electrónica.[14–17] En general, lo que se observa es un cambio en las propiedades físicas de los sistemas estudiados al restringir el movimiento de sus electrones a cavidades cada vez más pequeñas. En particular, un incremento en las energías de sus diferentes estados.[18]

Entre las aplicaciones a que dan lugar algunos sistemas confinados se encuentran, por ejemplo, el análisis de las relaciones radio-masa de las enanas blancas,[19] el estudio de las propiedades de átomos y moléculas encapsuladas en el interior de fulerenos o de canales de zeolita[20,21] y en los últimos años, debido al gran avance en la nanotecnología, el estudio de puntos cuánticos, conocidos también como átomos artificiales.[22]

En este trabajo de tesis se estudian algunos efectos inducidos por confinamiento espacial en los primeros cinco átomos de la serie isoelectrónica del helio−números atómicos $Z = 1, \ldots, 5$. El *estudio cuántico* se basa en la solución variacional de la *ecuación de Schrödinger no relativista e independiente del tiempo* de cada sistema, es decir, se determinan los eigenvalores. Las funciones de prueba utilizadas son combinaciones lineales de *funciones Generalizadas de Hylleraas* (GH) de simetría S (puramente radiales), que incluyen explícitamente al término de *correlación electrónica* r_{12}. El confinamiento empleado es el de una cavidad esférica impenetrable, de forma que el movimiento de los electrones está restringido a distancias menores al radio de confinamiento R_c, lo cual se logra incluyendo un *factor de corte* en la función de prueba para asegurar que ésta se anule en el borde de la cavidad. Para cada sistema se calculan las energías del estado fundamental singulete y del primer triplete, obteniendo además para cada uno de ellos los valores de expectación por estado, asociados a las distancias núcleo-electrón $\langle r \rangle$ y electrón-electrón $\langle r_{12} \rangle$, así como la presión ejercida por los electrones en la cavidad, en función del radio de confinamiento R_c. También se determina el *radio de ionización* de cada átomo,

que en este contexto se identifica con el radio de confinamiento para el cual coinciden la energía del sistema de dos electrones y la de la especie hidrogenoide (de un electrón) correspondiente. La energía para esta última se calcula a través de la optimización variacional de una función de prueba expresada por medio de una combinación lineal de funciones radiales (de simetría S) que incluyen un factor de corte para satisfacer la condición a la frontera dictada por el confinamiento de cavidad esférica impenetrable.

Capítulo 1

Descripción cuántica del problema de 3 cuerpos

La descripción de la estructura electrónica de átomos y moléculas es uno de los objetivos principales de la mecánica cuántica. Esto se logra mediante la solución de la ecuación de Schrödinger estacionaria o independiente del tiempo:

$$\mathcal{H}\Psi = \mathcal{E}\Psi. \tag{1.1}$$

El hidrógeno, así como cualquier ión hidrogenoide, es el único sistema atómico que cuenta con solución analítica exacta de esta ecuación.

Para resolver la ecuación de Schrödinger correspondiente a sistemas con más de un electrón o más de un núcleo, es necesario recurrir a métodos de aproximación debido fundamentalmente al hecho de que el Hamiltoniano asociado incluye términos de repulsión interelectrónica, r_{ij}^{-1}. Existen dos enfoques principales para tales métodos: en el primero, cálculos *ab initio*, se elige una forma conveniente de la función de onda y la ecuación de Schrödinger se resuelve *variacionalmente*, donde la precisión de la energía obtenida depende de una elección adecuada de la función de prueba. Sin embargo, el empleo de cálculos ab initio en sistemas grandes (con un gran número de electrones o de núcleos) es computacionalmente muy costoso. Es por ello que a través del segundo enfoque se han desarrollado los llamados *métodos semiempíricos*, que hacen uso de parámetros ajustables a partir de datos experimentales.

Los efectos relativistas en átomos normalmente se desprecian en sistemas con números atómicos $Z < 36$ u.a. Al no incluirlos en el Hamiltoniano es preciso tomar en cuenta al spin como un efecto cuántico *ad hoc*.

Debido al Principo de Exclusión de Pauli, la función de onda total debe ser antisimétrica respecto al intercambio de coordenadas de cualquier par de electrones. Una vez que ésta se ha determinado, se pueden estimar muchas propiedades importantes del sistema.

1.1 Hamiltoniano

El Hamiltoniano cuántico no relativista de un sistema de tres partículas sujetas a interaccciones Coulombianas está dado por:

$$\mathcal{H} = -\sum_{i=1}^{3} \frac{\hbar^2}{2m_i}\nabla_i^2 + \frac{Z_1 Z_3}{|\boldsymbol{\rho}_1 - \boldsymbol{\rho}_3|} + \frac{Z_2 Z_3}{|\boldsymbol{\rho}_2 - \boldsymbol{\rho}_3|} + \frac{Z_1 Z_2}{|\boldsymbol{\rho}_2 - \boldsymbol{\rho}_1|}, \tag{1.2}$$

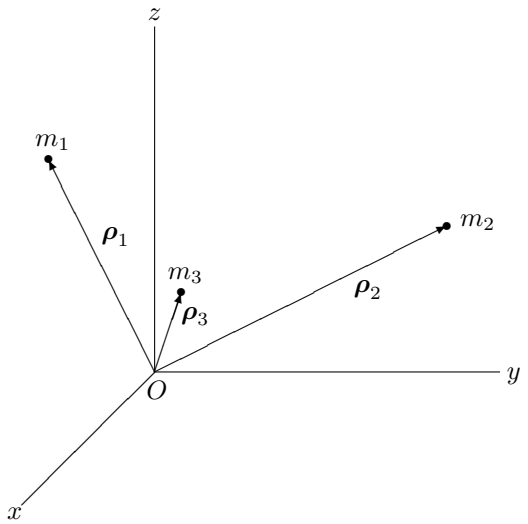

Fig. 1.1: Esquema general del problema de tres cuerpos

donde la masa, la carga y las coordenadas de la partícula i (respecto a un origen arbitrario, O) están representadas por m_i, Z_i y $\boldsymbol{\rho}_i$, respectivamente. Su energía cinética se expresa mediante $\frac{\hbar^2}{2m_i}\nabla_i^2$ y $\frac{Z_i Z_j}{|\boldsymbol{\rho}_i - \boldsymbol{\rho}_j|}$ describe su interacción electrostática con la partícula j.

1.1.1 Hamiltoniano del movimiento interno

En términos de las coordenadas relativas (fig. 1.2):

$$\begin{aligned} \boldsymbol{r}_1 &= \boldsymbol{\rho}_1 - \boldsymbol{\rho}_3, \\ \boldsymbol{r}_2 &= \boldsymbol{\rho}_2 - \boldsymbol{\rho}_3, \\ \boldsymbol{r}_{12} &= \boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2, \end{aligned} \tag{1.3}$$

y de las coordenadas del centro de masa:

$$\boldsymbol{R} = \frac{\sum m_i \boldsymbol{\rho}_i}{\sum m_i} = \frac{\sum m_i \boldsymbol{\rho}_i}{M};\ i = 1 \ldots 3, \tag{1.4}$$

la ecuación (1.2) queda expresada como:

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_{\boldsymbol{R}}^2 + H_{int}, \tag{1.5}$$

con

$$H_{int} = -\frac{\hbar^2}{2m_{13}}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_{23}}\nabla_2^2 - \frac{\hbar^2}{m_3}\boldsymbol{\nabla}_1 \cdot \boldsymbol{\nabla}_2 + \frac{Z_1 Z_3}{r_1} + \frac{Z_2 Z_3}{r_2} + \frac{Z_1 Z_2}{r_{12}}. \tag{1.6}$$

El primer término de la ecuación (1.5) corresponde a la energía cinética de una partícula hipotética de masa M situada en las coordenadas del centro de masa $\boldsymbol{R}$ y físicamente describe el movimiento traslacional del sistema como un todo. Este término es una integral de movimiento, dada la ausencia explícita de las coordenadas del centro de masa en el Hamiltoniano, por lo que puede ignorarse para después, si se requiere, adicionarse a la energía total del sistema.

El segundo término, expresado explícitamente en la ecuación (1.6), describe el comportamiento interno del sistema. Los dos primeros términos de dicha ecuación representan a la energía cinética de dos partículas con masas reducidas m_{13} y m_{23} moviéndose respecto a la partícula 3. El tercer término se conoce como *polarización de masa*. El subíndice en los gradientes y laplacianos indica que éstos se expresan en términos de las coordenadas de la partícula 1 (2), relativas a la partícula 3, es decir, en términos de $\boldsymbol{r}_1$ ($\boldsymbol{r}_2$). La masa reducida de las partículas i y j es:

$$m_{ij} = \frac{m_i m_j}{m_i + m_j}. \tag{1.7}$$

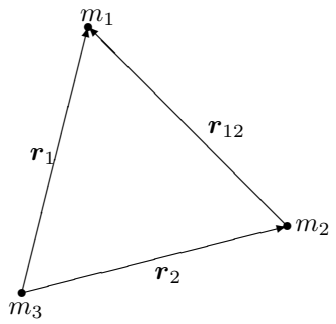

Fig. 1.2: Coordenadas Relativas o Internas

Así pues, el Hamiltoniano interno, H_{int}, corresponde al problema cuántico de un sistema aislado de tres cuerpos que interaccionan Coulómbicamente, por ejemplo: moléculas electrónicas (dos núcleos y un electrón), moléculas muónicas (dos núcleos y un muón), átomos electrónicos (un núcleo y dos electrones) y átomos muónicos (un núcleo y dos muones).

En este trabajo nos enfocaremos al análisis de átomos electrónicos de tres cuerpos confinados espacialmente y, dado que la mayoría de los estudios reportados para átomos confinados hacen uso de la *aproximación de masa nuclear infinita* al expresar el Hamiltoniano correspondiente, nosotros recurriremos a esta misma con el fin de establecer la precisión del método aquí empleado en comparación con algunos de los resultados publicados en la literatura.

1.1.2 Aproximación de masa nuclear infinita

Designando al núcleo como la partícula 3 y a los electrones como las partículas 1 y 2, el Hamiltoniano de la ecuación (1.6) se transforma en:

$$H_{int} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_2^2 - \frac{\hbar^2}{m_N}\boldsymbol{\nabla}_1 \cdot \boldsymbol{\nabla}_2 - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}}, \tag{1.8}$$

donde $-e$ se refiere a la carga de cada electrón, mientras que Ze y m_N a la carga y la masa del núcleo, respectivamente. La masa reducida núcleo-electrón es

$$\mu = \frac{m_e m_N}{m_e + m_N}, \tag{1.9}$$

donde m_e es la masa del electrón.

La masa de un protón es, aproximadamente, 1836 veces mayor que la de un electrón, entonces, es plausible suponer que la masa del núcleo es, en comparación, prácticamente infinita, característica que es aún más marcada para átomos con números atómicos grandes, ya que $m_N \propto Z$.

En el límite de $m_N \to \infty$, la masa reducida núcleo-electrón es igual a la masa de un electrón ($\mu = m_e$), el término de polarización de masa de la ecuación (1.8) es cero $\left(\frac{\hbar^2}{m_N}\boldsymbol{\nabla}_1 \cdot \boldsymbol{\nabla}_2 = 0\right)$ y, por consiguiente, el Hamiltoniano del sistema se reduce a:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}}. \tag{1.10}$$

En esta aproximación, toda corrección debida a la masa del núcleo desaparece y sus coordenadas coinciden con las del centro de masa, es decir, el núcleo está situado en el origen del marco de referencia.

Empleando unidades atómicas, $\hbar = m_e = e = 1$, el Hamiltoniano anterior es de la forma

$$H = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}. \tag{1.11}$$

En estas unidades la longitud se expresa en términos del *radio de Bohr* ($1a_0 = 0.529$ Å) y la energía en *Hartrees* ($1H = 27.212\ eV$). En este trabajo los resultados obtenidos se reportarán en unidades atómicas.

1.2 Modelo de partícula independiente

La ecuación (1.11) puede escribirse como

$$\begin{aligned} H &= \left(-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{Z}{r_1}\right) + \left(-\frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{Z}{r_2}\right) + \frac{1}{r_{12}} \\ &= h(\boldsymbol{r}_1) + h(\boldsymbol{r}_2) + \frac{1}{r_{12}}, \end{aligned} \tag{1.12}$$

donde $h(\boldsymbol{r}_i)$ describe la energía cinética y potencial del electrón i respecto al núcleo.

Si ignoramos la repulsión interelectrónica obtenemos una versión aproximada de este Hamiltoniano:

$$H_{mpi} = h(\boldsymbol{r}_1) + h(\boldsymbol{r}_2). \tag{1.13}$$

Al hacer ésto, la energía cinética y potencial de cada electrón es tratada de forma independiente al movimiento y posición del otro. En la aproximación Hartree-Fock, la interacción entre electrones se incluye en $h(\boldsymbol{r}_i)$ de una forma promedio.

Nótese que $h(\boldsymbol{r}_i)$ es el Hamiltoniano de un ión hidrogenoide, por lo que sus eigenfunciones son los *orbitales atómicos* $1s$, $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$, etc. Representando a cada orbital con el símbolo ϕ_k, tenemos que

$$h(\boldsymbol{r}_i)\phi_k(\boldsymbol{r}_i) = \epsilon_k\phi_k(\boldsymbol{r}_i), \tag{1.14}$$

donde ϵ_k es

$$\epsilon_k = -\frac{1}{2}\frac{Z^2}{n^2} \tag{1.15}$$

y n representa al número cuántico principal del orbital.

Debido a que H_{mpi} es una suma de operadores independientes, sus eigenfunciones son un producto de orbitales atómicos ϕ_k, es decir,

$$H_{mpi}\phi_k(\boldsymbol{r}_1)\phi_l(\boldsymbol{r}_2) = E\phi_k(\boldsymbol{r}_1)\phi_l(\boldsymbol{r}_2), \tag{1.16}$$

donde $E = \epsilon_k + \epsilon_l$.

En esta aproximación, la energía total es igual a la suma colectiva de la energía por cada orbital.

1.2.1 Antisimetrización

Para la descripción adecuada de un electrón es necesario especificar su spin. En el contexto no relativista, esto se hace mediante la introducción de dos funciones ortonormales dependientes de la variable de spin ω, $\alpha(\omega)$ y $\beta(\omega)$, representando al *spin-up* ($\uparrow$) y al *spin-down* ($\downarrow$), respectivamente. Entonces, si multiplicamos a cada orbital atómico por cada una de estas funciones, obtenemos dos *orbitales de spin*

$$\begin{aligned} \chi_{2k-1}(\boldsymbol{x}_i) &= \phi_k(\boldsymbol{r_i})\alpha(\omega_i) \\ \chi_{2k}(\boldsymbol{x_i}) &= \phi_k(\boldsymbol{r_i})\beta(\omega_i). \end{aligned} \tag{1.17}$$

En el modelo de partícula independiente la función de onda del estado base de cualquier sistema atómico de dos electrones puede escribirse como $1s(\boldsymbol{r}_1)\alpha(\omega_1)1s(\boldsymbol{r}_2)\beta(\omega_2)$, sin embargo, tiene la deficiencia de tratar a cada uno de los electrones como partícula distinguible, asociándole al electrón 1 la coordenada de spin ($\uparrow$) y al electrón 2 la coordenada de spin ($\downarrow$). Alternativamente, podemos asignarle al electrón 1 la función $\beta(\omega_1)$ y al electrón 2 la función de spin $\alpha(\omega_2)$ sin que esto represente una mejora a la función de onda anterior.

El *principio de antisimetría*, que es una forma general del *principio de exclusión de Pauli*, requiere que la función de onda de un sistema de más de un electrón sea antisimétrica respecto al intercambio

de las coordenadas espaciales y de spin de cualquier par de electrones. Entonces, ésta no solamente tiene que satisfacer la ecuación de Schrödinger (ec. 1.1) sino que además debe ser antisimétrica, es decir

$$\Phi(\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}_2) = -\Phi(\boldsymbol{x}_2, \boldsymbol{x}_1). \tag{1.18}$$

Considerando que nuestro sistema de dos electrones se encuentra en un estado arbitrario, $\Phi(\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}_2)$, en el que los orbitales de spin ocupados son χ_i y χ_j, la función de onda antisimetrizada es

$$\Phi(\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}_2) = 2^{-1/2}[\chi_i(\boldsymbol{x}_1)\chi_j(\boldsymbol{x}_2) - \chi_j(\boldsymbol{x}_1)\chi_i(\boldsymbol{x}_2)]. \tag{1.19}$$

La ecuación anterior puede escribirse en la forma de un *determinante de Slater*

$$\Phi(\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}_2) = 2^{-1/2} \begin{vmatrix} \chi_i(\boldsymbol{x}_1) & \chi_j(\boldsymbol{x}_1) \\ \chi_i(\boldsymbol{x}_2) & \chi_j(\boldsymbol{x}_2) \end{vmatrix}, \tag{1.20}$$

y se representa como $|\chi_i\chi_j\rangle$.

1.2.2 Estado base y primer estado excitado

En el caso del estado base, $\chi_i = 1s(\boldsymbol{r})\alpha(\omega)$ y $\chi_j = 1s(\boldsymbol{r})\beta(\omega)$, entonces, la ecuación (1.19) se escribe como:

$$\begin{aligned} \Phi_0 &= 2^{-1/2}[1s(\boldsymbol{r}_1)\alpha(\omega_1)1s(\boldsymbol{r}_2)\beta(\omega_2) - 1s(\boldsymbol{r}_1)\beta(\omega_1)1s(\boldsymbol{r}_2)\alpha(\omega_2)] \\ &= 2^{-1/2}[1s(\boldsymbol{r}_1)1s(\boldsymbol{r}_2)][\alpha(\omega_1)\beta(\omega_2) - \beta(\omega_1)\alpha(\omega_2)]. \end{aligned} \tag{1.21}$$

La *configuración electrónica* de este estado se simboliza como $1s^2$.

Para el caso de la configuración $1s2s$ cada uno de los dos electrones puede ocupar cuatro orbitales de spin. Específicamente:

$$\begin{aligned} \chi_1 &= 1s(\boldsymbol{r})\alpha(\omega) \\ \chi_2 &= 1s(\boldsymbol{r})\beta(\omega) \\ \chi_3 &= 2s(\boldsymbol{r})\alpha(\omega) \\ \chi_4 &= 2s(\boldsymbol{r})\beta(\omega) \end{aligned} \tag{1.22}$$

A partir de estos orbitales de spin podemos formar cuatro combinaciones antisimétricas,

$$\Phi_1 = 2^{-1/2}[1s(\boldsymbol{r}_1)2s(\boldsymbol{r}_2) - 2s(\boldsymbol{r}_1)1s(\boldsymbol{r}_2)][\alpha(\omega_1)\alpha(\omega_2)] \tag{1.23}$$

$$\Phi_2 = 2^{-1/2}[1s(\boldsymbol{r}_1)2s(\boldsymbol{r}_2) - 2s(\boldsymbol{r}_1)1s(\boldsymbol{r}_2)]2^{-1/2}[\alpha(\omega_1)\beta(\omega_2) + \beta(\omega_1)\alpha(\omega_2)] \tag{1.24}$$

$$\Phi_3 = 2^{-1/2}[1s(\boldsymbol{r}_1)2s(\boldsymbol{r}_2) - 2s(\boldsymbol{r}_1)1s(\boldsymbol{r}_2)][\beta(\omega_1)\beta(\omega_2)] \tag{1.25}$$

$$\Phi_4 = 2^{-1/2}[1s(\boldsymbol{r}_1)2s(\boldsymbol{r}_2) + 2s(\boldsymbol{r}_1)1s(\boldsymbol{r}_2)]2^{-1/2}[\alpha(\omega_1)\beta(\omega_2) - \beta(\omega_1)\alpha(\omega_2)] \tag{1.26}$$

Estas funciones de onda, junto con la del estado $1s^2$, son eigenfunciones de H_{mpi} y en este esquema las últimas cuatro dan el mismo valor de energía. Sin embargo, tomando en cuenta al término $\frac{1}{r_{12}}$, Φ_1,

Φ_2 y Φ_3 representan un estado *triplemente degenerado* cuyo valor esperado respecto a H (ec. 1.11) es energéticamente menor que el correspondiente a Φ_4.

En la teoría no relativista el Hamiltoniano no depende de las coordenadas de spin, por lo que al calcular la energía total del sistema éstas quedan integradas, y es por ello que podemos trabajar únicamente con la parte espacial de cada función de onda. Como puede verse, la parte espacial del triplete formado en $1s2s$ es antisimétrica mientras que en la de los singuletes, $1s2s$ y $1s^2$, es simétrica.

1.2.3 Funciones base

Aparte del orbital atómico $1s$, los demás tienen nodos radiales, lo que implica una cierta complejidad al calcular las integrales en el procedimiento cuántico. Los *orbitales de Slater* no tienen nodos radiales, por lo que es conveniente su empleo. Las partes angulares de los dos tipos de orbitales son idénticas.

La forma normalizada de un orbital de Slater es

$$\phi(\boldsymbol{r})_{nlm} = \frac{(2\zeta)^{n+1/2}}{[(2n)!]^{1/2}} r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_l^m(\theta, \phi), \tag{1.27}$$

donde el parámetro ζ se conoce como el *exponente de Slater*, y el conjunto $\{n, l, m\}$ corresponde al de los números cuánticos que aparecen en los orbitales hidrogenoides.

Con $n = 1$ y $l = m = 0$ formamos el orbital de Slater $1s$,

$$\phi(\boldsymbol{r}) = \left(\frac{\zeta^3}{\pi}\right)^{1/2} e^{-\zeta r}. \tag{1.28}$$

Con $\zeta = 1$ se obtiene la forma exacta del orbital hidrogenoide $1s$.

El hecho de que los orbitales de Slater no contengan nodos radiales resulta en una pérdida de su ortogonalidad. No obstante, los términos angulares siguen siendo ortogonales entre orbitales con diferentes números cuánticos l o m, aunque los orbitales que difieren en el número cuántico n no lo son.

A pesar de que el manejo matemático de este tipo de orbitales es menos complicado que en el caso de las funciones base hidrogenoides, no son los más empleados en los cálculos de estructuras atómicas y moleculares.

Los *orbitales Gaussianos* simplifican aún más el cálculo de las integrales, pero el precio a pagar es la pérdida de exactitud en la descripción física del problema. La forma del orbital Gaussiano $1s$ es

$$\phi(\boldsymbol{r}) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4} e^{-\alpha r^2}, \tag{1.29}$$

donde el parámetro α es conocido como el *exponente Gaussiano*. Como puede verse, no hay forma de reducir este orbital a la forma exacta de la función hidrogenoide $1s$.

1.3 Principio Variacional

Dado el Hamiltoniano H, existe un conjunto infinito de soluciones exactas a la ecuación de Schrödinger:

$$H\Psi_k = \mathcal{E}_k\Psi_k; \quad k = 0, 1, 2, \ldots \tag{1.30}$$

donde

$$\mathcal{E}_0 \leq \mathcal{E}_1 \leq \mathcal{E}_2 \leq \ldots \leq \mathcal{E}_k \leq \ldots \tag{1.31}$$

Por simplicidad, se ha asumido que el conjunto de eigenvalores $\{\mathcal{E}_k\}$ es discreto. Como H es un operador Hermítico, éstos son reales y sus correspondientes eigenfunciones, Ψ_k, son ortonormales.

La ecuación (1.30), como se dijo anteriormente, sólo puede resolverse exactamente para una cantidad muy limitada de sistemas físicos. Afortunadamente, existe un método muy importante para encontrar soluciones aproximadas a este problema de eigenvalores, basado en un teorema conocido como *principio variacional*:

Dada cualquier función ψ bien comportada y que satisface las condiciones a la frontera apropiadas, el valor de expectación del Hamiltoniano H respecto a ella constituye un límite superior a la energía exacta del estado base.

Es decir,

$$\langle H\rangle = E = \frac{\int \psi^* H\psi dV}{\int \psi^*\psi dV} \geq \mathcal{E}_0. \tag{1.32}$$

La igualdad se cumple únicamente cuando ψ es idéntica a Ψ_0.

Más aún, si ψ se elige de forma que,

$$\int \Psi_0^*\psi dV = \int \Psi_1^*\psi dV = \cdots = \int \Psi_l^*\psi dV = 0; \quad l < k, \tag{1.33}$$

encontramos que:

$$E_k = \frac{\int \psi^* H\psi dV}{\int \psi^*\psi dV} \geq \mathcal{E}_k. \tag{1.34}$$

Entonces, este principio no solamente nos ofrece un límite superior a la energía del estado base, sino que también podemos obtener una cota superior a la energía de cualquier otro estado del sistema.

1.3.1 Método variacional de Rayleigh-Ritz

La función de prueba ψ puede construirse a partir de los miembros de un conjunto completo de funciones base, $\{\phi_k\}$, linealmente independientes entre sí y que satisfacen las condiciones a la frontera del problema:

$$\psi = \sum_{k=1}^{n} C_k\phi_k, \tag{1.35}$$

limitándonos a funciones de prueba reales, de forma que los coeficientes de expansión, C_k, y las funciones base, ϕ_k, también son reales.

Los coeficientes lineales C_k se determinan minimizando el valor de E, es decir, requiriendo que

$$\frac{\partial E}{\partial C_1} = \frac{\partial E}{\partial C_2} = \cdots = \frac{\partial E}{\partial C_n} = 0. \tag{1.36}$$

Insertando ψ en la ecuación (1.32) y aplicando la condición anterior, obtenemos el siguiente sistema de ecuaciones:

$$\begin{array}{llll} C_1\left(H_{11} - ES_{11}\right) & +C_2\left(H_{12} - ES_{12}\right) & +\cdots+ C_n\left(H_{1n} - ES_{1n}\right) & = 0 \\ C_1\left(H_{21} - ES_{21}\right) & +C_2\left(H_{22} - ES_{22}\right) & +\cdots+ C_n\left(H_{2n} - ES_{2n}\right) & = 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ C_1\left(H_{n1} - ES_{n1}\right) & +C_2\left(H_{n2} - ES_{n2}\right) & +\cdots+ C_n\left(H_{nn} - ES_{nn}\right) & = 0 \end{array} \tag{1.37}$$

donde

$$S_{ij} \equiv \int \phi_i^* \phi_j dV = \int \phi_i \phi_j dV \tag{1.38}$$

y

$$H_{ij} \equiv \int \phi_i^* H \phi_j dV = \int \phi_i H \phi_j dV. \tag{1.39}$$

Las ecuaciones (1.37) solamente pueden tener una solución distinta a la trivial,
$(C_1 = C_2 = \cdots = C_n = 0)$, si

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & \cdots & H_{1n} - ES_{1n} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & \cdots & H_{2n} - ES_{2n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ H_{n1} - ES_{n1} & H_{n2} - ES_{n2} & \cdots & H_{nn} - ES_{nn} \end{vmatrix} = 0 \tag{1.40}$$

La expansión de esta determinante genera una ecuación de orden n para E, cuyas soluciones:

$$E_0 \leq E_1 \leq \cdots \leq E_{n-1}, \tag{1.41}$$

son límites superiores a los distintos eigenvalores exactos del problema.

Sustituyendo cualquiera de las energías variacionales E_k en las ecuaciones (1.37), podemos determinar a los coeficientes de expansión $\{C_k\}$ y, así mismo, a la función de onda variacional ψ, que es una aproximación a la eigenfunción exacta del k-ésimo estado del sistema.

A medida que el número de funciones base empleadas en la ecuación (1.35) es mayor, la función de onda variacional ψ se aproximará cada vez más a la función de onda exacta del sistema.

1.4 Aproximación Hartree-Fock

La aproximación Hartree-Fock es el método más empleado para el estudio de átomos y moléculas, constituyendo generalmente el primer paso en procedimientos que incluyen efectos de correlación electrónica. La esencia de esta aproximación es el reemplazo de un problema de muchos electrones por uno de un electrón en el que la repulsión electrostática es tratada en una forma promedio.

En el caso general, la ecuación de Hartree-Fock es,

$$f(i)\chi(\boldsymbol{x}_i) = \epsilon\chi(\boldsymbol{x}_i), \tag{1.42}$$

donde el operador de Fock, $f(i)$, es un operador efectivo de un electrón de la forma

$$\begin{aligned} f(i) &= -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^{M}\frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} + v^{HF}(i) \\ &= h(i) + v^{HF}(i). \end{aligned} \tag{1.43}$$

El subíndice α se refiere a las coordenadas nucleares en la molécula.

El término $v^{HF}(i)$ representa al *potencial promedio* que experimenta el i-ésimo electrón debido a los otros electrones y, por lo tanto, depende de los demás orbitales de spin. Entonces, el operador Fock, matemáticamente caracterizado como de tipo no local, depende de sus eigenfunciones por lo que la ecuación (1.42) debe resolverse iterativamente. A este procedimiento se le llama *método de campo autoconsistente*.

En principio, existe un número infinito de soluciones a la ecuación de Hartree-Fock. Sin embargo, en la práctica, ésta se resuelve expandiendo cada orbital atómico en términos de un conjunto de K funciones espaciales $\{\phi_\mu(\boldsymbol{r})\}$ y con ello obtenemos K orbitales atómicos

$$\phi_i = \sum_{\mu=1}^{K} C_{\mu i}\phi_\mu, \quad i = 1\ldots K, \tag{1.44}$$

y podemos formar un conjunto de $2K$ orbitales de spin: K con spin α y K con spin β. Para un sistema de N electrones existe un número igual de orbitales de spin ocupados $\{\chi_a\}$ y $2K-N$ orbitales de spin desocupados $\{\chi_r\}$. Al sustituir ambas expresiones en el problema de eigenvalores se obtiene una matriz de ecuaciones para los coeficientes de expansión, $C_{\mu i}$.

Para un sistema de dos electrones el estado base Hartree-Fock se representa por el determinante de Slater $\Phi_0 = |\chi_1\chi_2\rangle$. Entre más completo sea el conjunto de funciones base $\{\phi_\mu\}$, el valor de expectación $E_0 = \langle\Phi_0|H|\Phi_0\rangle$, donde H incluye al término de repulsión electrónica, será menor. A medida que aumenta el tamaño de la base, la energía Hartree-Fock E_0 disminuirá hasta que se alcance el *límite Hartree-Fock*.

Es importante señalar que aun incluyendo la interacción entre electrones r_{12}^{-1} en el Hamiltoniano, la función de onda del estado base puede representarse mediante un determinante de Slater. Esta es la idea fundamental de la aproximación Hartree-Fock con la que pueden ser descritas algunas propiedades físicas del sistema a través de una función de onda que, al igual que en el modelo de partícula independiente, es el producto de orbitales atómicos.

1.5 Correlación electrónica

Consideremos a la función de onda empleada en la ecuación (1.16): $\phi_k(\boldsymbol{r}_1)\phi_l(\boldsymbol{r}_2)$. La probabilidad de que el electrón 1 esté ubicado en un elemento de volumen $d\boldsymbol{r}_1$ mientras que el electrón 2 se encuentra

en $d\boldsymbol{r}_2$, es igual a la probabilidad que tiene el eletrón 1 de estar en $d\boldsymbol{r}_1$ por la probabilidad de que el electrón 2 esté en $d\boldsymbol{r}_2$,

$$\left|\phi_k\left(\boldsymbol{r}_1\right)\phi_l\left(\boldsymbol{r}_2\right)\right|^2 d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2 = \left|\phi_k\left(\boldsymbol{r}_1\right)\right|^2 d\boldsymbol{r}_1 \left|\phi_l\left(\boldsymbol{r}_2\right)\right|^2 d\boldsymbol{r}_2. \tag{1.45}$$

Con este tipo de funciones el movimiento de cada electrón es independiente de la posición del otro. Sin embargo, físicamente esto no sucede. Los dos electrones se repelen instantáneamente el uno al otro por la interacción Coulómbica existente entre ellos, es decir, cada electrón evita regiones espaciales ocupadas por el otro, de forma tal que sus movimientos están *explícitamente correlacionados*.

Al utilizar funciones de onda antisimetrizadas (ec. 1.19), se introducen efectos de *correlación de intercambio*, lo que significa que el movimiento de dos electrones con spines paralelos está correlacionado. Aunque, como el movimiento de electrones con spines opuestos permanece independiente, es común decir que este tipo de funciones no están correlacionadas.

1.5.1 Forma exacta de la función de onda y energía de correlación

El determinante de Slater $|\chi_i\chi_j\rangle$ representa cualquier estado del sistema de dos electrónes en la teoría Hartree-Fock. Con un número infinito de funciones base podemos construir un número infinito de determinantes.

De todos los estados Hartree-Fock, la combinación lineal

$$\Phi(\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}_2) = \sum_{i<j}^{\infty} 2^{1/2} b_{ij} \left|\chi_i\chi_j\right\rangle \tag{1.46}$$

determina la *forma exacta* de la función de onda de cualquier estado del sistema de dos electrones−en el contexto no relativista y con las aproximaciones hechas en el Hamiltoniano.

En este sentido, a la diferencia entre la energía exacta del estado base $\mathcal{E}_0$ y la energía del límite Hartree-Fock E_0 se le denomina *energía de correlación*

$$E_{corr} = \mathcal{E}_0 - E_0 \tag{1.47}$$

1.5.2 Interacción de configuración

Al método *ab initio* en el que la función de onda se expresa de la forma (1.46) se le conoce como *interacción de configuración* y representa una mejora al método Hartree-Fock ya que incluye correlación electrónica.

El uso de un conjunto infinito de funciones base $\{\phi_\mu\}$ es por supuesto técnicamente imposible en la práctica, así pues, por ejemplo, con un conjunto de $2K$ orbitales de spin $\{\chi_i\}$ se pueden generar

$$\left(\begin{array}{c} 2K \\ 2 \end{array}\right) = \frac{(2K)!}{2!(2K-2)!} \tag{1.48}$$

determinantes de Slater para un sistema de 2 electrones. Entonces, a medida que se incrementa el número de funciones base, la cantidad de determinantes que pueden construirse aumenta considerablemente y el problema de diagonalizar la matriz del Hamiltoniano se torna muy complicado. Sin embargo, podemos descartar el uso de varias de éstas ya que por argumentos de simetría algunas no contribuyen.

Los coeficientes de expansión b_{ij} se determinan variacionalmente usando como función de prueba a $\Phi(\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}_2)$, dada en la ecuación (1.46).

Interacción de Configuración es un método que ofrece la solución de la ecuación de Schrödinger no relativista con la exactitud deseada. Mientras más completo sea el conjunto de funciones base empleado y mayor sea el número de determinantes de Slater considerados en la expansión, la energía calculada se aproximará a su valor exacto. Sin embargo, la convergencia a la solución exacta es sumamente lenta debido a la gran cantidad de integrales que necesitan calcularse. Por ejemplo, usando una base de 20 funciones espaciales obtendríamos 40 orbitales de spin y necesitaríamos diagonalizar una matriz de 780 x 780.

1.5.3 Funciones de onda con correlación

La inclusión de la distancia interelectrónica r_{ij} en la función de onda es una forma muy económica de obtener resultados bastante precisos, con errores del orden de 10^{-6} Hartrees, que es algo difícil de lograr utilizando la mayoría de los demás métodos teóricos.

Se han desarrollado y propuesto muchas formas de incluir al término r_{ij}. Estos pueden dividirse en dos grupos, dependiendo de la forma usada para la distancia interelectrónica. En el primero, ésta es r_{ij}^n, mientras que en el segundo el factor de correlación es de la forma $e^{-\alpha r_{ij}}$. En el segundo caso, también es muy usada la dependencia Gaussiana $e^{-\alpha {r_{ij}}^2}$. De cualquier manera, con este tipo de funciones se obtienen energías muy precisas aunque su aplicación está limitada a sistemas atómicos y moleculares muy pequeños.

Para sistemas de dos electrones pueden proponerse funciones de onda de gran precisión que constan simplemente de un producto de orbitales atómicos multiplicado por una expansión en coordenadas electrónicas, tal como las funciones de onda tipo *Hylleraas*

$$\psi\left(r_1, r_2, r_{12}\right) = e^{-\alpha_1 r_1} e^{-\alpha_2 r_2} \sum_{klm} C_{klm} \left(r_1 + r_2\right)^k \left(r_1 - r_2\right)^l r_{12}^m, \tag{1.49}$$

en las que los parámetros α_i y C_{klm} son optimizados variacionalmente.

Los *Geminales de Slater*, utilizados ampliamente en cálculos atómicos, son de la forma

$$\psi\left(r_1, r_2, r_{12}\right) = \sum_{k}^{N} C_k e^{-\alpha_k r_1 - \beta_k r_2 - \gamma_k r_{12}}, \tag{1.50}$$

donde los coeficientes lineales C_k se obtienen variacionalmente y los parámetros no lineales α_k, β_k y γ_k toman valores aleatorios dentro de un intervalo definido. Este procedimiento es conocido como *random tempering*.

Una generalización que incluye ambos tipos de dependencia en la distancia interelectrónica conduce a funciones base que se les denomina como *Generalizadas de Hylleraas*, que son una combinación de Geminales de Slater y funciones de Hylleraas:

$$\psi\left(r_1, r_2, r_{12}\right) = \sum_{k}^{N} C_k r_1^{n_k} r_2^{m_k} r_{12}^{l_k} e^{-\alpha_k r_1 - \beta_k r_2 - \gamma_k r_{12}}. \tag{1.51}$$

Los parámetros asociados se calculan de manera similar a los que aparecen en los Geminales de Slater.

Capítulo 2

El modelo de confinamiento

La compresión ejercida sobre un átomo puede simularse a través de un modelo en el que se le considera contenido en una cavidad de paredes impenetrables.

El potencial empleado es una cavidad esférica rígida en la que están atrapadas las partículas del átomo,

$$V(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) = \left\{ \begin{array}{lll} -(Z/r_1) - (Z/r_2) + (1/r_{12}) & ; & r_1 < R_c, \quad r_2 < R_c \\ & & \\ \infty & ; & r_1 \geq R_c, \quad r_2 \geq R_c \end{array} \right\}, \tag{2.1}$$

donde R_c representa el *radio de confinamiento* y los electrones están restringidos a moverse en el interior de la esfera de tal radio. La probabilidad de que alguno de los dos electrones abandone la cavidad es cero y, por lo tanto, la función de onda utilizada para la descripción del problema se anula en el borde.

Existen dos situaciones para los valores de R_c: A medida que éste se incrementa el problema se parece cada vez más al caso de un átomo libre, es decir, en el límite de $R_c \to \infty$, las propiedades físicas del sistema son las mismas que encontramos en el modelo sin confinamiento. El otro extremo es el que presenta propiedades de mayor interés, por lo que haremos particular énfasis en nuestro análisis cuando $R_c \ll$ al valor esperado de la distancia núcleo-electrón para el átomo libre en su estado fundamental. En este último caso, dado el considerable incremento en energía cinética inducido por condiciones de alto confinamiento, la situación física se asemeja a la encontrada en el modelo de dos partículas libres encerradas en una caja esférica.

En función del radio de confinamiento R_c se determinarán las energías del singulete $1s^2$ y del triplete $1s2s$, además de otras propiedades interesantes, tales como la presión, las distancias promedio núcleo-electrón e interelectrónica y los radios de ionización.

2.1 Funciones de onda con factores de corte

La función de onda empleada consta de una expansión lineal de N funciones base Generalizadas de Hylleraas

$$\psi(r_1, r_2, r_{12}) = \sum_k^N C_k(1 \pm P_{12}) r_1^{n_k} r_2^{m_k} r_{12}^{l_k} e^{-\alpha r_1 - \beta r_2 - \gamma r_{12}} \times F_c(r_1, r_2), \tag{2.2}$$

donde se introduce el factor de corte

$$F_c(r_1, r_2) = \left(1 - \frac{r_1}{R_c}\right)\left(1 - \frac{r_2}{R_c}\right), \tag{2.3}$$

a fin de satisfacer la condición a la frontera impuesta por el potencial (2.1), es decir,

$$\psi(r_1, r_2, r_{12}) = 0; \;\; r_1 \geq R_c, \;\; r_2 \geq R_c. \tag{2.4}$$

Nótese que el factor de corte, al ser simétrico respecto al intercambio de coordenadas r_1 y r_2, no afecta la simetría propia de la función de onda, ya sea para describir un estado singulete o un triplete. (Cuando se calculan propiedades para el átomo libre, $R_c \to \infty$, F_c se omite, o más concretamente, se hace igual a 1.)

La ecuación (2.2) es de hecho la parte espacial de la función de onda total. Dado que la función de onda no relativista siempre puede representarse como un producto de las partes espaciales y de spin, ambas con simetrías opuestas respecto a la permutación de electrones−denotada por P_{12}−uno puede omitir las funciones de spin y usar únicamente la parte espacial de la función de onda.

La relación implícita con la parte de spin está dada en virtud de la simetría de la función de onda espacial. En la ecuación (2.2), el signo "+" (combinación simétrica) se refiere a la de un estado singulete, mientras que el signo "−" (combinación antisimétrica) indica la de un triplete.

2.2 Hamiltoniano en coordenadas de Hylleraas

Dado que la función de onda depende de r_1, r_2 y r_{12}, es conveniente expresar al Hamiltoniano (1.11) en términos de las mismas variables. Entonces,

$$\begin{aligned} H \;\; = \;\; & -\tfrac{1}{2}\left(\tfrac{\partial^2}{\partial {r_1}^2} + \tfrac{2}{r_1}\tfrac{\partial}{\partial r_1} + \tfrac{\partial^2}{\partial {r_{12}}^2} + \tfrac{2}{r_{12}}\tfrac{\partial}{\partial r_{12}} + 2\hat{r}_1 \cdot \hat{r}_{12}\tfrac{\partial^2}{\partial r_1 r_{12}}\right) \\ & -\tfrac{1}{2}\left(\tfrac{\partial^2}{\partial {r_2}^2} + \tfrac{2}{r_2}\tfrac{\partial}{\partial r_2} + \tfrac{\partial^2}{\partial {r_{12}}^2} + \tfrac{2}{r_{12}}\tfrac{\partial}{\partial r_{12}} - 2\hat{r}_2 \cdot \hat{r}_{12}\tfrac{\partial^2}{\partial r_2 r_{12}}\right) \\ & -\tfrac{Z}{r_1} - \tfrac{Z}{r_2} + \tfrac{1}{r_{12}}, \end{aligned} \tag{2.5}$$

donde $\hat{r}_1$, $\hat{r}_2$ y $\hat{r}_{12}$ representan los vectores unitarios de las distancias vectoriales núcleo-electrón $\vec{r}_1$, $\vec{r}_2$ e interelectrónica $\vec{r}_{12}$, respectivamente.

2.3 Sistemas atómicos analizados

Como se ha mencionado anteriormente, se estudiarán las propiedades, bajo la influencia del confinamiento, del átomo de helio y de los iones H^-, Li^+, Be^{2+} y B^{3+}. En la tabla siguiente, se muestran las cargas nucleares de cada sistema.

Átomo	Z
H^-	1
He	2
Li^+	3
Be^{2+}	4
B^{3+}	5

Tabla 2.1: Números atómicos de los sistemas estudiados.

Debido a que para átomos con bajo número atómico Z la atracción ejercida por el núcleo sobre los electrones es menor que en átomos con mayor carga nuclear, los electrones se encuentran en promedio más alejados en los primeros que en los segundos. Se podría esperar entonces que en un intervalo dado de distancias de confinamiento R_c el modelo aquí empleado arrojase resultados comparativamente más precisos para los sistemas atómicos de alto valor en Z. El razonamiento para lo anterior es el siguiente: Los sistemas de mayor carga nuclear son de manera natural (como átomos libres) más "compactos"−manteniendo más cerca a sus electrones−por lo que el efecto de confinamiento sería menos pronunciado en relación a las especies de bajo valor en Z. Por otra parte, la precisión lograda en un cálculo variacional depende del método particular utilizado (tipo de expansión de la función de prueba, tamaño de la misma, si incluye o no términos de correlación, etc.), lo cual se conoce en base a una larga experiencia de cálculos reportados en la literatura, *pero aplicados a sistemas libres*. En cambio, en el análisis de sistemas confinados no se cuenta con un conocimiento claro de la precisión comparativa de los métodos que han sido aplicados para el estudio de su estructura electrónica en tales condiciones. *Es por ello que un método variacional aplicado a un átomo "mínimamente sensible" a un cierto régimen de confinamiento, se puede considerar casi tan igualmente preciso como si se aplicase al estudio del átomo libre.*

2.4 Átomos hidrogenoides

Para calcular de manera congruente los radios de ionización de los sistemas de dos electrones, es necesario obtener variacionalmente las energías del estado base de los átomos hidrogenoides (de un electrón): H, He^+, Li^{2+}, Be^{3+} y B^{4+}, atrapados en una cavidad esférica impenetrable descrita por el

potencial

$$V(\boldsymbol{r}) = \left\{ \begin{array}{ccc} -Z/r & ; & r < R_c \\ & & \\ \infty & ; & r \geq R_c \end{array} \right\}, \tag{2.6}$$

como función del radio de confinamiento.

El Hamiltoniano empleado para el estudio de estos sistemas, expresado en unidades atómicas, es

$$H(\boldsymbol{r}) = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z}{r}, \tag{2.7}$$

siendo Z la carga nuclear, mientras que la función de onda utilizada es de la forma

$$\psi(r) = \sum_k^N C_k r^{n_k} e^{-\alpha r} \left(1 - \frac{r}{R_c}\right), \tag{2.8}$$

donde, tal como en la ecuación (2.2), el factor de corte asegura el desvanecimiento de la función de onda en las paredes de la cavidad esférica.

La solución exacta de los iones hidrogenoides sometidos a un confinamiento de este tipo es conocida,[13] sin embargo, al constar formalmente de una serie de sumas infinitas, resulta más conveniente−para propósitos prácticos−calcularla variacionalmente. Además, esto le da congruencia a nuestro estudio, ya que para determinar los tamaños de caja a los que se ionizan los átomos de dos electrones, es necesario comparar las energías de ambos tipos de sistemas.

Capítulo 3

Resultados y discusión

Los cálculos se efectuaron con un programa desarrollado por el asesor de tesis, en el que se utiliza una subrutina de optimización−tomada de la paquetería IMSL−basada en un método numérico Pseudo-Newton-Raphson para minimizar la ecuación:

$$E = \frac{\int \psi^* H \psi dV}{\int \psi^* \psi dV},$$

donde H es el Hamiltoniano expresado en coordenadas de Hylleraas (ec. 2.5) y ψ es la función de onda (2.2). El diferencial de volumen es:

$$dV = 8\pi^2 r_1 r_2 r_{12} dr_1 dr_2 dr_{12}. \tag{3.1}$$

Los parámetros de optimización son los coeficientes de expansión C_k y los exponentes α, β y γ de la ecuación de onda, considerándose aceptables los valores de energía variacional E cuyos gradientes numéricos estuvieran en el rango $[10^{-6}, 10^{-4}]$.

Nuestro interés en este estudio no es presentar un análisis de convergencia y precisión de la energía obtenida ante variación sistemática de la dimensión de la base, sino más bien aplicar el método variacional para describir cuánticamente la suceptibilidad de la energía y otras propiedades físicas de las especies atómicas aquí consideradas, al ser sometidas a condiciones de confinamiento.

Así pues, se eligió una expansión de 25 términos para la función de onda de Hylleraas, pudiendo calificarse de tamaño moderado y que poseyendo el importante rasgo de incorporar correlación electrónica en forma explícita, podría considerársele de precisión bastante razonable, aun aplicada al estudio variacional de átomos de 2 electrones en ausencia de confinamiento.

Para una expansión de 25 términos, los valores de las potencias n_k, m_k y l_k, correspondientes a las coordenadas r_1, r_2 y r_{12}, se asignaron originalmente tal como se especifican en la tabla (3.1).

$\boldsymbol{k}$	n_k	m_k	l_k	$\boldsymbol{k}$	n_k	m_k	l_k	$\boldsymbol{k}$	n_k	m_k	l_k
1	0	0	0	**11**	0	1	2	**21**	0	2	2
2	0	0	1	**12**	0	2	1	**22**	2	0	2
3	0	1	0	**13**	1	0	2	**23**	2	2	0
4	1	0	0	**14**	2	0	1	**24**	0	1	3
5	0	1	1	**15**	1	2	0	**25**	1	0	3
6	1	0	1	**16**	2	1	0	-	-	-	-
7	1	1	0	**17**	0	0	3	-	-	-	-
8	0	0	2	**18**	0	3	0	-	-	-	-
9	0	2	0	**19**	3	0	0	-	-	-	-
10	2	0	0	**20**	1	1	1	-	-	-	-

Tabla 3.1: Esquema A para la expansión de la función de onda

Al utilizar esta particular base (Esquema A) se presentaron algunas dificultades en la convergencia numérica de la energía durante la optimización, cuya causa la hemos atribuido al llamado problema de dependencia lineal que comúnmente se presenta en cálculos de ortogonalización de la matriz Hamiltoniana $\langle\psi|H|\psi\rangle$ respecto a la matriz de norma $\langle\psi|\psi\rangle$, cuando ésta se expresa en una base de funciones no ortogonales (que en nuestro caso son tipo Hylleraas). (*Durante el procedimiento de ortogonalización la matriz de norma se diagonaliza y algunos de sus eigenvalores son en ocasiones muy pequeños, lo que conduce a un problema numérico de convergencia que se conoce como dependencia lineal de la base. En lenguaje práctico y sin entrar en detalles técnicos, este problema implica que algunos de los términos de la base contribuyen al mismo grado, es decir, sus coeficientes C_k resultan ser iguales o muy cercanos en magnitud entre sí−de hecho, tienden a ser igual a 1.0−lo cual refleja el hecho de manifestar dependencia lineal. Esta característica se interpreta como la incapacidad de la base para mejorar variacionalmente la energía al incluir varios términos que contribuyen al mismo grado pues cualquiera de ellos podría expresarse en función de los demás o, en otras palabras, su presencia es redundante.*) Cuando en esta base los valores de los exponentes α y β son muy cercanos entre sí se puede observar que los términos de la forma $(1+P_{12})\, r_1^n\, r_2^m\, r_{12}^l\, e^{-\alpha r_1-\beta r_2-\gamma r_{12}}$ y $(1+P_{12})\, r_1^m\, r_2^n\, r_{12}^l\, e^{-\alpha r_1-\beta r_2-\gamma r_{12}}$, tales como los correspondientes a $\{k=3$ y $k=4\}$, $\{k=9$ y $k=10\}$ y algunos otros (ver tabla 3.1), son prácticamente coincidentes. (*En la región de alto confinamiento los dos electrones adquieren tal energía cinética que prácticamente se comportan como partículas libres indistinguibles, lo cual se refleja en una función de onda que los describe indistintamente a través de exponentes α y β cuyos valores son casi iguales.*) Debido a ello se propuso una expansión alternativa (tabla 3.2: Esquema B), evitando así problemas de convergencia a los que da lugar en ocasiones la base anterior.

El esquema A se empleó en los cálculos de las propiedades de los átomos desde un régimen sin confinamiento ($R_c \to \infty$) hasta el radio de cavidad esférica en el que para cada sistema se empezaron a detectar los problemas de convergencia mencionados anteriormente. A partir de ahí, y hacia radios menores, se usó el esquema B.

$\boldsymbol{k}$	n_k	m_k	l_k	$\boldsymbol{k}$	n_k	m_k	l_k	$\boldsymbol{k}$	n_k	m_k	l_k
1	0	0	0	**11**	0	3	1	**21**	2	3	0
2	0	0	1	**12**	1	2	1	**22**	0	5	1
3	0	1	0	**13**	0	4	0	**23**	1	4	1
4	0	1	1	**14**	1	3	0	**24**	2	3	1
5	0	2	0	**15**	2	2	0	**25**	0	6	0
6	1	1	0	**16**	0	4	1	-	-	-	-
7	0	2	1	**17**	1	3	1	-	-	-	-
8	1	1	1	**18**	2	2	1	-	-	-	-
9	0	3	0	**19**	0	5	0	-	-	-	-
10	1	2	0	**20**	1	4	0	-	-	-	-

Tabla 3.2: Esquema B para la expansión de la función de onda

En el estudio de todos los sistemas, con excepción del ión H^-, se utilizaron 25 términos en la expansión de la función de onda. En el caso de este ión se emplearon 20 términos dado que al intentar describirlo con una base mayor se observó que la convergencia en la energía era desfavorable debido al carácter difuso de este átomo (sus electrones se encuentran débilmente atraídos por la carga nuclear $Z = 1$).

Dado que el estado base del helio−y de los demás miembros de su serie isoelectrónica−corresponde a un singulete, el cálculo de su energía requiere utilizar la combinación simétrica al construir la función de onda, usando en cambio la combinación antisimétrica (ver ec. 2.2) para el cálculo de la energía del primer estado triplete.

3.1 Energías del estado base singulete.

Un átomo es un sistema ligado ($E < 0$), es decir, la parte dominante de la energía total es la atracción de los electrones ejercida por el núcleo, la cual depende *explícitamente* de la carga nuclear, Z. Entonces, de forma natural, los electrones de una especie atómica con mayor carga nuclear están, en promedio, más cercanos al núcleo, mientras que cuando la atracción nuclear es débil, éstos se mantienen más alejados. Por ello se espera que al confinar a los átomos en cavidades esféricas cada vez más pequeñas, el efecto de compresión comience a ser evidente a partir de radios diferentes para cada sistema. De hecho, tales radios resultan ser menores mientras mayor es la carga nuclear del átomo.

En la tabla (3.3) se muestran los valores obtenidos (en unidades atómicas, u. a.) de la energía total E, cinética T y potencial V de los sistemas estudiados en ausencia de confinamiento, así como las distancias promedio $\langle r \rangle$ y $\langle r_{12} \rangle$ a las que los electrones se encuentran separados del núcleo y entre sí, respectivamente. Puede notarse como en todos los casos se cumple la relación $E = -T$ lo que refleja el hecho de satisfacerse el teorema del virial $2T + V = 0$, formalmente exacto cuando se calculan estas cantidades como valores esperados respecto a una función de onda exacta y válido estrictamente para

especies atómicas libres. (*Numéricamente, los valores del virial satisfacen la relación* $|2T + V| = \eta$*, donde* η *está en el intervalo* $[10^{-7},\ 10^{-4}]$ *y las funciones de onda respecto a las cuales se calculan los valores de expectación son variacionales. Por otra parte, tal valor de* η *denota la calidad de las funciones de onda cuyos eigenvalores más bajos reproducen con bastante precisión a las energías*[23] *−a la fecha, consideradas exactas− de los sistemas estudiados.*) Del teorema del virial se infiere entonces que, al ser $E = T + V$, la energía total $E = T - 2T = -T$. Los valores de T crecen y los valores de V se hacen paulatinamente más negativos, al ser mayores las cargas nucleares de las especies atómicas consideradas. Lo primero se debe a que los electrones se desplazan a mayor velocidad a lo largo de órbitas más próximas al núcleo y lo segundo obedece al hecho de que los electrones son atraídos más fuertemente por la creciente carga nuclear.

	$\mathbf{B}^{3+}$	$\mathbf{Be}^{2+}$	$\mathbf{Li}^{+}$	**He**	$\mathbf{H}^{-}$
E	−22.0309	−13.6555	−7.2799	−2.9037	−0.5277
T	22.0308	13.6555	7.2799	2.9037	0.5277
V	−44.0617	−27.3110	−14.5598	−5.8074	−1.0555
$\langle r \rangle$	0.3246	0.4143	0.5728	0.9294	2.7048
$\langle r_{12} \rangle$	0.4824	0.6188	0.8623	1.4220	4.4023
η	1.486(−4)	4.707(−5)	3.864(−6)	1.088(−5)	2.587(−7)

Tabla 3.3: Valores esperados de las energías total (E), cinética (T) y potencial (V) respecto al estado fundamental para los cinco primeros miembros de la serie isoelectrónica del helio, así como también las distancias promedio núcleo-electrón ($\langle r \rangle$) e interelectrónica ($\langle r_{12} \rangle$). El número entre paréntesis (n) indica el orden de magnitud (10^n) de la relación del virial η.

La magnitud de la distancia interelectrónica cumple la siguiente relación:

$$|\boldsymbol{r}_1| - |\boldsymbol{r}_2| \leq |\boldsymbol{r}_{12}| \leq |\boldsymbol{r}_1| + |\boldsymbol{r}_2| \,. \tag{3.2}$$

Como ambos electrones son indistinguibles, $\langle r_1 \rangle = \langle r_2 \rangle$, y de la ecuación (3.2) tenemos que:

$$0 \leq \langle r_{12} \rangle \leq 2 \langle r \rangle \,. \tag{3.3}$$

Entonces, en promedio, los electrones se encuentran alejados uno del otro a una distancia menor o igual al doble de la distancia núcleo-electrón.

De la tabla (3.3), tenemos que $\langle r_{12} \rangle / \langle r \rangle$ toma valores entre 1.49 y 1.63, por lo que, tanto en presencia como en ausencia de confinamiento, ocurre que

$$\langle r_{12} \rangle > \langle r \rangle. \tag{3.4}$$

La energía potencial en los átomos aquí estudiados está dada por:

$$V = -\frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}. \tag{3.5}$$

Si sucede que al comprimirlos siempre se cumple la relación (3.4), es plausible suponer que el valor de expectación de la energía potencial siempre será negativo debido a una mayor contribución de la parte coulombiana atractiva respecto a la repulsión electrostática. En el caso del ión H^-, al poseer la carga nuclear más baja de todos ($Z = 1$) en la serie considerada, la energía de repulsión entre sus electrones será más comparable (en magnitud) a su energía de atracción y, por tanto, la disminución (evolución hacia valores más negativos) de su energía potencial, al reducir el tamaño de cavidad esférica, ocurrirá a una razón mínima en comparación a como se observa para los demás átomos.

De acuerdo al Principio de Incertidumbre de Heisenberg,

$$\Delta x \, \Delta p \geq \hbar/2, \tag{3.6}$$

y de allí se infiere que

$$\frac{(\Delta p)^2}{2m} \geq \frac{\hbar^2}{8m(\Delta x)^2}. \tag{3.7}$$

Se esperaría entonces que al restringir a los electrones a regiones espaciales cada vez más pequeñas, la energía cinética de los mismos aumentase a una razón aproximadamente inversa al cuadrado de la dimensión radial de la cavidad esférica en la que se confinan.

Consideremos nuevamente al ión H^-: al estar débilmente sujetos al núcleo, sus electrones tienen más libertad de movimiento y, en respuesta a una creciente compresión, incrementarán su energía cinética más fácilmente que cualquiera de los demás átomos. Así mismo, al reducir la cavidad, también aumentará la energía cinética respecto a la energía potencial, donde tal índice tendrá un valor dominante para H^- en comparación a los otros átomos.

En la gráfica (3.1), se muestra la evolución de la energía del estado base de los átomos respecto al radio de confinamiento R_c. Como puede observarse, a medida que la cavidad se va compactando, la energía total de cada sistema aumenta. Esto sólo puede deberse a que el índice de crecimiento de la energía cinética de los electrones supera a la razón con la que decrece (se hace más negativa) la energía potencial. En las tablas (3.4-3.6) se muestran los valores de las energías total, cinética y potencial, respectivamente.
Para los sistemas libres, de la relación del virial, tenemos que:

$$\left| \frac{\langle T \rangle}{\langle V \rangle} \right| = \frac{1}{2}. \tag{3.8}$$

En cambio, para sistemas confinados esta relación es igual a 1 en el *radio crítico*, es decir, en el valor de R_c tal que la energía total del sistema es igual a cero, lo que ocurre cuando las energías cinética y potencial son iguales en valor absoluto y que al tener signo opuesto se cancelan exactamente al sumarse, es decir,

$$\langle E \rangle_{rad.\ cr.} = \langle T \rangle + \langle V \rangle = \langle T \rangle - |\langle V \rangle| = 0. \tag{3.9}$$

La energía potencial es negativa para todos los sistemas en el rango completo de distancias de confinamiento estudiadas. Entonces, en tanto la energía total de los sistemas es negativa, esta relación es

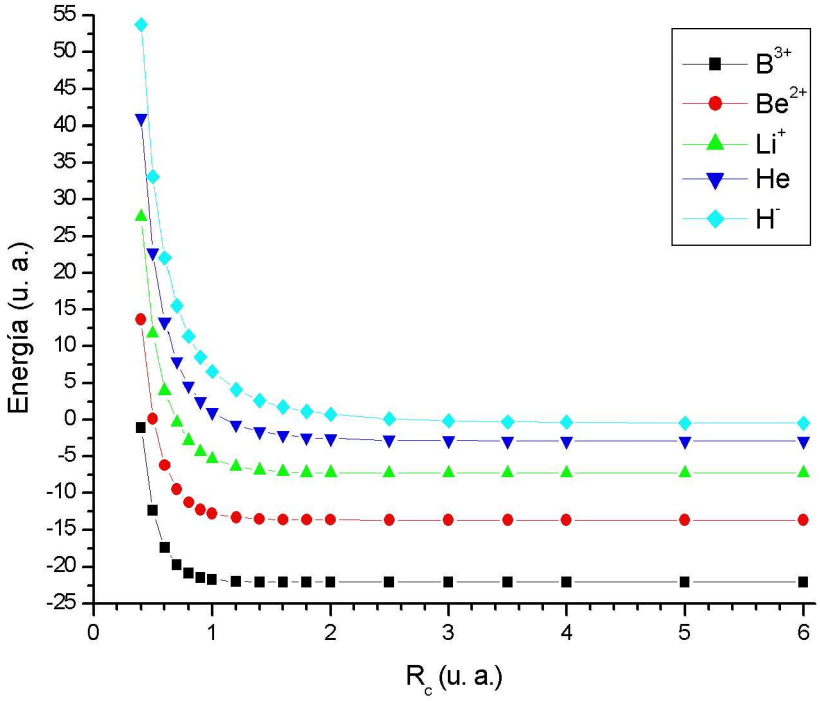

Fig. 3.1: Evolución de la energía total del estado fundamental en función del radio de confinamiento para los átomos de la serie isoelectrónica considerada en este estudio

menor a 1 ya que $|\langle T\rangle| < |\langle V\rangle|$. Lo contrario sucede para radios de confinamiento menores al radio crítico, cuando la relación (3.8) se hace mayor que 1, y entonces, $|\langle T\rangle| > |\langle V\rangle|$.

En la gráfica (3.2) se muestra la forma en que evoluciona la razón de energía cinética de los electrones respecto a su energía potencial para cada átomo. Puede notarse cómo tal índice empieza a crecer notablemente a partir de radios de confinamiento cada vez más pequeños a medida que se consideran iones con Z más grande, siendo dominante el valor de esta razón para átomos con carga nuclear reducida.

Como puede verse en la tabla (3.4), la necesidad de cambiar de base (de Esquema A a B) debido a dificultades en la convergencia numérica de la energía variacional, como se explica al principio de esta sección, aparentemente surge cuando el radio de confinamiento es muy cercano al radio crítico, en el cual $E = 0$. (*Es por ello que a partir de esos valores, y hacia radios menores, los cálculos se efectuaron mediante la base correspondiente al Esquema B.*) En regiones donde $R_c <$ al radio crítico, al inducirse efectos crecientes de compresión dentro de una cavidad esférica impenetrable cada vez más pequeña,

$\mathbf{R}_c$	$\mathbf{B}^{3+}$	$\mathbf{Be}^{2+}$	$\mathbf{Li}^{+}$	**He**	$\mathbf{H}^{-}$
0.4	−1.0989	13.6333*	27.6278*	40.9803*	53.7745*
0.5	−12.4035	0.1056	11.7768*	22.7413*	33.1120*
0.6	−17.3580	−6.2423	3.9262*	13.3182*	22.0786*
0.7	−19.7001	−9.4991	−0.3611	7.9252*	15.5400*
0.8	−20.8550	−11.2679	−2.8632	4.6104*	11.3702*
0.9	−21.4366	−12.2645	−4.3937	2.4633*	8.5621*
1.0	−21.7319	−12.8393	−5.3624	1.0158*	6.5897*
1.2	−21.9570	−13.3733	−6.4065	−0.7088	4.0875*
1.4	−22.0133	−13.5590	−6.8732	−1.6173	2.6354*
1.6	−22.0268	−13.6232	−7.0892	−2.1266	1.7294*
1.8	−22.0300	−13.6449	−7.1906	−2.4245	1.1330*
2.0	−22.0307	−13.6521	−7.2383	−2.6040	0.7240*
2.5	−22.0309	−13.6553	−7.2740	−2.8078	0.1394*
3.0	−22.0309	−13.6555	−7.2791	−2.8725	−0.1431*
3.5	−22.0309	−13.6555	−7.2798	−2.8936	−0.2934*
4.0	−22.0309	−13.6555	−7.2799	−2.9004	−0.3790
5.0	−22.0309	−13.6555	−7.2799	−2.9034	−0.4620
6.0	−22.0309	−13.6555	−7.2799	−2.9037	−0.4958
8.0	−22.0309	−13.6555	−7.2799	−2.9037	−0.5186
10.0	−22.0309	−13.6555	−7.2799	−2.9037	−0.5247
∞	−22.0309	−13.6555	−7.2799	−2.9037	−0.5277

Tabla 3.4: Energía total del estado base en función del radio de confinamiento para cada átomo de la serie isoelectrónica. [Valores sin $*$ fueron obtenidos utilizando la base correspondiente al Esquema A, mientras que aquellos con $*$ se obtuvieron mediante el Esquema B. Para los átomos correspondientes a $Z = 2, \ldots, 5$ los cálculos variacionales se efectuaron con una expansión de 25 términos, mientras que para $\mathbf{H}^-$ se utilizaron 20 términos (ver discusión en el texto).]

el átomo prácticamente se comporta como un sistema de dos electrones libres, aunque sujetos a la influencia del núcleo y a una fuerte repulsión electrostática entre ellos.

En las figuras, (3.3) y (3.4), se grafican las distancias promedio núcleo-electrón y electrón-electrón, cuyos valores se compilan en las tablas (3.7) y (3.8), respectivamente. En todo el rango de confinamiento ocurre claramente que $\langle r_{12} \rangle > \langle r \rangle$.

$\mathbf{R}_c$	$\mathbf{B}^{3+}$	$\mathbf{Be}^{2+}$	$\mathbf{Li}^{+}$	**He**	$\mathbf{H}^{-}$
0.4	69.5071	66.1405	63.8938	62.5359	61.8743
0.5	48.2189	44.3435	41.8306	40.3610	39.6687
0.6	37.1491	32.7226	29.9208	28.3315	27.6073
0.7	30.9223	25.9208	22.8103	21.0929	20.3348
0.8	27.2710	21.6955	18.2619	16.4087	15.6155
0.9	25.0942	18.9711	15.2056	13.2103	12.3803
1.0	23.7959	17.1749	13.0781	10.9350	10.0668
1.2	22.5849	15.1771	10.4532	8.0035	7.0545
1.4	22.1919	14.2903	9.0335	6.2744	5.2400
1.6	22.0748	13.9088	8.2439	5.1879	4.0640
1.8	22.0425	13.7521	7.8024	4.4755	3.2594
2.0	22.0344	13.6910	7.5580	3.9948	2.6856
2.5	22.0309	13.6583	7.3323	3.3475	1.8110
3.0	22.0312	13.6559	7.2887	3.0825	1.3440
3.5	22.0310	13.6556	7.2814	2.9736	1.0699
4.0	22.0309	13.6554	7.2803	2.9301	0.8989
5.0	22.0310	13.6556	7.2800	2.9071	0.7131
6.0	22.0310	13.6555	7.2799	2.9042	0.6267
8.0	22.0309	13.6555	7.2799	2.9038	0.5610
10.0	22.0310	13.6554	7.2799	2.9037	0.5407
∞	22.0308	13.6555	7.2799	2.9037	0.5277

Tabla 3.5: Energía cinética del estado base en función del radio de confinamiento para cada átomo de la serie isoelectrónica

$\mathbf{R}_c$	$\mathbf{B}^{3+}$	$\mathbf{Be}^{2+}$	$\mathbf{Li}^{+}$	**He**	$\mathbf{H}^{-}$
0.4	−70.6060	−52.5072	−36.2660	−21.5556	−8.0998
0.5	−60.6225	−44.2379	−30.0538	−17.6197	−6.5566
0.6	−54.5071	−38.9649	−25.9946	−15.0133	−5.5287
0.7	−50.6225	−35.4199	−23.1714	−13.1676	−4.7948
0.8	−48.1259	−32.9634	−21.1251	−11.7982	−4.2452
0.9	−46.5309	−31.2356	−19.5994	−10.7470	−3.8182
1.0	−45.5278	−30.0142	−18.4405	−9.9193	−3.4771
1.2	−44.5420	−28.5504	−16.8597	−8.7123	−2.9671
1.4	−44.2053	−27.8494	−15.9067	−7.8917	−2.6046
1.6	−44.1016	−27.5320	−15.3331	−7.3145	−2.3347
1.8	−44.0725	−27.3971	−14.9930	−6.8999	−2.1264
2.0	−44.0651	−27.3432	−14.7963	−6.5988	−1.9616
2.5	−44.0618	−27.3136	−14.6062	−6.1553	−1.6716
3.0	−44.0621	−27.3114	−14.5678	−5.9549	−1.4871
3.5	−44.0620	−27.3111	−14.5612	−5.8672	−1.3634
4.0	−44.0618	−27.3109	−14.5601	−5.8306	−1.2779
5.0	−44.0619	−27.3111	−14.5598	−5.8105	−1.1751
6.0	−44.0619	−27.3110	−14.5598	−5.8078	−1.1225
8.0	−44.0619	−27.3110	−14.5598	−5.8075	−1.0795
10.0	−44.0619	−27.3109	−14.5598	−5.8074	−1.0654
∞	−44.0617	−27.3110	−14.5598	−5.8074	−1.0555

Tabla 3.6: Energía potencial del estado base en función del radio de confinamiento para cada átomo de la serie isoelectrónica

$\mathbf{R}_c$	$\mathbf{B}^{3+}$	$\mathbf{Be}^{2+}$	$\mathbf{Li}^{+}$	**He**	$\mathbf{H}^{-}$
0.4	0.1738	0.1802	0.1861	0.1916	0.1966
0.5	0.2073	0.2179	0.2277	0.2366	0.2447
0.6	0.2359	0.2522	0.2670	0.2804	0.2923
0.7	0.2597	0.2827	0.3039	0.3229	0.3395
0.8	0.2787	0.3095	0.3383	0.3640	0.3862
0.9	0.2932	0.3324	0.3700	0.4036	0.4324
1.0	0.3039	0.3516	0.3990	0.4418	0.4781
1.2	0.3164	0.3797	0.4486	0.5135	0.5680
1.4	0.3217	0.3967	0.4875	0.5787	0.6558
1.6	0.3236	0.4060	0.5165	0.6372	0.7415
1.8	0.3243	0.4107	0.5372	0.6889	0.8250
2.0	0.3245	0.4128	0.5511	0.7340	0.9062
2.5	0.3245	0.4141	0.5674	0.8193	1.0986
3.0	0.3246	0.4142	0.5716	0.8720	1.2753
3.5	0.3246	0.4143	0.5725	0.9017	1.4359
4.0	0.3246	0.4143	0.5727	0.9169	1.5802
5.0	0.3246	0.4143	0.5727	0.9272	1.8224
6.0	0.3246	0.4143	0.5728	0.9290	2.0109
8.0	0.3246	0.4143	0.5728	0.9294	2.2740
10.0	0.3246	0.4143	0.5728	0.9294	2.4425
∞	0.3246	0.4143	0.5728	0.9294	2.7048

Tabla 3.7: Distancia núcleo-electrón en función del radio de confinamiento

$\mathbf{R}_c$	$\mathbf{B}^{3+}$	$\mathbf{Be}^{2+}$	$\mathbf{Li}^{+}$	**He**	$\mathbf{H}^{-}$
0.4	0.2494	0.2579	0.2658	0.2730	0.2796
0.5	0.2991	0.3135	0.3267	0.3386	0.3493
0.6	0.3423	0.3645	0.3847	0.4028	0.4188
0.7	0.3787	0.4106	0.4397	0.4656	0.4881
0.8	0.4082	0.4514	0.4914	0.5267	0.5571
0.9	0.4311	0.4867	0.5394	0.5861	0.6258
1.0	0.4482	0.5167	0.5838	0.6437	0.6942
1.2	0.4687	0.5615	0.6607	0.7527	0.8297
1.4	0.4776	0.5892	0.7220	0.8531	0.9634
1.6	0.4808	0.6046	0.7686	0.9442	1.0950
1.8	0.4819	0.6125	0.8022	1.0256	1.2241
2.0	0.4823	0.6161	0.8252	1.0972	1.3506
2.5	0.4824	0.6185	0.8529	1.2353	1.6540
3.0	0.4824	0.6187	0.8603	1.3230	1.9366
3.5	0.4824	0.6187	0.8619	1.3734	2.1964
4.0	0.4824	0.6187	0.8622	1.3998	2.4326
5.0	0.4824	0.6188	0.8622	1.4180	2.8349
6.0	0.4824	0.6188	0.8623	1.4212	3.1542
8.0	0.4824	0.6188	0.8623	1.4219	3.6122
10.0	0.4824	0.6188	0.8623	1.4219	3.9148
∞	0.4824	0.6188	0.8623	1.4220	4.4023

Tabla 3.8: Distancia interelectrónica en función del radio de confinamiento

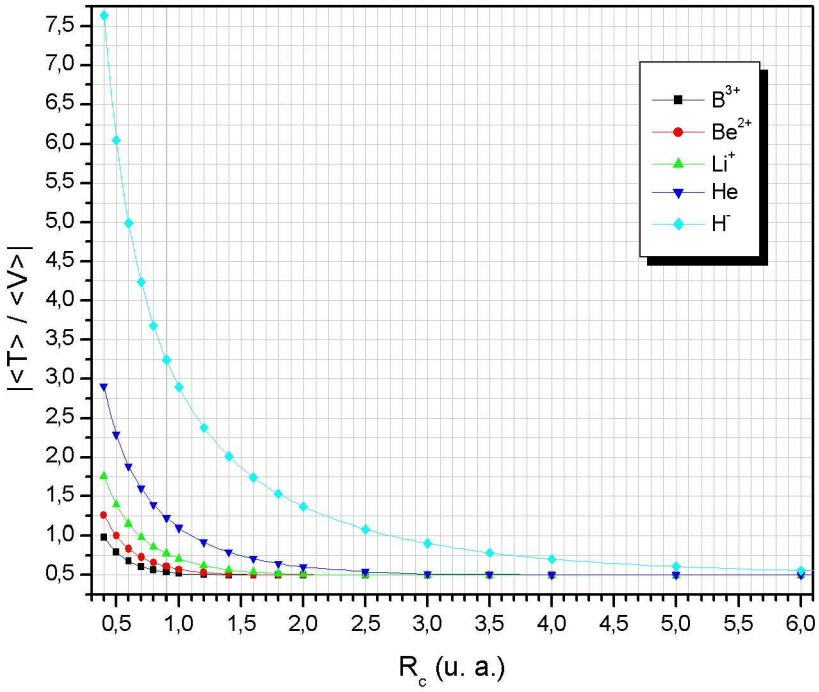

Fig. 3.2: Razón de crecimiento de la energía cinética respecto a la energía potencial

En la gráfica (3.5) se ilustra la relación $R_c/\langle r\rangle$, la cual nos indica el tamaño relativo de la cavidad esférica respecto a la distancia promedio de cada electrón al núcleo. Observamos entonces que a mayor carga nuclear los electrones, en comparación al radio de la esfera, se encuentran más cercanos al núcleo. Sin embargo, hacia confinamientos más pronunciados los electrones de todas las especies atómicas tienden a situarse, en promedio, a una distancia $\langle r\rangle = R_c/2$. Este hecho sugiere que en regímenes de alta compresión, los átomos se comportan de forma similar a un sistema compuesto por dos partículas libres en el interior de una caja esférica impenetrable, donde la función de onda correspondiente se desvanece en la frontera.

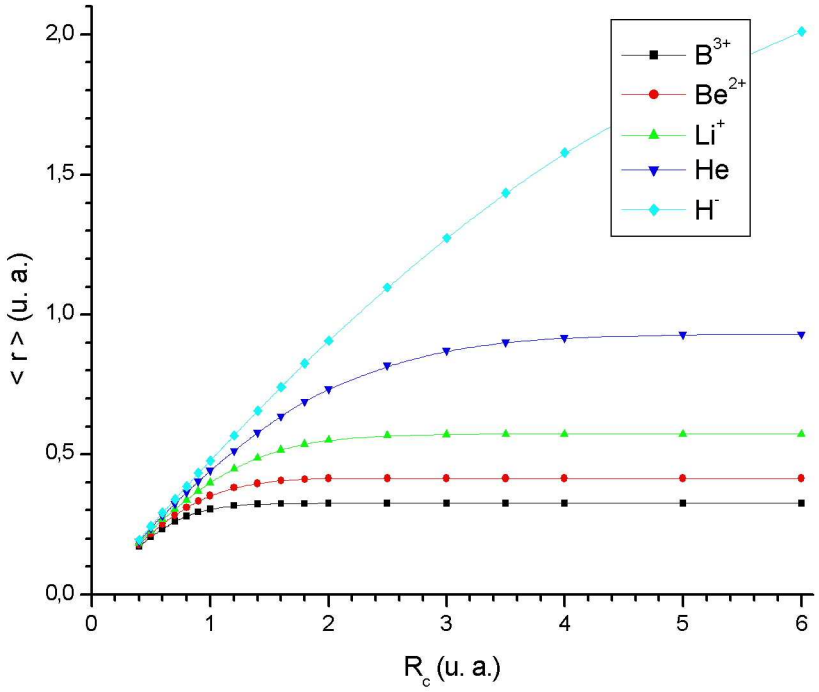

Fig. 3.3: Distancia núcleo-electrón vs. Radio de confinamiento

Así como la distancia, $\langle r \rangle$, tiende a un límite a situaciones de alto confinamiento, también la distancia interelectrónica tiende a un valor de aproximadamente $R_c/1.4$, tal como se muestra en la gráfica (3.6). En la figura (3.7) puede apreciarse que a medida que la cavidad esférica se va reduciendo de tamaño, la relación $\langle r_{12} \rangle / \langle r \rangle$ tiende a un valor cercano a 1.40, lo cual es equivalente a decir que entre los electrones tiende a formarse un ángulo de aproximadamente 90°.

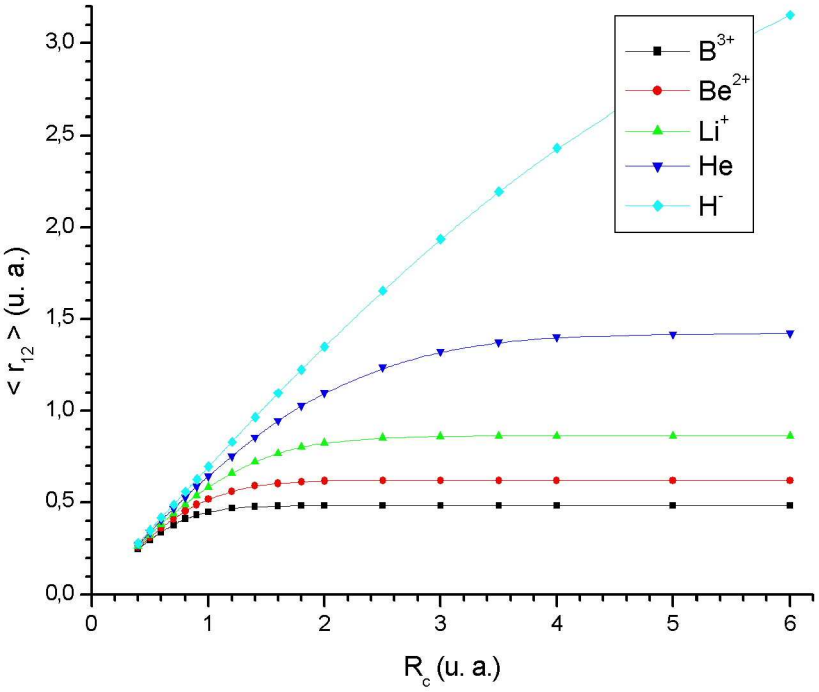

Fig. 3.4: Distancia Interelectrónica vs. Radio de confinamiento

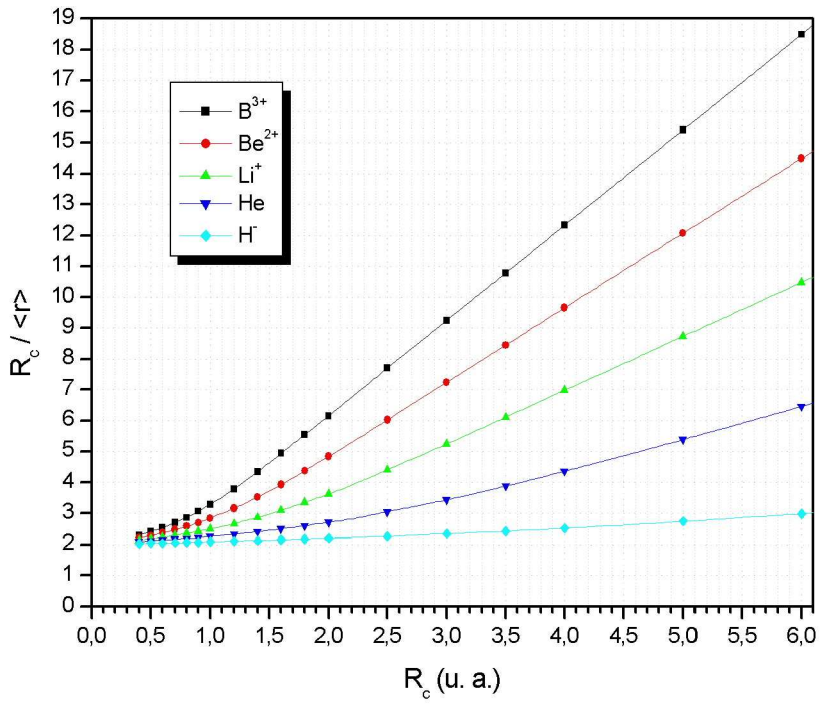

Fig. 3.5: Comparación del tamaño de la caja con el valor de expectación $\langle r \rangle$

En este estudio también se consideró el cálculo de la presión que los electrones ejercen en las paredes de una cavidad esférica rígida, utilizando para ello la siguiente relación:

$$P = -\frac{dE}{dV} = -\frac{1}{4\pi R_c^2}\frac{dE}{dr}. \tag{3.10}$$

Las gráficas (3.8) y (3.9) muestran la forma en que evoluciona en función de R_c para la serie isoelectrónica. Puede observarse que ésta aumenta considerablemente en regiones de alto confinamiento debido en parte al término $1/R_c^2$. Este incremento es mayor para los átomos de reducida carga nuclear, hecho que está vinculado a la evolución de la energía total (ver Fig. 3.1).

$\mathbf{R}_c$	$\mathbf{B}^{3+}$	$\mathbf{Be}^{2+}$	$\mathbf{Li}^{+}$	**He**	$\mathbf{H}^{-}$
0.4	2.469(10)	2.880(10)	3.304(10)	3.737(10)	4.174(10)
0.5	6.619(09)	8.215(09)	9.907(09)	1.166(10)	1.345(10)
0.6	2.117(09)	2.832(09)	3.620(09)	4.454(09)	5.314(09)
0.7	7.558(08)	1.106(09)	1.512(09)	1.954(09)	2.416(09)
0.8	2.895(08)	4.705(08)	6.948(08)	9.484(08)	1.218(09)
0.9	1.159(08)	2.125(08)	3.426(08)	4.967(08)	6.636(08)
1.0	4.768(07)	1.002(08)	1.782(08)	2.761(08)	3.848(08)
1.2	8.400(06)	2.411(07)	5.410(07)	9.752(07)	1.490(08)
1.4	1.503(06)	6.158(06)	1.819(07)	3.921(07)	6.630(07)
1.6	2.713(05)	1.611(06)	6.513(06)	1.727(07)	3.267(07)
1.8	4.919(04)	4.252(05)	2.424(06)	8.124(06)	1.740(07)
2.0	1.009(04)	1.124(05)	9.228(05)	4.016(06)	9.846(06)
2.5	2.847(02)	4.411(03)	8.616(04)	7.979(05)	2.884(06)
3.0	4.572(01)	3.608(02)	8.270(03)	1.797(05)	1.028(06)
3.5	8.131(00)	3.578(01)	8.672(02)	4.322(04)	4.184(05)
4.0	–	2.792(00)	1.273(02)	1.073(04)	1.876(05)
5.0	–	–	1.385(01)	7.011(02)	4.641(04)
6.0	–	–	1.896(00)	5.593(01)	1.401(04)
8.0	–	–	–	1.742(00)	1.913(03)
10.0	–	–	–	–	3.706(02)

Tabla 3.9: Presión (en atmósferas) en función del radio de confinamiento. El número entre paréntesis (n) indica el orden de magnitud (10^n) de la cantidad correspondiente.

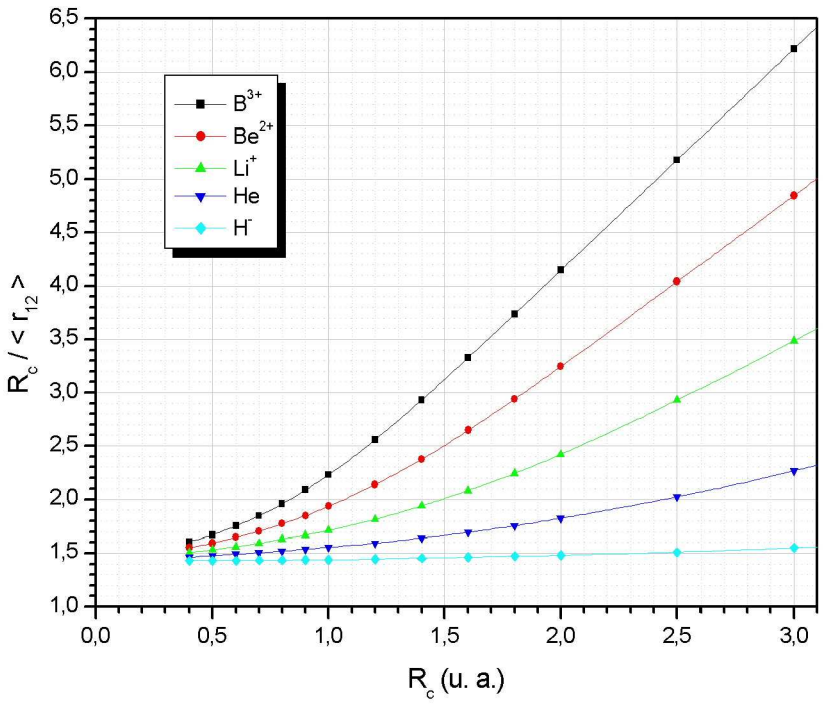

Fig. 3.6: Comparación del tamaño de la caja con el valor de expectación $\langle r_{12} \rangle$

3.1.1 Ionización en sistemas confinados

En átomos libres la energía de ionización se define como aquella suministrada al sistema para que éste libere uno de sus electrones (normalmente el que se encuentra en la capa más externa).

En el caso de un átomo de dos electrones, la energía suficiente para remover un electrón del sistema se calcula como la diferencia entre las energía de la especie ionizada hidrogenoide y la de dos electrones, es decir,

$$^{1}E.I. = E(He^{+}) - E(He). \tag{3.11}$$

Si al átomo ionizado se le removiese su único electrón restante, la energía de ionización correspondiente sería equivalente al valor absoluto de la energía del átomo hidrogenoide,

$$^{2}E.I. = \left|E(He^{+})\right|. \tag{3.12}$$

Cuando un átomo está confinado por un potencial infinito, no es posible hablar de una energía de ionización en los términos antes expuestos, ya que ninguno de los electrones puede abandonar la región espacial en la que están restringidos a moverse. Bajo estas condiciones, las energías del "continuo" en el que estaría inmerso el electrón (o los electrones) después de ionizarse la especie atómica, se

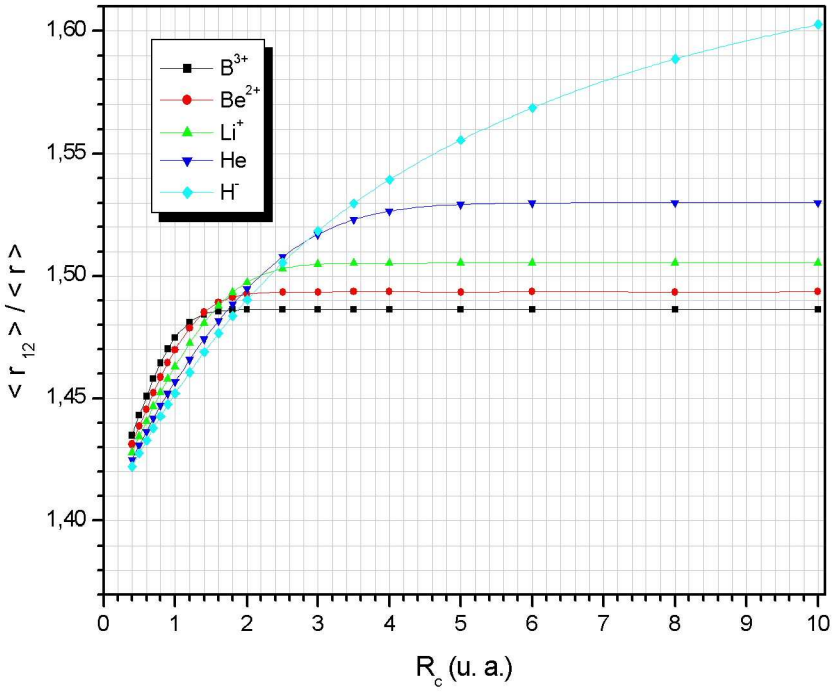

Fig. 3.7: Razón $\frac{\langle r_{12}\rangle}{\langle r\rangle}$ vs. el radio de confinamiento, R_c

discretizan, por lo que existe un conjunto de estados con energías negativas y otro con energías positivas. Así pues, en el estudio de átomos atrapados en una cavidad esférica impenetrable, este concepto se refiere a la cantidad de energía necesaria −dependiendo del tamaño de la caja− para que uno de sus electrones adquiera valores positivos en su energía. Cada una de éstas sería entonces la energía de ionización correspondiente a cada R_c, *la cual adopta el sistema, coexistiendo con un electrón libre−o dos electrones libres−dentro de la cavidad.*

Como puede apreciarse en la gráfica (3.10), las energías de ionización, ${}^1E.I.$, se mantienen constantes y positivas en un amplio intervalo de distancias de confinamiento hasta que, al reducirse estas últimas, aquellas decaen súbitamente, adquiriendo valores *negativos*. El radio de confinamiento R_c para el cual la energía de ionización de una especie atómica es igual a cero se conoce como su radio de ionización, $R.I.$, es decir, $R.I. = R_c$, tal que ${}^1E.I. = 0$. En este punto, uno de los electrones deja de estar ligado al núcleo, y entonces $E(helioide) = E(hidrogenoide) + E(e^-)$. A partir de ahí la energía $E(e^-)$ adquiere valores 0 o positivos, mientras el otro electrón permanece sujeto al núcleo formando un ión hidrogenoide. Esto significa entonces que, cuando la energía del átomo de dos electrones es *mayor* que la del átomo de un electrón, la energía de ionización correspondiente es *negativa*, es decir, para

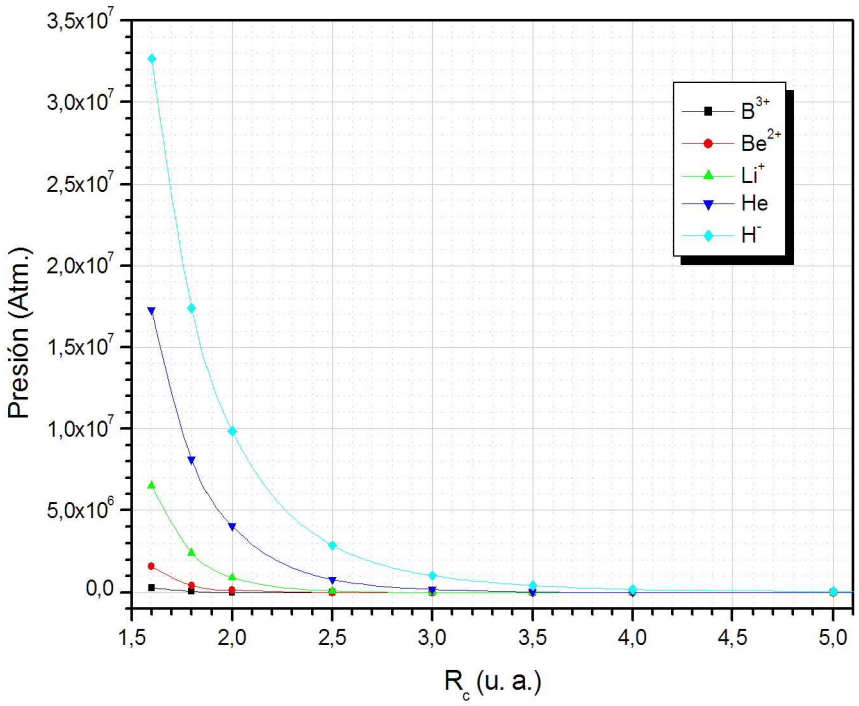

Fig. 3.8: Presión vs. Radio de confinamiento hasta 1.6 u. a.

que la especie helioide se ionice en tales condiciones de confinamiento *debe perder energía, en lugar de ganarla, como sería el caso en circunstancias normales*. Por ello es que, hipotéticamente, en el interior de la cavidad esférica coexisten un átomo hidrogenoide y un electrón libre, aunque debido al confinamiento de cavidad impenetrable el electrón "liberado" está forzado a interactuar con el electrón restante y el núcleo. La segunda ionización sucede cuando la energía del ión hidrogenoide comienza a adquirir valores positivos. En otras palabras, cuando el electrón restante también deja de estar ligado al núcleo.

En la Fig. (3.11) se observan los radios de ionización del helio. El primero, localizado en el cruce de su energía con las del ión He^+. Y el segundo, en el punto donde la energía de este ión es cero. La tabla (3.11) muestra los radios de confinamiento para los que la primera y segunda ionización ocurren en los sistemas estudiados. La energía de los iones hidrogenoides se muestra en la tabla (3.10).

3.1.2 Correlación electrónica en sistemas confinados

La función de onda

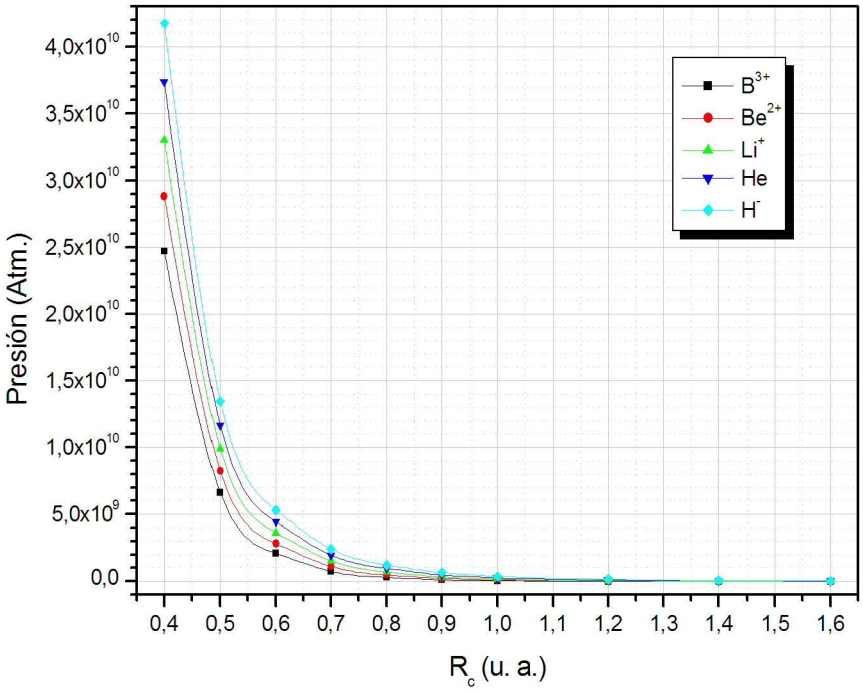

Fig. 3.9: Presión vs. Radio de confinamiento en el intervalo de 0.4 u. a. hasta 1.6 u. a.

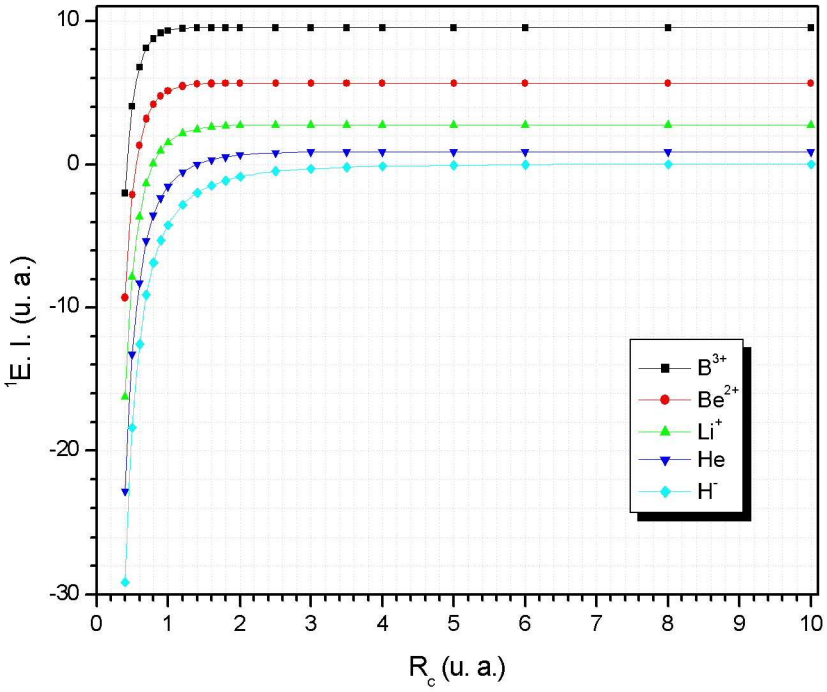

Fig. 3.10: Evolución de la primera energía de ionización de los sistemas confinados que aquí se estudian.

$$\psi_{UHF}(r_1, r_2) = C\, e^{-\alpha r_1 - \beta r_2} \times \left(1 - \frac{r_1}{R_c}\right)\left(1 - \frac{r_2}{R_c}\right), \tag{3.13}$$

nos permite evaluar la energía del estado base para cada átomo a nivel Hartree-Fock, es decir, en ella no se incluye correlación electrónica en forma explícta ni tampoco se incorpora a través de un esquema de interacción de configuraciones. De hecho, cuando se impone la restricción $\alpha = \beta$ a los exponentes de optimización, esta función de onda constituye una representación cuántica mínima para un sistema de dos electrones, en la que se asigna el mismo orbital espacial a cada uno de ellos (las coordenadas r_1 y r_2 están asociadas al mismo exponente α en la función de Slater $e^{-\alpha r}$). En tal caso se habla de un cálculo tipo *Hartree-Fock Restringido* (RHF) y la función de onda se denota como ψ_{RHF}. En cambio, cuando no se impone tal restricción, los electrones tienen la libertad de acomodarse en orbitales espaciales distintos, es decir, la función de onda incluye, implícitamente, cierto grado de correlación electrónica, y constituye un cálculo de tipo *Hartree-Fock No Restringido* (UHF). Nótese que la ecuación (3.13) es evidentemente simétrica respecto al intercambio de coordenadas r_1 y r_2.

Aunque el estudio de la evolución de las energías de correlación no constituye un objetivo de este trabajo, nos puede ayudar para realizar un análisis más profundo del comportamiento de los sistemas

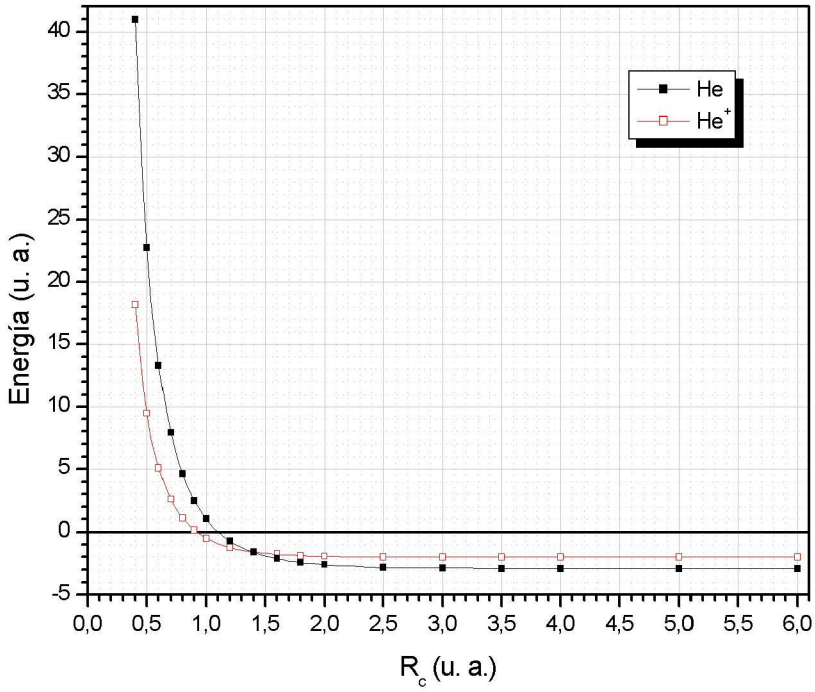

Fig. 3.11: Radios de Ionización del Helio

cuando se someten a regímenes de alto confinamiento.

Como puede apreciarse en la figura (3.12), para distancias cercanas al radio de ionización−y especialmente a la izquierda de éste−las descripciones cualitativas de la evolución de la energía total de cada sistema son casi equivalentes, tanto para el modelo asociado a la función de onda tipo RHF (sin correlación explícita) como a través de aquel en el que se emplea una función de onda tipo Hylleraas (con correlación explícita). Esto puede explicarse debido a que en tal intervalo de valores R_c el comportamiento de los electrones en el átomo es similar al de dos partículas libres (con interacción electrostática mutua y con el núcleo), y donde las energías totales obtenidas en cada modelo reflejan el hecho de que bajo condiciones drásticas de confinamiento el papel de la correlación electrónica es cualitativamente irrelevante. La tabla (3.12) contiene las energías variacionales obtenidas con la función de onda ψ_{RHF}.

En la figura (3.13) se ilustra la evolución de los coeficientes de optimización α y β al efectuar una serie de cálculos tipo UHF al átomo de helio, y la que para fines comparativos se ha sobrepuesto a la gráfica en la que se aprecian los radios de ionización de dicho átomo. Se observa que estos coeficientes tienden a igualarse en una zona próxima al segundo radio de ionización, donde precisamente los dos

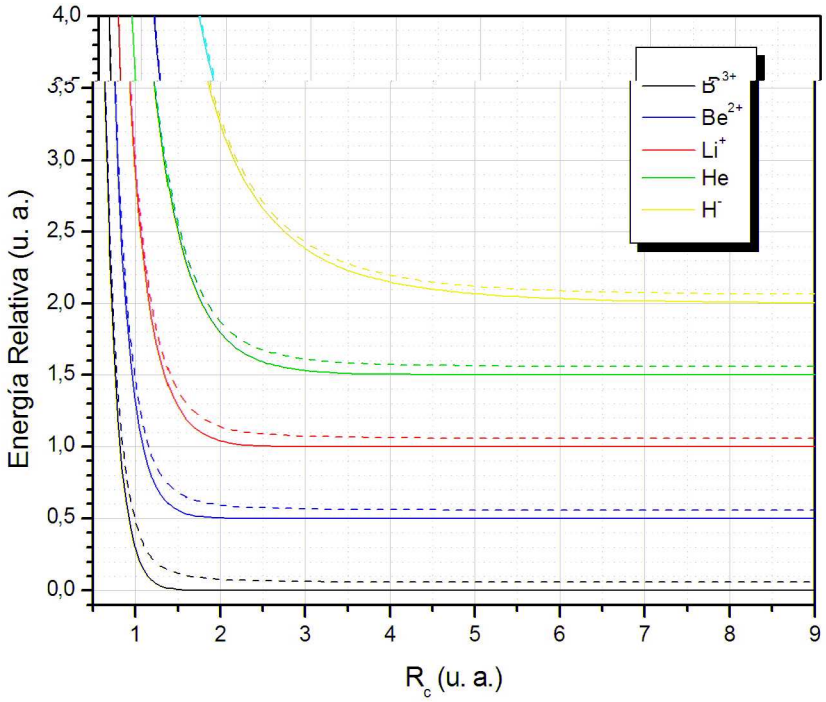

Fig. 3.12: Comparación de energías del estado fundamental para los átomos de la serie isoelectrónica del helio, obtenidas a nivel RHF y por medio de las expansiones de Hylleraas. (Con el propósito de ilustrar con mayor claridad, las curvas mostradas están desplazadas respecto a los valores reales de las energías de cada especie atómica.)

$\mathbf{R}_c$	$\mathbf{B}^{4+}$	$\mathbf{Be}^{3+}$	$\mathbf{Li}^{2+}$	$\mathbf{He}^{+}$	**H**
0.4	−3.1250	4.3410	11.4238	18.1735	24.6356
0.5	−8.3728	−2.0000	3.9332	9.4960	14.7489
0.6	−10.5992	−4.9024	0.2930	5.0773	9.5283
0.7	−11.6089	−6.3467	−1.6515	2.5884	6.4703
0.8	−12.0816	−7.1024	−2.7576	1.0852	4.5436
0.9	−12.3051	−7.5096	−3.4142	0.1302	3.2623
1.0	−12.4104	−7.7322	−3.8157	−0.5000	2.3740
1.2	−12.4819	−7.9216	−4.2242	−1.2256	1.2693
1.4	−12.4966	−7.9779	−4.3889	−1.5867	0.6471
1.6	−12.4994	−7.9940	−4.4559	−1.7756	0.2713
1.8	−12.4999	−7.9984	−4.4829	−1.8774	0.0326
2.0	−12.5000	−7.9996	−4.4935	−1.9331	−0.1250
2.5	−12.5000	−8.0000	−4.4995	−1.9857	−0.3349
3.0	−12.5000	−8.0000	−4.5000	−1.9971	−0.4240
3.5	−12.5000	−8.0000	−4.5000	−1.9995	−0.4644
4.0	−12.5000	−8.0000	−4.5000	−1.9999	−0.4833
5.0	−12.5000	−8.0000	−4.5000	−2.0000	−0.4964
6.0	−12.5000	−8.0000	−4.5000	−2.0000	−0.4993
8.0	−12.5000	−8.0000	−4.5000	−2.0000	−0.5000
10.0	−12.5000	−8.0000	−4.5000	−2.0000	−0.5000
∞	−12.5000	−8.0000	−4.5000	−2.0000	−0.5000

Tabla 3.10: Energía de los iones hidrogenoides en función del radio de confinamiento

electrones ya se comportan prácticamente como dos partículas libres−aunque atrapadas en el interior de la cavidad−y a partir de ahí el esquema UHF coincide con el RHF. Es decir, aproximadamente después de esa zona, la correlación electrónica implícita en la función de onda, ψ_{UHF}, deja de ser importante en la determinación de la energía del estado base.

Recordemos que cuando la función de onda empleada es de tipo Hylleraas, construida a partir de un esquema como el mostrado en la tabla (3.1), surgen problemas de dependencia lineal cuando $\alpha = \beta$. Entonces, la discusión anterior justifica en parte el uso del esquema B (véase tabla 3.2) a partir de la zona en la que los átomos se ionizan.

Átomo	Z	^{1}R.I.	^{2}R.I.
H^-	1	6.1823	1.8352
He	2	1.3853	0.9176
Li^+	3	0.7905	0.6117
Be^{2+}	4	0.5528	0.4588
B^{3+}	5	0.4249	0.3670

Tabla 3.11: Radios de Ionización de los sistemas estudiados

3.2 Energías del primer estado triplete

Como lo indican las curvas en la figura (3.14), la evolución de la energía del primer estado triplete para los átomos de la serie isoelectrónica del helio aquí estudiada es similar a la observada para el estado fundamental, en donde se manifiesta un incremento en la energía total hacia la región de alto confinamiento vía la reducción paulatina de la cavidad esférica impenetrable.

La energía de este estado aumenta a mayor razón que la energía del estado base, como puede observarse en la gráfica (3.15). En este caso, al encontrarse en promedio más alejados del núcleo (recordando que la configuración electrónica del estado triplete ^{3}S es $1s\,2s$), los electrones están sujetos en menor grado a la atracción electrostática del núcleo, ocurriendo entonces que la razón de cambio de energía cinética respecto al de energía potencial es más pronunciado en comparación al del estado fundamental (ver figura (3.16)).

El ión H^- es un caso especial: en el estado base, su energía de ionización, en ausencia de confinamiento, es de apenas 2.775×10^{-2} u.a. (0.755 eV) y no posee otros estados ligados.[24] A medida que consideramos radios de confinamiento cada vez más grandes, o reducimos el régimen de compresión, la energía de este ión en su estado triplete se aproxima a la energía del átomo normal de hidrógeno (-0.5 u.a.), correspondiendo entonces a la de un sistema que consta de un átomo de hidrógeno más un electrón libre. Sin embargo, aunque de forma natural el ión H^- no cuenta con un estado triplete, al confinarlo en una cavidad impenetrable, todos sus estados, incluyendo el continuo, se discretizan cuánticamente y permanecen totalmente ligados.

La tabla (3.13) contiene los valores de la energía del primer triplete para todos los sistemas estudiados. Como ahí se indica, debido a problemas de convergencia manifestados a partir de cierto radio de confinamiento para cada especie atómica, de hecho en la proximidad del radio crítico correspondiente, fue necesario recurrir al cambio de base de expansión en la función de onda (de Esquema A a B). Suponemos que tales problemas son de la misma naturaleza a los encontrados en el estudio del estado base, aunque éstos ocurren para valores de R_c mayores al radio de ionización debido a una contribución característica más acentuada en la energía cinética de los electrones para el estado triplete.

$\mathbf{R}_c$	$\mathbf{B}^{3+}$	$\mathbf{Be}^{2+}$	$\mathbf{Li}^{+}$	**He**	$\mathbf{H}^{-}$
0.4	−1.0537	13.7130	27.8079	41.3290	54.3550
0.5	−12.3571	0.1505	11.8568	22.9229	33.4612
0.6	−17.2980	−6.2001	3.9771	13.4250	22.3096
0.7	−19.6288	−9.4520	−0.3184	7.9969	15.7044
0.8	−20.7779	−11.2151	−2.8225	4.6657	11.4942
0.9	−21.3593	−12.2075	−4.3524	2.5110	8.6604
1.0	−21.6582	−12.7801	−5.3197	1.0593	6.6709
1.2	−21.8960	−13.3152	−6.3614	−0.6693	4.1492
1.4	−21.9642	−13.5063	−6.8275	−1.5792	2.6874
1.6	−21.9854	−13.5768	−7.0446	−2.0891	1.7762
1.8	−21.9927	−13.6038	−7.1481	−2.3876	1.1764
2.0	−21.9955	−13.6146	−7.1984	−2.5678	0.7648
2.5	−21.9973	−13.6218	−7.2392	−2.7738	0.1760
3.0	−21.9976	−13.6229	−7.2470	−2.8407	−0.1094
3.5	−21.9977	−13.6231	−7.2486	−2.8635	−0.2621
4.0	−21.9977	−13.6231	−7.2490	−2.8716	−0.3498
5.0	−21.9976	−13.6231	−7.2490	−2.8755	−0.4362
6.0	−21.9976	−13.6231	−7.2489	−2.8760	−0.4729
8.0	−21.9976	−13.6230	−7.2489	−2.8759	−0.4997
10.0	−21.9976	−13.6230	−7.2488	−2.8758	−0.5078
∞	−21.9975	−13.6230	−7.2487	−2.8757	−0.5133

Tabla 3.12: Energías RHF del Estado Base de los sistemas estudiados

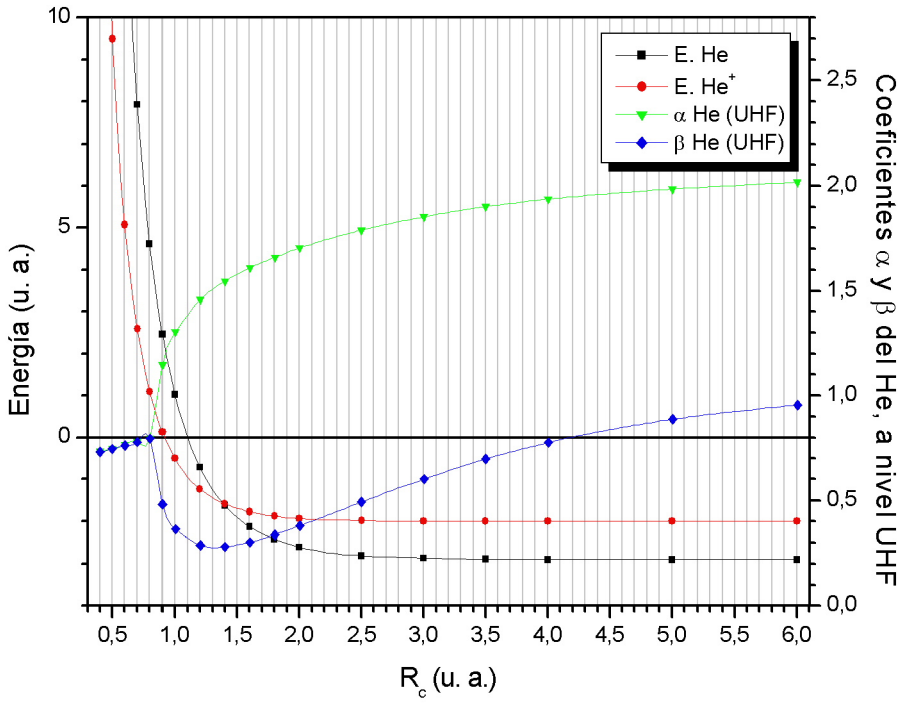

Fig. 3.13: Comparación de la evolución de los exponentes α y β de la función de onda ψ_{UHF} aplicada al helio y de sus radios de ionización ${}^1R.I.$ y ${}^2R.I.$

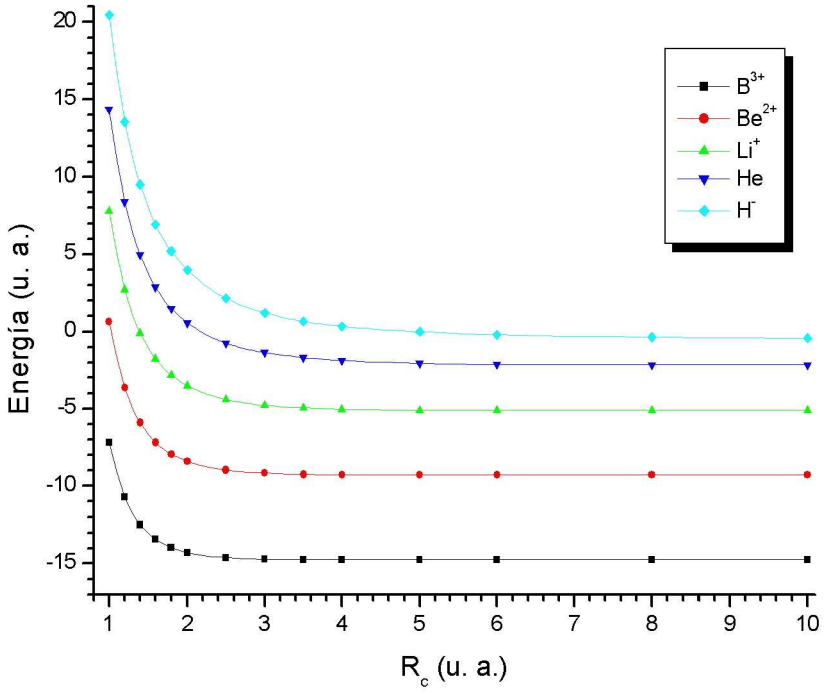

Fig. 3.14: Evolución de la energía del primer estado triplete en función del radio de confinamiento

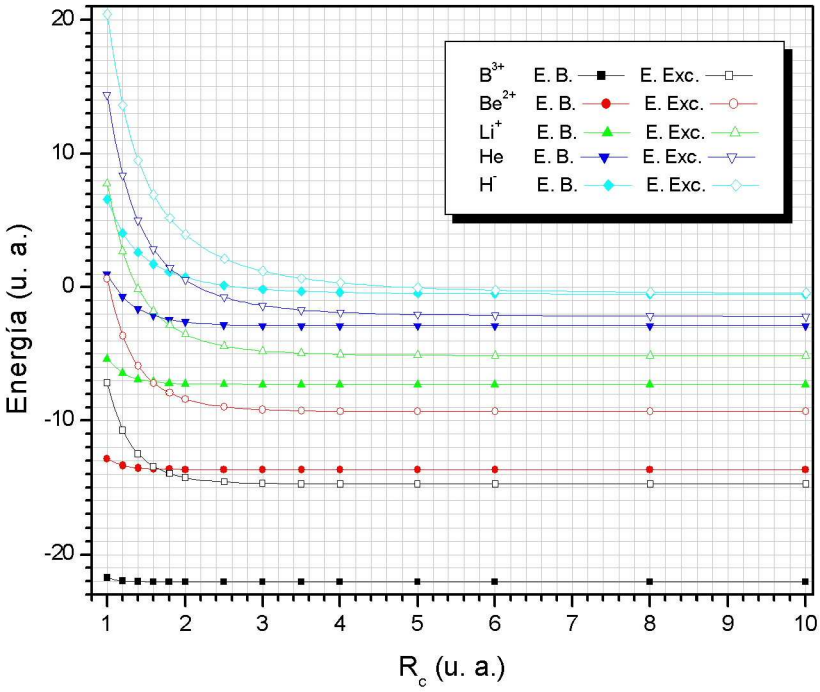

Fig. 3.15: Comparación de la evolución de las energías del estado base y el primer triplete excitado

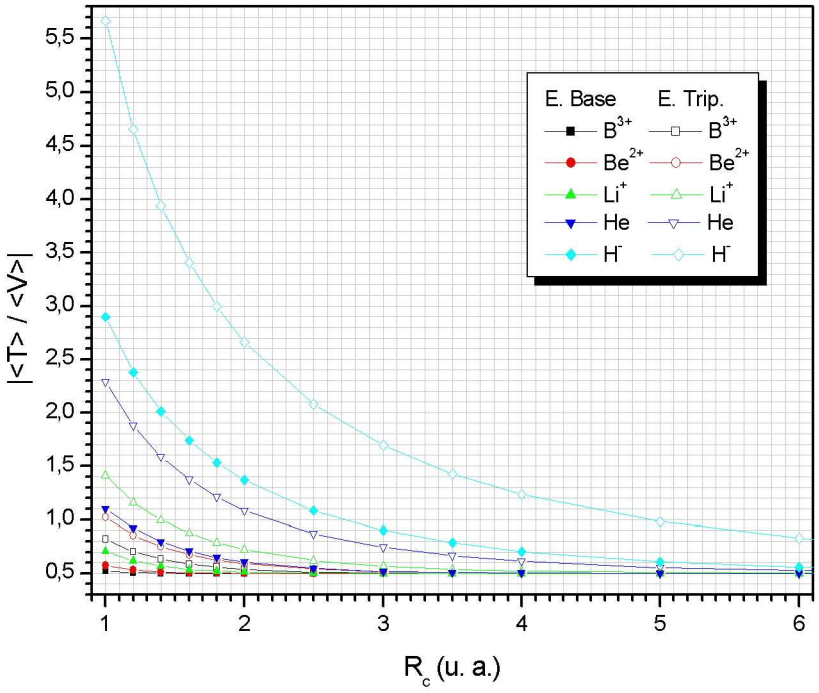

Fig. 3.16: Comparación de la evolución de las energías cinéticas y potenciales del primer estado triplete respecto al estado base

$\mathbf{R}_c$	$\mathbf{B}^{3+}$	$\mathbf{Be}^{2+}$	$\mathbf{Li}^{+}$	**He**	$\mathbf{H}^{-}$
1.0	-7.1868^*	0.6291^*	7.7798^*	14.3598^*	20.4599^*
1.2	-10.7036	-3.6340^*	2.6974^*	8.4029^*	13.5939^*
1.4	-12.4776	-5.8933^*	-0.1153^*	4.9816^*	9.5286^*
1.6	-13.4316	-7.1745	-1.7852^*	2.8693^*	6.9379^*
1.8	-13.9681	-7.9379	-2.8293^*	1.4937^*	5.1946^*
2.0	-14.2790	-8.4100	-3.5085^*	0.5603^*	3.9709^*
2.5	-14.6101	-8.9767	-4.3983^*	-0.7516^*	2.1518^*
3.0	-14.7017	-9.1787	-4.7719	-1.3705^*	1.2101^*
3.5	-14.7261	-9.2540	-4.9436	-1.6935^*	0.6702^*
4.0	-14.7321	-9.2820	-5.0271	-1.8746^*	0.3373^*
5.0	-14.7337	-9.2954	-5.0900	-2.0480^*	-0.0267^*
6.0	-14.7338	-9.2969	-5.1059	-2.1178	-0.2050^*
8.0	-14.7338	-9.2971	-5.1105	-2.1628	-0.3600^*
10.0	-14.7338	-9.2971	-5.1107	-2.1726	-0.4205^*
∞	-14.7338	-9.2971	-5.1107	-2.1752	-

Tabla 3.13: Energías del primer estado triplete en función del radio de confinamiento [Valores sin $*$ fueron obtenidos utilizando la base correspondiente al Esquema A, mientras que aquellos con $*$ se obtuvieron mediante el Esquema B. Para los átomos correspondientes a $Z = 2, \ldots, 5$ los cálculos variacionales se efectuaron con una expansión de 25 términos, mientras que para $\mathbf{H}^-$ se utilizaron 20 términos (ver discusión en el texto).]

Conclusiones y Perspectivas

- Los efectos sobre propiedades de átomos de dos electrones, tales como energía, presión y distancias promedio núcleo-electrón e interelectrónica, al ser sometidos a un confinamiento espacial cada vez más intenso, se manifiestan en mayor grado hacia valores menores a partir de un cierto radio de confinamiento R_c, diferente para cada especie atómica y dependiendo por ello de la carga nuclear Z correspondiente. Tales efectos se manifiestan más fuertemente al considerar átomos de Z's cada vez menores. Este comportamiento está emparentado con la localización natural de los electrones alrededor del núcleo debido a la atracción que éste ejerce sobre aquellos, la cual depende directamente de Z.

- Al estudiar la evolución de las energías de cada especie atómica, tanto del estado fundamental como del primer triplete, se observó que al disminuir paulatinamente el radio de la cavidad esférica, la magnitud de la energía cinética de los electrones aumenta a mayor razón que la magnitud de su energía potencial. Esto se ve reflejado en un incremento de la energía total, el cual es más pronunciado cuando el sistema se encuentra en su primer estado triplete. Lo anterior sucede porque en este último estado, en comparaci'on a lo que ocurre en el estado base, los electrones se encuentran en promedio más alejados del núcleo y son atraídos más débilmente. Debido a este última característica, para un estado específico, este aumento ocurre a una razón mayor en átomos de reducida carga nuclear.

- Para un átomo de dos electrones, la distancia promedio $\langle r \rangle$ a la que sus electrones se encuentran apartados del núcleo nunca es mayor que la mitad del radio de cavidad esférica R_c, en todo el régimen de confinamiento aquí analizado. A medida que éste se reduce el valor de $\langle r \rangle$ tiende a $\frac{1}{2}R_c$, lo cual indica que debido a la gran cantidad de energía cinética adquirida los electrones se comportan como partículas libres en el interior de una esfera donde su función de onda se desvanece en el borde de la cavidad. La distancia interelectrónica promedio $\langle r_{12} \rangle$ siempre es mayor que $\langle r \rangle$, tanto en ausencia como en presencia de confinamiento.

- El comportamiento de los electrones como partículas libres se manifiesta al comprimir el átomo más allá del primer radio de ionización. Concretamente, a partir del segundo radio de ionización, donde al ser positiva la energía de ambos electrones, éstos tienden a ocupar un mismo orbital atómico tal como lo sugiere el hecho de que los exponentes óptimos de la función de onda,

ψ_{UHF}, tienden a ser iguales ($\alpha = \beta$). Entonces, a partir de esta región la descripción del sistema mediante una función de onda que incluye correlación electrónica resulta ser cualitativamente equivalente a la de una que no la incluye.

- Como se aprecia en la gráfica (3.17), las especies con números atómicos mayores se ionizan a radios de confinamiento menores, donde la diferencia entre valores consecutivos de éstos disminuye conforme se consideran átomos de carga nuclear creciente.

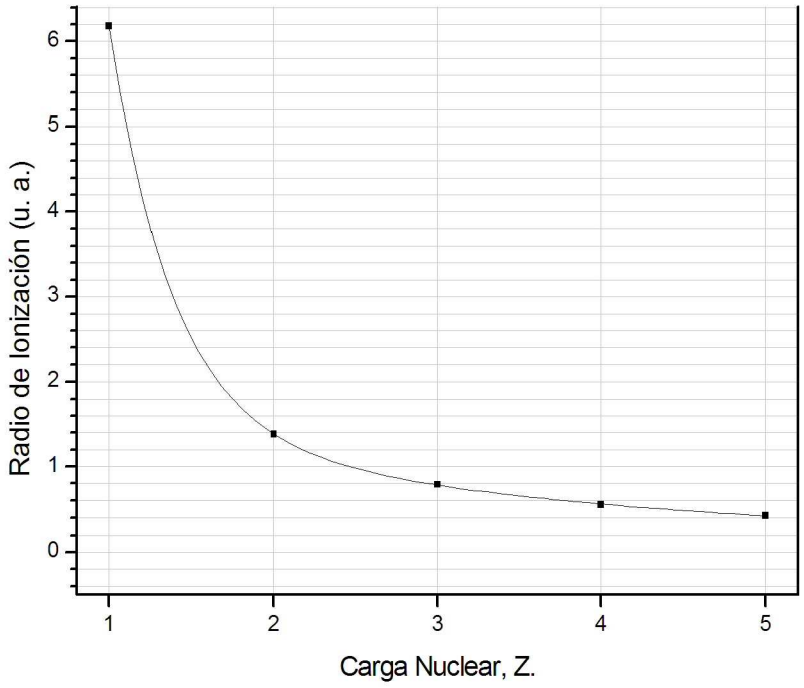

Fig. 3.17: Distancias de confinamiento a las que ocurre la primera ionización de los sistemas estudiados

- La presión que ejercen los electrones en las paredes se incrementa al encontrarse éstos en regiones espaciales cada vez más restringidas, siendo este aumento de un índice mayor para los átomos de menor carga nuclear.

En este trabajo se realizó un estudio de las propiedades de algunos sistemas atómicos de dos electrones sometidos a un régimen de confinamiento espacial mediante el cual se simulan condiciones de presión extrema. Al presentarse problemas de convergencia numérica en la energía variacional se propuso un esquema de base diferente para expandir la función de onda correspondiente (ver tabla 3.4), resultando muy útil tal procedimiento. Sin embargo, debido a que el tiempo siempre es una limitante en este tipo de estudios, no se realizó un análisis sistemático de las funciones base ni de los posibles esquemas que pudieran probarse. Entonces, como posible extensión a este trabajo, podría considerarse un análisis para un sistema dado, como el que se menciona, con el objeto de estimar la energía con una precisión deseada, de acuerdo al número máximo de términos requeridos en la expansión de funciones generalizadas de Hylleraas y al esquema de base empleado.

Referencias

[1] Herald Iro, *A Modern Approach to Classical Mechanics*, Cap. 14. World Scientific, 2002.

[2] Mitsusada M. Sano, *Classical Coulomb three-body problem in collinear eZe configuration*, J. Phys. A: Math. Gen. **37**, 803 (2004).

[3] M. Born and R. Oppenheimer, Ann. Phys. **84**, 457 (1927).

[4] W. Kolos and L. Wolniewics, J. Chem. Phys. **41**, 3663 (1964).

[5] S. M. Blinder, Am. J. Phys. **33**, 431 (1965).

[6] I. N. Levine, *Quantum Chemistry*, Cap. 11. Allyn and Bacon, Boston, 2nd. Edition.

[7] J. Simons, J. Phys. Chem. **91**, 1017 (1991).

[8] W. Kolos, C. C. J. Roothaan and R. A. Sack, Rev. Mod. Phys. **32**, 178 (1960).

[9] E. P. Wigner, Phys. Rev. **46**, 1002 (1934).

[10] A. Michels, J. de Boer, and A. Bijl, Physica **4**, 981 (1937).

[11] P. O. Frman, S. Yngve, and N. Frman, J. Math. Phys. **28**, 1813 (1987).

[12] J. Gorecki and W. Byers Brown, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **21**, 403 (1988).

[13] E. Ley-Koo and Sergio Rubinstein, J. Chem. Phys. **71**, 351 (1979).

[14] E. V. Ludea, J. Chem. Phys. **69**, 1770 (1978).

[15] E. V. Ludea and M. Gregori, J. Chem. Phys. **71**, 2235 (1979).

[16] E. P. Wigner, Phys. Rev. **94**, 77 (1954).

[17] N. Aquino, A. Flores-Riveros, J. F. Rivas-Silva, Phys. Lett. A. **307**, 326 (2003).

[18] A. L. Buchachenko, J. Phys. Chem. B **105**, 5839 (2001).

[19] G. M. Harris, J. E. Roberts, and J. G. Trulio, Phys. Rev. **119**, 1832 (1960).

[20] J. Cioslowski and E. D. Fleischmann, J. Chem. Phys. **94**, 3730 (1991).

[21] Z. K. Tang, Y. Nouze, T. J. Goto, J. Phys. Soc. Jpn. **61**, 2943 (1992).

[22] W. Jaskólski, Phys. Rep. **271**, 1 (1996).

[23] K. Frankowski and C. L. Pekeris, Phys. Rev. **146**, 46 (1966).

[24] Hans A. Bethe and Edwin E. Salpeter. *Quantum Mechanics of One- and Two-Electron Atoms. Plenum Publishing Corporation, New York, 1977.*