

UNIVERSIDAD DE SONORA

**DIVISIÓN DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
DEPARTAMENTO DE FÍSICA**

POSTGRADO EN NANOTECNOLOGÍA

**Caracterización electrónica de un sistema cuántico
confinado de cuatro electrones mediante el Método
Variacional Directo**

TESIS

Que para obtener el título de:

MAESTRÍA EN NANOTECNOLOGÍA

PRESENTA:

ALEJANDRO DAVID SAÑU GINARTE

DIRECTOR DE TESIS:

DR. RAÚL RIERA AROCHE

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



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



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

“Emplearse en lo estéril cuando se puede hacer lo útil; ocuparse en lo fácil cuando se tienen bríos para intentar lo difícil, es despojar de su dignidad al talento. Todo el que deja de hacer lo que es capaz de hacer, peca.”

José Martí

Agradecimientos

A mis compañeros de aula, que logramos ser un colectivo unido en un solo propósito.

A mis profesores del Programa de Posgrado en Nanotecnología, del Departamento de Física de la Universidad de Sonora, que en todo momento manifestaron su vocación tan humana de transmitir sus conocimientos.

A mi novia Lisset Ferrer Galindo por su cariño, comprensión y apoyo.

A mi familia que no solo les debo la vida, me enseñaron que alcanzar un propósito útil ennoblece a la persona, mi madre Lisset María Ginarte Muñiz, mis padres Rolando Sañú Martínez y Marcos Felipe Barrios Sánchez, mis hermanas Giselle, Martica y mis amigos inseparables Adrian y Reynaldo.

A mis suegros Lázaro y Maura, por su apoyo incondicional.

A mi tutor y amigo Dr. Raúl Riera Aroche, quien me ayudó a lograr mis sueños, transmitiéndome su amplio caudal de conocimientos.

Además de agradecer al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por confiar en mí y permitir que se haga realidad mi gran sueño, que es formarme como científico.

Contenido

Introducción	iv
Capítulo 1 Fundamentos Teóricos	1
1.1. La ecuación de Schrödinger para átomos multielectrónicos y la aproximación de Born-Oppenheimer	1
1.2. El método variacional directo	2
1.3. El método variacional directo aplicado a sistemas atómicos confinados	3
Capítulo 2 Tratamiento variacional del átomo de Berilio confinado	7
2.1. Estudio variacional del estado base del átomo de Berilio en un potencial de pozo esférico	8
2.2. Tratamiento de las integrales de energía cinética, integrales de Coulomb y de Intercambio para el estado base	15
2.3. Estudio variacional del estado excitado $1s^2 2s 2p_z$ del átomo de Berilio en un potencial de pozo esférico	18
2.4. Tratamiento de las integrales de Coulomb y de Intercambio para el estado excitado $1s^2 2s 2p_z$	19
2.5. Cálculo de presión, energía cinética y polarizabilidad	22
Capítulo 3 Resultados obtenidos	24
3.1. Resultados obtenidos con cuatro parámetros variacionales	24
3.2. Resultados obtenidos con seis parámetros variacionales	27
3.3. Comparación de los resultados obtenidos en este trabajo con los reportados por Ludeña	29
3.4. Resultados obtenidos para la polarizabilidad del átomo de Berilio	30
3.5. Resultados obtenidos para el estado excitado $1s^2 2s 2p_z$	31
Conclusiones	33
Referencias	35

Introducción

Cuando los electrones de un átomo se encuentran restringidos a moverse en una región muy pequeña del espacio, ya sea en una, dos o tres dimensiones, se dice que el átomo está confinado. El modelo de confinamiento ha ayudado a comprender los efectos sobre la estructura electrónica en los átomos y moléculas que se encuentran confinadas en estructuras no orgánicas como fullerenos y en algunas cavidades microscópicas.

El estudio de sistemas cuánticos confinados empezó a tomar importancia alrededor de la década de los años treinta, mediante la propuesta de un modelo para estudiar el átomo de hidrógeno confinado en el centro de una caja esférica de paredes impenetrables, con el fin de determinar la variación de la polarizabilidad del átomo¹ en función de la presión.

Se sabe que las propiedades de un sistema cambian cuando se encuentran bajo restricciones espaciales, las cuales pueden deberse ya sea a su tamaño o a su ambiente particular, existe también la posibilidad de que el sistema vea restringido su movimiento debido a la presencia de un campo externo, o a ambas simultáneamente. En muchos casos las propiedades de un sistema bajo tales condiciones pueden diferir drásticamente respecto a las encontradas para sistemas aislados o idealizados.

La razón por la que se presentan tales modificaciones la podemos encontrar considerando que la mayoría de las propiedades físicas están implícitamente relacionadas con la función de onda, y ésta a su vez se ve modificada cuando se restringe el espacio disponible. Así para estudiar este tipo de sistema, en general es necesario encontrar una solución de la ecuación de Schrödinger, con un Hamiltoniano que incluya algunas de las características de las restricciones espaciales.

Este modelo ha sido utilizado para analizar el comportamiento de sistemas atómicos y moleculares, en primera aproximación, donde el potencial infinito de la cavidad esférica modela el potencial producido por partículas de carga negativa cercanas².

Bajo estos contextos la función de onda de la partícula se hace cero en las paredes, cumpliendo con las condiciones de frontera de Dirichlet. Este modelo también se ha utilizado para estudiar la estructura electrónica bajo altas presiones del átomo de helio³⁻⁷, en efectos de átomos y moléculas atrapados en nanoestructuras como fullerenos¹³, en sistemas multielectrónicos de átomos y moléculas^{8-12,42}, como el del átomo de Litio⁴¹, así como en el estudio de puntos y alambres cuánticos¹⁴⁻¹⁵. Existen otras aplicaciones de este modelo en áreas de la física como la acústica, física nuclear, en estudios biológicos y en la nanotecnología¹⁹⁻²⁰.

Los estudios de las energías, estructuras finas y estructuras hiperfinas de los estados excitados más bajos para el átomo de Berilio^{26,27,31-38} han sido de gran interés para espectroscopistas porque hay muchas transiciones ópticas fuertes adecuadas para la estructura espectral e hiperfina medibles. Por otra parte, los estudios de los estados excitados más bajos para el átomo de Berilio juegan un papel importante en el desarrollo de la teoría del estado excitado de átomos multielectrónicos y mejor comprensión de los efectos de correlación entre los electrones. La estructura fina proviene de la interacción spin-órbita y spin-spin. La estructura hiperfina de los niveles de energía atómica es causada por la interacción entre los electrones y los momentos electromagnéticos del núcleo multipolar. Los principales términos de esta interacción son el dipolar, el cuadrupolar eléctrico y los momentos magnéticos. La estructura fina e hiperfina es sensible a los efectos de la correlación entre los electrones y el núcleo. Experimentalmente, algunas propiedades del núcleo atómico se pueden obtener mediante la investigación de la estructura hiperfina de los niveles de energía atómica. El momento cuadripolar-eléctrico nuclear, que es difícil de medir directamente con las técnicas de la física nuclear, se puede determinar utilizando la estructura hiperfina medida y los resultados teóricos precisos.

La motivación de este estudio proviene de considerar que en la física del estado sólido existe una diversidad de sistemas que se pueden considerar como sistemas cuánticos confinados en virtud de que su dimensión característica es el orden de las dimensiones atómicas ($10^{-10}m$). Ejemplos de ellos son las impurezas donadoras de uno o dos electrones en nanoestructuras, que dan lugar a la formación de centros de

color en el caso de aislantes, o bien en la modificación de las propiedades de conducción y ópticas de un material semiconductor; electrones y excitones en pozos y puntos cuánticos, etc. El conocimiento y caracterización de las propiedades físicas de estos sistemas permite el diseño y construcción de dispositivos tales como láseres ultra pequeños, los generadores cuánticos de luz, los filtros ópticos y eléctricos para longitudes de onda muy específicas, las memorias ópticas, etc., que son de gran utilidad en la electrónica y optoelectrónica modernas.

Como no se encuentra referencia sobre la caracterización del berilio confinado, nos conlleva a plantear el siguiente **problema**:

Caracterizar teóricamente a través de su estructura electrónica el átomo de Berilio, determinando cómo cambian con el confinamiento, algunas de sus propiedades físico-químicas.

Para dar respuesta a esta problemática, en este trabajo se propone el siguiente **objetivo general**:

Establecer el modelo teórico para el cálculo de las energías del estado base y el estado excitado $1s^2 2s 2p_z$ del átomo de Berilio confinado en una estructura ideal, que aporte conocimientos nuevos sobre un átomo multielectrónico con confinamiento, publicar los resultados del modelo y las propiedades físico-químicas del átomo de Berilio.

En consecuencia, se proponen los siguientes **objetivos específicos**:

- Estudio del Método Variacional Directo (MVD) para el cálculo de la energía del estado base y un estado excitado del átomo de Berilio confinado en un sistema de paredes de potencial infinito.
- Calcular a partir de los resultados de la energía del estado base las propiedades físico-químicas como presión, energía cinética y polarizabilidad del Berilio confinado.
- Adaptar y crear diferentes programas de cómputo que nos permita el procesamiento de las ecuaciones finales, como el Atómico¹⁰, Gaussian, Wolfram Mathematica, etc.

- Publicar y presentar en eventos o congresos nacionales e internacionales los resultados obtenidos.

Hipótesis

Con el Método Variacional Directo y haciendo uso de la aproximación Born-Oppenheimer, es posible resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, obteniéndose así valores de energía aproximados del átomo de Berilio confinado y algunas propiedades físicas del sistema, que ayudarán a establecer el modelo teórico de dicho átomo.

Capítulo 1

Fundamentos Teóricos

En este capítulo se presenta el formalismo para estudiar el comportamiento del átomo de Berilio confinado dentro de una cavidad esférica de paredes impenetrables o infinitas, haciendo uso de la aproximación Born-Oppenheimer y del Método Variacional Directo, los cuales nos permiten obtener soluciones aproximadas de la ecuación de onda de Schrödinger, la cual nos facilita el estudio de propiedades de sistemas cuánticos cuyos movimientos se encuentran restringidos espacialmente ya sea mediante barreras de potencial infinitas, que es nuestro caso, o barreras finitas, o por la acción de un campo magnético uniforme externo.

1.1. La ecuación de Schrödinger para átomos multielectrónicos y la aproximación de Born-Oppenheimer

Consideremos la ecuación de Schrödinger:

$$\hat{H}\phi = \epsilon\phi \quad 1.1.1$$

donde \hat{H} representa el operador Hamiltoniano para un sistema formado por núcleos y electrones.

El hamiltoniano para una molécula con N electrones y M núcleos en unidades atómicas es:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2}{M_A} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad 1.1.2$$

donde M_A es la masa relativa de los átomos, el primer término en la ecuación es la energía cinética de los electrones, el segundo término representa la energía cinética de los núcleos, el tercero representa la atracción coulombiana entre los electrones y

los núcleos, mientras que el cuarto y quinto término representan la repulsión entre electrones y núcleos respectivamente.

Debido a que los núcleos son mucho más pesados que los electrones, éstos se mueven más lento y por tanto se puede considerar que los electrones están moviéndose en un campo de núcleo fijo, a ésta aproximación se le conoce como Aproximación de Born-Oppenheimer.

Si usamos esta aproximación en el Hamiltoniano molecular, podemos desprejir el segundo término y considerar el último como un valor constante en la ecuación 1.1.2, para obtener el hamiltoniano electrónico, que describe el movimiento de N electrones en un campo de M núcleos fijos.

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad 1.1.3$$

Si consideramos el caso de un sistema atómico de N electrones, la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo está dada por la siguiente ecuación de eigenvalores

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad 1.1.4$$

donde E es la energía electrónica del átomo, Ψ es la función de onda y \hat{H} representa el operador Hamiltoniano, que depende de las coordenadas de los electrones.

1.2. El método variacional directo

El método variacional directo es uno de los métodos para resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo de manera aproximada para sistemas atómicos y moleculares. Hay que mencionar que este método sirve para encontrar valores extremos de cantidades físicas de interés y para su uso se deben satisfacer ciertas condiciones establecidas mejor conocidas como condiciones en la frontera y su alta precisión está basada en el teorema variacional.

1.2.1. El Teorema Variacional

El teorema variacional establece lo siguiente:

Dado un sistema cuyo operador Hamiltoniano \hat{H} es independiente del tiempo y cuyo valor propio de la energía más bajo es E_0 , si φ es cualquier función dependiente de las coordenadas del sistema, normalizada y bien comportada, entonces se tiene que:

$$\int \varphi^* \hat{H} \varphi d\tau \geq E_0 \quad 1.2.1.1$$

donde la función φ se conoce como la función variacional de prueba.

1.3. El método variacional directo aplicado a sistemas atómicos confinados

Normalmente consideramos sistemas atómicos que no tienen ninguna restricción espacial, es decir, las partículas son libres de moverse por todo el espacio; esta característica sólo es de ayuda en el caso en que tengamos a nuestro sistema de estudio perfectamente aislado, pero sabemos que el sistema interactúa con los alrededores haciendo que el problema se complique ya que es un problema de partículas interactuantes, y esto hace que no sea imposible separar la ecuación de Schrödinger. Una forma de solucionar este problema en forma aproximada, es sustituir todas estas interacciones por un potencial modelo.

Entre algunos de los potenciales más conocidos en la mecánica cuántica podemos mencionar el pozo de potencial de paredes penetrables o finitas y el pozo de paredes impenetrables o infinitas, el oscilador armónico, etc. De esta manera usando esta aproximación idealizada restringimos el movimiento espacial de las partículas y podemos obtener información acerca del comportamiento del sistema de estudio bajo condiciones de confinamiento.

El ejemplo clásico de confinamiento cuántico es el de una partícula confinada en una dimensión comprendida en el intervalo $0 \leq x \leq a$ y sometida a un potencial de paredes impenetrables:

$$V(x) = \begin{cases} 0 & 0 < x < a \\ \infty & \text{en otro caso} \end{cases} \quad \mathbf{1.3.1}$$

El modelo de pozo cuadrado de paredes infinitas es un modelo idealizado que por su simplicidad e interpretación se ha utilizado en muchos fenómenos químicos. Por ejemplo, las funciones de onda han sido usadas como un modelo simple para describir el comportamiento de un electrón en una molécula, como en el caso del modelo de electrón libre para un electrón π en una molécula conjugada. Otro ejemplo es el modelo de gas electrónico de un metal y el modelo del gas ideal²⁵. La forma de las eigenfunciones o funciones propias que están asociadas a la partícula debe satisfacer condiciones en la frontera. Debido a que en las paredes y fuera del pozo, el potencial es demasiado grande, las eigenfunciones deben anularse en las paredes del pozo, o sea satisfacen las condiciones en la frontera de Dirichlet

$$\Psi(0) = 0 \quad \mathbf{1.3.2}$$

$$\Psi(a) = 0 \quad \mathbf{1.3.3}$$

Con estas consideraciones la ecuación de Schrödinger en unidades atómicas que se debe satisfacer para la región dentro del pozo es:

$$-\frac{1}{2} \frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = E\Psi(x) \quad \mathbf{1.3.4}$$

o bien

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} + k^2\Psi(x) = 0 \quad \mathbf{1.3.5}$$

donde definimos el valor

$$k^2 = 2E \quad \mathbf{1.3.6}$$

La solución general de esta última ecuación puede ser expresada por una combinación lineal de senos y cosenos de la forma:

$$\Psi(x) = A \sin(kx) + B \cos(kx) \quad \mathbf{1.3.7}$$

Aplicando las condiciones de frontera 1.3.2 a la solución general 1.3.7, obtenemos que el valor de la constante $B = 0$, y al aplicar la condición 1.3.3 obtenemos la siguiente relación

$$\Psi(x) = A \sin(ka) = 0 \quad 1.3.8$$

Si tomamos $A \neq 0$, notamos que la igualdad se cumple sólo cuando k es $\frac{n\pi}{a}$, donde n es un valor entero. Entonces de esta relación 1.3.6, podemos obtener el valor de la energía de la partícula en términos de cantidades conocidas tales como el ancho del pozo.

$$E_n = \frac{n^2 \pi^2}{2a^2}, \quad n = 1, 2, \dots \quad 1.3.9$$

El procedimiento anterior se puede generalizar a sistemas cuánticos confinados aplicando el método variacional directo tanto para sistemas donde tenemos barreras de potencial, finitas o infinitas de la siguiente manera.

Supongamos que tenemos un operador Hamiltoniano \hat{H}_0 cuya solución a la ecuación de Schrödinger es conocida y está dada por la eigenfunción φ_0 . Si el sistema está restringido en alguna región D del espacio debido a una barrera de potencial que lo confina en la frontera S de D , el hamiltoniano que se obtiene es

$$\hat{H} = H_0 + V(r) \quad 1.3.10$$

donde el potencial de confinamiento está dado por

$$V(r) = \begin{cases} 0 & r \in D \\ V_0 & r \notin D \end{cases} \quad 1.3.11$$

por lo tanto la solución de la ecuación de Schrödinger debe de satisfacer las condiciones:

$$\Psi(r) = 0 \quad \text{para } r \in S \quad 1.3.12$$

para el caso de que V_0 sea infinito.

En caso que V_0 sea finito debe satisfacer la condición¹⁴ de la derivada logarítmica:

$$\frac{1}{\Psi_i} \frac{d\Psi_i}{dr} = \frac{1}{\Psi_e} \frac{d\Psi_e}{dr} \quad r \in S \quad \mathbf{1.3.13}$$

donde Ψ_i y Ψ_e son las funciones de onda interna y externa a la región del espacio D .

Para poder aplicar el método variacional es necesario que las funciones de onda de prueba sean bien comportadas y que cumplan con las condiciones establecidas por las ecuaciones 1.3.12 o 1.3.13 según sea el caso de confinamiento.

La función de onda del sistema confinado se puede construir en base a la función de onda del sistema libre como:

$$\chi(r) = \varphi_0(r)f(r) \quad \mathbf{1.3.14}$$

donde $f(r)$ es una función auxiliar no regular, bien comportada, llamada función de corte cuyo valor es cero en la frontera¹⁹⁻²⁰.

Capítulo 2

Tratamiento variacional del átomo de Berilio confinado

En la búsqueda de la solución de problemas complejos y no sólo de interés académico en donde se involucra la interacción de partículas localizadas dentro o en la superficie de sólidos, o bien sistemas que están obligados o restringidos a existir en regiones muy pequeñas, como por ejemplo en medios condensados o debido a limitaciones espaciales en materiales semiconductores nanoestructurados, las interacciones son más apreciables y como es de esperar sus propiedades se ven modificadas con respecto a aquéllas que tenían de manera aislada.

Para el análisis del comportamiento de estos sistemas, el uso del modelo de confinamiento cuántico es adecuado debido a que dichos sistemas sufren grandes cambios en sus propiedades físicas, por la interacción de éstos con el medio. Un primer cuestionamiento en el planteamiento del modelo de confinamiento es la adecuada representación de las complejas interacciones del sistema bajo estudio con el medio que lo rodea.

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

Uno de los problemas clásicos de la mecánica cuántica es el de una partícula encerrada en cajas de potencial rectangulares o esféricas. En particular la caja de paredes impenetrables, también conocida en la literatura como pozo cuadrado de

paredes infinitas, es un modelo idealizado, que ha sido utilizado en diversas áreas de la física. Se han utilizado modelos de sistemas cuánticos confinados para estudiar y calcular la energía del punto cero en fluidos de alta densidad. También el problema de estudiar una ecuación diferencial en una caja de paredes impenetrables permite algunas aplicaciones de Acústica y Biología⁴.

En este capítulo estudiaremos el efecto de confinamiento del átomo de Berilio recluido en cajas con simetría esféricas de paredes impenetrables, resolviendo la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo de manera aproximada, utilizando el método variacional tal y como se utilizó para sistemas atómicos de uno y dos electrones¹⁶⁻²⁰, basándose en el modelo propuesto por Gorecki y Byers-Brown²¹. Este procedimiento se describió en el Capítulo 1, además usaremos funciones hidrogenoides como funciones del sistema libre e introduciremos una función de corte que se comporte de acuerdo a la forma geométrica del sistema de estudio.

Como función de prueba utilizaremos un determinante de Slater mediante el uso de espín-orbitales hidrogenoides, que satisface la condición de antisimetría de la función de onda para átomos polielectrónicos. Todos los elementos de una columna de dicho determinante se refieren al mismo espín-orbital, mientras que los elementos de la misma fila se refieren al mismo electrón. Además necesitamos asegurar que la función de prueba se anule en las paredes de la esfera para garantizar que los electrones se encuentren limitados dentro de un radio de confinamiento r_0 . Para garantizar lo anterior se introduce una función de corte que anula a la función de prueba en la frontera^{5, 19}.

2.1. Estudio variacional del estado base del átomo de Berilio en un potencial de pozo esférico

Haremos uso del método variacional directo con el fin de aproximar la energía del átomo de Berilio para diferentes radios de confinamiento. Para un sistema confinado, el Hamiltoniano debe contener la información de la interacción con los alrededores, en nuestro caso esta interacción promedio se incorpora mediante un potencial modelo V_c de confinamiento. Para un sistema limitado por una cavidad de simetría

esférica, un caso extremo es el de confinamiento impenetrable, en el que el potencial que limita a cada una de las partículas que constituyen al sistema es V_c , definido como:

$$V_c(r_1, r_2, r_3, r_4, r_0) = \begin{cases} 0, & r_1, r_2, r_3, r_4 < r_0 \\ \infty, & r_1, r_2, r_3, r_4 \geq r_0 \end{cases} \quad 2.1.1$$

El operador Hamiltoniano para átomos de cuatro electrones, tomando la aproximación Born-Oppenheimer y despreciando la interacción espín-órbita, está dado como:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^4 \nabla_i^2 - Z \sum_{i=1}^4 \frac{1}{r_i} + \sum_{i=1}^4 \sum_{j>i}^4 \frac{1}{r_{ij}} + V_c(r) \quad 2.1.2$$

Como ya se mencionó para realizar este cálculo utilizaremos una función de prueba en forma de determinante de Slater mediante el uso de espín-orbitales hidrogenoides 1s y 2s.

$$\Psi(r_1, r_2, r_3, r_4) = \frac{1}{\sqrt{24}} \begin{vmatrix} \varphi_1(r_1)\xi(r_1) & \varphi_2(r_1)\chi(r_1) & \varphi_3(r_1)\xi(r_1) & \varphi_4(r_1)\chi(r_1) \\ \varphi_1(r_2)\xi(r_2) & \varphi_2(r_2)\chi(r_2) & \varphi_3(r_2)\xi(r_2) & \varphi_4(r_2)\chi(r_2) \\ \varphi_1(r_3)\xi(r_3) & \varphi_2(r_3)\chi(r_3) & \varphi_3(r_3)\xi(r_3) & \varphi_4(r_3)\chi(r_3) \\ \varphi_1(r_4)\xi(r_4) & \varphi_2(r_4)\chi(r_4) & \varphi_3(r_4)\xi(r_4) & \varphi_4(r_4)\chi(r_4) \end{vmatrix} \quad 2.1.3$$

donde las funciones $\xi(r_i)$ y $\chi(r_i)$ representan las funciones de espín. Separando la parte espacial de la espinorial nos quedaría de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} \Psi(r_1, r_2, r_3, r_4) = & \Psi_1 \xi(r_1)\chi(r_2)\xi(r_3)\chi(r_4) + \Psi_2 \xi(r_1)\chi(r_2)\chi(r_3)\xi(r_4) \\ & + \Psi_3 \xi(r_1)\xi(r_2)\chi(r_3)\chi(r_4) + \Psi_4 \chi(r_1)\xi(r_2)\xi(r_3)\chi(r_4) \\ & + \Psi_5 \chi(r_1)\chi(r_2)\xi(r_3)\xi(r_4) + \Psi_6 \chi(r_1)\xi(r_2)\chi(r_3)\xi(r_4) \end{aligned} \quad 2.1.4$$

donde la parte espacial queda definida por las funciones:

$$\begin{aligned} \Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{24}} [& \varphi_1(r_1)\varphi_2(r_2)\varphi_3(r_3)\varphi_4(r_4) + \varphi_3(r_1)\varphi_4(r_2)\varphi_1(r_3)\varphi_2(r_4) \\ & - \varphi_1(r_1)\varphi_4(r_2)\varphi_3(r_3)\varphi_2(r_4) - \varphi_3(r_1)\varphi_2(r_2)\varphi_1(r_3)\varphi_4(r_4)] \end{aligned} \quad 2.1.5$$

$$\begin{aligned} \Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{24}} [& \varphi_1(r_1)\varphi_4(r_2)\varphi_2(r_3)\varphi_3(r_4) + \varphi_3(r_1)\varphi_2(r_2)\varphi_4(r_3)\varphi_1(r_4) \\ & - \varphi_1(r_1)\varphi_2(r_2)\varphi_4(r_3)\varphi_3(r_4) - \varphi_3(r_1)\varphi_4(r_2)\varphi_2(r_3)\varphi_1(r_4)] \end{aligned} \quad 2.1.6$$

$$\Psi_3 = \frac{1}{\sqrt{24}} [\varphi_1(r_1)\varphi_3(r_2)\varphi_4(r_3)\varphi_2(r_4) + \varphi_3(r_1)\varphi_1(r_2)\varphi_2(r_3)\varphi_4(r_4) - \varphi_1(r_1)\varphi_3(r_2)\varphi_2(r_3)\varphi_4(r_4) - \varphi_3(r_1)\varphi_1(r_2)\varphi_4(r_3)\varphi_2(r_4)] \quad 2.1.7$$

$$\Psi_4 = \frac{1}{\sqrt{24}} [\varphi_2(r_1)\varphi_3(r_2)\varphi_1(r_3)\varphi_4(r_4) + \varphi_4(r_1)\varphi_1(r_2)\varphi_3(r_3)\varphi_2(r_4) - \varphi_2(r_1)\varphi_1(r_2)\varphi_3(r_3)\varphi_4(r_4) - \varphi_4(r_1)\varphi_3(r_2)\varphi_1(r_3)\varphi_2(r_4)] \quad 2.1.8$$

$$\Psi_5 = \frac{1}{\sqrt{24}} [\varphi_2(r_1)\varphi_4(r_2)\varphi_3(r_3)\varphi_1(r_4) + \varphi_4(r_1)\varphi_2(r_2)\varphi_1(r_3)\varphi_3(r_4) - \varphi_2(r_1)\varphi_4(r_2)\varphi_1(r_3)\varphi_3(r_4) - \varphi_4(r_1)\varphi_2(r_2)\varphi_3(r_3)\varphi_1(r_4)] \quad 2.1.9$$

$$\Psi_6 = \frac{1}{\sqrt{24}} [\varphi_2(r_1)\varphi_1(r_2)\varphi_4(r_3)\varphi_3(r_4) + \varphi_4(r_1)\varphi_3(r_2)\varphi_2(r_3)\varphi_1(r_4) - \varphi_2(r_1)\varphi_3(r_2)\varphi_4(r_3)\varphi_1(r_4) - \varphi_4(r_1)\varphi_1(r_2)\varphi_2(r_3)\varphi_3(r_4)] \quad 2.1.10$$

De tratamientos variacionales realizados anteriores como por ejemplo para el Litio⁴¹, sabemos que se obtiene una mejor aproximación usando números atómicos efectivos diferentes para los distintos orbitales, con el fin de tener en cuenta el apantallamiento de los electrones, por ende para cada función hidrogenoide usaremos parámetros variacionales distintos:

$$\varphi_1(r) = n_1 e^{-\alpha r} * f_c \quad 2.1.11$$

$$\varphi_2(r) = n_2 e^{-\beta r} * f_c \quad 2.1.12$$

$$\varphi_3(r) = n_3 (2 - \gamma r) e^{-\frac{1}{2}\gamma r} * f_c \quad 2.1.13$$

$$\varphi_4(r) = n_4 (2 - \delta r) e^{-\frac{1}{2}\delta r} * f_c \quad 2.1.14$$

donde $f_c = (1 - \frac{r}{r_0})$ es una función de corte, que garantiza que la función de prueba se anule en la frontera, $\varphi_1(r)$ y $\varphi_2(r)$ son funciones hidrogenoides del orbital 1s, mientras que $\varphi_3(r)$ y $\varphi_4(r)$ son funciones hidrogenoides del orbital 2s y las n_i son constantes de normalización, las cuales se determinan a través de la siguiente condición:

$$1 = \langle \Psi | \Psi \rangle = \int_0^{r_0} |\Psi|^2 d\nu \quad 2.1.15$$

Haciendo uso del Método Variacional Directo, se procede a calcular la energía del sistema

$$E(\alpha, \beta, \gamma, \delta) = \frac{\langle \Psi^* | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi^* | \Psi \rangle} \quad 2.1.16$$

Primeramente se calculó el valor esperado del Hamiltoniano utilizando la función de onda antisimétrica:

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau = \int \Psi^* \left\{ -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^4 \nabla_i^2 - Z \sum_{i=1}^4 \frac{1}{r_i} + \sum_{i=1}^4 \sum_{j>i}^4 \frac{1}{r_{ij}} \right\} \Psi d\tau \quad 2.1.17$$

Aprovechando la condición de ortonormalidad de las funciones de espín:

$$\langle \xi | \xi \rangle = \langle \chi | \chi \rangle = 1 \quad 2.1.18$$

y

$$\langle \xi | \chi \rangle = \langle \chi | \xi \rangle = 0 \quad 2.1.19$$

el valor esperado del Hamiltoniano \hat{H} queda reducido a:

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = & \langle \Psi_1 | \hat{H} | \Psi_1 \rangle + \langle \Psi_2 | \hat{H} | \Psi_2 \rangle + \langle \Psi_3 | \hat{H} | \Psi_3 \rangle + \langle \Psi_4 | \hat{H} | \Psi_4 \rangle \\ & + \langle \Psi_5 | \hat{H} | \Psi_5 \rangle + \langle \Psi_6 | \hat{H} | \Psi_6 \rangle \end{aligned} \quad 2.1.20$$

Para ejemplificar, solo desarrollaremos el primer término de la expresión anterior

$$\begin{aligned} \langle \Psi_1 | \hat{H} | \Psi_1 \rangle = & \frac{1}{24} [[\langle \varphi_1(r_1) \varphi_2(r_2) \varphi_3(r_3) \varphi_4(r_4) + \varphi_3(r_1) \varphi_4(r_2) \varphi_1(r_3) \varphi_2(r_4) \\ & - \varphi_1(r_1) \varphi_4(r_2) \varphi_3(r_3) \varphi_2(r_4) \\ & - \varphi_3(r_1) \varphi_2(r_2) \varphi_1(r_3) \varphi_4(r_4) \rangle | \hat{H} | [\varphi_1(r_1) \varphi_2(r_2) \varphi_3(r_3) \varphi_4(r_4) \\ & + \varphi_3(r_1) \varphi_4(r_2) \varphi_1(r_3) \varphi_2(r_4) - \varphi_1(r_1) \varphi_4(r_2) \varphi_3(r_3) \varphi_2(r_4) \\ & - \varphi_3(r_1) \varphi_2(r_2) \varphi_1(r_3) \varphi_4(r_4) \rangle]] \end{aligned}$$

luego

$$\begin{aligned}
\langle \Psi_1 | \hat{H} | \Psi_1 \rangle = & \frac{1}{24} [\langle \varphi_1(r_1) \varphi_2(r_2) \varphi_3(r_3) \varphi_4(r_4) | \hat{H} | \varphi_1(r_1) \varphi_2(r_2) \varphi_3(r_3) \varphi_4(r_4) \rangle \\
& + \langle \varphi_1(r_1) \varphi_2(r_2) \varphi_3(r_3) \varphi_4(r_4) | \hat{H} | \varphi_3(r_1) \varphi_4(r_2) \varphi_1(r_3) \varphi_2(r_4) \rangle \\
& - \langle \varphi_1(r_1) \varphi_2(r_2) \varphi_3(r_3) \varphi_4(r_4) | \hat{H} | \varphi_1(r_1) \varphi_4(r_2) \varphi_3(r_3) \varphi_2(r_4) \rangle \\
& - \langle \varphi_1(r_1) \varphi_2(r_2) \varphi_3(r_3) \varphi_4(r_4) | \hat{H} | \varphi_3(r_1) \varphi_2(r_2) \varphi_1(r_3) \varphi_4(r_4) \rangle \\
& + \langle \varphi_3(r_1) \varphi_4(r_2) \varphi_1(r_3) \varphi_2(r_4) | \hat{H} | \varphi_1(r_1) \varphi_2(r_2) \varphi_3(r_3) \varphi_4(r_4) \rangle \\
& + \langle \varphi_3(r_1) \varphi_4(r_2) \varphi_1(r_3) \varphi_2(r_4) | \hat{H} | \varphi_3(r_1) \varphi_4(r_2) \varphi_1(r_3) \varphi_2(r_4) \rangle \\
& - \langle \varphi_3(r_1) \varphi_4(r_2) \varphi_1(r_3) \varphi_2(r_4) | \hat{H} | \varphi_1(r_1) \varphi_4(r_2) \varphi_3(r_3) \varphi_2(r_4) \rangle \\
& - \langle \varphi_3(r_1) \varphi_4(r_2) \varphi_1(r_3) \varphi_2(r_4) | \hat{H} | \varphi_3(r_1) \varphi_2(r_2) \varphi_1(r_3) \varphi_4(r_4) \rangle \\
& - \langle \varphi_1(r_1) \varphi_4(r_2) \varphi_3(r_3) \varphi_2(r_4) | \hat{H} | \varphi_1(r_1) \varphi_2(r_2) \varphi_3(r_3) \varphi_4(r_4) \rangle \\
& - \langle \varphi_1(r_1) \varphi_4(r_2) \varphi_3(r_3) \varphi_2(r_4) | \hat{H} | \varphi_3(r_1) \varphi_4(r_2) \varphi_1(r_3) \varphi_2(r_4) \rangle \\
& + \langle \varphi_1(r_1) \varphi_4(r_2) \varphi_3(r_3) \varphi_2(r_4) | \hat{H} | \varphi_1(r_1) \varphi_4(r_2) \varphi_3(r_3) \varphi_2(r_4) \rangle \\
& + \langle \varphi_1(r_1) \varphi_4(r_2) \varphi_3(r_3) \varphi_2(r_4) | \hat{H} | \varphi_3(r_1) \varphi_2(r_2) \varphi_1(r_3) \varphi_4(r_4) \rangle \\
& - \langle \varphi_3(r_1) \varphi_2(r_2) \varphi_1(r_3) \varphi_4(r_4) | \hat{H} | \varphi_1(r_1) \varphi_2(r_2) \varphi_3(r_3) \varphi_4(r_4) \rangle \\
& - \langle \varphi_3(r_1) \varphi_2(r_2) \varphi_1(r_3) \varphi_4(r_4) | \hat{H} | \varphi_3(r_1) \varphi_4(r_2) \varphi_1(r_3) \varphi_2(r_4) \rangle \\
& + \langle \varphi_3(r_1) \varphi_2(r_2) \varphi_1(r_3) \varphi_4(r_4) | \hat{H} | \varphi_1(r_1) \varphi_4(r_2) \varphi_3(r_3) \varphi_2(r_4) \rangle \\
& + \langle \varphi_3(r_1) \varphi_2(r_2) \varphi_1(r_3) \varphi_4(r_4) | \hat{H} | \varphi_3(r_1) \varphi_2(r_2) \varphi_1(r_3) \varphi_4(r_4) \rangle]
\end{aligned}$$

Al aplicar el operador Hamiltoniano a cada término, se encontraron diferentes tipos de integrales como son las de traslape:

$$S_{ij} = \langle \varphi_i(r) | \varphi_j(r) \rangle \quad \mathbf{2.1.21}$$

Las integrales de energía cinética:

$$T_{ij} = -\langle \varphi_i(r) | \frac{1}{2} \nabla^2 | \varphi_j(r) \rangle \quad \mathbf{2.1.22}$$

Las integrales de energía potencial entre el núcleo y el electrón:

$$V_{ij} = -\langle \varphi_i(r) | \frac{Z}{r} | \varphi_j(r) \rangle \quad \mathbf{2.1.23}$$

Las integrales de repulsión electrónica y de intercambio:

$$J_{ij} = \langle \varphi_i(r_1) \varphi_j(r_2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_i(r_1) \varphi_j(r_2) \rangle \quad \mathbf{2.1.24}$$

$$K_{ij} = \langle \varphi_i(r_1) \varphi_j(r_2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_i(r_2) \varphi_j(r_1) \rangle \quad \mathbf{2.1.25}$$

y las integrales de la forma:

$$M_{1234} = \langle \varphi_1(r_1) \varphi_2(r_2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_3(r_1) \varphi_4(r_2) \rangle \quad \mathbf{2.1.26}$$

$$M_{1214} = \langle \varphi_1(r_1) \varphi_2(r_2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_1(r_1) \varphi_4(r_2) \rangle \quad \mathbf{2.1.27}$$

$$M_{2343} = \langle \varphi_2(r_1) \varphi_3(r_2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_4(r_1) \varphi_3(r_2) \rangle \quad \mathbf{2.1.28}$$

$$M_{1232} = \langle \varphi_1(r_1) \varphi_2(r_2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_3(r_1) \varphi_2(r_2) \rangle \quad \mathbf{2.1.29}$$

$$M_{1434} = \langle \varphi_1(r_1) \varphi_4(r_2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_3(r_1) \varphi_4(r_2) \rangle \quad \mathbf{2.1.30}$$

Para simplificar la expresión de $\langle \Psi_1 | \hat{H} | \Psi_1 \rangle$ se tomó como

$$H_{ij} = -\langle \varphi_i(r) | \frac{1}{2} \nabla^2 | \varphi_j(r) \rangle - \langle \varphi_i(r) | \frac{Z}{r} | \varphi_j(r) \rangle \quad \mathbf{2.1.31}$$

donde H_{ij} contiene términos de energía cinética y potencial.

Identificando el tipo de integral y agrupando términos semejantes se llega a la expresión:

$$\begin{aligned}
 \langle \Psi_1 | \hat{H} | \Psi_1 \rangle = & \frac{1}{24} [4(S_{22}S_{33}S_{44} - S_{24}^2 S_{33})H_{11} + 4(S_{11}S_{33}S_{44} - S_{13}^2 S_{44})H_{22} \\
 & + 4(S_{11}S_{22}S_{44} - S_{11}S_{24}^2)H_{33} + 4(S_{11}S_{22}S_{33} - S_{13}^2 S_{22})H_{44} \\
 & + 8(S_{24}^2 S_{31} - S_{22}S_{31}S_{44})H_{13} + 8(S_{13}^2 S_{24} - S_{11}S_{33}S_{24})H_{24} \\
 & + 4S_{33}S_{44}J_{12} + 4(S_{22}S_{44} - S_{24}^2)J_{13} + 4S_{22}S_{33}J_{14} + 4S_{11}S_{44}J_{23} \\
 & + 4(S_{11}S_{33} - S_{13}^2)J_{24} + 4S_{11}S_{22}J_{34} + 4(S_{24}^2 - S_{22}S_{44})K_{13} \\
 & + 4(S_{13}^2 - S_{11}S_{33})K_{24} + 16S_{13}S_{24}M_{1234} - 8S_{33}S_{24}M_{1214} \\
 & - 8S_{11}S_{24}M_{2343} - 8S_{13}S_{44}M_{1232} - 8S_{22}S_{13}M_{1434}]
 \end{aligned} \tag{2.1.32}$$

Siguiendo el mismo procedimiento se calcularon los términos restantes, así se obtuvo la expresión funcional del valor esperado del Hamiltoniano para nuestra función de prueba:

$$\begin{aligned}
 \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = & (S_{22}S_{44} - S_{24}^2)(S_{33}H_{11} + S_{11}H_{33} - 2S_{13}H_{13}) \\
 & + (S_{11}S_{33} - S_{13}^2)(S_{44}H_{22} + S_{22}H_{44} - 2S_{24}H_{24}) + S_{33}S_{44}J_{12} \\
 & + (S_{22}S_{44} - S_{24}^2)J_{13} + S_{22}S_{33}J_{14} + S_{11}S_{44}J_{23} + (S_{11}S_{33} - S_{13}^2)J_{24} \\
 & + S_{11}S_{22}J_{34} + (S_{24}^2 - S_{22}S_{44})K_{13} + (S_{13}^2 - S_{11}S_{33})K_{24} \\
 & + 4S_{13}S_{24}M_{1234} - 2S_{33}S_{24}M_{1214} - 2S_{11}S_{24}M_{2343} - 2S_{13}S_{44}M_{1232} \\
 & - 2S_{22}S_{13}M_{1434}
 \end{aligned} \tag{2.1.33}$$

En este punto solo nos falta obtener la expresión de la norma, la cual por simplicidad no la vamos a desarrollar. Luego de haber obtenido la expresión funcional del valor esperado del Hamiltoniano y la expresión de la norma podemos escribir la expresión del funcional de la energía para un sistema confinado de cuatro electrones:

$$\begin{aligned}
 E(\alpha, \beta, \gamma, \delta) = & \left[\frac{1}{S_{11}S_{33}(S_{22}S_{44} - S_{24}^2) + S_{13}^2(S_{24}^2 - S_{22}S_{44})} \right] \\
 & \times [(S_{22}S_{44} - S_{24}^2)(S_{33}H_{11} + S_{11}H_{33} - 2S_{13}H_{13}) \\
 & + (S_{11}S_{33} - S_{13}^2)(S_{44}H_{22} + S_{22}H_{44} - 2S_{24}H_{24}) + S_{33}S_{44}J_{12} \\
 & + (S_{22}S_{44} - S_{24}^2)J_{13} + S_{22}S_{33}J_{14} + S_{11}S_{44}J_{23} + (S_{11}S_{33} - S_{13}^2)J_{24} \\
 & + S_{11}S_{22}J_{34} + (S_{24}^2 - S_{22}S_{44})K_{13} + (S_{13}^2 - S_{11}S_{33})K_{24} \\
 & + 4S_{13}S_{24}M_{1234} - 2S_{33}S_{24}M_{1214} - 2S_{11}S_{24}M_{2343} \\
 & - 2S_{13}S_{44}M_{1232} - 2S_{22}S_{13}M_{1434}]
 \end{aligned} \tag{2.1.34}$$

Después de calcular todas las integrales e insertando su valor en la ecuación anterior sigue un proceso de minimización numérica respecto a cada parámetro variacional, dando previamente el valor de la carga nuclear Z y el radio de confinamiento r_0 , esto es:

$$\frac{\partial E(\omega_i, r_0)}{\partial \omega_i} = 0 \quad 2.1.35$$

donde ω_i son los parámetros variacionales.

Con el fin de mejorar nuestra aproximación a la energía del átomo confinado se hizo una ligera modificación en las funciones $2s$ agregando otro parámetro variacional a cada una de ellas, para dar más flexibilidad a las mismas, quedando de la siguiente manera:

$$\varphi_3(r) = n_3(2 - \lambda r)e^{-\frac{1}{2}\lambda r} * f_c \quad 2.1.36$$

$$\varphi_4(r) = n_4(2 - \mu r)e^{-\frac{1}{2}\delta r} * f_c \quad 2.1.37$$

Como la modificación se realizó en las funciones hidrogenoides, permite que los nodos de las funciones $2s$ se ajusten apropiadamente para disminuir el valor de la energía, esta modificación solo afecta a los valores de las integrales, la forma del funcional de la energía no sufre algún cambio.

2.2. Tratamiento de las integrales de energía cinética, integrales de Coulomb y de Intercambio para el estado base

Un requerimiento fundamental para que las funciones propias sean bien comportadas es que deben ser continuas y por lo tanto debe cumplir que su primera derivada sea continua. Una solución a este problema fue planteado por Silverstone y Stuebing²⁹ mediante un procedimiento de integración por partes que hace uso del teorema de Gauss.

$$\nabla \cdot (\Psi^* \nabla \Psi) = \nabla \Psi^* \cdot \nabla \Psi + \Psi^* \nabla^2 \Psi \quad 2.2.1$$

luego
$$\Psi^* \nabla^2 \Psi = \nabla \cdot (\Psi^* \nabla \Psi) - \nabla \Psi^* \cdot \nabla \Psi$$

$$\begin{aligned} \int \Psi^* \nabla^2 \Psi dV &= \int \nabla \cdot (\Psi^* \nabla \Psi) dV - \int \nabla \Psi^* \cdot \nabla \Psi dV \\ &= \oint (\Psi^* \nabla \Psi) \cdot \hat{n} dS - \int \nabla \Psi^* \cdot \nabla \Psi dV \end{aligned}$$

donde la primera integral se anula en la superficie que limita a V .

De esta forma se obtiene la expresión:

$$-\langle \Psi^* | \frac{1}{2} \nabla^2 | \Psi \rangle = \frac{1}{2} \int (\nabla \Psi)^* \cdot (\nabla \Psi) dV \quad \mathbf{2.2.2}$$

Esta manera de resolver estas integrales resulta fácil, ya que en lugar de utilizar el operador Laplaciano, el cual contiene segundas derivadas, se hace el uso de primeras derivadas parciales, computacionalmente es más eficiente y efectivo para sistemas cuánticos confinados que presentan discontinuidades en las funciones propias.

Por otra parte las integrales de intercambio K_{ij} y las del tipo M_{ijkl} se resuelven de forma similar a las integrales de Coulomb J_{ij} , solo describiremos cómo le dimos solución a las integrales de Coulomb.

$$J_{12} = \langle \varphi_1^*(r_1) \varphi_2^*(r_2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_1(r_1) \varphi_2(r_2) \rangle$$

$$J_{12} = \langle n_1 e^{-\alpha r_1} \left(1 - \frac{r_1}{r_0}\right) n_2 e^{-\beta r_2} \left(1 - \frac{r_2}{r_0}\right) | \frac{1}{r_{12}} | n_1 e^{-\alpha r_1} \left(1 - \frac{r_1}{r_0}\right) n_2 e^{-\beta r_2} \left(1 - \frac{r_2}{r_0}\right) \rangle$$

O bien en su forma integral:

$$J_{12} = n_1^2 n_2^2 \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{r_0} \int_0^{r_0} e^{-2\alpha r_1} \left(1 - \frac{r_1}{r_0}\right)^2 e^{-2\beta r_2} \left(1 - \frac{r_2}{r_0}\right)^2 \quad \mathbf{2.2.3}$$

$$\frac{1}{r_{12}} r_1^2 \sin \theta_1 dr_1 d\theta_1 d\phi_1 r_2^2 \sin \theta_2 dr_2 d\theta_2 d\phi_2$$

el diferencial de volumen para este problema contiene las coordenadas de los dos electrones: $d\tau = d\tau_1 d\tau_2$.

Para evaluar la integral usamos un desarrollo de $\frac{1}{r_{12}}$ en términos de los armónicos esféricos como:

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{4\pi}{2l+1} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} [Y_l^m(\theta_1, \phi_1)]^* Y_l^m(\theta_2, \phi_2) \quad \mathbf{2.2.4}$$

donde $r_<$ significa la más pequeña de las variables r_1 , r_2 y $r_>$ la mayor de estas variables. Sustituyendo la ecuación 2.2.4 en 2.2.3 y multiplicando y dividiendo por

$$Y_0^0(Y_0^0)^* = \frac{1}{4\pi} \quad \mathbf{2.2.5}$$

obtenemos

$$\begin{aligned} J_{12} = & 16\pi^2 n_1^2 n_2^2 \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{1}{2l+1} \int_0^{r_0} \int_0^{r_0} e^{-2\alpha r_1} \left(1 - \frac{r_1}{r_0}\right)^2 e^{-2\beta r_2} \left(1 - \frac{r_2}{r_0}\right)^2 \frac{r_<^l}{r_>^{l+1}} r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2 \\ & \times \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} [Y_l^m(\theta_1, \phi_1)]^* Y_0^0(\theta_1, \phi_1) \sin \theta_1 d\theta_1 d\phi_1 \\ & \times \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} [Y_0^0(\theta_2, \phi_2)]^* Y_l^m(\theta_2, \phi_2) \sin \theta_2 d\theta_2 d\phi_2 \end{aligned}$$

Usando la condición de ortonormalidad de los armónicos esféricos, nos queda

$$\begin{aligned} J_{12} = & 16\pi^2 n_1^2 n_2^2 \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{1}{2l+1} \int_0^{r_0} \int_0^{r_0} e^{-2\alpha r_1} \left(1 - \frac{r_1}{r_0}\right)^2 e^{-2\beta r_2} \left(1 - \frac{r_2}{r_0}\right)^2 \frac{r_<^l}{r_>^{l+1}} r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2 \\ & \times \delta_{l,0} \delta_{m,0} \delta_{l,0} \delta_{m,0} \end{aligned}$$

Las deltas de Kronecker hacen que se anulen todos los términos salvo aquél para el que $m = l = 0$, de forma que:

$$J_{12} = 16\pi^2 n_1^2 n_2^2 \int_0^{r_0} \int_0^{r_0} e^{-2\alpha r_1} \left(1 - \frac{r_1}{r_0}\right)^2 e^{-2\beta r_2} \left(1 - \frac{r_2}{r_0}\right)^2 \frac{1}{r_>} r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2$$

Si integramos primero sobre r_1 , entonces en el intervalo $0 \leq r_1 \leq r_2$, tenemos $r_> = r_2$, y en el intervalo $r_2 \leq r_1 \leq r_0$, tenemos $r_> = r_1$, obtenemos:

$$J_{12} = 16\pi^2 n_1^2 n_2^2 \int_0^{r_0} e^{-2\beta r_2} \left(1 - \frac{r_2}{r_0}\right)^2 r_2^2 \left(\int_0^{r_2} e^{-2\alpha r_1} \left(1 - \frac{r_1}{r_0}\right)^2 \frac{r_1^2}{r_2} dr_1 \right. \\ \left. + \int_{r_2}^{r_0} e^{-2\alpha r_1} \left(1 - \frac{r_1}{r_0}\right)^2 \frac{r_1^2}{r_1} dr_1 \right) dr_2$$

2.3. Estudio variacional del estado excitado $1s^2 2s 2p_z$ del átomo de Berilio en un potencial de pozo esférico

Es válido recordar que el Método Variacional se puede utilizar para estimar el valor de la energía de estados excitados, siempre y cuando se asegure que la función de onda de prueba esté normalizada y sea ortogonal a la función de onda de los estados más bajos³⁰. Dado que el orbital $2p$ tiene tres proyecciones $2p_z, 2p_y, 2p_x$, en este trabajo consideraremos la que se encuentra en la dirección z , luego la función hidrogenoide para ese estado sería:

$$\varphi_4(r) = n_4 r e^{-\frac{1}{2}\delta r} \cos\theta \left(1 - \frac{r}{r_0}\right) \quad \text{2.3.1}$$

Para nuestro caso la función de prueba es ortogonal a la función del estado base, esto se debe a que la parte angular de las funciones hidrogenoides son ortogonales y además estamos usando orbitales normalizados escalados con parámetros variacionales.

Una vez verificado esto se procede con el método variacional a calcular el valor esperado del Hamiltoniano para nuestra función de onda de prueba, similarmente a lo que se hizo para el estado base, sección 2.1, obteniendo así la expresión del funcional de la energía:

$$E(\alpha, \beta, \gamma, \delta) = \left[\frac{1}{S_{11}S_{33}(S_{22}S_{44} - S_{24}^2) + S_{13}^2(S_{24}^2 - S_{22}S_{44})} \right] \quad \text{2.3.2} \\ \times [(S_{22}S_{44} - S_{24}^2)(S_{33}H_{11} + S_{11}H_{33} - 2S_{13}H_{13}) \\ + (S_{11}S_{33} - S_{13}^2)(S_{44}H_{22} + S_{22}H_{44} - 2S_{24}H_{24}) + S_{33}S_{44}J_{12} \\ + (S_{22}S_{44} - S_{24}^2)J_{13} + S_{22}S_{33}J_{14} + S_{11}S_{44}J_{23} + (S_{11}S_{33}S_{13}^2)J_{24} + S_{11}S_{22}J_{34} \\ + (S_{24}^2 - S_{22}S_{44})K_{13} + (S_{13}^2 - S_{11}S_{33})K_{24} + 4S_{13}S_{24}M_{1234} - 2S_{33}S_{24}M_{1214} \\ - 2S_{11}S_{24}M_{2343} - 2S_{13}S_{44}M_{1232} - 2S_{22}S_{13}M_{1434}]$$

De los términos que aparecen en la expresión 2.3.2 solo tenemos que calcular los términos donde se involucra el electrón en el orbital $2p_z$, ya que los restantes ya fueron calculados para el estado base. Hay que notar que en el caso del estado base no había dependencia angular en la función de onda porque teníamos orbitales que sólo dependían de la coordenada radial, debido a esto, el operador Laplaciano que actuaba sobre la función dependía exclusivamente de la parte radial, en cambio ahora tenemos el orbital $2p_z$ que tiene dependencia tanto radial como angular, por lo que se tiene que tener mucho cuidado al momento de calcular el término de energía cinética para no cometer errores matemáticos que puedan alterar significativamente el resultado.

El siguiente paso es calcular todas las integrales e insertando su valor en la ecuación 2.3.2 sigue un proceso de minimización numérica respecto a cada parámetro variacional, dando previamente el valor de la carga nuclear Z y el radio de confinamiento r_0 .

2.4. Tratamiento de las integrales de Coulomb y de Intercambio para el estado excitado $1s^2 2s 2p_z$

En el cálculo variacional para el estado excitado del átomo de Berilio, resultaron integrales de intercambio K_{ij} , las del tipo M_{ijkl} y las de Coulomb J_{ij} , en esta sección le mostraremos el procedimiento que seguimos para su resolución.

Primero desarrollaremos las integrales de Coulomb J_{ij}

$$J_{12} = \langle \varphi_1(r_1)\varphi_4(r_2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_1(r_1)\varphi_4(r_2) \rangle$$

$$J_{14} = \langle n_1 e^{-ar_1} \left(1 - \frac{r_1}{r_0}\right) n_4 r_2 \cos\theta_2 e^{-\frac{1}{2}\delta r_2} \left(1 - \frac{r_2}{r_0}\right) | \frac{1}{r_{12}} | n_1 e^{-ar_1} \left(1 - \frac{r_1}{r_0}\right) n_4 r_2 \cos\theta_2 e^{-\frac{1}{2}\delta r_2} \left(1 - \frac{r_2}{r_0}\right) \rangle$$

O bien en su forma integral:

$$J_{14} = n_1^2 n_4^2 \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{r_0} \int_0^{r_0} e^{-2\alpha r_1} \left(1 - \frac{r_1}{r_0}\right)^2 e^{-\delta r_2} \left(1 - \frac{r_2}{r_0}\right)^2 \cos^2 \theta_2 \frac{1}{r_{12}} r_1^2 \sin \theta_1 dr_1 d\theta_1 d\phi_1 r_2^4 \sin \theta_2 dr_2 d\theta_2 d\phi_2$$

Sustituyendo el desarrollo en serie del término $\frac{1}{r_{12}}$, podemos separar la parte radial de la angular de la siguiente forma:

$$J_{14} = n_1^2 n_4^2 \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{4\pi}{2l+1} \int_0^{r_0} \int_0^{r_0} e^{-2\alpha r_1} \left(1 - \frac{r_1}{r_0}\right)^2 e^{-\delta r_2} \left(1 - \frac{r_2}{r_0}\right)^2 \frac{r_1^l}{r_1^{l+1}} r_1^2 r_2^4 dr_1 dr_2 \times \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} [Y_l^m(\theta_1, \phi_1)]^* \sin \theta_1 d\theta_1 d\phi_1 \times \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} Y_l^m(\theta_2, \phi_2) \cos^2 \theta_2 \sin \theta_2 d\theta_2 d\phi_2$$

podemos expresar el $\cos^2 \theta_2$ como:

$$\cos^2 \theta_2 = \frac{4\pi}{3} [Y_1^0(\theta_2, \phi_2)]^* Y_1^0(\theta_2, \phi_2) \quad \mathbf{2.4.1}$$

sustituyendo

$$J_{14} = n_1^2 n_4^2 \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{4\pi}{2l+1} \int_0^{r_0} \int_0^{r_0} e^{-2\alpha r_1} \left(1 - \frac{r_1}{r_0}\right)^2 e^{-\delta r_2} \left(1 - \frac{r_2}{r_0}\right)^2 \frac{r_1^l}{r_1^{l+1}} r_1^2 r_2^4 dr_1 dr_2 \times \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} [Y_l^m(\theta_1, \phi_1)]^* \sin \theta_1 d\theta_1 d\phi_1 \times \frac{4\pi}{3} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} [Y_1^0(\theta_2, \phi_2)]^* Y_l^m(\theta_2, \phi_2) Y_1^0(\theta_2, \phi_2) \sin \theta_2 d\theta_2 d\phi_2$$

En este caso tenemos el producto de tres armónicos esféricos, por lo cual tenemos que hacer uso de la teoría de grupos, como en la teoría cuántica del momento angular, podemos dar una expresión general para dicho producto:

1. La integral se hace cero a menos que el vector suma de los L's (momento angular) es cero.

$$|L_1 - L_3| \leq L_2 \leq L_1 + L_3$$

2. La integral se hace cero a menos que $M_2 + M_3 = M_1$
3. La integral se hace cero a menos que el producto $Y_{L_1}^{M_1} Y_{L_2}^{M_2} Y_{L_3}^{M_3}$ es par, es decir, se cumple la ley de conservación de la paridad $L_1 + L_2 + L_3$ es entero par.

sumando sobre l y m , y teniendo en cuenta lo anterior expuesto solo sobrevive el término cuando $l = 0$ y $m = 0$.

$$J_{14} = \frac{16\pi^2}{3} n_1^2 n_4^2 \int_0^{r_0} \int_0^{r_0} e^{-2\alpha r_1} \left(1 - \frac{r_1}{r_0}\right)^2 e^{-\delta r_2} \left(1 - \frac{r_2}{r_0}\right)^2 \frac{1}{r_>} r_1^2 r_2^4 dr_1 dr_2$$

$$\times \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} [Y_0^0(\theta_1, \phi_1)]^* \sin \theta_1 d\theta_1 d\phi_1$$

$$\times \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} [Y_1^0(\theta_2, \phi_2)]^* Y_0^0(\theta_2, \phi_2) Y_1^0(\theta_2, \phi_2) \sin \theta_2 d\theta_2 d\phi_2$$

después de integrar la parte angular se obtiene:

$$J_{14} = N \int_0^{r_0} \int_0^{r_0} e^{-2\alpha r_1} \left(1 - \frac{r_1}{r_0}\right)^2 e^{-\delta r_2} \left(1 - \frac{r_2}{r_0}\right)^2 \frac{1}{r_>} r_1^2 r_2^4 dr_1 dr_2$$

note que N es una constante, la cual absorbe todas las constantes del proceso de integración.

Si integramos primero sobre r_1 , entonces en el intervalo $0 \leq r_1 \leq r_2$, tenemos $r_> = r_2$, y en el intervalo $r_2 \leq r_1 \leq r_0$, tenemos $r_> = r_1$. Así,

$$J_{14} = N \int_0^{r_0} e^{-\delta r_2} \left(1 - \frac{r_2}{r_0}\right)^2 r_2^4 \left(\int_0^{r_2} e^{-2\alpha r_1} \left(1 - \frac{r_1}{r_0}\right)^2 \frac{r_1^2}{r_2} dr_1 \right. \\ \left. + \int_{r_2}^{r_0} e^{-2\alpha r_1} \left(1 - \frac{r_1}{r_0}\right)^2 \frac{1}{r_1} dr_1 \right) dr_2$$

Para el desarrollo de las integrales de intercambio K_{ij} se prosigue de igual manera que las integrales de Coulomb, lo que hay que tener en cuenta que el $\cos\theta$ se puede expresar de la siguiente manera:

$$\cos\theta = \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{\frac{1}{2}} Y_1^0(\theta, \phi) \quad \mathbf{2.4.2}$$

además se puede verificar que los términos que sobreviven al sumar sobre l y m solo son cuando $l = 1$ y $m = 0$.

2.5. Cálculo de presión, energía cinética y polarizabilidad

La energía variacional obtenida y las funciones de onda de prueba nos permiten calcular algunas propiedades del átomo de Berilio confinado. La presión promedio del sistema atómico en función del radio de confinamiento r_0 , ejercida por la frontera sobre el átomo está dada por la expresión^{14,19}

$$P(r_0) = -\frac{dE}{dV} = -\frac{1}{4\pi r_0^2} \frac{dE}{dr_0} \quad \mathbf{2.5.1}$$

donde $V = \frac{4}{3}\pi r_0^3$ es el volumen de la esfera y E es la energía total del estado base del átomo.

Para calcular la energía cinética usamos la ecuación propuesta por Ludeña³, donde la relación explícita entre la energía cinética K y la presión P en r_0 está dada por el Teorema Virial como:

$$K(r_0) = 4\pi r_0^3 P(r_0) - E(r_0) \quad \mathbf{2.5.2}$$

Otra cantidad física que es importante calcular es la polarizabilidad, que no es más que la tendencia relativa de una distribución de cargas, tal como la nube electrónica

de un átomo o molécula, a ser distorsionada de su forma normal por un campo eléctrico externo, que puede ser causado por la presencia de un ion cercano o un dipolo.

En este trabajo utilizaremos la aproximación de Kirwood¹⁹, la cual se calcula de la siguiente manera:

$$\alpha = \frac{4}{9a_0} \sum_i (\overline{r_i^2})^2 \quad \mathbf{2.5.3}$$

donde a_0 es el radio de Bohr y α es la polarizabilidad.

Capítulo 3

Resultados obtenidos

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos mediante el uso del cálculo variacional, así como algunas propiedades físicas del átomo de Berilio confinado. El propósito de los presentes cálculos es para describir el efecto de la presión sobre la estructura electrónica del átomo de Berilio. Si tenemos en cuenta las cuatro energías de ionización del átomo de Berilio, podemos decir por dónde está la energía del estado base del átomo y decidir si nuestros resultados están cerca de los reales. Se compararán además los datos obtenidos en este trabajo con valores aproximados reportados anteriormente en otras investigaciones. Se utilizó el Wolfram Mathematica para optimizar el valor de la energía a distintos radios de confinamiento r_0 , dando previamente el valor de la carga nuclear $Z = 4$.

3.1. Resultados obtenidos con cuatro parámetros variacionales

En la tabla 3.1.1 se muestran los valores de la energía para el estado base del átomo de Berilio por el método variacional directo mediante el uso de cuatro parámetros variacionales y una función de onda antisimétrica, donde r_0 se mide en bohrs y la energía E_H en hartrees.

Es evidente que los electrones del orbital $1s$ sienten mayor carga nuclear que los que se encuentran en el orbital $2s$, esto se pone de manifiesto en los valores de los parámetros variacionales. A medida que hacemos más pequeño el radio de confinamiento la energía del átomo aumenta como era de esperar, esto se debe a la presión que se ejerce en la frontera, además la diferencia entre los valores de los parámetros variacionales se hace más pequeña.

Tabla 3.1.1. Resultados del cálculo variacional directo para el estado base usando cuatro parámetros variacionales.

α	β	γ	δ	r_0	E_H
3.66420	3.66420	2.70478	2.70478	∞	-14.46664
3.55460	3.55460	2.61760	2.61760	10	-14.42685
3.54059	3.54059	2.60807	2.60807	9	-14.41867
3.52277	3.52277	2.59696	2.59696	8	-14.40679
3.49943	3.49943	2.58444	2.58444	7	-14.38825
3.46769	3.46769	2.57191	2.57191	6	-14.35622
3.42264	3.42264	2.56415	2.56415	5	-14.29232
3.35548	3.35548	2.57307	2.57307	4	-14.13692
3.24982	3.24982	2.61905	2.61905	3	-13.64584
3.17452	3.17452	2.66315	2.66315	2.5	-12.97474
3.08283	3.08283	2.72560	2.72560	2	-11.38790
3.03553	3.03553	2.76649	2.76649	1.75	-9.76618
2.99699	2.99698	2.81908	2.81908	1.5	-6.90696
2.98779	2.98777	2.84571	2.84570	1.4	-5.16346
2.98492	2.98494	2.87742	2.87744	1.3	-2.88348
2.98547	2.98546	2.88638	2.88637	1.275	-2.20657
2.98666	2.98666	2.89581	2.89581	1.250	-1.47914
2.98850	2.98848	2.90579	2.90577	1.225	-0.69643
2.99112	2.99115	2.91634	2.91636	1.2	0.14662
3.01024	3.01024	2.96558	2.96558	1.1	4.24965
3.04774	3.04774	3.02980	3.02980	1	9.92939

Los valores obtenidos para el estado base usando cuatro parámetros variacionales de la presión $P(r_0)$ y la energía cinética $K(r_0)$ se muestran en la tabla 3.1.2.

Tabla 3.1.2. Resultados obtenidos para la presión y energía cinética usando cuatro parámetros variacionales.

r_0	$P(r_0)[H/a_0^3]$	$K(r_0)$
∞	3.87824×10^{-11}	14.46828
10	5.48230×10^{-6}	14.49574
9	9.53052×10^{-6}	14.50598
8	0.00001	14.52291
7	0.00003	14.55348
6	0.00009	14.61517
5	0.00029	14.75729
4	0.00124	15.13523
3	0.00789	16.32450
2.5	0.02473	17.83150
2	0.09811	21.25170
1.75	0.21869	24.49450
1.5	0.54035	29.82420
1.4	0.80493	32.91950
1.3	1.22982	36.83680
1.275	1.37328	37.9750
1.250	1.53636	39.18710
1.225	1.72237	40.48360
1.2	1.93473	41.86540
1.1	3.14842	48.41040
1	5.33531	57.11615

Un parámetro interesante en la compresión de un sistema atómico o molecular es el aumento de la energía cinética a medida que aumenta la presión, en consecuencia de la disminución paulatina del radio de confinamiento. Esto se puede observar en la tabla 3.1.2.

3.2. Resultados obtenidos con seis parámetros variacionales

Como se mencionó en la sección 2.1. se modificaron las funciones hidrogenoides del orbital $2s$, con el fin de mejorar nuestra aproximación a la energía del átomo confinado. En la tabla 3.2.1 se muestran los valores de la energía por el método variacional directo para el estado base mediante el uso de seis parámetros variacionales.

Tabla 3.2.1. Resultados del cálculo variacional directo usando seis parámetros.

α	β	γ	δ	λ	μ	r_0	E_H
3.68472	3.68472	2.00810	2.00810	9.39109	9.39109	∞	-14.55884
3.58680	3.58680	1.72190	1.72190	12.47261	12.47261	10	-14.55671
3.57454	3.57454	1.67170	1.67170	13.88431	13.88431	9	-14.55567
3.55907	3.55907	1.60526	1.60526	16.46604	16.46604	8	-14.55355
3.53903	3.53903	1.51921	1.51921	21.29710	21.29710	7	-14.54850
3.51231	3.51231	1.41807	1.41807	27.00043	27.00043	6	-14.53455
3.47520	3.47520	1.32428	1.32428	21.41033	21.41033	5	-14.49181
3.42005	3.42005	1.27739	1.27739	11.39640	11.39640	4	-14.35212
3.32972	3.32972	1.33763	1.33763	6.69486	6.69486	3	-13.84680
3.26107	3.26107	1.45675	1.45675	5.46236	5.46236	2.5	-13.14134
3.16849	3.16849	1.72720	1.72720	4.49297	4.49297	2	-11.48950
3.11094	3.11094	1.98279	1.98279	4.00163	4.00163	1.75	-9.82401
3.04381	3.04381	2.39541	2.39540	3.42538	3.42538	1.5	-6.92237
3.01338	3.01338	2.62825	2.62824	3.14760	3.14761	1.4	-5.16737
2.97995	2.97997	2.91695	2.91701	2.82386	2.82381	1.3	-2.88361
2.97122	2.97120	2.99766	2.99760	2.73627	2.73631	1.275	-2.20755
2.96197	2.96197	3.08516	3.08516	2.64152	2.64152	1.250	-1.48192
2.95295	2.95288	3.17416	3.17395	2.54664	2.54678	1.225	-0.70200
2.94181	2.94195	3.27952	3.27995	2.43210	2.43185	1.2	0.13681
2.89608	2.89641	3.73752	3.73849	1.94194	1.94524	1.1	4.20779
2.99348	2.99348	3.87695	3.87695	2.00000	2.00000	1	9.83515

En los valores de la energía obtenidos usando seis parámetros variacionales se observa una notable corrección con respecto a los obtenidos con cuatro parámetros, esto se debe a que los nuevos parámetros incluidos en las funciones hidrogenoides $2s$ le dan mayor robustez y flexibilidad a las mismas a la hora en que se está

buscando el valor mínimo de la energía. Al igual que el cálculo anterior se observa el aumento de la energía a medida que disminuimos el radio de confinamiento.

Los valores obtenidos para el estado base usando seis parámetros variacionales de la presión $P(r_0)$ y la energía cinética $K(r_0)$ se muestran en la tabla 3.2.2.

Tabla 3.2.2. Resultados obtenidos para la presión y energía cinética usando seis parámetros variacionales.

r_0	$P(r_0)[H/a_0^3]$	$K(r_0)$
∞	2.07942×10^{-13}	14.55885
10	6.01417×10^{-7}	14.56427
9	1.39510×10^{-6}	14.56845
8	3.84096×10^{-6}	14.57826
7	0.00001	14.60362
6	0.00005	14.67197
5	0.00023	14.84282
4	0.00124	15.32314
3	0.00829	16.65899
2.5	0.02613	18.27167
2	0.10137	21.68010
1.75	0.22326	24.86038
1.5	0.54536	30.05207
1.4	0.80846	33.04492
1.3	1.22914	36.81801
1.275	1.37090	37.91392
1.250	1.53185	39.07924
1.225	1.71517	40.32309
1.2	1.92403	41.64299
1.1	3.11669	47.92139
1	5.28627	56.5941

3.3. Comparación de los resultados obtenidos en este trabajo con los reportados por Ludeña³

Como se apreció en la sección 3.2 el cálculo de la energía del estado base del átomo de Berilio refleja una mejor corrección con los resultados que obtuvimos usando cuatro parámetros variacionales y los reportados por Ludeña³, quien realizó un cálculo de campo autoconsistente. En la figura 3.3.1 se muestra una comparación de los valores de la energía usando cuatro parámetros E_{H-4p} , seis parámetros E_{H-6p} y los obtenidos por Ludeña³ E_{SCF-HF} .

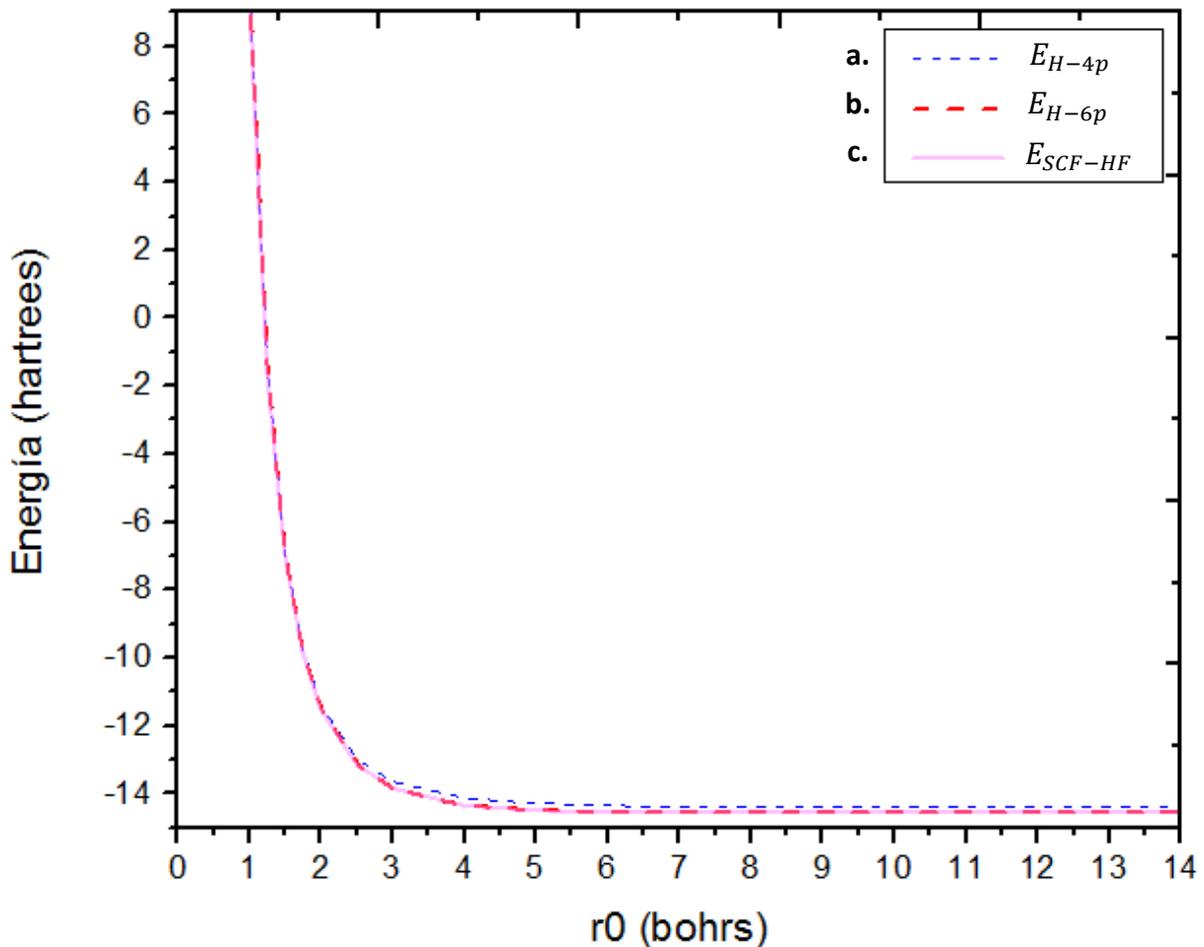


Figura 3.3.1. Comparación de los valores de la energía: **a.** con cuatro parámetros variacionales **b.** con seis parámetros variacionales **c.** los reportados por Ludeña³

Obtuvimos una diferencia de 0.729% y 0.097% en el caso de cuatro y seis parámetros variacionales para $r_0 = \infty$ respectivamente, para los restantes r_0 la

diferencia fluctúa entre 1.122% y 2.854% en el caso de cuatro parámetros, en el cálculo con seis parámetros variacionales fluctúa entre 0.114% y 2.672%, alcanzándose la mayor diferencia en $r_0 = 1.25 \text{ bohrs}$ para ambos casos. En la tabla 3.3.2 se muestran los valores de la energía correspondientes a la figura 3.3.1.

Tabla 3.3.2. Comparación entre los valores de energía del estado base obtenidos en este trabajo y los obtenidos por Ludeña³

r_0	E_{H-4p}	E_{H-6p}	E_{SCF-HF}
∞	-14.46664	-14.55884	-14.5730
8	-14.40679	-14.55355	-14.5704
7	-14.38825	-14.54850	-14.5659
6	-14.35622	-14.53454	-14.5522
5	-14.29232	-14.49181	-14.5091
4	-14.13692	-14.35211	-14.3685
3	-13.64584	-13.84680	-13.8631
2.5	-12.97474	-13.14134	-13.1583
2	-11.38790	-11.48949	-11.5079
1.75	-9.76618	-9.82400	-9.8442
1.5	-6.90696	-6.92237	-6.9477
1.250	-1.47914	-1.48191	-1.5226
1	9.92939	9.83514	9.7327

Teniendo en cuenta que la energía del átomo de Berilio en su estado base considerando las energías de ionización es de -14.66 hartrees, obtuvimos una

diferencia de 1.318% y 0.690% en el caso de cuatro y seis parámetros variacionales para $r_0 = \infty$ respectivamente.

3.4. Resultados obtenidos para la polarizabilidad del átomo de Berilio

Para el cálculo de la polarizabilidad se decidió usar la aproximación de Kirwood y las funciones hidrogenoides del orbital $2s$ con diferentes parámetros variacionales, ecuación 2.2.16 y 2.2.17 porque brindan mayor flexibilidad. En la tabla 3.4.1. se muestran los valores obtenidos para diferentes radios de confinamiento r_0 y otros resultados reportados por Komasa²², B. K. Sahoo and B. P. Das²³ y S. G. Porsev and A. Derevianko²⁴, que obtuvieron para el átomo de Berilio libre.

Tabla 3.4.1. Resultados obtenidos para la polarizabilidad

r_0	$\alpha_{K,6p}$	<i>Estado</i>	<i>Ref.</i>
∞	34.861	1S	37.755 [Ref 22]
		1S_0	37.80 [Ref 23]
		1S_0	37.71 [Ref 24]
10	33.218		
9	32.523		
8	31.324		
7	29.159		
6	25.328		
5	19.462		
4	12.512		
3	6.400		
2.5	4.122		
2	2.410		
1	0.095		

La polarizabilidad se mide en a_0^3 , y como no está reportado el valor exacto de la polarizabilidad del átomo de Berilio, tuvimos que compararlo con datos aproximados. Para el caso donde el átomo se encuentra libre obtuvimos una diferencia de 7.665%.

3.5. Resultados obtenidos para el estado excitado $1s^2 2s 2p_z$

El valor experimental del átomo del Berilio para el primer estado excitado no se conoce, por lo tanto los datos obtenidos en este trabajo serán comparados por resultados aproximados. En la tabla 3.5.1. se muestran los valores de la energía para el primer estado excitado.

Tabla 3.5.1. Resultados obtenidos para la energía del Berilio excitado

α	β	γ	δ	r_0	E_H
3.72205	3.49078	3.11301	4.0000	∞	-14.41759
3.72633	3.51972	3.18132	4.0000	10	-14.13824
3.72818	3.52924	3.20202	4.0000	9	-14.00406
3.73076	3.54105	3.22649	4.0000	8	-13.83668
3.73446	3.55607	3.25571	4.0000	7	-13.62208
3.73997	3.57578	3.29073	4.0000	6	-13.33715
3.74855	3.60271	3.33197	4.0000	5	-12.94095
3.76252	3.64159	3.37495	4.0000	4	-12.35400
3.78573	3.70203	3.38042	4.0000	3	-11.40238
3.81378	3.80600	2.86570	4.0000	2	-9.65365
3.74939	3.01144	3.00000	3.99899	1	-5.05615

Se puede observar en los valores de los parámetros variacionales, que el electrón del orbital $2p$ se encuentra menos apantallado del núcleo que los otros electrones, por tanto podemos afirmar que la energía del electrón $2p$ es la mayor. Además se puede ver que a medida que disminuimos el radio de confinamiento la energía del átomo aumenta.

En la tabla 3.5.2. se muestra una comparación con resultados reportados en otros trabajos para el cálculo de la energía del átomo de Berilio excitado.

Tabla 3.5.2. Comparación de la energía del Berilio excitado con los obtenidos por Chao Chen^c, Hibbert^a y Weiss^b

<i>Este trabajo</i>	<i>Chao Chen^c</i>	<i>Hibbert^a</i>	<i>Weiss^b</i>
-14.41759	-14.56637	-14.5184	-14.51844

^aReferencia [26] ^bReferencia [27] ^cReferencia [28]

Con respecto a los valores obtenidos por Hibbert, Weiss y Chao Chen obtuvimos valores de la energía más bajos, con una diferencia de 0.235%, 0.236% y 0.56% respectivamente.

Conclusiones

En este trabajo se realizó un estudio del comportamiento del átomo de Berilio confinado en una región esférica sujeto a un potencial de paredes impenetrables o infinitas, utilizando el método variacional directo, considerando la aproximación Born-Oppenheimer y una función de onda de prueba antisimétrica. De manera que para resolver de forma aproximada la ecuación de Schrödinger asociada a este sistema confinado, es necesario construir una función de prueba que satisfaga las condiciones de frontera.

Esta función puede construirse utilizando la información inherente que guarda la función de onda que describe al sistema libre. Así la función variacional se puede definir como el producto de la función de onda libre por una función auxiliar que satisfaga las condiciones en la frontera y que contenga los parámetros variacionales que sustituyen a los números cuánticos asociados a la energía del sistema libre; estos parámetros se determinan al minimizar la funcional de la energía.

Se estudió el átomo de Berilio confinado utilizando una función de onda antisimétrica, compuesta por espín-orbitales e introduciendo una función de corte, con el fin de proporcionar a la función de onda de prueba la condición de confinamiento en la pared. Este análisis fue realizado para el estado base del átomo de Berilio y se extendió al caso de un estado excitado, se hicieron variaciones del mismo, con cuatro y seis parámetros variacionales en las funciones hidrogenoides.

En este cálculo se encontró que conforme el radio de confinamiento r_0 , tiende al infinito, la energía variacional tiende a la energía del estado base. Esta energía que se obtuvo es mayor a la energía del estado base reportada por Ludeña³, en este caso obtuvimos una diferencia de 0.729%. En el caso del uso de seis parámetros variacionales, se observa una mejora en los valores para la energía variacional, pero aún continúa siendo ligeramente mayor con una diferencia de 0.097% en comparación con los obtenidos por Ludeña³. Se observa que conforme el radio de confinamiento es cada vez más pequeño la energía cinética de los electrones aumenta ocasionando que la presión del sistema aumente. En ambos casos se hace

evidente el efecto de apantallamiento de la carga nuclear, este efecto se nota en los valores de los parámetros variacionales, donde se observa que los electrones del orbital $1s$ sienten más carga nuclear que los electrones del orbital $2s$.

Para el cálculo de la energía del estado excitado $1s^2 2s 2p_z$ del Berilio se obtuvo valores más bajos de energía que los obtenidos por Hibbert²⁶, Weiss²⁷ y Chao Chen²⁸ para el átomo libre.

También se estudió el comportamiento de la polarizabilidad del átomo, utilizando la aproximación de Kirwood. En este cálculo tuvimos una buena aproximación, aunque por debajo de valores reportados por Komasa²², B. K. Sahoo and B. P. Das²³ y S. G. Porsev y A. Derevianko²⁴, que al igual que en este trabajo se realizó de forma aproximada.

Una manera de calibrar el método y decidir sobre la idoneidad del criterio para definir la función de prueba utilizada, es comparar con cálculos exactos disponibles y resultados experimentales, y de esta forma concluir que la función de onda de prueba elegida tiene una calidad aceptable o no.

Referencias

- [1] A. Michels, J de Boer, A. Bijl, *Physica* 4 (1937) 981.
- [2] N. Aquino et al, *Advances in Quantum Chemistry* 57 (2009) 123.
- [3] E. V Ludeña, *J. Chem. Phys.*, 69, (1978) 1770.
- [4] E. V Ludeña, M. Gregori *J. Chem. Phys.*, 71, (1979) 2235.
- [5] Gorecki, W. Byers-Brown, *J. Phys. B: At. Mol. Opt Phys* 21 (1988)403.
- [6] E. Ley Koo. A. Flores, *Int. J. Quantum Chem.* 66 (1988) 123.
- [7] A. Corella-Madueño, R.A Rosas, J.L. Marín, R.Riera, *Int. J. Quantum Chem*, 77 (2000) 509.
- [8] J. Garza, R. Vargas, A. Vela, *Phys. Rev. E* 58 (1998)3949.
- [9] Boeyens, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 90 (1994) 3377.
- [10] Garza, Vargas, Aquino, K D Sen. *J. Chem Sci*, 117,(2005), 379.
- [11] Chattaraj, U. Sarkar, *J. Phys. Chem. A* 107 (2003) 4877
- [12] Gorecki, W. Byers-Brown, *J. Chem . Phys.* 89 (1988) 2138.
- [13] Hernández Rojas, J.Breton, J.M Gomez, *J. Chem. Phys.* 104 (1996) 1179.
- [14] A. Corella Madueño, Tesis Doctoral, Un Estudio de sistemas cuánticos confinados de uno y dos electrones mediante el método variacional , DIFUS, Universidad de Sonora (2000).
- [15] J.L Zhu, X. Chen, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 4497.
- [16] Fernández, Castro E A, *Int J. Quantum Chem.* 19 (1981) 521.
- [17] E. Ley Koo, Cruz S A , *J. Chem. Phys.*74 (1981) 4603.
- [18] E. Ley Koo, Rubinstein, *J. Chem. Phys.*71 (1979) 351.
- [19] J. L Marín and S A Cruz, *J. Phys B: At. Mol. Opt. Phys* 25 (1992)

-
- [20] J. L Marín and S A Cruz, J. Phys B: At. Mol. Opt. Phys 24 (1991)
- [21] Gorecki, W. Byers-Brown, J. Phys B: At Mol. Phys 22 (1989) 2659.
- [22] J. Komasa Phys. Rev. A 65, 012506-1-11 (2002).
- [23] B. K. Sahoo and B. P. Das, Phys. Rev. A 77, 062516-1-5(2008).
- [24] S. G. Porsev and A. Derevianko, J. Exp. Theoret. Phys. (JETP) 102, 195–205 (2006).
- [25] Basic Principles and Techniques of Molecular Quantum Mechanics, Ralph. E Christoffersen.
- [26] A. Hibbert, Journal of Physics B, vol. 9, no. 16, pp. 2805–2811, 1976.
- [27] A. W. Weiss, Physical Review A, vol. 6, no. 4, pp. 1261–1266, 1972
- [28] Energies, Fine Structures, and Hyperfine Structures of the $1s^2 2s n p \ 3P$ ($n=2-4$) States for the Beryllium Atom, Chao Chen.
- [29] Harris J. Silverstone and Edward W. Stuebing, Physical Review 26,3,(1972)
- [30] Levine I, Química Cuántica, Pearson Prentice Hall, 5ta Ed.
- [31] L. Johansson, “The spectrum of the neutral beryllium atom,” Arkiv For Fysik, vol. 23, pp. 119–128, 1962.
- [32] C. Laughlin, E. R. Constantinides, and G. A. Victor, “Two valence-electron model-potential studies of the Be isoelectronic sequence,” Journal of Physics B, vol. 11, no. 13, pp. 2243–2250, 1978.
- [33] S. N. Ray, T. Lee, and T. P. Das, “Many-body theory of the magnetic hyperfine interaction in the excited state ($1s^2 2s 2p 3P$) of the beryllium atom,” Physical Review A, vol. 7, no. 5, pp. 1469–1479, (1973).
- [34] S. N. Ray, T. Lee, and T. P. Das, “Study of the nuclear quadrupole interaction in the excited ($2s \ 3p$) state of the beryllium atom by many-body perturbation theory”, Physical Review A, vol. 8, no. 4, pp. 1748–1752, 1973.

-
- [35] D. R. Beck and C. A. Nicolaides, “Fine and hyperfine structure of the two lowest bound states of Be- and their first two ionization thresholds”, *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 26, supplement 18, pp. 467–481, 1984.
- [36] D. Sundholm and J. Olsen, “Large MCHF calculations on the hyperfine structure of Be(3P^o): the nuclear quadrupole moment of ⁹Be,” *Chemical Physics Letters*, vol. 177, no.1, pp.91–97, 1991.
- [37] P. Jonsson and C. F. Fischer, “Large-scale multiconfiguration” Hartree-Fock calculations of hyperfine-interaction constants for low-lying states in beryllium, boron, and carbon,” *Physical Review A*, vol. 48, no. 6, pp. 4113–4123, 1993
- [38] A. G. Blachman and A. Lurio, “Hyperfine structure of the metastable (1s²2s2p) 3P states of ⁴Be⁹ and the nuclear electric quadrupole moment”, *Physical Review*, vol. 153, no. 1, pp.164–176, 1967.
- [39] K. T. Chung, X. W. Zhu, and Z. W. Wang, “Ionization potential for ground states of beryllium like systems”, *Physical Review A*, vol. 47, no. 3, pp. 1740–1751, 1993
- [40] X. X. Guan and Z. W. Wang, “The hyperfine structure of the 1s2ns2S and 1s2np 2P states (n = 2, 3, 4, and 5) for the lithium isoelectronic sequence”, *The European Physical Journal D*, vol.2, no. 1, pp. 21–27, 1998
- [41] F. A. Duarte Alcaraz, Tesis de Maestría, Estudio de sistemas cuánticos confinados de tres electrones usando el método variacional directo y DFT, DIFUS, Universidad de Sonora (2013).
- [42] Eugene S. Kryachko, Eduardo V. Ludeña, *Physics Reports* 544(2014) 123-239.