

# **UNIVERSIDAD DE SONORA**

DIVISIÓN DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

POSTGRADO EN NANOTECNOLOGÍA

**Estudio y Caracterización de Átomos  
Multielectrónicos Confinados Usando el Método  
Variacional Directo (MVD)**

**TESIS**

Que para obtener el título de:

**DOCTOR EN NANOTECNOLOGÍA**

**PRESENTA:**

**M.N. ALEJANDRO DAVID SAÑU GINARTE**

**DIRECTOR DE TESIS:**

**DR. RAÚL RIERA AROCHE**

HERMOSILLO, SONORA

SEPTIEMBRE, 2019

# 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**

Dicen que la mejor herencia que nos pueden dejar los padres son los estudios, sin embargo, no creo que sea el único legado del cual yo particularmente me siento muy agradecido, mis padres me han permitido trazar mi camino y caminar con mis propios pies, me enseñaron que alcanzar un propósito útil ennoblece a la persona, a mi madre Lisset María Ginarte Muñiz, a mis padres Rolando Sañú Martínez y Marcos Felipe Barrios Sánchez, les dedico este trabajo de titulación.

A mi esposa Lisset Ferrer Galindo por su cariño, comprensión y apoyo, a mis hermanas Giselle, Martica por estar presentes y el apoyo moral e incondicional que siempre me han brindado, a mis amigos inseparables Erlin Adrián y Reynaldo. A mis suegros Lázaro y Maura, que inculcaron en mí el ejemplo de esfuerzo y valentía.

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

Así mismo quiero expresar mis agradecimientos a mis padrinos Jorgito, Reijor y Alaín, a mi madrina Yaria, a mi agbure awo IKAFUN y su esposa Karina, por siempre aconsejarme en momentos difíciles.

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

<b>Prefacio</b>	iii
<b>Introducción</b>	1
<b>Capítulo 1 Fundamentos Teóricos</b>	8
<b>1.1.</b> La mecánica cuántica	8
<b>1.2.</b> La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para átomos multielectrónicos y la aproximación de Born-Oppenheimer	11
<b>1.3.</b> El Método Variacional Directo	13
<b>1.3.1.</b> El teorema variacional	14
<b>1.4.</b> El método variacional directo aplicado a sistemas atómicos confinados	15
<b>1.5.</b> Determinante de Slater	19
<b>1.6.</b> Tecnologías disponibles	20
<b>Capítulo 2 Estructura electrónica y propiedades fisicoquímicas en átomos multielectrónicos confinados</b>	24
<b>2.1.</b> Método Variacional Directo en su forma estándar para átomos confinados	25
<b>2.2.</b> Notación	28
<b>2.3.</b> Tratamiento de las integrales de energía cinética	29
<b>2.4.</b> Cálculo de presión y energía cinética	30
<b>2.5.</b> Tratamiento de las integrales de Coulomb, de Intercambio y las $M_{ijkl}$	31
<b>Capítulo 3 Nuevo enfoque del MVD para la obtención de la expresión analítica del funcional de energía para átomos libres o confinados</b>	37
<b>3.1.</b> Metodología	38
<b>3.2.</b> Algoritmo para la aplicación del nuevo enfoque	43



<b>Capítulo 4 Resultados y discusión</b>	50
<b>4.1</b> Estudio variacional del estado base $1s^2 2s^1 \ ^2S$ y el primer estado excitado $1s^2 2p^1 \ ^2P$ del átomo de Litio en un potencial de pozo esférico infinito	50
<b>4.2</b> Estudio variacional del estado base $1s^2 2s^2 \ ^1S$ y el primer estado excitado ( $1s^2 2s^1 2p^1 \ ^3P$ y $1s^2 2s^1 2p^1 \ ^1P$ ) del átomo de Berilio en un potencial de pozo esférico infinito	57
<b>4.3</b> Estudio variacional del estado base $1s^2 2s^2 2p^1 \ ^2P$ y el primer estado excitado $1s^2 2s^1 2p^2 \ ^4P$ del átomo de Boro en un potencial de pozo esférico infinito	66
<b>4.4</b> Intercambio en la configuración electrónica	70
<b>4.5</b> Comparación en los tiempos de ejecución entre el nuevo enfoque y el MVD en su forma estándar	75
<b>Conclusiones</b>	78
<b>Anexos</b>	81
<b>Referencias</b>	84

## Prefacio

Los métodos variacionales, constituyen una herramienta fundamental para obtener una aproximación de la energía del estado fundamental y algunos estados excitados de sistemas moleculares y atómicos. En particular, el Método Variacional Directo (MVD) establece que el valor esperado de la energía, a partir de una función aproximada, es superior a la energía exacta del estado fundamental ( $E_0$ ). Por tanto, si se explora un conjunto de funciones del espacio de Hilbert, la mejor función de prueba desde el punto de vista energético es aquella que da lugar a la energía más baja.

En este trabajo, las estructuras electrónicas del estado basal y del primer estado excitado de los átomos de *Li*, *Be* y *B* confinados se calculan mediante el MVD, teniendo en cuenta la naturaleza asimétrica del sistema de la función de onda de prueba, agregando una función de corte para garantizar las condiciones de los límites de confinamiento. La función de onda de prueba se construye a partir de funciones hidrogenoides, que constituyen una base adecuada para el cálculo de las energías. Las propiedades fisicoquímicas como la energía cinética y la presión se calculan a partir de los resultados de las energías, obtenidos previamente a diferentes radios de confinamiento. Usando diferentes parámetros variacionales en cada función hidrogenoide, se obtiene una mejor aproximación en los valores de las energías, esto es debido a que les brinda una mayor flexibilidad a las funciones cuando se inicia el proceso de minimización numérica. La configuración electrónica de los átomos cambia a medida que avanzamos hacia una región de confinamiento pequeña (radios de cavidad pequeña) en función de su número atómico utilizando paredes impenetrables.



En el estudio de átomos y moléculas, hasta ahora nadie brinda las expresiones analíticas de los funcionales de energía, debido a que éstas crecen factorialmente con respecto al número atómico, haciéndose cada vez más difícil su obtención, o por el simple hecho que el objetivo principal de muchas investigaciones es dar a conocer los valores de las energías, o en qué por ciento sus valores fueron mejorados. Precisamente por lo anterior, el resultado de mayor interés científico en este trabajo consiste en presentar un nuevo enfoque para generar analíticamente la expresión del funcional de la energía electrónica para átomos multielectrónicos libres o confinados a través del Método Variacional Directo. La expresión del funcional de la energía electrónica, que es independiente tanto del conjunto base como de la simetría de confinamiento del sistema y, dependiente del número atómico, del radio de confinamiento (para los sistemas confinados) y los parámetros variacionales, se obtiene a través de un nuevo enfoque que se basa en la ortonormalidad de las funciones de espín. Con esta propuesta, el tiempo de cálculo se reduce drásticamente, por el simple hecho que nuestro enfoque evade la expansión del determinante de Slater. Las expresiones de los funcionales pueden ser usadas para comparar la efectividad de distintos conjuntos bases, en función de los valores de energías.

Los lenguajes funcionales tienen una gran capacidad para la manipulación y obtención de expresiones, por esto, se seleccionó el lenguaje Wolfram Mathematica, el cual define un programa como una función matemática que convierte unas entradas en unas salidas, sin estado interno ni efectos laterales.

Finalmente, se incluye una comparación entre los tiempos de ejecución del MVD, aplicado en su forma estándar con el nuevo enfoque desarrollado en este trabajo.

# Introducción

El desarrollo de la tecnología se ha visto favorecido por el interés de la comunidad científica en el estudio de sistemas de muchos cuerpos (moléculas, átomos o sólidos), sometidos a un cierto confinamiento (paredes penetrables [1-4], paredes infinitas [5, 6] o en estado libre [7, 8]), donde la clave para el progreso científico y tecnológico ha sido la comprensión y el control de las propiedades de la materia a escala de átomos y moléculas individuales.

El modelo de confinamiento de paredes infinitas se ha relacionado con la comprensión de cómo se comporta la energía electrónica de estos sistemas y los efectos que el confinamiento produce tanto en sus propiedades fisicoquímicas [9-11] como en su estructura electrónica [12, 13]. Estos estudios han 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 y han demostrado que la configuración de las estructuras electrónicas y sus propiedades fisicoquímicas en el estado base o en estados excitados, sufren cambios significativos bajo ciertos radios de confinamiento [13], en contraste con su estado libre. En general, un átomo confinado (cuando los electrones se encuentran restringidos a moverse en una región muy pequeña del espacio, ya sea en una, dos o tres dimensiones) en paredes infinitas siempre aumenta todas sus energías orbitales cuando el radio de confinamiento se reduce. Sin embargo, tal observación no es siempre cierta para átomos confinados con paredes penetrables. La explicación de este resultado [1] es que, para átomos que muestran una gran polarizabilidad, como el Berilio y el Potasio, los orbitales externos se deslocalizan cuando se establece el confinamiento, lo que provoca que las

energías orbitales internas no necesariamente aumenten con la misma rapidez que los externos.

Los esfuerzos realizados por muchos investigadores han contribuido a una gran cantidad de información para comprender los fenómenos físicos, que tienen lugar a nivel atómico, dando lugar a la posibilidad de desarrollar nuevos dispositivos con propiedades novedosas y rendimientos óptimos. Los modelos más comunes utilizados para el estudio teórico de estos sistemas son los métodos variacionales [9,11-14] y la teoría funcional de la densidad (DFT) [15-17].

El estudio teórico 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 átomo [18] 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 e 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 [19], con un Hamiltoniano que incluya algunas de las características de las

restricciones espaciales. La ecuación de Schrödinger, desarrollada por el físico austríaco Erwin Schrödinger, describe la evolución temporal de una partícula subatómica masiva y no relativista. Es de gran importancia en la teoría de la mecánica cuántica, donde representa para las partículas un papel análogo a la segunda ley de Newton en la mecánica clásica.

Los sistemas cuánticos confinados han sido utilizados para estudiar y comprender el comportamiento de las propiedades 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 cercanas [20]. 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 helio [9,21-24], en efectos de átomos y moléculas atrapados en nanoestructuras como fullerenos [25]. Además, con este modelo se predice que la electronegatividad en un átomo confinado disminuye a medida que se reduce el radio de confinamiento, lo que sugiere que, en relación con el estado libre, el átomo pierde su capacidad de atraer electrones en condiciones confinadas [16, 26-30], así como en el estudio de puntos y alambres cuánticos [31,32]. Existen otras aplicaciones de este modelo en áreas de la física como la acústica, física nuclear, en estudios biológicos y en la nanotecnología [33,34].

Los estudios de las energías, estructuras finas y estructuras hiperfinas de los estados excitados de baja altitud para el átomo de Berilio [35,36,37-43] han sido de gran interés para espectroscopistas porque hay muchas transiciones ópticas fuertes adecuadas que han brindado pruebas irrefutables de su estructura espectral e hiperfina. Por otra parte, los estudios de los estados excitados de baja altitud 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 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 cuadrupolar-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.

El rápido avance de la ciencia de la computación propició el desarrollo de ramas teóricas en muchas ciencias dando lugar a líneas de investigación completamente nuevas, como es el caso de la física computacional, rama de la física que está sentada sobre la mecánica cuántica, en la cual se enmarca este trabajo. Estos avances pusieron en manos de científicos los medios teóricos para obtener información sobre la estructura interna y la dinámica de las moléculas.

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. Estos ejemplos cuentan con gran relevancia para la ciencia moderna pues han sido considerados como un proceso clave en el futuro de la nanotecnología y en diversos campos de interés relacionados con varias ramas científicas, entre las que se pueden mencionar la

farmacéutica, la electrónica, las comunicaciones, la computación, la genética, la biotecnología, la biología molecular, entre otras.

La obtención de la expresión analítica del funcional de energía para átomos multielectrónicos constituye una tarea compleja por el crecimiento factorial de esta expresión en el MVD. Este cálculo constituye la base para la aplicación del MVD con el objetivo de darle una solución aproximada a la ecuación de Schrödinger y obtener el valor de la energía de los sistemas en análisis.

El **problema** por resolver con este trabajo es el siguiente:

Caracterización Teórica de los estados electrónicos y cálculo de propiedades fisicoquímica de átomos multielectrónico con un  $Z$  pequeño, confinados, utilizando el Método Variacional Directo.

Para la aplicación del MVD en estos sistemas es necesario la generación de la expresión analítica del funcional de energía, la cual es compleja y costosa en cuanto al punto de vista computacional, tarea que es el resultado de mayor interés científico en el presente trabajo.

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

Investigar los efectos de confinamiento en átomos multielectrónicos confinados en cajas con simetría esférica con paredes impenetrables, con la finalidad de establecer un modelo teórico (obtención de la expresión analítica del funcional) para el cálculo de las energías de estos sistemas y reportar su comportamiento en radios pequeños de confinamiento. Para el cual es necesario crear una herramienta computacional que optimice el tiempo de ejecución en la obtención de la expresión analítica del funcional de energía, para el posterior cálculo de los estados electrónicos, haciendo

uso del Método Variacional Directo para diferentes sistemas fisicoquímicos (*Li, Be, B*).

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

- Obtención de las expresiones analíticas de los funcionales de la energía para diferentes sistemas, mediante el MVD.
- Calcular los valores de las energías de los diferentes sistemas para diferentes radios de confinamiento.
- Calcular a partir de los resultados de la energía propiedades fisicoquímicas como presión, energía cinética.
- Adaptar y crear diferentes programas de cómputos que nos permita el procesamiento de las ecuaciones finales, como el Atómico, Gaussian, Wolfram Mathematica, etc.
- Optimizar matemáticamente el MVD para reducir el tiempo de cómputo en la obtención de la expresión analítica del funcional de energía.

## **Hipótesis**

El Método Variacional Directo con la aproximación Born-Oppenheimer, es idóneo para el cálculo de estados electrónicos de átomos y moléculas, con la finalidad de estudiar cómo se comportan las energías de los átomos bajo confinamiento en una cavidad esférica de paredes infinitas, para su posterior uso en futuras aplicaciones.

## **Estructura de la tesis**

Esta tesis se ha organizado de la siguiente manera: el prefacio, donde se sintetiza este trabajo; una introducción al campo de la nanotecnología donde se enmarca el presente trabajo; cuatro capítulos, las conclusiones, las

referencias bibliográficas y el anexo. El capítulo uno, contiene esencialmente el formalismo para estudiar el comportamiento de átomos confinados dentro de una cavidad esférica de paredes impenetrables o infinitas, haciendo uso de la aproximación Born-Oppenheimer y del Método Variacional Directo, además de las tecnologías disponibles para obtener de manera eficiente los resultados esperados. En el capítulo dos, se presenta un estudio del efecto de confinamiento en átomos multielectrónicos en su estado basal y algunos estados excitados con su núcleo centrado en cavidades esféricas impenetrables, resolviendo la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo de manera aproximada utilizando el método variacional, así como, la notación utilizada. Por otro lado, en el capítulo tres se presenta una optimización computacional para generar la expresión analítica del funcional electrónico para átomos multielectrónicos en presencia o no de algún confinamiento espacial. En el cuarto capítulo se discuten los resultados alcanzados en este trabajo. Finalmente, agregamos en los anexos las portadas de los dos trabajos publicados, que sustentan esta tesis.



... que, en algunos casos nos permiten obtener soluciones aproximadas de la ecuación de onda de Schrödinger, la cual nos facilita el estudio de propiedades de sistemas de partículas idénticas 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.

# Capítulo 1

## Fundamentos Teóricos

En principio, desde la formulación de la Mecánica Cuántica, es conocida formalmente la manera exacta de obtener la información estructural que queramos de un sistema atómico o molecular, pero para esto, las matemáticas necesarias son complejas y en ocasiones obscuras, causando que sea muy costoso (tiempo de ejecución, recursos computacionales) el cálculo mecano-cuántico, por ende, es necesario acudir a diversas aproximaciones dentro del formalismo de la Mecánica Cuántica que nos simplifiquen en gran medida los cálculos.

En este capítulo se presenta el formalismo para estudiar el comportamiento de átomos confinados 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 de partículas idénticas 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 Mecánica Cuántica

Se conoce que la Mecánica Cuántica se basa en un conjunto de postulados, cuyo contenido no es objetivo de exponer ni analizar en este trabajo, pero consideramos que debemos recordar:



- Todas las propiedades observables de un sistema físico están contenidas en su función de onda  $\Psi(q,t)$ , dependiente de las coordenadas de posición ( $q$ ) de las partículas que componen el sistema, y del tiempo ( $t$ ). Esta función debe ser univaluada, con derivadas continuas y de cuadrado integrable.
- (Principio de superposición). Sean dos funciones de onda cualesquiera  $\Psi_1(q,t)$  y  $\Psi_2(q,t)$ , que representan sendos estados de un mismo sistema, y sean dos números complejos arbitrarios  $c_1$  y  $c_2$ . La combinación lineal  $\Psi = c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2$  es la función de onda de un estado válido del sistema, y este estado dice que es una superposición de los representados por  $\Psi_1$  y  $\Psi_2$ . Además, plantea que la combinación lineal de la suma y producto por un escalar es cerrada.
- Cada observable físico  $A$  se representa mediante un operador lineal y hermítico  $\hat{A}$ .
- Una medida única, individual, de la propiedad asociada al operador  $\hat{A}$  debe dar como resultado uno de los valores propios del operador. Decimos que  $\Psi_n$  es una función propia del operador  $\hat{A}$ , con valor propio  $a_n$  si:

$$\hat{A}\Psi_n = a_n\Psi_n$$

- Sea  $\Psi_n$  una función propia arbitraria de  $\hat{A}$ :  $\hat{A}\Psi_n = a_n\Psi_n$ . El conjunto de todas las funciones propias independientes forma un conjunto completo, de modo que la función de onda de un estado cualesquiera del sistema se puede escribir siempre como una combinación lineal de las funciones propias independientes:

$$\Psi(q,t) = \sum_n \Psi_n(q,t)c_n$$

- La medición del observable asociado a un operador  $\hat{A}$  en un estado  $\Psi = \sum_n \Psi_n c_n$  transforma el estado del sistema al estado propio  $\Psi_n$  y da como resultado el valor propio  $a_n$  con una probabilidad proporcional a  $|c_n|^2$ . En consecuencia, el valor promedio de una colección de medidas de  $\hat{A}$  en el mismo estado es:

$$\langle A \rangle = \frac{\langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$$

donde el denominador es la unidad si  $\Psi$  está normalizada.

- La función de onda del sistema varía en el tiempo siguiendo la ecuación de onda de Schrödinger:

$$\hat{H}\Psi(q, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(q, t)$$

donde  $\hat{H}$  es el operador Hamiltoniano del sistema.

- (Principio de Pauli). Las partículas cuánticas poseen una propiedad fundamental llamada espín ( $s$ ), que toma un valor entero o semientero característico de cada partícula. Las partículas de espín semientero se denominan fermiones, mientras que las de espín entero bosones. La función de onda de un colectivo de partículas idénticas debe ser simétrica (si se trata de bosones) o antisimétrica (fermiones) frente al intercambio de dos cualesquiera de las partículas:

$$\Psi(q_1, \dots, q_i, \dots, q_j, \dots, q_N, t) = \pm \Psi(q_1, \dots, q_j, \dots, q_i, \dots, q_N, t)$$

## 1.2. Ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para átomos multielectrónicos y la aproximación de Born-Oppenheimer

Existen ciertos sistemas en los que  $\hat{H}$  no depende del tiempo (sistemas estacionarios). En estos casos, ya que la energía cinética no depende del tiempo (el potencial depende tan sólo de las coordenadas), la función de onda  $\Psi(q, t)$  se puede desdoblar como el producto de una función dependiente de las coordenadas y otra que dependa del tiempo (función temporal):

$$\hat{H}\phi(q) = E\phi(q) \quad (1)$$

$$i\hbar \frac{\partial \tau(t)}{\partial t} = E\tau(t) \quad (2)$$

La primera ecuación se denomina ecuación de Schrödinger independiente del tiempo. La función espacial de un estado estacionario es una función propia de  $\hat{H}$ , y la constante  $E$  es su valor propio, que recibe el nombre de energía del estado.

La segunda ecuación (ecuación temporal) tiene una solución inmediata, la cual es:

$$\tau(t) = Ae^{-iEt/\hbar} \quad (3)$$

donde  $A$  es una constante de normalización que podemos ignorar. Por lo tanto, la función de onda de un estado estacionario es:

$$\Psi(q, t) = \phi(q)e^{-iEt/\hbar} \quad (4)$$

El hamiltoniano para una molécula con  $N$  electrones y  $M$  núcleos es:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2}{M_A} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (5)$$

donde 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.

La solución analítica de la ecuación de Schrödinger no es exacta para sistemas de más de dos cuerpos, por lo que se tiene que tomar algunas aproximaciones, basadas en modelos físicos que tengan sentido. Una de ellas es tener en cuenta la Aproximación de Born-Oppenheimer. Debido a que los núcleos son mucho más pesados que los electrones (para el átomo de Hidrógeno, unas 1861 veces), éstos se mueven más lento y por tanto se puede considerar que los electrones están moviéndose en un campo de núcleo fijo, teniendo en cuenta que están en equilibrio térmico.

Si usamos esta aproximación en el Hamiltoniano molecular, podemos desprestigiar el segundo término y considerar el último como un valor constante en la ecuación (5), para obtener el hamiltoniano electrónico, que describe el movimiento de  $N$  electrones en un campo de  $M$  núcleos fijos.

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (6)$$

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

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (7)$$

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

### 1.3. El método variacional directo

En general, no es posible obtener soluciones analíticas exactas de la ecuación de Schrödinger para estudiar los efectos de potenciales complicados o más realistas, o bien, de ser posible, resultan demasiado complicadas y oscuras para ser de utilidad. En estos casos se acostumbra a recurrir a métodos de aproximación que proporcionen una solución suficientemente buena y simple como para poder estudiar el comportamiento del sistema con ella. Existen muchos métodos aproximados tales como:

- Aproximación Wentzel–Kramers–Brillouin (WKB) o aproximación semiclásica.
- Teoría de perturbaciones de sistemas degenerados y no degenerados.
- Métodos variacionales.
  - ✓ Método autoconsistente de Hartree-Fock.
  - ✓ 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 precisión está basada en el teorema variacional. De manera general, el MVD consiste en considerar un Hamiltoniano independiente del tiempo, y cuyo valor propio más bajo de la

energía sea  $E$  y  $\Psi$  cualquier función de onda que depende de las coordenadas del sistema, que este normalizada y satisfaga las condiciones de frontera del problema. 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 de esta forma concluir que la función de onda de prueba elegida tiene una calidad aceptable o no.

### 1.3.1. 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  $\Psi$  es cualquier función dependiente de las coordenadas del sistema, normalizada y bien comportada, entonces se tiene que:

$$\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau \geq E_0 \quad (8)$$

donde la función  $\Psi$  se conoce como la función de prueba. Esta ecuación muestra que la distribución espacial de partículas corresponde a la que minimiza la energía media del sistema.

Desde luego, podemos usar este resultado para obtener una cota superior para  $E_0$ ; para ello basta hacer que  $\varphi$  dependa de uno o varios parámetros variacionales y minimizar el valor esperado de  $\hat{H}$  respecto de cada uno de ellos. Este procedimiento nos dará el valor óptimo de dichos parámetros y la mejor estimación posible del autovalor buscado, para una función de onda de prueba del tipo propuesto. El éxito del resultado depende sensiblemente de la calidad de la función de onda de prueba.

## 1.4. 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 nos 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, 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:

$$V(x) = \begin{cases} 0 & 0 < x < a \\ \infty & \text{en otro caso} \end{cases} \quad (9)$$

El modelo de pozo rectangular 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  $\pi$  en una molécula conjugada. Otro ejemplo es el modelo de gas electrónico de un metal y el modelo del gas ideal [44]. La forma de las 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, y las funciones propias deben anularse en las paredes del pozo, o sea condiciones en la frontera de Dirichlet

$$\Psi(0) = 0 \quad (10)$$

$$\Psi(a) = 0 \quad (11)$$

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

$$-\frac{1}{2} \frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = E\Psi(x) \quad (12)$$

o bien

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} + k^2\Psi(x) = 0 \quad (13)$$

donde definimos el valor

$$k^2 = 2E \quad (14)$$

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

$$\Psi(x) = A \sin(kx) + B \cos(kx) \quad (15)$$

Aplicando las condiciones de frontera en la ecuación (10) a la solución general, ecuación (15), obtenemos que el valor de la constante  $B = 0$ , y al aplicar la condición, ecuación (11), obtenemos la siguiente relación

$$\Psi(x) = A \sin(kx) = 0 \quad (16)$$

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 la relación, ecuación (14), podemos obtener el valor de la energía de la partícula en términos de cantidades conocidas tales como el ancho la partícula

$$E_n = \frac{n^2 \pi^2}{2a^2}, n = 1, 2, \dots \quad (17)$$

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 función propia  $\varphi_0$ . 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

$$\hat{H} = H_0 + V(r) \quad (18)$$

donde el potencial de confinamiento está dado por

$$V(r) = \begin{cases} 0 & r \in D \\ V_0 & r \notin D \end{cases} \quad (19)$$

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

$$\Psi(r) = 0 \text{ para } r \in S \quad (20)$$

para el caso de que  $V_0$  sea infinito.

En caso de que  $V_0$  sea finito debe satisfacer la condición [31] de la derivada logarítmica:

$$\frac{1}{\Psi_i} \frac{d\Psi_i}{dr} = \frac{1}{\Psi_e} \frac{d\Psi_e}{dr} \quad r \in S \quad (21)$$

donde  $\Psi_i$  y  $\Psi_e$  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 (20) y (21) 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:

$$\chi(r) = \varphi_0(r)f(r) \quad (22)$$

donde  $f(r)$  es una función auxiliar (en forma lineal [9], exponencial [45], cuadrática [46]) no regular, bien comportada, llamada función de corte cuyo valor es cero en la frontera.

El principio variacional sugiere un procedimiento para resolver problemas de mecánica cuántica:

1. Postular varios tipos de funciones de ensayo que cumplan con las condiciones de contorno y las características de simetría del problema.
2. Calcular con cada una de ellas el valor medio de la energía.
3. Elegir aquella que da el valor más bajo de la energía. Esta elección se basa en la suposición de que la función que corresponde al mejor valor de la energía es la mejor función, o sea que también es la que mejor representa las demás propiedades del sistema. Esto es generalmente correcto.

## 1.5. Determinante de Slater

La correcta elección de la función de onda garantiza el éxito en los resultados. Una etapa fundamental en la aplicación del MVD lo constituye la formulación de la función de onda de prueba. Para la construcción de una función de onda de prueba deben ser tomadas en cuenta dos restricciones: estas funciones de onda deben ser antisimétricas ante el intercambio de pares de electrones y deben cumplir con el principio de exclusión de Pauli, que plantea que no puede haber dos fermiones con todos sus números cuánticos iguales dentro del mismo sistema cuántico.

La construcción de funciones de onda antisimétricas, utilizando el principio de antisimetría de Pauli, resulta muy complejo para átomos de más de dos electrones. En estos casos se propone como función de onda de prueba un determinante de Slater, el cual es una técnica matemática de la mecánica cuántica que se usa para generar funciones de ondas antisimétricas que describan los estados colectivos de varios fermiones y que cumplan el principio de exclusión de Pauli. Todos los elementos de la misma columna del determinante se refieren al mismo espín-orbital, mientras que los elementos de la misma fila se refieren al mismo electrón (usamos la notación propuesta por Levine [53]). Este determinante fue propuesto por J. C. Slater [47,48] para generar estados colectivos de grupos de fermiones y se define como:

$$\Psi(r_i) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(r_1, \delta_k) \xi(r_1) & \varphi_2(r_1, \delta_k) \chi(r_1) & \dots & \varphi_N(r_1, \delta_k) \xi(r_1) \\ \varphi_1(r_2, \delta_k) \xi(r_2) & \varphi_2(r_2, \delta_k) \chi(r_2) & \dots & \varphi_N(r_2, \delta_k) \xi(r_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(r_N, \delta_k) \xi(r_N) & \varphi_2(r_N, \delta_k) \chi(r_N) & \dots & \varphi_N(r_N, \delta_k) \xi(r_N) \end{vmatrix} \quad (23)$$

## 1.6. Tecnologías disponibles

La química computacional nace con la necesidad de comprender aspectos importantes que no se pueden resolver de forma práctica, como lo es conocer estados intermediarios en reacciones que se efectúan rápidamente, conocer el comportamiento de un material a temperaturas muy altas que son muy difíciles de alcanzar en un laboratorio, o simplemente calcular propiedades en sistemas de alto costo. Tomando en cuenta estos aspectos, la química computacional es una aplicación de las nuevas tecnologías electrónicas y las matemáticas para comprender un sistema y es utilizada, por estudiantes y profesionistas en áreas afines, como método de estudio y aprendizaje debido a que es parte de los materiales educativos computacionales en donde se aprovechan los recursos tecnológicos para la comprensión de la química.

Se consideran dos grandes áreas dentro de la química computacional dedicada a la estructura de las moléculas y su reactividad: mecánica molecular y teoría de estructura electrónica. Ambas realizan los mismos cálculos básicos:

- Calcular la energía de una estructura molecular particular (arreglo espacial de átomos, o núcleo y electrones). Propiedades relacionadas a la energía pueden ser predichas por algunos métodos, tales como la presión y la energía cinética del sistema.
- Desarrollar optimizaciones geométricas, las cuales ubican la estructura molecular de menor energía en la proximidad de la estructura especificada de inicio. Las optimizaciones geométricas dependen primeramente del gradiente de la energía; la primera derivada de la energía respecto a las posiciones atómicas.

- Cálculo de frecuencias vibracionales resultado del movimiento interatómico dentro de la molécula. Dependen de la segunda derivada de la energía respecto a la estructura atómica. Cabe mencionar que no es posible o práctico para todos los métodos. Para realizar cálculos y computar propiedades electrónicas de estructura hay dos métodos principales para aproximar soluciones a la ecuación de Schrödinger: Métodos semiempíricos y métodos *ab initio*.

El aporte de mayor interés científico del presente trabajo está en la disminución del tiempo de ejecución en la obtención de la expresión analítica del funcional de energía para sistemas multielectrónicos, por ende, fue necesario hacer una revisión de las tecnologías disponibles con las cuales podría ser implementado nuestro algoritmo. La tecnología seleccionada debe contar con una serie de características que nos permitan obtener el mayor resultado posible en cuanto a poder emplear modelos fisicomatemáticos lo más cercanos a la forma en que día a día se trabajan manualmente y de manera simultánea explotar las ventajas que la computación ofrece.

Los programas escritos en un lenguaje funcional están constituidos únicamente por definiciones de funciones, entendiendo éstas no como subprogramas clásicos de un lenguaje imperativo, sino como funciones puramente matemáticas, en las que se verifican ciertas propiedades como la transparencia referencial (el significado de una expresión depende únicamente del significado de sus sub-expresiones) y, por tanto, la carencia total de efectos colaterales.

Otras características propias de estos lenguajes son la no existencia de asignaciones de variables y la falta de construcciones estructuradas como la secuencia o la iteración (lo que obliga en la práctica a que todas las

repeticiones de instrucciones se lleven a cabo por medio de funciones recursivas).

Para esto se seleccionó el lenguaje Wolfram Mathematica por ser un lenguaje funcional, el cual define un programa como una función matemática que convierte unas entradas en unas salidas, sin estado interno ni efectos laterales. Con el desarrollo de la computación ha sido posible el desarrollo de este tipo de sistemas, los cuales facilitan el cálculo simbólico, siendo esto último la diferencia fundamental entre estos y una calculadora: la posibilidad de manejar expresiones matemáticas de manera simbólica en lugar de hacerlo numéricamente.

Entre las funcionalidades que presenta el lenguaje Wolfram Mathematica, las cuales se pueden ver en su sitio web oficial (<http://www.wolfram.com/>), se destacan:

- Amplia biblioteca de funciones matemáticas básicas y especiales.
- Potente manipulación de matrices y datos en general.
- Sintaxis amigable, que permite a los desarrolladores una mejor interacción con el lenguaje.
- Extensa base de conocimientos en la cual se fundamenta parte de su utilidad científica.
- Métodos de solución para sistemas de ecuaciones de diversa índole.
- Métodos numéricos y simbólicos con precisión infinita para el cálculo de variable continua o discreta.
- Métodos de optimización restringida y no restringida, local o global.
- Lenguaje de programación multiparadigma: programación estructurada, funcional, orientada a objetos y simbólica.

- Herramientas para programación paralela.

## Capítulo 2

# Estructura electrónica y propiedades fisicoquímicas en átomos multieletrónicos confinados

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.

Este problema ha sido tratado a través de la teoría de HF [1, 9,11, 21, 49], a través de la teoría de Kohn y Sham [15-17], entre otros. Por ello, a través de los años se han desarrollado modelos y técnicas de aproximación que permitan simplificar su estudio a nivel de las propiedades individuales de cada componente y considerando el efecto de las interacciones con el medio a través de un potencial efectivo. Este potencial es debido al efecto causado por las interacciones del sistema bajo estudio con sus vecinos y puede ser simulado como si este estuviera encerrado dentro de una caja con paredes impenetrables o penetrables, según el grado de confinamiento que se desee modelar. Esta caja puede tener distintas simetrías, dependiendo del sistema físico que se trate.

En este capítulo estudiaremos el efecto de confinamiento en átomos multieletrónicos en su estado basal y algunos estados excitados con su núcleo centrado en cavidades esféricas 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 electrones [33, 34], basándose en el modelo propuesto por Gorecki y Byers-Brown [50], este procedimiento se describió en el Capítulo Primero, 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. Esto tiene como propósito encontrar las condiciones críticas de confinamiento para las que un electrón se desligue de su núcleo padre (conocido como radio crítico de ionización).

Como función de prueba se utilizó un determinante de Slater formado por espín-orbitales, 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 [9, 22, 45, 46].

## **2.1. Método Variacional Directo en su forma estándar para átomos confinados**

Para resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo a través del MVD, se tiene:

$$E(\delta_k) = \frac{\langle \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N, \delta_k) | \hat{H} | \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N, \delta_k) \rangle}{\langle \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N, \delta_k) | \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N, \delta_k) \rangle} \geq E_0 \quad (24)$$

donde:

$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N, \delta_k)$  representa la función de onda.

$\delta_k$  es el conjunto de parámetros variacionales, con  $k = 1, 2, \dots$

$r_i$  es el vector posición de los electrones en el sistema (distancia entre el electrón  $i$  y el núcleo).

$\langle \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N, \delta_k) | \hat{H} | \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N, \delta_k) \rangle$  es el valor esperado del Hamiltoniano.

$\langle \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N, \delta_k) | \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N, \delta_k) \rangle$  es la norma.

$N$  es el número de electrones ( $N = Z$  para átomos no ionizados).

$E(\delta_k)$  es la energía variacional.

$E_0$  es la energía base del sistema.

$\hat{H}$  es el operador del Hamiltoniano electrónico en unidades atómicas ( $\hbar = m = e = 1$ ) y la masa del núcleo es considerada muy grande con respecto a la de los electrones (Aproximación de Born-Oppenheimer), donde  $\hat{H}$  se define como:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - Z \sum_{i=1}^N \frac{1}{r_i} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + V_c(r) \quad (25)$$

$Z$  es el número atómico,  $r_{ij}$  es la distancia entre el electrón  $i$  y el  $j$ .

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:

$$V_c(r_i, r_0) = \begin{cases} 0 & \text{Si } r_1, r_2, r_3, \dots, r_N < r_0 \\ \infty & \text{Si } r_1, r_2, r_3, \dots, r_N \geq r_0 \end{cases} \quad (26)$$

siendo  $r_0$  el radio de confinamiento.

Como función de onda de prueba se usa un determinante de Slater, el cual garantiza la condición de antisimetría de la función de onda para fermiones. Todos los elementos de la misma columna del determinante se refieren al mismo espín-orbital, mientras que los elementos de la misma fila se refieren al mismo electrón. En el caso de un confinamiento de paredes infinitas es necesario asegurar que la función de onda de prueba se cancele en la frontera, para eso se introduce una función llamada función de corte.

$$\Psi(r_i) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(r_1, \delta_k) \xi(r_1) & \varphi_2(r_1, \delta_k) \chi(r_1) & \dots & \varphi_N(r_1, \delta_k) \xi(r_1) \\ \varphi_1(r_2, \delta_k) \xi(r_2) & \varphi_2(r_2, \delta_k) \chi(r_2) & \dots & \varphi_N(r_2, \delta_k) \xi(r_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(r_N, \delta_k) \xi(r_N) & \varphi_2(r_N, \delta_k) \chi(r_N) & \dots & \varphi_N(r_N, \delta_k) \xi(r_N) \end{vmatrix} \quad (27)$$

donde  $\xi(r)$  y  $\chi(r)$ , representan funciones de espín (con orientación  $\frac{1}{2}$  y  $-\frac{1}{2}$  respectivamente) y  $\varphi_i(r_N, \delta_k)$  es el conjunto de funciones base.

Para hacer uso del MVD en el estudio de átomos libres o confinados después de haber calculado el determinante dado por la ecuación (27) y haber separado la parte espacial de la parte espinorial, aprovechando la ortonormalidad de las funciones de espín:

$$\langle \xi | \xi \rangle = \langle \chi | \chi \rangle = 1 \quad (28)$$

$$\langle \xi | \chi \rangle = \langle \chi | \xi \rangle = 0 \quad (29)$$

se procede a generar la expresión para el valor esperado del Hamiltoniano electrónico, ecuación (25) y la expresión de la norma, para obtener la expresión analítica del funcional de energía, este proceso se puede ver con más claridad para el átomo de Berilio en [51].

## 2.2. Notación

Al aplicar el operador Hamiltoniano aparecen diferentes integrales como son las de solapamiento  $S_{ij}$ :

$$S_{ij} = \langle \varphi_i(r_n, \delta_k) | \varphi_j(r_n, \delta_k) \rangle$$

Las integrales de Coulomb  $J_{ij}$ , las de intercambio  $K_{ij}$  y las que no son ni de intercambio ni de Coulomb  $M_{ijkl}$  son dadas por:

$$J_{ij} = \left\langle \varphi_i(r_n, \delta_k) \varphi_j(r_m, \delta_k) \left| \frac{1}{|r_n - r_m|} \right| \varphi_i(r_n, \delta_k) \varphi_j(r_m, \delta_k) \right\rangle$$

$$K_{ij} = \left\langle \varphi_i(r_n, \delta_k) \varphi_j(r_m, \delta_k) \left| \frac{1}{|r_n - r_m|} \right| \varphi_j(r_n, \delta_k) \varphi_i(r_m, \delta_k) \right\rangle$$

$$M_{ijkl} = \left\langle \varphi_i(r_n, \delta_k) \varphi_j(r_m, \delta_k) \left| \frac{1}{|r_n - r_m|} \right| \varphi_k(r_n, \delta_k) \varphi_l(r_m, \delta_k) \right\rangle$$

Las integrales de la forma  $H_{ij}$ , las cuales contienen términos de energía cinética y potencial entre los electrones y el núcleo, están definidas por:

$$H_{ij} = - \left\langle \varphi_i(r_n, \delta_k) \left| \frac{\nabla_n^2}{2} \right| \varphi_j(r_n, \delta_k) \right\rangle - \left\langle \varphi_i(r_n, \delta_k) \left| \frac{Z}{r_n} \right| \varphi_j(r_n, \delta_k) \right\rangle$$

donde  $\varphi_i(r_n)$ ,  $\varphi_j(r_m)$ ,  $\varphi_k(r_n)$  y  $\varphi_l(r_m)$  representan las funciones orbitales correspondientes al electrón  $n$  y el electrón  $m$  respectivamente.

De tratamientos variacionales realizados anteriores como por ejemplo para el Litio [30], 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 y brindar mayor flexibilidad y robustez a las mismas a la hora en que se está buscando el valor mínimo de la energía, por ende, para cada función hidrogenoide usaremos parámetros variacionales distintos.

### 2.3. Tratamiento de las integrales de energía cinética.

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 planteada por Silverstone y Stuebing [52] mediante un procedimiento de integración por partes que hace uso el teorema de Gauss.

$$\nabla \cdot (\Psi^* \nabla \Psi) = \nabla \Psi^* \cdot \nabla \Psi + \Psi^* \nabla^2 \Psi \quad (30)$$

luego

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

donde la primera integral se anula en la superficie que limita a  $V$ . De esta forma se obtiene la expresión

$$-\langle \Psi | \frac{1}{2} \nabla^2 | \Psi \rangle = \frac{1}{2} \int (\nabla \Psi)^* \cdot (\nabla \Psi) dV \quad (31)$$

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.

## 2.4. Cálculo de presión y energía cinética.

Con los valores de la energía variacional y las funciones de onda de prueba nos permiten calcular algunas propiedades de átomos confinados. 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 [31,33].

$$P(r_0) = -\frac{dE}{dV} = -\frac{1}{4\pi r_0^2} \frac{dE}{dr_0} \quad (32)$$

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 Ludeña [9], donde la relación explícita entre la energía cinética  $K$  y la presión  $P$  en  $r_0$  está dada por el Teorema Virial como:

$$K(r_0) = 4\pi r_0^3 P(r_0) - E(r_0) \quad (33)$$

## 2.5. Tratamiento de las integrales de Coulomb, de Intercambio y las $M_{ijkl}$ .

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 como le dimos solución a las integrales de Coulomb (sin o con dependencia angular), para el caso donde no tenga dependencia angular ninguna de las funciones base, se procede como:

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

Donde para éste ejemplo,  $\varphi_1(r_1) = n_1 e^{-\alpha r_1} * f_c$  y  $\varphi_2(r_2) = n_2 e^{-\beta r_2} * f_c$  son funciones hidrogenoides del orbital 1s para el electrón 1 y 2 respectivamente y  $f_c = 1 - \frac{r}{r_0}$  es la función de corte, siendo  $n_1$  y  $n_2$  constantes de normalización.

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

O bien en su forma integral:

$$J_{12} = n_1^2 * n_2^2 \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{r_0} \int_0^{r_0} e^{-2\alpha r_1} \left(1 - \frac{r_1}{r_0}\right)^2 * e^{-2\beta r_2} \left(1 - \frac{r_2}{r_0}\right)^2 \frac{1}{r_{12}} r_1^2 \sin \theta_1 dr_1 d\theta_1 d\phi_1 r_2^2 \sin \theta_2 dr_2 d\theta_2 d\phi_2$$

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

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

donde  $r_{<}$  (la más pequeña entre las variables  $r_1$  y  $r_2$ ) y  $r_{>}$  la mayor de estas variables. Sustituyendo el desarrollo de  $\frac{1}{r_{12}}$  en términos de los armónicos esféricos en la integral y multiplicando y dividiendo por:

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

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  $r_> = r_1$ . Así,

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

En el caso donde alguna función base tenga dependencia angular, se procede como:

$$J_{14} = \langle \varphi_1(r_1) \varphi_4(r_2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_1(r_1) \varphi_4(r_2) \rangle$$

Donde para éste ejemplo,  $\varphi_1(r_1) = n_1 e^{-\alpha r_1} * f_c$  y  $\varphi_4(r_2) = n_4 r_2 \cos\theta_2 e^{-\frac{1}{2}\delta r_2} * f_c$  son funciones hidrogenoides del orbital 1s y 2p para el electrón 1 y 4 respectivamente y  $f_c = 1 - \frac{r}{r_0}$  es la función de corte, siendo  $n_1$  y  $n_4$  constantes de normalización.

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

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:

$$J_{14} = n_1^2 * n_4^2 \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{4\pi}{2l+1} \int_0^{r_0} \int_0^{r_0} e^{-2\alpha r_1} \left(1 - \frac{r_1}{r_0}\right)^2 * e^{-\delta r_2} \left(1 - \frac{r_2}{r_0}\right)^2 \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} r_1^2 r_2^4 dr_1 dr_2$$

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

$$\times \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} Y_l^m(\theta_2, \phi_2) \cos^2 \theta_2 \sin \theta_2 d\theta_2 d\phi_2$$

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

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

sustituyendo

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

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 momentos angulares sea 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  $m = 0$ .

$$\begin{aligned}
J_{14} &= \frac{16\pi^2}{3} n_1^2 * n_4^2 \int_0^{r_0} \int_0^{r_0} e^{-2\alpha r_1} \left(1 - \frac{r_1}{r_0}\right)^2 * e^{-\delta r_2} \left(1 - \frac{r_2}{r_0}\right)^2 \frac{1}{r_{>}} r_1^2 r_2^4 dr_1 dr_2 \\
&\quad \times \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} [Y_0^0(\theta_1, \phi_1)]^* \sin \theta_1 d\theta_1 d\phi_1 \\
&\quad \times \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} [Y_1^0(\theta_2, \phi_2)]^* Y_0^0(\theta_2, \phi_2) Y_1^0(\theta_2, \phi_2) \sin \theta_2 d\theta_2 d\phi_2
\end{aligned}$$

después de integral 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,

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

## Capítulo 3

### **Nuevo enfoque del MVD para la obtención de la expresión analítica del funcional de energía para átomos libres o confinados**

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 como sucede en materiales semiconductores nanoestructurado, las interacciones entre ellos son más apreciables y como es de esperar sus propiedades se ven modificadas con respecto a aquellas que tenían de manera aislada.

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. También el problema de estudiar una ecuación diferencial en una caja de paredes impenetrables permite algunas aplicaciones de Acústica y Biología [9].

En este capítulo se presenta nuevo enfoque para generar la expresión analítica del funcional electrónico para átomos multielectrónicos en presencia o no de algún confinamiento espacial. Esta expresión, la cual es independiente tanto del conjunto de funciones bases como de la simetría de confinamiento, es obtenida a través de un nuevo enfoque, en la aplicación del MVD. Este método es totalmente empírico, pues utiliza resultados

teóricos alcanzados anteriormente [13], para obtener un determinante, que a partir de su expresión se pueda generar el funcional de energía.

Obtener la función de prueba utilizando el método variacional directo presenta una dificultad desde el punto de vista computacional, debido a que trae consigo la expansión de un determinante, que depende de la cantidad de electrones del sistema y por ende crece de forma factorial. Este nuevo enfoque, le da una nueva oportunidad al MVD, para ser considerado en el cálculo de energías de átomos multielectrónicos.

Nuestra aproximación está basada en la propuesta de un nuevo determinante  $A$  (sección 3.2), cuyos elementos  $a_{ij}$  corresponden a términos de solapamientos entre la función de onda del electrón  $i$  y el electrón  $j$ , convirtiéndose en cero aquellos elementos  $a_{ij}$ , donde los espines tanto del electrón  $i$  y el electrón  $j$  sean diferentes, debido a la ortonormalidad de las funciones de espines.

Con el método que se presentará en este capítulo, es posible estudiar átomos libres o confinados con valores de  $Z$  considerablemente grandes, debido a que la cantidad de elementos de nuestro determinante distinto de cero se reduce. Muchos trabajos se han centrado en mejorar los valores de energía y no en optimizar el proceso de obtención de resultados.

### 3.1. Metodología

Para generar analíticamente la expresión del funcional de energía en cualquier átomo a través de MVD en su forma estándar, primero, se propone una función de onda de prueba como un determinante de Slater. Después de haber obtenido la expresión del determinante, y de haber separado la parte espacial de la espinorial y aprovechando la ortonormalidad de las

funciones de espín, se procede a obtener el valor esperado del Hamiltoniano electrónico y el valor de la norma.

Mediante esta optimización computacional, la cual expondremos más adelante, nos ahorramos todo este proceso, ya que la expresión resultante de calcular determinante de la matriz propuesta en este trabajo es equivalente a la expresión obtenida para desarrollar  $\langle \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N, \delta_k) | \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N, \delta_k) \rangle$  en el MVD en su forma estándar. A continuación, daremos la explicación para obtener la nueva matriz usada en el nuevo enfoque, en el caso del átomo de Helio por su simplicidad.

Partimos de los siguientes hechos, siendo  $A$  y  $B$  matrices cuadradas, se tiene que:

$$|A| \cdot |B| = |A \cdot B| \quad (34)$$

$$|\langle A \rangle| = |\langle A \rangle| \quad (35)$$

$$|A| = |A^t| \quad (36)$$

Haciendo uso del MVD dado por la ecuación (24), primero se propone la función de onda de prueba como:

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N, \delta_k) = \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(r_1, \delta_k)\xi(r_1) & \varphi_2(r_1, \delta_k)\chi(r_1) \\ \varphi_1(r_2, \delta_k)\xi(r_2) & \varphi_2(r_2, \delta_k)\chi(r_2) \end{vmatrix} \quad (37)$$

La expresión de la norma se obtiene como:

$$\begin{aligned} & \langle \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N, \delta_k)^* | \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N, \delta_k) \rangle \\ &= \frac{1}{2} \left\langle \begin{vmatrix} \varphi_1(r_1, \delta_k)\xi(r_1) & \varphi_2(r_1, \delta_k)\chi(r_1) \\ \varphi_1(r_2, \delta_k)\xi(r_2) & \varphi_2(r_2, \delta_k)\chi(r_2) \end{vmatrix} \right. \\ & \quad \left. \cdot \begin{vmatrix} \varphi_1(r_1, \delta_k)\xi(r_1) & \varphi_2(r_1, \delta_k)\chi(r_1) \\ \varphi_1(r_2, \delta_k)\xi(r_2) & \varphi_2(r_2, \delta_k)\chi(r_2) \end{vmatrix} \right\rangle \end{aligned} \quad (38)$$

Haciendo uso de la ecuación (34) en (38), obtenemos:

$$\langle \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N, \delta_k)^* | \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N, \delta_k) \rangle = \frac{1}{2} \left\langle \begin{vmatrix} c_{11} & c_{12} \\ c_{21} & c_{22} \end{vmatrix} \right\rangle \quad (39)$$

donde:

$$c_{11} = \varphi_1(r_1, \delta_k) \xi(r_1) \varphi_1(r_1, \delta_k) \xi(r_1) + \varphi_2(r_1, \delta_k) \chi(r_1) \varphi_1(r_2, \delta_k) \xi(r_2)$$

$$c_{12} = \varphi_1(r_1, \delta_k) \xi(r_1) \varphi_2(r_1, \delta_k) \chi(r_1) + \varphi_2(r_1, \delta_k) \chi(r_1) \varphi_2(r_2, \delta_k) \chi(r_2)$$

$$c_{21} = \varphi_1(r_2, \delta_k) \xi(r_2) \varphi_1(r_1, \delta_k) \xi(r_1) + \varphi_2(r_2, \delta_k) \chi(r_2) \varphi_1(r_2, \delta_k) \xi(r_2)$$

$$c_{22} = \varphi_1(r_2, \delta_k) \xi(r_2) \varphi_2(r_1, \delta_k) \chi(r_1) + \varphi_2(r_2, \delta_k) \chi(r_2) \varphi_2(r_2, \delta_k) \chi(r_2)$$

Con el empleo de la ecuación (35), la ecuación (39) se transforma en:

$$\langle \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N, \delta_k)^* | \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N, \delta_k) \rangle = \frac{1}{2} \left\langle \begin{vmatrix} \langle c_{11} \rangle & \langle c_{12} \rangle \\ \langle c_{21} \rangle & \langle c_{22} \rangle \end{vmatrix} \right\rangle \quad (40)$$

teniendo en cuenta la notación descrita en la sección (2.1), los elementos  $c_{ij}$ , se pueden escribir:

$$c_{11} = S_{11} \langle \xi(r_1) | \xi(r_1) \rangle + \langle \varphi_2(r_1, \delta_k) \chi(r_1) \varphi_1(r_2, \delta_k) \xi(r_2) \rangle$$

$$c_{12} = S_{12} \langle \xi(r_1) | \chi(r_1) \rangle + \langle \varphi_2(r_1, \delta_k) \chi(r_1) \varphi_2(r_2, \delta_k) \chi(r_2) \rangle$$

$$c_{21} = \langle \varphi_1(r_2, \delta_k) \xi(r_2) \varphi_1(r_1, \delta_k) \xi(r_1) \rangle + S_{21} \langle \chi(r_2) | \xi(r_2) \rangle$$

$$c_{22} = \langle \varphi_1(r_2, \delta_k) \xi(r_2) \varphi_2(r_1, \delta_k) \chi(r_1) \rangle + S_{22} \langle \chi(r_2) | \chi(r_2) \rangle$$

Los restantes términos no podemos asociarles alguna integral del tipo  $S_{ij}$ , porque están actuando sobre vectores de posición diferentes, por ende, necesitamos hacer uso de la ecuación (31), y buscar alguna relación entre los términos que nos ayude a resolver este problema.

Empleando la ecuación (36) en la ecuación (38), obtenemos:

$$\begin{aligned}
 & \langle \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N, \delta_k)^* | \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N, \delta_k) \rangle \\
 &= \frac{1}{2} \left\langle \begin{vmatrix} \varphi_1(r_1, \delta_k) \xi(r_1) & \varphi_2(r_1, \delta_k) \chi(r_1) \\ \varphi_1(r_2, \delta_k) \xi(r_2) & \varphi_2(r_2, \delta_k) \chi(r_2) \end{vmatrix} \right. \\
 & \quad \left. \cdot \begin{vmatrix} \varphi_1(r_1, \delta_k) \xi(r_1) & \varphi_1(r_2, \delta_k) \xi(r_2) \\ \varphi_2(r_1, \delta_k) \chi(r_1) & \varphi_2(r_2, \delta_k) \chi(r_2) \end{vmatrix} \right\rangle
 \end{aligned} \tag{41}$$

Haciendo uso de la ecuación (34) en (41), obtenemos:

$$\langle \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N, \delta_k) | \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N, \delta_k) \rangle = \frac{1}{2} \left\langle \begin{vmatrix} \acute{c}_{11} & \acute{c}_{12} \\ \acute{c}_{21} & \acute{c}_{22} \end{vmatrix} \right\rangle \tag{42}$$

donde:

$$\acute{c}_{11} = \varphi_1(r_1, \delta_k) \xi(r_1) \varphi_1(r_1, \delta_k) \xi(r_1) + \varphi_2(r_1, \delta_k) \chi(r_1) \varphi_2(r_1, \delta_k) \chi(r_1)$$

$$\acute{c}_{12} = \varphi_1(r_1, \delta_k) \xi(r_1) \varphi_1(r_2, \delta_k) \xi(r_2) + \varphi_2(r_1, \delta_k) \chi(r_1) \varphi_2(r_2, \delta_k) \chi(r_2)$$

$$\acute{c}_{21} = \varphi_1(r_2, \delta_k) \xi(r_2) \varphi_1(r_1, \delta_k) \xi(r_1) + \varphi_2(r_2, \delta_k) \chi(r_2) \varphi_2(r_1, \delta_k) \chi(r_1)$$

$$\acute{c}_{22} = \varphi_1(r_2, \delta_k) \xi(r_2) \varphi_1(r_2, \delta_k) \xi(r_2) + \varphi_2(r_2, \delta_k) \chi(r_2) \varphi_2(r_2, \delta_k) \chi(r_2)$$

Iguando la ecuación (39) con la ecuación (42):

$$\begin{aligned}
 & \varphi_1(r_1, \delta_k) \xi(r_1) \varphi_1(r_1, \delta_k) \xi(r_1) + \varphi_2(r_1, \delta_k) \chi(r_1) \varphi_1(r_2, \delta_k) \xi(r_2) \\
 &= \varphi_1(r_1, \delta_k) \xi(r_1) \varphi_1(r_1, \delta_k) \xi(r_1) \\
 &+ \varphi_2(r_1, \delta_k) \chi(r_1) \varphi_2(r_1, \delta_k) \chi(r_1)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & \varphi_1(r_1, \delta_k) \xi(r_1) \varphi_2(r_1, \delta_k) \chi(r_1) + \varphi_2(r_1, \delta_k) \chi(r_1) \varphi_2(r_2, \delta_k) \chi(r_2) \\
 &= \varphi_1(r_1, \delta_k) \xi(r_1) \varphi_1(r_2, \delta_k) \xi(r_2) \\
 &+ \varphi_2(r_1, \delta_k) \chi(r_1) \varphi_2(r_2, \delta_k) \chi(r_2)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \varphi_1(r_2, \delta_k) \xi(r_2) \varphi_1(r_1, \delta_k) \xi(r_1) + \varphi_2(r_2, \delta_k) \chi(r_2) \varphi_1(r_2, \delta_k) \xi(r_2) \\ & = \varphi_1(r_2, \delta_k) \xi(r_2) \varphi_1(r_1, \delta_k) \xi(r_1) \\ & + \varphi_2(r_2, \delta_k) \chi(r_2) \varphi_2(r_1, \delta_k) \chi(r_1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \varphi_1(r_2, \delta_k) \xi(r_2) \varphi_2(r_1, \delta_k) \chi(r_1) + \varphi_2(r_2, \delta_k) \chi(r_2) \varphi_2(r_2, \delta_k) \chi(r_2) \\ & = \varphi_1(r_2, \delta_k) \xi(r_2) \varphi_1(r_2, \delta_k) \xi(r_2) \\ & + \varphi_2(r_2, \delta_k) \chi(r_2) \varphi_2(r_2, \delta_k) \chi(r_2) \end{aligned}$$

obtenemos la siguiente equivalencia:

$$\varphi_1(r_2, \delta_k) \xi(r_2) \equiv \varphi_2(r_1, \delta_k) \chi(r_1) \quad (43)$$

Sustituyendo la equivalencia anterior en la ecuación (40), se obtiene que:

$$c_{11} = S_{11} \langle \xi(r_1) | \xi(r_1) \rangle + \langle \varphi_1(r_2, \delta_k) \xi(r_2) \varphi_1(r_2, \delta_k) \xi(r_2) \rangle$$

$$c_{12} = S_{12} \langle \xi(r_1) | \chi(r_1) \rangle + \langle \varphi_1(r_2, \delta_k) \xi(r_2) \varphi_2(r_2, \delta_k) \chi(r_2) \rangle$$

$$c_{21} = \langle \varphi_2(r_1, \delta_k) \chi(r_1) \varphi_1(r_1, \delta_k) \xi(r_1) \rangle + S_{21} \langle \chi(r_2) | \xi(r_2) \rangle$$

$$c_{22} = \langle \varphi_2(r_1, \delta_k) \chi(r_1) \varphi_2(r_1, \delta_k) \chi(r_1) \rangle + S_{22} \langle \chi(r_2) | \chi(r_2) \rangle$$

En este punto, ya le podemos asociar a todos los términos alguna integral del tipo  $S_{ij}$ :

$$c_{11} = S_{11} \langle \xi(r_1) | \xi(r_1) \rangle + S_{11} \langle \xi(r_2) | \xi(r_2) \rangle$$

$$c_{12} = S_{12} \langle \xi(r_1) | \chi(r_1) \rangle + S_{12} \langle \xi(r_2) | \chi(r_2) \rangle$$

$$c_{21} = S_{21} \langle \chi(r_1) | \xi(r_1) \rangle + S_{21} \langle \chi(r_2) | \xi(r_2) \rangle$$

$$c_{22} = S_{22} \langle \chi(r_1) | \chi(r_1) \rangle + S_{22} \langle \chi(r_2) | \chi(r_2) \rangle$$

Tenemos que notar lo siguiente en las expresiones anteriores, cada elemento  $c_{ij}$  se está tomando en cuenta dos veces la misma cantidad, esto

se debe a que los electrones son partículas indistinguibles, causando que la expresión resultante este multiplicada por una constante  $\theta$  (en este caso  $\theta = 2$ ), por lo tenemos que dividir por esta constante para obtener correctamente la expresión de la norma. Teniendo en cuenta lo anterior y aprovechando la ortonormalidad de las funciones de espín, ecuaciones (28,29), la ecuación (40) se transforma en:

$$\begin{aligned} & \langle \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N, \delta_k)^* | \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N, \delta_k) \rangle \\ &= \frac{1}{2} \begin{vmatrix} S_{11} + S_{11} & 0 \\ 0 & S_{22} + S_{22} \end{vmatrix} = \frac{2S_{11}S_{22}}{2} = S_{11}S_{22} \end{aligned} \quad (44)$$

La expresión anterior coincide con la expresión de la norma para el átomo de Helio si usáramos el MVD en su forma estándar.

### 3.2. Algoritmo para la aplicación del nuevo enfoque

Nuestro objetivo es ofrecer un método óptimo para el hallazgo analítico de la expresión del funcional, que sea válido para átomos libres y confinados e independiente de la base que se utiliza. La veracidad de este método se demuestra con la expresión analítica del funcional de energía electrónica para el átomo *Be* generado en este trabajo con la expresión para el átomo *Be* obtenida por A. D. Sañu-Ginarte et. al. [13], donde se usó el MVD en su forma estándar.

Nuestro algoritmo consta de 4 pasos:

Paso 1: Obtención de la expresión de la norma.

Paso 2: Generación de los términos  $J_{ij}, K_{ij}, M_{ijkl}$  a partir de la expresión anterior.

Paso 3: Generación de los términos  $H_{ij}$ .

Paso 4: Generación del funcional de energía.

Cada uno de estos pasos serán explicados a continuación.

**Paso 1: Obtención de la expresión de la norma.**

En este paso, es necesario construir el determinante, por el cual se va a obtener la expresión de la norma. Sería un poco tedioso construirlo siguiendo la metodología expuesta en la sección (3.1) si quisiéramos estudiar un átomo con más de 3 electrones, por esto explicaremos otra metodología más eficiente. El determinante se puede formar tomando cada elemento como una integral de traslape entre dos funciones espín-orbital (producto de una función espacial monoeléctronica por una de espín monoeléctronica), por ejemplo, el elemento  $\Gamma_{ij}$ , asumiendo la misma orientación de espín, es dado por:

$$\Gamma_{ij} = \langle \varphi_i(r_n) | \varphi_j(r_n) \rangle \langle \xi(r_n) | \xi(r_n) \rangle \equiv S_{ij} \langle \xi(r_n) | \xi(r_n) \rangle \quad (45)$$

De esta manera, el determinante que no es un determinante de Slater para un átomo de  $n$  electrones está dado por:

$$\begin{vmatrix} \Gamma_{11} & \Gamma_{12} & \dots & \Gamma_{1n} \\ \Gamma_{21} & \Gamma_{22} & \dots & \Gamma_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Gamma_{n1} & \Gamma_{n2} & \dots & \Gamma_{nn} \end{vmatrix} \quad (46)$$

Este determinante para cualquier átomo en estudio se forma siguiendo su configuración electrónica, ya sea para su estado base o algún estado excitado. Cuando las funciones de espín son diferentes, la posición asociada de ese elemento en el determinante tiene el valor de cero, esto se debe a la ortonormalidad de las funciones de espín.

Tomaremos como ejemplo base el átomo de *Be*, porque en trabajos anteriores (Sañu-Ginarte, A. D. et. al. [13]) obtuvimos la expresión del funcional siguiendo la metodología estándar del MVD. Para el átomo *Be* en su estado fundamental, la configuración electrónica es  $1s^2 2s^2$ , dos electrones en el orbital  $1s$  y dos en el orbital  $2s$ . Como los dos electrones que ocupan el orbital  $1s$  tienen diferentes funciones de espín, de acuerdo con el principio de exclusión de Pauli, los términos  $\Gamma_{12}$  y  $\Gamma_{21}$  se vuelven cero debido a la ortonormalidad de las funciones de espín, siguiendo este procedimiento, los términos  $\Gamma_{14}$ ,  $\Gamma_{23}$ ,  $\Gamma_{32}$ ,  $\Gamma_{34}$ ,  $\Gamma_{41}$  y  $\Gamma_{43}$  también se convierten en cero.

Después de haber aprovechado la ortonormalidad de las funciones de espín, ecuaciones (27) y (28), los términos  $\Gamma_{ij}$  restantes se reducen a  $S_{ij}$ , definiendo así el determinante del átomo de *Be* en su estado base como:

$$\begin{vmatrix} S_{11} & 0 & S_{13} & 0 \\ 0 & S_{22} & 0 & S_{24} \\ S_{31} & 0 & S_{33} & 0 \\ 0 & S_{42} & 0 & S_{44} \end{vmatrix} \quad (47)$$

La expresión resultante después de haber calculado este determinante coincide con la expresión de la norma obtenido en Sañu-Ginarte, A. D. et. al. [13], dada como:

$$Norm = S_{11}S_{22}S_{33}S_{44} + S_{13}S_{24}S_{31}S_{42} - S_{13}S_{22}S_{31}S_{44} - S_{11}S_{24}S_{33}S_{42} \quad (48)$$

El paso final consiste en obtener la expresión del funcional de energía a partir de la expresión de la norma. Para lograr esto, es necesario realizar una serie de transformaciones para obtener cada uno de los términos

producidos al aplicar el operador hamiltoniano. Estas transformaciones se muestran en los pasos (2) y (3).

**Paso 2: Generación de los términos  $J_{ij}, K_{ij}, M_{ijkl}$ .**

En el MVD, al aplicar el operador hamiltoniano, específicamente el término:

$$\sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}$$

donde el cual representa la repulsión entre los electrones, se obtienen integrales del tipo  $J_{ij}, K_{ij}, M_{ijkl}$ . Estas integrales actúan sobre diferentes pares de electrones. Debido a esto, debemos deshacernos de la definición de la integral  $S_{ij}$  y solo tomar en cuenta los subíndices.

Estos elementos en este nuevo enfoque se determinan tomando cada término de la norma calculada en el paso anterior y continuando de la siguiente manera:

Cada elemento de un término de la norma se relaciona con los demás, solo teniendo en cuenta los subíndices de los elementos de un término y aplicando la siguiente regla.

$$S_{ij}S_{kl} = \begin{cases} \text{Si } i = j \text{ y } k = l, & J_{ik} \\ \text{Si } i = l \text{ y } j = k, & K_{ij} \\ \text{En caso contrario} & M_{ikjl} \end{cases}$$

Los términos restantes  $S_{mn}$  multiplican el elemento  $J_{ik}, K_{ij}$  o  $M_{ikjl}$ , generado en este paso.

Para nuestro ejemplo base, el átomo de  $Be$ , el paso dos produciría:

Del término  $S_{11}S_{22}S_{33}S_{44}$ , el cual es el primer término de la ecuación (48), obtenemos:

$$J_{12}S_{33}S_{44} + J_{13}S_{22}S_{44} + J_{14}S_{22}S_{33} + J_{23}S_{11}S_{44} + J_{24}S_{11}S_{33} + J_{34}S_{11}S_{22}$$

Del término  $S_{13}S_{24}S_{31}S_{42}$ , el cual es el segundo término de la ecuación (48), obtenemos:

$$M_{1234}S_{31}S_{42} + K_{13}S_{24}S_{42} + M_{1432}S_{24}S_{31} + M_{2341}S_{13}S_{42} + K_{24}S_{13}S_{31} \\ + M_{3412}S_{13}S_{24}$$

Del término  $-S_{13}S_{22}S_{31}S_{44}$ , el cual es el tercer término de la ecuación (48), obtenemos:

$$-M_{1232}S_{31}S_{44} - K_{13}S_{22}S_{44} - M_{1434}S_{22}S_{31} - M_{2321}S_{13}S_{44} - J_{24}S_{13}S_{31} \\ - M_{3414}S_{13}S_{22}$$

Del término  $-S_{11}S_{24}S_{33}S_{42}$ , el cual es el último término de la ecuación (48), obtenemos:

$$-M_{1214}S_{33}S_{42} - J_{13}S_{24}S_{42} - M_{1412}S_{24}S_{33} - M_{2343}S_{11}S_{42} - K_{24}S_{11}S_{33} \\ - M_{3432}S_{11}S_{24}$$

### **Paso 3: Generación de los términos $H_{ij}$ .**

Las integrales  $H_{ij}$  se generan al aplicar los siguientes términos del operador hamiltoniano:

$$-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - Z \sum_{i=1}^N \frac{1}{r_i}$$

Para determinar las integrales  $H_{ij}$  con el nuevo enfoque, cada elemento  $S_{ij}$  se transforma en  $H_{ij}$ , multiplicándose por los otros términos  $S_{mn}$ .

Para el átomo de *Be* quedaría:

Del término  $S_{11}S_{22}S_{33}S_{44}$ , el cual es el primer término de la ecuación (48), obtenemos:

$$H_{11}S_{22}S_{33}S_{44} + H_{22}S_{11}S_{33}S_{44} + H_{33}S_{11}S_{22}S_{44} + H_{44}S_{11}S_{22}S_{33}$$

Del término  $S_{13}S_{24}S_{31}S_{42}$ , el cual es el segundo término de la ecuación (48), obtenemos:

$$H_{13}S_{24}S_{31}S_{42} + H_{24}S_{13}S_{31}S_{42} + H_{31}S_{13}S_{24}S_{42} + H_{42}S_{13}S_{24}S_{31}$$

Del término  $-S_{13}S_{22}S_{31}S_{44}$ , el cual es el tercer término de la ecuación (48), obtenemos:

$$-H_{13}S_{22}S_{31}S_{44} - H_{22}S_{13}S_{31}S_{44} - H_{31}S_{13}S_{22}S_{44} - H_{44}S_{13}S_{22}S_{31}$$

Del término  $-S_{11}S_{24}S_{33}S_{42}$ , el cual es el último término de la ecuación (48), obtenemos:

$$-H_{11}S_{24}S_{33}S_{42} - H_{24}S_{11}S_{33}S_{42} - H_{33}S_{11}S_{24}S_{42} - H_{42}S_{11}S_{24}S_{33}$$

#### **Paso 4: Generación del funcional de energía.**

En este paso, debemos sumar las expresiones obtenidas en los **pasos 2 y 3**, y luego dividirla por la norma considerando:

$$S_{ij} = S_{ji} \tag{49}$$

$$H_{ij} = H_{ji} \tag{50}$$

$$J_{ij} = J_{ji} \tag{51}$$

$$K_{ij} = K_{ji} \tag{52}$$

$$M_{ijkl} = M_{ilkj} = M_{kjil} = M_{klij} = M_{jilk} = M_{jkli} = M_{lijk} = M_{lkji} \tag{53}$$

Quedando la expresión analítica del funcional de energía electrónica para el átomo de *Be* en su estado fundamental de la siguiente manera:

$$\begin{aligned}
E(\delta_k) = \frac{1}{Norm} [ & J_{12}S_{33}S_{44} + J_{13}S_{22}S_{44} - J_{13}S_{24}^2 + J_{14}S_{22}S_{33} \\
& + J_{23}S_{11}S_{44} + J_{24}S_{11}S_{33} - J_{24}S_{13}^2 + J_{34}S_{11}S_{22} \\
& + K_{13}S_{24}^2 - K_{13}S_{22}S_{44} + K_{24}S_{13}^2 - K_{24}S_{11}S_{33} \\
& + H_{11}S_{22}S_{33}S_{44} - H_{11}S_{24}^2S_{33} - 2H_{13}S_{13}S_{22}S_{44} \\
& + 2H_{13}S_{13}S_{24}^2 + H_{22}S_{11}S_{33}S_{44} - H_{22}S_{13}^2S_{44} \\
& + 2H_{24}S_{13}^2S_{24} - 2H_{24}S_{11}S_{24}S_{33} + H_{33}S_{11}S_{22}S_{44} \\
& - H_{33}S_{11}S_{24}^2 + H_{44}S_{11}S_{22}S_{33} - H_{44}S_{13}^2S_{22} \\
& + 4M_{1234}S_{13}S_{24} - 2M_{1214}S_{24}S_{33} - 2M_{2343}S_{11}S_{24} \\
& - 2M_{1434}S_{13}S_{22} - 2M_{1232}S_{13}S_{44} ]
\end{aligned} \tag{54}$$

la cual es la misma expresión obtenida por Sañu-Ginarte, A. D. et. al. [13], donde se aplicó MVD en su forma estándar para obtener valores de energía para el átomo de *Be* para su estado fundamental y algunos estados excitados. Este método fue resultado de una publicación Sañu-Ginarte, A. D. et. al. [62].

## Resultados y discusión

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos mediante el uso del cálculo variacional, así como algunas propiedades físicas de átomos multielectrónicos confinados. El propósito de los presentes cálculos es describir el efecto de la presión sobre la estructura electrónica. Se utilizó el Wolfram Mathematica para optimizar los valores de las energías a distintos radios de confinamiento  $r_0$ , dando previamente el valor de la carga nuclear  $Z$ . Con el objetivo de validar nuestro nuevo enfoque para obtener la expresión analítica de los funcionales de energía, se calculó para el átomo de Berilio y el átomo de Boro sus respectivas energías, por el simple hecho de que no se encuentra en la bibliografía las expresiones de los funcionales.

### **4.1. Estudio variacional del estado base $1s^2 2s^1 \ ^2S$ y el primer estado excitado $1s^2 2p^1 \ ^2P$ del átomo de Litio en un potencial de pozo esférico infinito**

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 del estado base [53].

Siguiendo la metodología y la notación expuestos en los epígrafes (2.1) y (2.2), la expresión del funcional de energía para el átomo de Litio (estado base y primer excitado) está definida como:

$$E(\delta_k) = \frac{1}{Norm} [J_{12}S_{33} + J_{13}S_{22} + J_{23}S_{11} - K_{13}S_{22} + H_{11}S_{22}S_{33} - 2H_{13}S_{13}S_{22} + H_{22}S_{11}S_{33} - H_{22}S_{13}^2 + H_{33}S_{11}S_{22} - 2M_{1232}S_{13}] \quad (55)$$

donde la norma es:

$$Norm = S_{11}S_{22}S_{33} - S_{13}^2S_{22} \quad (56)$$

El funcional de energía para el átomo de Litio (estado base y primer excitado), presentado en la ecuación (55), se puede obtener con un considerable menor tiempo si lo generamos siguiendo la metodología expuesta en la sección (3.2). El determinante para generar esta expresión está dado por:

$$\begin{vmatrix} S_{11} & 0 & S_{13} \\ 0 & S_{22} & 0 \\ S_{31} & 0 & S_{33} \end{vmatrix} \quad (57)$$

Al evaluar este determinante se obtiene la misma expresión de la norma, ecuación (56), y por consiguiente el mismo funcional.

El conjunto de funciones base para el estado  $1s^2 2s^1 \ ^2S$  está dado por:

$$\varphi_1(r, \alpha) = n_1 e^{-\alpha r} * f_c \quad (58)$$

$$\varphi_2(r, \beta) = n_2 e^{-\beta r} * f_c \quad (59)$$

$$\varphi_3(r, \lambda, \gamma) = n_3 (2 - \lambda r) e^{-\frac{1}{2}\gamma r} * f_c \quad (60)$$

siendo  $\varphi_1(r, \alpha)$  y  $\varphi_2(r, \beta)$ , funciones hidrogenoides del orbital  $1s$ ,  $\varphi_3(r, \lambda, \gamma)$  es la función hidrogenoides del orbital  $2s$ ,  $f_c = (1 - \frac{r}{r_0})$  la función de corte,

$\{\alpha, \beta, \lambda, \gamma\}$  es el conjunto de parámetros variacionales y  $n_i$  las constantes de normalización, las cuales se determinan por la siguiente condición:

$$1 = \langle \Psi | \Psi \rangle = \int_0^{r_0} |\Psi|^2 dv \quad (61)$$

En el caso del primer estado excitado ( $1s^2 2p^1 \ ^2P$ ), la función  $\varphi_3(r, \lambda, \gamma)$  se sustituye por la función hidrogenoide del orbital  $2p$  (esto solo afecta los valores de las integrales) definida como:

$$\varphi_3(r, \gamma) = n_3 r e^{-\frac{1}{2}\gamma r} \cos\theta * f_c \quad (62)$$

Después de calcular todas las integrales e insertando su valor en la ecuación (55) 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:

$$\frac{\partial E(\delta_k, r_0)}{\partial \delta_k} = 0 \quad (63)$$

Tabla 1. Energía variacional para el átomo de Litio obtenido en este trabajo (estado base  $1s^2 2s^1 \ ^2S$ ).

$r_0(\text{Bohr})$	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\lambda$	$E_H(\text{Hartree})$ estado base $1s^2 2s^1 \ ^2S$
$\infty$	2.69897	2.68008	1.38422	4.76769	-7.41925
10	2.59292	2.57400	1.03296	7.14278	-7.41658
9	2.58082	2.56116	0.98674	7.66175	-7.41444
8	2.56597	2.54464	0.94172	7.80900	-7.40985
7	2.54739	2.52257	0.90547	7.23259	-7.39970
6	2.52346	2.49166	0.88680	6.12687	-7.37679
5	2.49157	2.44540	0.89670	5.01366	-7.32300
4	2.44788	2.36894	0.95726	4.14868	-7.18599
3	2.30128	2.22296	4.58076	2.06091	-6.74635
2	1.92251	1.88460	2.37054	1.79441	-5.08419
1	1.31404	1.30404	0.56936	5.70129	8.51392

Tabla 2. Energía variacional para el átomo de Litio obtenido en este trabajo (estado excitado  $1s^2 2p^1 \ ^2P$ ).

$r_0(\text{Bohr})$	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$E_H(\text{Hartree})$ estado excitado $1s^2 2p^1 \ ^2P$
$\infty$	2.68433	2.68732	1.04586	-7.35040
10	2.57814	2.58147	0.74851	-7.34329
9	2.56512	2.56890	0.73208	-7.33846
8	2.54838	2.55292	0.72251	-7.32975
7	2.52605	2.53194	0.72339	-7.31379
6	2.49479	2.50316	0.73978	-7.28376
5	2.44800	2.46117	0.78028	-7.22445
4	2.37089	2.39411	0.86171	-7.09747
3	2.22506	2.27041	1.02013	-6.78374
2	1.90752	1.98986	1.33692	-5.73861
1	1.37686	1.43275	2.08776	2.32373

El valor experimental de energía para el átomo de *Li* [54] es de  $-7.4786$  hartrees para su estado fundamental y de  $-7.4106$  hartrees para su primer estado excitado. Los valores obtenidos en este estudio mostrados en la Tabla 1, difieren en un 0.79% y un 0.81% respectivamente. Sarsa et. Al.

[55] calculó las energías del átomo de *Li* para diferentes conjuntos de bases, utilizando el método del potencial efectivo optimizado parametrizado (POEP); por otra parte, Ludeña [9] utilizó el método Hartree-Fock de campo autoconsistente (SCF-HF por sus siglas en inglés) en el que la función de onda se construye como una superposición de orbitales tipo Slater multiplicados por la potencia  $k$  de una función de corte, donde  $k$  es un parámetro a optimizar junto con los parámetros de Slater. Este tratamiento a diferencia del MVD, emplea el método autoconsistente originalmente diseñado por Hartree [63] y refinado por Fock [64] para el estudio de sistemas multielectrónicos (método Hartree-Fock) y que es ampliamente utilizado en el estudio de átomos y moléculas libres. La adaptación de esta metodología por Ludeña al estudio del átomo de hidrógeno confinado constituye el primer paso de este tipo, el cual fue más tarde extendido por el mismo autor para otros sistemas confinados de más electrones [9]. Desde luego, la aplicación de esta metodología para átomos confinados implica la adaptación del programa numérico para incorporar las nuevas condiciones de frontera, lo cual es sumamente laborioso, esto en contraste con nuestro método es menos eficiente, en cuanto al tiempo de ejecución.

Al comparar nuestros resultados con los obtenidos por Ludeña [9], se obtuvo una diferencia de alrededor del 0.2%. Comparando nuestros resultados con Antonio Sarsa et. Al. [56], que utilizó un método de Monte Carlo Variacional con el límite de Dirichlet; se obtuvo una diferencia de aproximadamente el 0.8%.

En los valores de los parámetros variacionales se hace evidente el efecto de apantallamiento de la carga nuclear, donde se observa que los electrones  $1s$  sienten más carga nuclear que el electrón  $2s$  (para el estado base) y que el electrón  $2p$  (para el estado excitado).

Empleando la ecuación (55), es posible obtener valores de las energías para algunos iones positivos tales como se muestran en la tabla 3.

Tabla 3. Energía variacional para algunos iones positivos obtenidos en este trabajo.

$r_0(\text{Bohr})$	$E_H(\text{Be}^+)$	$E_H(\text{B}^{++})$
$\infty$	-14.26424	-23.36301
10	-14.26363	-23.36263
9	-14.26341	-23.36252
8	-14.26298	-23.36235
7	-14.26195	-23.36206
6	-14.25885	-23.36139
5	-14.24728	-23.35252
4	-14.17365	-23.30223
3	-13.95854	-23.22339
2	-12.85667	-22.54889
1	-2.21120	-14.15314

En comparación con los resultados que obtuvo Clementi et. Al. [57], el cual usó el método de Hartree-Fock para átomos libres, obtuvimos una diferencia de 0.9% y 0.3% para los iones de *Be* y *B* respectivamente. Los valores de las energías se muestran en la Tabla 3.

Todas las energías tanto para el átomo de *Li* en su estado basal, como en su primer estado excitado y los iones de *Be* y *B*, aumentan a medida que disminuye el radio de confinamiento, esto se debe a la presión que se ejerce en la frontera.

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 las tablas 4 y 5.

Tabla 4. Energía cinética y presión para el átomo de Litio obtenidos en este trabajo (estado base  $1s^2 2s^1 \ ^2S$ ).

$r_0$	$P(r_0)[H/a_0^3]$	$K(r_0)$
$\infty$	$1.51973 \times 10^{-38}$	7.41925
10	$1.14886 \times 10^{-6}$	7.43101
9	$2.98795 \times 10^{-6}$	7.44181
8	$8.24769 \times 10^{-6}$	7.46291
7	0.00002	7.50311
6	0.00007	7.57937
5	0.00026	7.72986
4	0.00109	8.05774
3	0.00642	8.92355
2	0.06782	11.90235
1	3.33554	33.40171

Tabla 5. Energía cinética y presión para el átomo de Litio obtenidos en este trabajo (estado excitado  $1s^2 2p^1 \ ^2P$ ).

$r_0$	$P(r_0)[H/a_0^3]$	$K(r_0)$
$\infty$	$2.13295 \times 10^{-38}$	7.35040
10	$2.84273 \times 10^{-6}$	7.37902
9	$6.27294 \times 10^{-6}$	7.39592
8	0.00001	7.42231
7	0.00004	7.46361
6	0.00009	7.52974
5	0.00027	7.64109
4	0.00093	7.84653
3	0.00447	8.29863
2	0.04064	9.82413
1	2.00171	22.83054

#### 4.2. Estudio variacional del estado base $1s^2 2s^2 \ ^1S$ y el primer estado excitado ( $1s^2 2s^1 2p^1 \ ^3P$ y $1s^2 2s^1 2p^1 \ ^1P$ ) del átomo de Berilio en un potencial de pozo esférico infinito

El funcional para el estado base  $1s^2 2s^2 \ ^1S$  del átomo de Berilio fue obtenido en la sección (3.2), ecuación (54). En el caso del primer estado excitado  $1s^2 2s^1 2p^1 \ ^3P$  la expresión del funcional de energía es:

$$\begin{aligned}
E(\delta_k) = \frac{1}{Norm} [ & J_{12}S_{33}S_{44} - J_{12}S_{34}^2 + J_{13}S_{22}S_{44} + J_{14}S_{22}S_{33} \\
& + J_{23}S_{11}S_{44} - J_{23}S_{14}^2 + J_{24}S_{11}S_{33} - J_{24}S_{13}^2 \\
& + J_{34}S_{11}S_{22} - K_{13}S_{22}S_{44} - k_{14}S_{22}S_{33} - K_{34}S_{11}S_{22} \\
& + H_{11}S_{22}S_{33}S_{44} - H_{11}S_{22}S_{34}^2 + 2H_{13}S_{14}S_{22}S_{34} \\
& - 2H_{13}S_{13}S_{22}S_{44} + 2H_{14}S_{13}S_{22}S_{34} - 2H_{14}S_{14}S_{22}S_{33} \\
& + H_{22}S_{11}S_{33}S_{44} + 2H_{22}S_{13}S_{14}S_{34} - H_{22}S_{11}S_{34}^2 \\
& - H_{22}S_{14}^2S_{33} - H_{22}S_{13}^2S_{44} + H_{33}S_{11}S_{22}S_{44} \\
& - H_{33}S_{14}^2S_{22} + 2H_{34}S_{13}S_{14}S_{22} - 2H_{34}S_{11}S_{22}S_{34} \\
& + H_{44}S_{11}S_{22}S_{33} - H_{44}S_{13}^2S_{22} + 2M_{1134}S_{22}S_{34} \\
& + 2M_{1232}S_{14}S_{34} - 2M_{1232}S_{13}S_{44} - 2M_{1242}S_{14}S_{33} \\
& + 2M_{1242}S_{13}S_{34} - 2M_{1314}S_{22}S_{34} + 2M_{1334}S_{14}S_{22} \\
& - 2M_{1343}S_{14}S_{22} + 2M_{1344}S_{13}S_{22} - 2M_{1434}S_{13}S_{22} \\
& + 2M_{2324}S_{13}S_{14} - 2M_{2324}S_{11}S_{34}] \tag{64}
\end{aligned}$$

Esta expresión se genera a través del siguiente determinante:

$$\begin{vmatrix}
S_{11} & 0 & S_{13} & S_{14} \\
0 & S_{22} & 0 & 0 \\
S_{31} & 0 & S_{33} & S_{34} \\
S_{41} & 0 & S_{43} & S_{44}
\end{vmatrix} \tag{65}$$

donde la norma es:

$$\begin{aligned}
Norm = & S_{11}S_{22}S_{33}S_{44} - S_{13}^2S_{22}S_{44} - S_{14}^2S_{22}S_{33} - S_{11}S_{22}S_{34}^2 \\
& + 2S_{13}S_{14}S_{22}S_{34} \tag{66}
\end{aligned}$$

EL conjunto de funciones base para el átomo de Berilio en su estado base está dado por las ecuaciones (58, 59 y 60) y la del cuarto electrón:

$$\varphi_4(r, \mu, \delta) = n_4(2 - \mu r)e^{-\frac{1}{2}\delta r} * f_c \tag{67}$$

En el caso del primer estado excitado ( $1s^2 2s^1 2p^1 \ ^3P$ ), la función  $\varphi_4(r, \mu, \delta)$  se sustituye por la función hidrogenoide del orbital  $2p$  (esto solo afecta los valores de las integrales) definida como:

$$\varphi_4(r, \delta) = n_4 r e^{-\frac{1}{2}\delta r} \cos\theta * f_c \quad (68)$$

Tabla 6. Energía variacional para el átomo de Berilio obtenido en este trabajo (estado base  $1s^2 2s^2 \ ^1S$ ).

$r_0$ (Bohr)	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\lambda$	$\delta$	$\mu$	$E_H$ (Hartree) estado base $1s^2 2s^2 \ ^1S$
$\infty$	3.68472	3.68472	2.00810	9.39109	2.00810	9.39109	-14.55884
10	3.58680	3.58680	1.72190	12.47261	1.72190	12.47261	-14.55671
9	3.57454	3.57454	1.67170	13.88431	1.67170	13.88431	-14.55567
8	3.55907	3.55907	1.60526	16.46604	1.60526	16.46604	-14.55355
7	3.53903	3.53903	1.51921	21.29710	1.51921	21.29710	-14.54850
6	3.51231	3.51231	1.41807	27.00043	1.41807	27.00043	-14.53455
5	3.47520	3.47520	1.32428	21.41033	1.32428	21.41033	-14.49181
4	3.42005	3.42005	1.27739	11.39640	1.27739	11.39640	-14.35212
3	3.32972	3.32972	1.33763	6.69486	1.33763	6.69486	-13.84680
2	3.16849	3.16849	1.72720	4.49297	1.72720	4.49297	-11.48950
1	2.99348	2.99348	3.87695	2.00000	3.87695	2.00000	9.83515

Tabla 7. Energía variacional para el átomo de Berilio obtenido en este trabajo (estado excitado  $1s^2 2s^1 2p^1 \ ^3P$ ).

$r_0$ (Bohr)	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\lambda$	$\delta$	$E_H$ (Hartree) estado excitado $1s^2 2s^1 2p^1 \ ^3P$
$\infty$	3.69816	3.67634	2.13231	7.18570	1.77991	-14.49477
10	3.59378	3.57221	1.83571	8.45977	1.50585	-14.49182
9	3.58154	3.56008	1.78552	8.96702	1.46636	-14.49041
8	3.56605	3.54473	1.71784	9.82084	1.41796	-14.48764
7	3.54590	3.52461	1.62702	11.27300	1.36169	-14.48140
6	3.51893	3.49698	1.51409	13.21084	1.30382	-14.46545
5	3.48160	3.45647	1.40076	13.17625	1.25834	-14.42037
4	3.42696	3.39126	1.33223	9.60100	1.24738	-14.28306
3	3.34036	3.26964	1.37365	6.43949	1.30657	-13.81933
2	3.19837	2.97355	1.74602	4.53120	1.52102	-11.82487
1	2.93630	2.08363	4.28360	1.52166	2.24359	4.84199

En las tablas 6 y 7 se muestran los valores de las energías por el método variacional directo para el estado base  $1s^2 2s^2 \ ^1S$  y el primer estado excitado  $1s^2 2s^1 2p^1 \ ^3P$  del átomo de Berilio, mediante una función de onda antisimétrica, donde  $r_0$  se mide en Bohrs y la energía  $E_H$  en Hartrees.

En los valores de la energía obtenidos para ambos estados se observa el aumento de la energía a medida que disminuimos el radio de confinamiento.

Es evidente que los electrones del orbital  $1s$  sienten mayor carga nuclear que los que se encuentran en el orbital  $2s$  y  $2p$ , 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.

En comparación con el trabajo de Rodríguez-Bautista [1], que utilizó el enfoque de Roothaan para resolver las ecuaciones de Hartree-Fock, se obtuvo una diferencia de 0.097% en el estado base cuando  $r_0 = 10 \text{ bohrs}$ . Ellos utilizaron un nuevo conjunto de bases para los cálculos de Hartree-Fock relacionados con muchos átomos de electrones confinados por muros blandos, e informaron que las energías orbitales presentan un comportamiento totalmente diferente al observado para los confinamientos impuestos por muros duros. Las energías orbitales internas no necesariamente aumentan cuando se aplica el confinamiento, contrariamente a los incrementos observados cuando el átomo está confinado por paredes de potencial infinito. Esto se debe a que, para los átomos con gran polarizabilidad, como el berilio y el potasio, los orbitales externos se deslocalizan cuando se impone el confinamiento. En consecuencia, los orbitales internos se comportan como si estuvieran en un átomo ionizado.

Teniendo en cuenta las cuatro energías de ionización para el átomo de Berilio, la energía en su estado fundamental es  $-14.6693324$  Hartrees, donde se obtuvo una diferencia de 0.690% cuando  $r_0 \rightarrow \infty$ . Sin embargo, antes de poder comparar un valor teórico no-relativista con un resultado experimental, se deben tener en cuenta algunos efectos adicionales, como por ejemplo el movimiento del núcleo con su masa finita (polarización de masa), correcciones relativistas y radiativas y posiblemente el efecto de distribución de carga nuclear descrito por Lindroth [59], donde la energía total para un átomo de berilio, con todas estas consideraciones, fue  $-14.6695$  Hartree.

En comparación con el trabajo de Ludeña [9], que utilizó el método de Hartree-Fock con la aproximación SCF, hubo una diferencia de 0.09% cuando  $r_0 \rightarrow \infty$ . Para los  $r_0$  restantes, la diferencia fluctúa entre 0.11% y

2.672%, alcanzando la mayor diferencia en  $r_0 = 1.25 \text{ bohrs}$ . Esta diferencia tiene que ver que con el uso del método SCF Hartree-Fock, es necesario utilizar un número suficiente de funciones básicas para calcular la función de onda analítica con precisión y, al mismo tiempo, optimizar los exponentes orbitales, lo que hace que los cálculos sean más complejos y aumente el tiempo y el esfuerzo de computación. En contraste, en este trabajo, obtuvimos energías suficientes para estudiar un átomo confinado con solo seis parámetros. El uso de una base tan pequeña, compuesta de solo cuatro funciones similares al hidrógeno, reduce dramáticamente la dificultad de cálculo y el tiempo de ejecución al minimizar los valores de energía.

Para caso del primer estado excitado ( $1s^2 2s^1 2p^1 \ ^1P$ ), la expresión del funcional coincide con la ecuación (54), donde sus valores de energías se muestran en la tabla 8.

Tabla 8. Energía variacional para el átomo de Berilio obtenido en este trabajo (estado excitado  $1s^2 2s^1 2p^1 \ ^1P$ ).

$r_0$ (Bohr)	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\lambda$	$\delta$	$E_H$ (Hartree) estado excitado $1s^2 2s^1 2p^1 \ ^1P$
$\infty$	3.67289	3.70244	2.15451	7.44058	1.55451	-14.42386
10	3.56873	3.59772	1.84807	9.05442	1.28844	-14.41912
9	3.55651	3.58531	1.78962	9.85974	1.26244	-14.41684
8	3.54097	3.56955	1.70700	11.45127	1.23904	-14.41255
7	3.52045	3.54907	1.59290	14.92492	1.22197	-14.40369
6	3.49198	3.52200	1.45418	21.42890	1.21262	-14.38325
5	3.44972	3.48538	1.32709	20.88832	1.21371	-14.33050
4	3.38062	3.43278	1.26174	11.48636	1.24211	-14.18027
3	3.24923	3.35057	1.31525	6.72654	1.33765	-13.69599
2	2.67607	3.21729	1.70195	4.59458	1.59069	-11.67607
1	2.99801	2.96394	4.23982	1.61100	2.30502	4.99801

Según la regla de Hund [58], se puede predecir que, para el primer estado excitado del átomo de Be, el estado atómico de energía más baja es  $1s^2 2s^1 2p^1 \ ^3P$ , esto se puede observar en los valores de energías en las

tablas 7 y 8. Para todas las radios de confinamiento, las energías del estado  $^3P$  son más bajas que para el estado  $^1P$ , reduciendo considerablemente las diferencias entre las energías obtenidas por A. D. Sañu-Ginarte et. al. [13] y Hibbert [35], Weiss [36], Chao Chen [8], las cuales fueron de 0.65%, 0.65% y 0.92% respectivamente. Se puede observar en los valores de los parámetros variacionales en las tablas 7 y 8, 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.

Empleando la ecuación (54), es posible obtener valores de las energías para algunos iones positivos tales como se muestran en la tabla 9. Se obtuvo una diferencia de 0.05% y 0.03% para los iones de  $B$  y  $C$  respectivamente, en comparación con los obtenidos por Clementi [57].

Todas las energías tanto para el átomo de  $Be$  en su estado basal, como en su primer estado excitado y los iones de  $B$  y  $C$ , aumentan a medida que disminuye el radio de confinamiento.

Tabla 9. Energía variacional para algunos iones positivos obtenidos en este trabajo.

$r_0(Bohr)$	$E_H(B^+)$	$E_H(C^{++})$
$\infty$	-24.22443	-36.39591
10	-24.22355	-36.39537
9	-24.22325	-36.39521
8	-24.22274	-36.39496
7	-24.22176	-36.39453
6	-24.21937	-36.39366
5	-24.21132	-36.39136
4	-24.17305	-36.38150
3	-23.95052	-36.30389
2	-22.46541	-35.45695
1	-5.35351	-21.71892

Como se esperaba, a medida que disminuye el radio de confinamiento  $r_0$ , la energía cinética del sistema aumenta debido al efecto de presión del sistema. Esto se puede ver en las tablas 10, 11 y 12.

Tabla 10. Energía cinética y presión para el átomo de Berilio obtenidos en este trabajo (estado base  $1s^2 2s^2 \ ^1S$ ).

$r_0$	$P(r_0)[H/a_0^3]$	$K(r_0)$
$\infty$	$1.98774 \times 10^{-38}$	14.55885
10	$6.01417 \times 10^{-7}$	14.56427
9	$1.39510 \times 10^{-6}$	14.56845
8	$3.84096 \times 10^{-6}$	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	0.10137	21.68010
1	5.28627	56.5941

Tabla 11. Energía cinética y presión para el átomo de Berilio obtenidos en este trabajo (estado excitado  $1s^2 2s^1 2p^1 \ ^3P$ ).

$r_0$	$P(r_0)[H/a_0^3]$	$K(r_0)$
$\infty$	$2.78465 \times 10^{-38}$	14.49478
10	$8.20522 \times 10^{-7}$	14.50213
9	$1.86449 \times 10^{-6}$	14.50749
8	$4.92279 \times 10^{-6}$	14.51931
7	0.00002	14.54745
6	0.00006	14.61726
5	0.00024	14.78986
4	0.00116	15.21221
3	0.00739	16.32759
2	0.08303	20.17198
1	4.08396	46.47857

Tabla 12. Energía cinética y presión para el átomo de Berilio obtenidos en este trabajo (estado excitado  $1s^2 2s^1 2p^1 \ ^1P$ ).

$r_0$	$P(r_0)[H/a_0^3]$	$K(r_0)$
$\infty$	$3.97225 \times 10^{-38}$	14.42386
10	$1.34724 \times 10^{-6}$	14.43605
9	$2.97634 \times 10^{-6}$	14.44410
8	$7.37148 \times 10^{-6}$	14.45998
7	0.00002	14.49351
6	0.00007	14.56986
5	0.00027	14.74947
4	0.00124	15.17493
3	0.00761	16.27845
2	0.08344	20.06398
1	4.08660	46.35571

### 4.3. Estudio variacional del estado base $1s^2 2s^2 2p^1 \ ^2P$ y el primer estado excitado $1s^2 2s^1 2p^2 \ ^4P$ del átomo de Boro en un potencial de pozo esférico infinito

La expresión del funcional para el átomo de Boro en su estado base se genera a través del siguiente determinante siguiendo el algoritmo expuesto en el Capítulo 3:

$$\begin{vmatrix} S_{11} & 0 & S_{13} & 0 & S_{15} \\ 0 & S_{22} & 0 & S_{24} & 0 \\ S_{31} & 0 & S_{33} & 0 & S_{35} \\ 0 & S_{42} & 0 & S_{44} & 0 \\ S_{51} & 0 & S_{53} & 0 & S_{55} \end{vmatrix} \quad (69)$$

donde la expresión de la norma es:

$$\begin{aligned} Norm = & S_{11}S_{22}S_{33}S_{44}S_{55} + S_{13}^2S_{24}^2S_{55} - S_{13}^2S_{22}S_{44}S_{55} \\ & - S_{11}S_{24}^2S_{33}S_{55} + S_{15}^2S_{24}^2S_{33} - S_{15}^2S_{22}S_{33}S_{44} \\ & - S_{15}S_{13}S_{24}^2S_{35} + S_{13}S_{15}S_{22}S_{35}S_{44} - S_{13}S_{15}S_{24}^2S_{35} \\ & + S_{11}S_{24}^2S_{35}^2 + S_{13}S_{15}S_{22}S_{35}S_{44} - S_{11}S_{22}S_{35}^2S_{44} \end{aligned} \quad (70)$$

Quedando el funcional definido como:

$$\begin{aligned}
E(\delta_k) = \frac{1}{\text{Norm}} & \left[ J_{12}S_{33}S_{44}S_{55} - J_{12}S_{35}^2S_{44} + J_{13}S_{22}S_{44}S_{55} - J_{13}S_{24}^2S_{55} \right. \\
& + J_{14}S_{22}S_{33}S_{55} - J_{14}S_{22}S_{35}^2 + J_{15}S_{22}S_{33}S_{44} - J_{15}S_{24}^2S_{33} \\
& + J_{23}S_{11}S_{44}S_{55} - J_{23}S_{15}^2S_{44} + J_{24}S_{11}S_{33}S_{55} + 2J_{24}S_{13}S_{15}S_{35} \\
& - J_{24}S_{13}^2S_{55} - J_{24}S_{15}^2S_{33} - J_{24}S_{11}S_{35}^2 + J_{25}S_{11}S_{33}S_{44} \\
& - J_{25}S_{13}^2S_{44} + J_{34}S_{11}S_{22}S_{55} - J_{34}S_{15}^2S_{22} + J_{35}S_{11}S_{22}S_{44} \\
& - J_{35}S_{11}S_{24}^2 + J_{45}S_{11}S_{22}S_{33} - J_{45}S_{13}^2S_{22} + K_{13}S_{24}^2S_{55} \\
& - K_{13}S_{22}S_{44}S_{55} + K_{15}S_{24}^2S_{33} - K_{15}S_{22}S_{33}S_{44} + K_{24}S_{13}^2S_{55} \\
& + K_{24}S_{15}^2S_{33} + K_{24}S_{11}S_{35}^2 - K_{24}S_{11}S_{33}S_{55} - 2K_{24}S_{13}S_{15}S_{35} \\
& + K_{35}S_{11}S_{24}^2 - K_{35}S_{11}S_{22}S_{44} + H_{11}S_{22}S_{33}S_{44}S_{55} \\
& + H_{11}S_{24}^2S_{35}^2 - H_{11}S_{24}^2S_{33}S_{55} - H_{11}S_{22}S_{35}^2S_{44} \\
& - 2H_{13}S_{13}S_{22}S_{44}S_{55} + 2H_{13}S_{13}S_{24}^2S_{55} + 2H_{13}S_{15}S_{22}S_{35}S_{44} \\
& - 2H_{13}S_{15}S_{24}^2S_{35} + 2H_{15}S_{15}S_{24}^2S_{33} + 2H_{15}S_{13}S_{22}S_{35}S_{44} \\
& - 2H_{15}S_{13}S_{24}^2S_{35} - 2H_{15}S_{15}S_{22}S_{33}S_{44} + H_{22}S_{11}S_{33}S_{44}S_{55} \\
& + 2H_{22}S_{13}S_{15}S_{35}S_{44} - H_{22}S_{13}^2S_{44}S_{55} - H_{22}S_{15}^2S_{33}S_{44} \\
& - H_{22}S_{11}S_{35}^2S_{44} + 2H_{24}S_{13}^2S_{24}S_{55} + 2H_{24}S_{15}^2S_{24}S_{33} \\
& + 2H_{24}S_{11}S_{24}S_{35}^2 - 2H_{24}S_{11}S_{24}S_{33}S_{55} - 4H_{24}S_{13}S_{15}S_{24}S_{35} \\
& + H_{33}S_{11}S_{22}S_{44}S_{55} + H_{33}S_{15}^2S_{24}^2 - H_{33}S_{15}^2S_{22}S_{44} \\
& - H_{33}S_{11}S_{24}^2S_{55} + 2H_{35}S_{11}S_{24}^2S_{35} + 2H_{35}S_{13}S_{15}S_{22}S_{44} \\
& - 2H_{35}S_{11}S_{22}S_{35}S_{44} - 2H_{35}S_{13}S_{15}S_{24}^2 + H_{44}S_{11}S_{22}S_{33}S_{55} \\
& + 2H_{44}S_{13}S_{15}S_{22}S_{35} - H_{44}S_{13}^2S_{22}S_{55} - H_{44}S_{15}^2S_{22}S_{33} \\
& - H_{44}S_{11}S_{22}S_{35}^2 + H_{55}S_{13}^2S_{24}^2 + H_{55}S_{11}S_{22}S_{33}S_{44} \\
& - H_{55}S_{11}S_{24}^2S_{33} - H_{55}S_{13}^2S_{22}S_{44} + 2M_{1135}S_{22}S_{35}S_{44} \\
& - 2M_{1135}S_{24}^2S_{35} + 2M_{1214}S_{24}S_{35}^2 + 2M_{1232}S_{15}S_{35}S_{44} \\
& + 4M_{1234}S_{13}S_{24}S_{55} - 2M_{1214}S_{24}S_{33}S_{55} - 2M_{2343}S_{11}S_{24}S_{55} \\
& - 2M_{1434}S_{13}S_{22}S_{55} - 2M_{1232}S_{13}S_{44}S_{55} - 4M_{1234}S_{15}S_{24}S_{35} \\
& - 2M_{1252}S_{15}S_{33}S_{44} + 2M_{1252}S_{13}S_{35}S_{44} + 4M_{1254}S_{15}S_{24}S_{33} \\
& - 4M_{1254}S_{13}S_{24}S_{35} + 2M_{1315}S_{24}^2S_{35} - 2M_{1315}S_{22}S_{35}S_{44} \\
& - 2M_{1335}S_{15}S_{24}^2 + 2M_{1335}S_{15}S_{22}S_{44} + 2M_{1353}S_{15}S_{24}^2 \\
& - 2M_{1353}S_{15}S_{22}S_{44} - 2M_{1355}S_{13}S_{24}^2 + 2M_{1355}S_{13}S_{22}S_{44} \\
& + 2M_{1434}S_{15}S_{22}S_{35} - 2M_{1454}S_{15}S_{22}S_{33} + 2M_{1454}S_{13}S_{22}S_{35} \\
& + 2M_{1535}S_{13}S_{24}^2 - 2M_{1535}S_{13}S_{22}S_{44} + 2M_{2325}S_{13}S_{15}S_{44} \\
& - 2M_{2325}S_{11}S_{35}S_{44} + 2M_{2343}S_{15}^2S_{24} - 4M_{2345}S_{13}S_{15}S_{24} \\
& + 4M_{2345}S_{11}S_{24}S_{35} + 2M_{2545}S_{13}^2S_{24} - 2M_{2545}S_{11}S_{24}S_{33} \\
& \left. + 2M_{3454}S_{13}S_{15}S_{22} - 2M_{3454}S_{11}S_{22}S_{35} \right]
\end{aligned} \tag{71}$$

Por otra parte, la expresión del funcional obtenido para el primer estado excitado del átomo de Boro es bastante extenso. Por este motivo, decidimos no incluirlos. El determinante para este estado está dado por:

$$\begin{vmatrix} S_{11} & 0 & S_{13} & S_{14} & S_{15} \\ 0 & S_{22} & 0 & 0 & 0 \\ S_{31} & 0 & S_{33} & S_{34} & S_{35} \\ S_{41} & 0 & S_{43} & S_{44} & S_{45} \\ S_{51} & 0 & S_{53} & S_{54} & S_{55} \end{vmatrix} \quad (72)$$

EL conjunto de funciones base para el átomo de Boro en su estado base está dado por las ecuaciones (58, 59, 60 y 67) y la del quinto electrón:

$$\varphi_5(r, \tau) = n_5 r e^{-\frac{1}{2}\tau r} \cos\theta * f_c \quad (73)$$

En el caso del primer estado excitado ( $1s^2 2s^1 2p^2 \ ^4P$ ), la función  $\varphi_4(r, \mu, \delta)$  se sustituye por la función hidrogenoide del orbital  $2p$  (esto solo afecta los valores de las integrales) definida como:

$$\varphi_4(r, \delta) = n_4 r e^{-\frac{1}{2}\delta r} \cos\phi \operatorname{sen}\theta * f_c \quad (74)$$

Comparando con Ludeña [9] para el estado fundamental del átomo de Boro se obtuvo una diferencia entre 0.11% y 0.16%. Para el primer estado de excitación, no encontramos referencias que informan los valores de las energías.

...origen, las energías de los orbitales  $2p$  son mas bajas que las de los orbitales  $2s$ ; Energías diferentes a las del átomo libre. El cruce (intersección) de los orbitales para átomos confinados también fue informado por Garza et al. [16], en particular para el átomo de  $Kr$ . Es bien sabido que el

Tabla 13. Energía variacional para el átomo de Boro obtenido en este trabajo (estado base

$1s^2 2s^2 2p^1 \ ^2P$ , estado excitado  $1s^2 2s^1 2p^2 \ ^4P$ ).

$r_0$ (Bohr)	$E_H$ (Hartree) estado base $1s^2 2s^2 2p^1 \ ^2P$	$E_H$ (Hartree) estado excitado $1s^2 2s^1 2p^2 \ ^4P$
$\infty$	-24.50149	-24.37529
10	-24.49788	-24.37056
9	-24.49660	-24.36892
8	-24.49444	-24.36619
7	-24.49032	-24.36107
6	-24.48088	-24.34975
5	-24.45334	-24.29505
4	-24.35253	-24.18327
3	-23.91451	-23.74374
2	-21.57930	-21.56052
1	1.44223	-2.07631

Todas las energías, como era de esperar, tanto para el átomo de  $B$  en su estado basal, como en su primer estado excitado aumentan a medida que disminuye el radio de confinamiento.

#### 4.4. Intercambio en la configuración electrónica

Montgomery [3], Dolmatov [60] y Goldman [61] informan que, para un régimen de confinamiento de paredes impenetrables, el comportamiento de los orbitales es diferente de aquel en el que el confinamiento es de paredes penetrables. Para radios de confinamiento pequeños en el átomo de hidrógeno, las energías de los orbitales  $2p$  son más bajas que las de los orbitales  $2s$ ; Energías diferentes a las del átomo libre. El cruce (intersección) de los orbitales para átomos confinados también fue informado por Garza et al. [16], en particular para el átomo de  $Kr$ . Es bien sabido que el

confinamiento sobreestima las energías de los sistemas. Aquino et al. [4] informaron que una forma más física de simular la compresión esférica se lograría mediante el uso de paredes blandas y penetrables.

En las figuras 1, 2 y 3 mostramos el cambio en la configuración de los átomos de Litio, Berilio y Boro respectivamente.

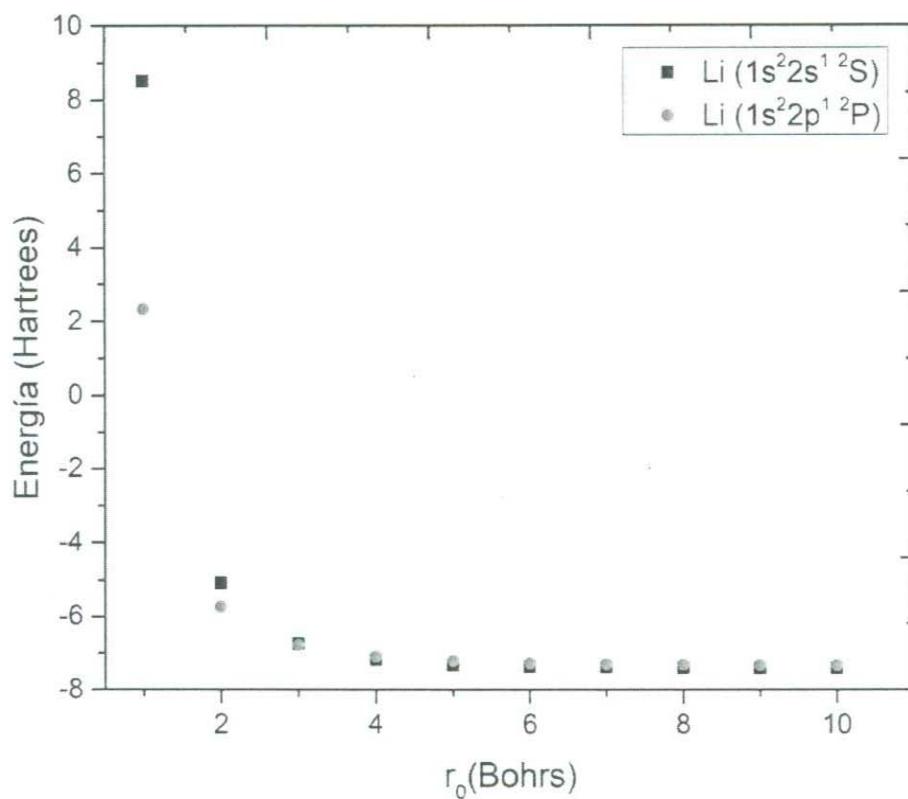


Figura 1. Cambio en la configuración del átomo de Litio.

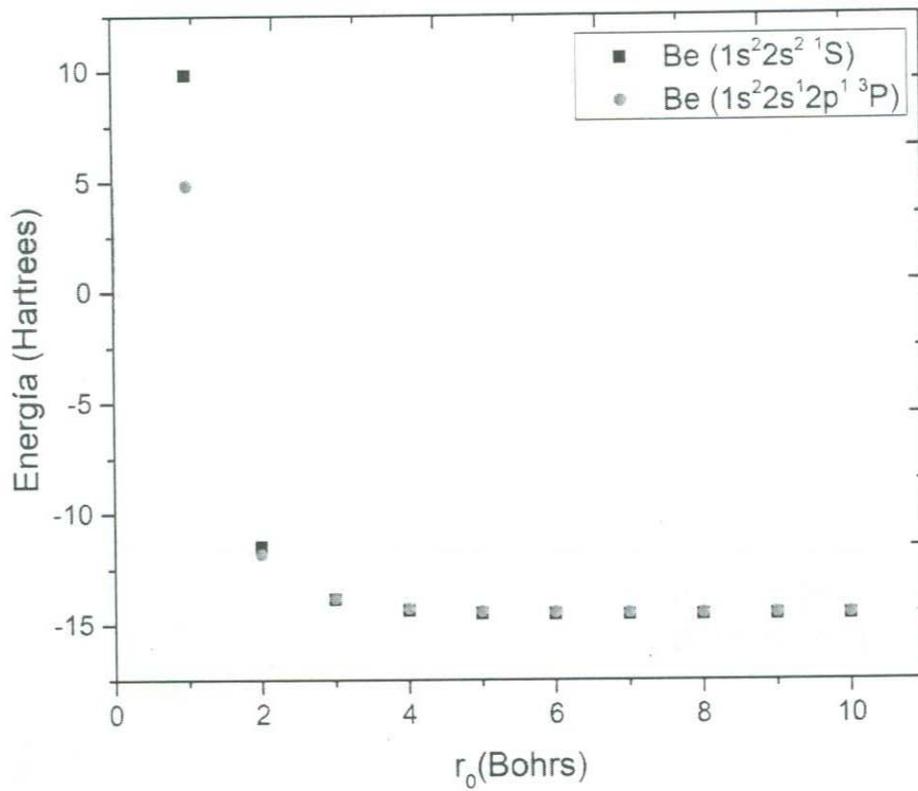


Figura 2. Cambio en la configuración del átomo de Berilio.

está más alto en energía que los otros estados, cuando esto ocurre, los estados fundamentales se transforman en estados autoionizantes en el átomo confinado.

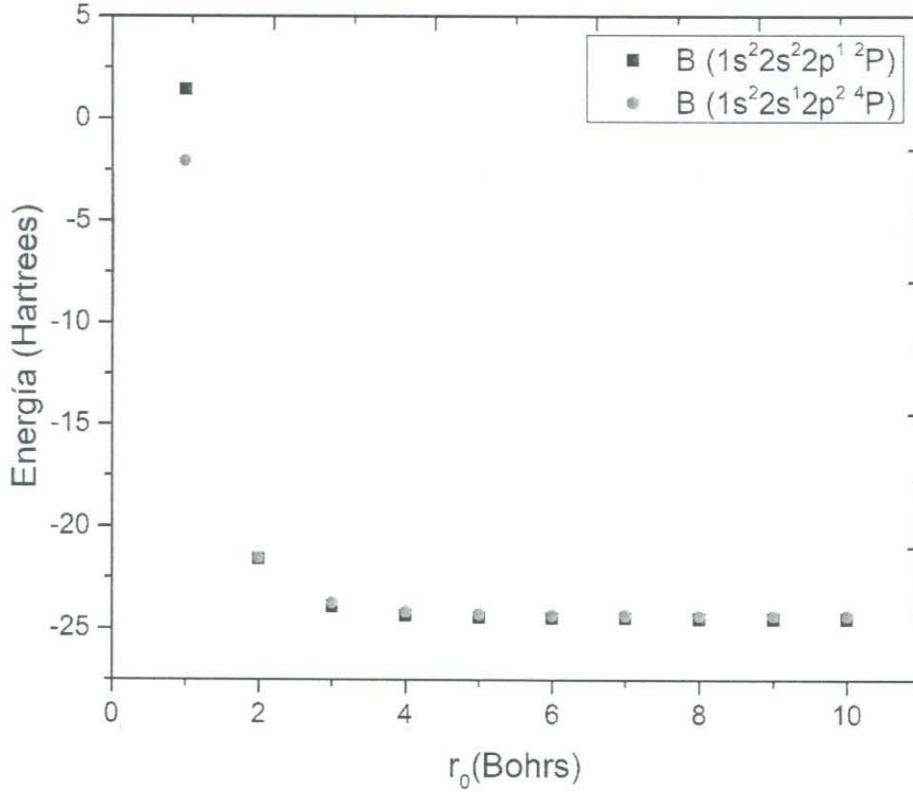


Figura 3. Cambio en la configuración del átomo de Boro.

Quando se confina un átomo, la energía de su estado fundamental aumenta, como se muestra en las figuras 1, 2 y 3. Lo mismo es cierto para el primer estado excitado, pero el aumento es mucho menor. Como resultado, siempre hay un punto de cruce para cavidades más pequeñas que un tamaño crítico (radio crítico de ionización): el estado fundamental del átomo se encuentra más alto en energía que los primeros estados confinados. Evidentemente, el estado fundamental del átomo ya no es estable cuando está más alto en energía que los otros estados, cuando esto ocurre, los estados fundamentales se transforman en estados autoionizantes en el átomo confinado.

Para el átomo de litio en la región  $0 < r_0 < 3$  radio de Bohr, las energías del primer estado excitado son más bajas que las del estado fundamental, esto se debe al hecho de que el confinamiento rompe la simetría orbital, lo que hace que los orbitales  $2p$  sean menos energéticos que  $2s$ .

En el caso del átomo de berilio, al igual que el átomo de litio, la región crítica está en una vecindad de  $r_0 = 2.3$  radio de Bohr, convirtiéndose la configuración electrónica  $1s^2 2p^2$  la más estable y, por ende, la configuración del estado base. El cambio en la configuración electrónica del átomo de berilio, cuando  $r_0$  disminuye por debajo de 2.3 Bohrs, es uno de los efectos principales del confinamiento [16] y puede producir cambios importantes en las propiedades físicas como la electronegatividad, la suavidad y la dureza.

Entre  $r_0 = 2$  y  $r_0 = 1$  Bohr, los orbitales  $2p$  se convierten menos energéticos que los  $2s$ , rompiendo así, la simetría de los orbitales, debido al confinamiento, causando que para mantener la configuración base  $1s^2 2s^2 2p^1$  del átomo de boro es necesario una ionización, esto se puede ver en la figura 3.

Estos cambios de configuración en el confinamiento vienen con modificaciones potenciales de las propiedades químicas de los átomos y sus moléculas. Por ejemplo, el átomo de *Be* bajo presión sería una especie muy reactiva capaz de hibridación *sp* que se parecería al átomo de Boro. Del mismo modo, *Li* bajo presión formaría fácilmente enlaces antiferromagnéticos, que se sustentan en la capacidad de Li para adoptar una configuración de  $1s^2 2p$ .

En todos los átomos estudiados, el confinamiento puede considerarse como un proceso adiabático en el sentido de que la naturaleza del estado fundamental del átomo neutro no cambia. Sin embargo, en Li y Be, los estados de excitación de baja colocación, asociados con la promoción de

electrones  $2s$  a orbitales  $2p$ , se mezclan con la configuración del estado fundamental. Hay un confinamiento crítico en el que el estado fundamental se degenera.

#### **4.5. Comparación de los tiempos de ejecución entre el nuevo enfoque y el MVD en su forma estándar**

El objetivo del Método Variacional Directo (MVD) es calcular la energía de un sistema utilizando una función de onda de prueba. El primer paso en el MVD es obtener la expresión analítica del funcional de la energía, y luego, calcular u obtener los valores de energía más pequeños optimizando los parámetros variacionales. La mejora en el tiempo de ejecución del nuevo enfoque descrito en el Capítulo 3 vinculada a la adquisición de la expresión analítica para el funcional de la energía, la cual es única para una configuración dada e independiente del conjunto de base seleccionado, no afecta los valores de las energías.

Siguiendo la metodología utilizada en el Capítulo 2, para encontrar la expresión analítica de la energía electrónica funcional, el tiempo de respuesta del algoritmo para  $Li$ ,  $Be$  y  $B$  fue de 0.00167, 0.001 y 0.11933 minutos respectivamente, como se muestra en la Figura 4. Con el nuevo enfoque, descrita en las secciones anteriores, el tiempo de respuesta del algoritmo se redujo drásticamente, por ejemplo, para el átomo  $B$ , fue posible reducir el tiempo de retardo del algoritmo en un 99.74%. Además, es válido señalar que, con este método, la curva de complejidad computacional (la cual no es más que una tendencia del consumo de recursos requeridos durante el cálculo para resolver un problema) permanece baja para  $Z < 7$ .

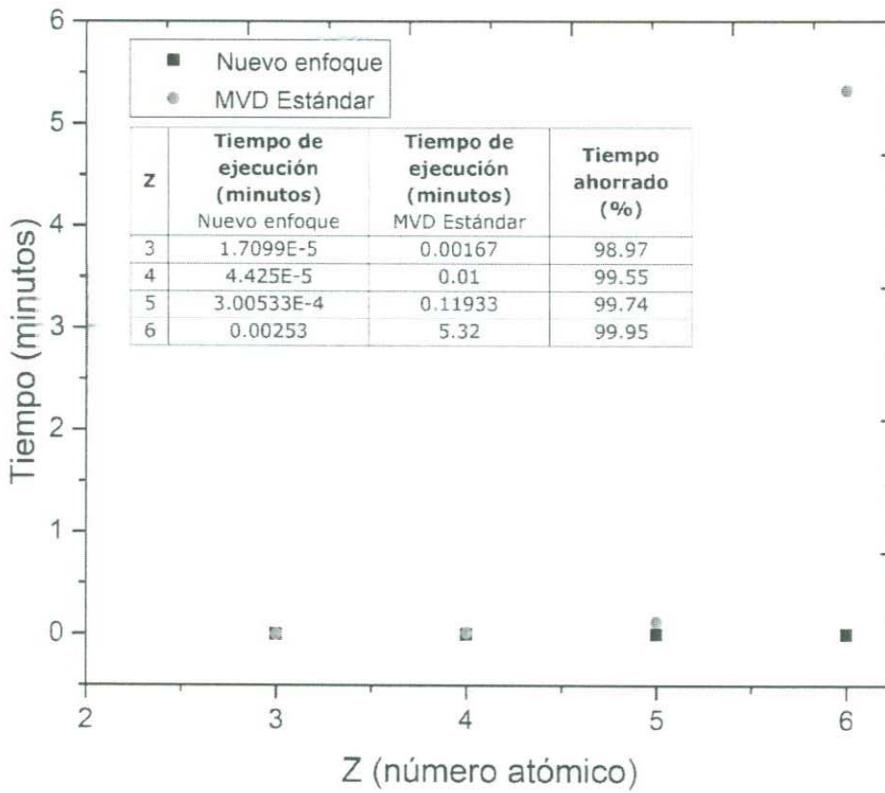


Figura 4. Tiempo de ejecución del algoritmo.

Uno de los objetivos de este trabajo es mejorar el tiempo de ejecución para determinar analíticamente la expresión funcional de la energía electrónica para los átomos multielectrónicos libres o confinados, y no mejorar los valores de energía. Si fuera el caso, una forma de mejorar estos valores de energía sería considerar la interacción espín-órbita y la interacción núcleo-electrón. Otra mejora importante sería utilizar un conjunto diferente de funciones base con más parámetros variacionales para darles más flexibilidad, cuando comience el proceso de minimización numérica. Los valores de energía obtenidos en este trabajo son mayores que los obtenidos por Ludeña [9], Sako, T. & Diercksen [54], Sarsa et. Al. [55, 56], porque ignoramos la interacción electrón-núcleo y no contemplamos la interacción espín-órbita. Por otro lado, solo usamos conjuntos de funciones de base con dos parámetros variacionales.

En todos los sistemas estudiados en este trabajo, cuanto más fuerte es el confinamiento, mayores son las energías electrónicas. Cuando los radios se reducen, el confinamiento rompe la simetría del sistema, provocando que se rompan las simetrías de los orbitales. Los tiempos de ejecución para determinar las expresiones de los funcionales para el átomo *Li*, *Be* y *B* en sus estados base o excitado, no superaron los 0.031 segundos, utilizando una computadora personal y sin utilizar técnicas de paralelización.

## Conclusiones

En este trabajo se han estudiado variacionalmente los efectos de confinamiento en átomos multielectrónicos dentro de cavidades esféricas, modelados a través de barreras de potencial impenetrables, considerando la aproximación Born-Oppenheimer y una función de onda de prueba antisimétrica, 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 los estados base del átomo de Litio, Berilio y Boro, y se extendió para los primeros estados excitados, así como algunos iones positivos.

Se usó números atómicos efectivos diferentes para los distintos orbitales, con el fin de tener en cuenta el apantallamiento de los electrones, 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.

La precisión alcanzada de los valores de energías en este trabajo, están dentro de lo reportados por otros resultados teóricos, por lo que consideramos que puede ser usado como una primera aproximación para determinar una cota máxima de los valores de energías de átomos multielectrónicos. Se encontró que conforme el radio de confinamiento  $r_0$ , tiende al infinito, la energía variacional tiende a la energía del estado base, mostrando en todos los casos que para radios pequeños la energía basal de los distintos sistemas se sobreestima debido al tipo de confinamiento impenetrable. En todos los casos se hizo 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  $2s$ . 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 de esta forma concluir que la función de onda de prueba elegida tiene una calidad aceptable o no. Se observó 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.

Por otro lado, este estudio nos permitió establecer que a partir de ciertos radios de confinamiento (radio crítico de ionización), se rompe la simetría de los orbitales, causando que la configuración del estado base, ya no sea la de menor energía. En todos los átomos estudiados, el confinamiento puede considerarse como un proceso adiabático en el sentido de que la naturaleza del estado fundamental del átomo neutro no cambia. Sin embargo, en Li y Be, los estados de excitación de baja colocación, asociados con la promoción de electrones  $2s$  a orbitales  $2p$ , se mezclan con la configuración del estado fundamental. Hay un confinamiento crítico en el que el estado fundamental se degenera.

Se logró realizar una optimización computacional, en la búsqueda de la expresión analítica del funcional de energía en el marco del MVD, para estudiar sistemas multielectrónicos confinados o libres. Mediante esta propuesta, se pudo determinar de manera exitosa en una computadora personal y sin usar técnicas de paralelización, los funcionales de los átomos hasta  $Z = 9$ . En el caso del átomo de  $F$ , nuestro método arrojó el funcional de energía en 25.8 minutos. Debido a que el método evade la expansión del determinante de Slater, fue posible reducir los tiempos de ejecución en más del 98% en todos los casos. Además, es válido señalar que, con este método, la curva de complejidad computacional permanece baja para  $Z < 7$ .

Tomando en cuenta los resultados alcanzados en este trabajo, podemos plantear las siguientes **recomendaciones**:

1. Usar técnicas de paralelización en el proceso de obtención de la expresión analítica del funcional de energía. Este proceso consiste en transformar un programa secuencial en una nueva versión concurrente semánticamente equivalente.
2. Realizar un estudio del comportamiento de diferentes conjuntos de funciones bases a diferentes radios de confinamientos.
3. Estudiar los casos en donde el confinamiento sea de paredes penetrables.

# Anexos



## PAPER

## Confined beryllium atom electronic structure and physicochemical properties

## OPEN ACCESS

RECEIVED  
26 June 2017REVISED  
13 November 2017ACCEPTED FOR PUBLICATION  
22 November 2017PUBLISHED  
9 January 2018A D Sañu-Ginarte<sup>1</sup>, L Ferrer-Galindo<sup>1</sup>, R A Rosas<sup>2</sup>, A Corella-Madueño<sup>3</sup>, Ri Betancourt-Riera<sup>3</sup>,  
L A Ferrer-Moreno<sup>3,4</sup> and R Riera<sup>1</sup><sup>1</sup> Universidad de Sonora, Departamento de Física, Apartado Postal 1626, 83000 Hermosillo, Sonora, México<sup>2</sup> Universidad de Sonora, Departamento de Investigación en Física, Apartado Postal 5-088, 83190 Hermosillo, Sonora, México<sup>3</sup> Instituto Tecnológico de Hermosillo, Avenida Tecnológico S/N, Colonia Sahuaro, C.P. 83170, Hermosillo, Sonora, México<sup>4</sup> Tecnológico de Monterrey Campus Sonora Norte, Departamento de Ciencias Básicas, Blvd. Enrique Mazón López 965, 83000 Hermosillo, Sonora, MéxicoE-mail: [alejandro.sanu1985@gmail.com](mailto:alejandro.sanu1985@gmail.com)

Keywords: confined beryllium atom, ground state, first excited state, direct variational method, second excited state

Original content from this work may be used under the terms of the [Creative Commons Attribution 3.0 licence](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

Any further distribution of this work must maintain attribution to the author(s) and the title of the work, journal citation and DOI.



## Abstract

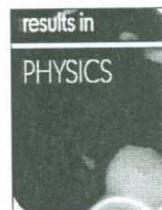
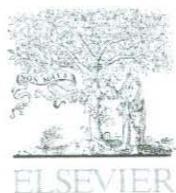
Confined beryllium atom ground and first excited states electronic structures are calculated by the direct variational method, taking into account the system asymmetric nature of the trial wave function, adding a cutoff function to ensure confinement boundary conditions. The trial wave function is built up from hydrogenic functions, which constitute an adequate basis for energies calculation. Physicochemical properties such as kinetic energy, pressure, and polarizability are also calculated from energy results previously obtained to different confined radii. Using different variational parameters in each hydrogenic function, the energy approximation obtained is improved. Electronic configuration changes as we move toward the strong confinement region (small cavity radii) in function of its atomic number using impenetrable walls, this region was obtained for  $Z = 4$ . This is a conclusion of this work. Another important result is that this method is computationally simpler and gives values inside the experimental precision. Aforementioned results are compared with other theoretical publications.

## 1. Introduction

Nowadays, it is of great interest to control and manipulate different systems properties, one way to achieve this is reducing space. When atom's electrons move is influenced by a potential barrier presence in at least one direction, it is said that the atom is confined. Confined quantum systems study began gaining importance around the 1930s, through a model proposal to study confined Hydrogen atom, located at a spherical box center with impenetrable walls; in order to determine its polarizability [1] variation as a pressure function.

It is well known that some system properties change when they are under spatial constraints effects, which may be either due to their size or to their particular environment; it is also possible that the system experiences restricted motion due to an external magnetic field presence. In many cases, system properties under such conditions may differ drastically with respect to those found in idealized or isolated systems. The reason why these changes occur can be found considering how most of the physical properties are implicitly related to the wave function and the energy, and this, in turn, is modified when the available space is restricted. So, to study this system type, it is generally necessary to find a solution for Schrödinger's equation using a Hamiltonian that includes space restrictions features.

The confinement model for atoms has also been used to study the electronic structure subjected to high pressures, as it has been for Helium atom [2–7] case; in effects of atoms and molecules trapped in nanostructures as fullerenes [8]; in multielectron systems such as atoms or molecules [9–15], as well as in quantum dots and quantum wires [16, 17] study. There are other applications of this model in physics areas such as acoustics, solid state physics, nuclear physics, and biological studies in nanotechnology [18, 19]. These systems physical



## New approach to obtain the analytical expression of the energy functional in free or confined atoms



A.D. Sañu-Ginarte<sup>a,\*</sup>, E.M. Guillén-Romero<sup>b</sup>, L. Ferrer-Galindo<sup>b</sup>, L.A. Ferrer-Moreno<sup>c</sup>,  
Ri. Betancourt-Riera<sup>c</sup>, R. Riera<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Universidad de Sonora, Departamento de Física, Apartado Postal 1626, 83000 Hermosillo, Sonora, Mexico

<sup>b</sup> Universidad de Sonora, Departamento de Investigación en Física, Apartado Postal 5-088, 83190 Hermosillo, Sonora, Mexico

<sup>c</sup> Instituto Tecnológico de Hermosillo, Avenida Tecnológico S/N, Colonia Sahuaro, C.P. 83170 Hermosillo, Sonora, Mexico

### ABSTRACT

A new approach to analytically generate the electronic energy functional expression for free or confined multi-electronic atoms via the Direct Variational Method (DVM) is presented. The electronic energy functional expression which is independent of both the basis set and confinement symmetry of the system is obtained through a new approach which is based on the orthonormality of spin functions, in which the DVM is applied. With this proposal the computation time is drastically reduced when getting the energy functional analytical expression for free or confined atoms either for its ground state or any excited state. The analytical expression to the electronic energy functional for Be atom generated in this work was compared with the expression for Be atom obtained in a previous work, where the DVM was used in its standard form. Due to lack of the electronic energy functional expression for the Li and B atoms, we were forced to calculate the energy values for these systems, to verify that the functional expressions generated in this work are correct and checked that its accuracy is within the results reported by other authors. In addition, a comparison between the response times is made by using the DVM in its standard form and the new approach proposed in this work.

### Introduction

The development of technology has been favored by the scientific community's interest in the study of many-body systems (molecules, atoms or solids), subjected to certain confinement (soft [1–4] or hard walls [5–6], or in free state [7,8]). The infinite wall confinement model has been bound to the comprehension of how the electronic energy of these systems behaves and the effects that the confinement produces to their physical–chemical properties [9–11] and electronic structure [12].

These studies have shown that the electronic structures configuration and their physical–chemical properties either at ground or excited states, suffer significant changes under certain confinement radii [13], in contrast to their free state. Generally, an atom confined to infinite walls always increases all its orbital energies when the confinement radio reduces. Nevertheless, such observation is not always true for atoms confined to penetrable walls. The explanation to this result [14] is that, for atoms showing great polarizability, such as beryllium and potassium, the external orbitals delocalize when the confinement is established, causing the inner orbital energies not necessarily to increase.

Efforts made by many researchers have contributed to a great deal of information to understand the physical phenomena, which take place

at the atomic level, giving rise to the possibility to develop new devices with novel properties and optimal performances. The most common models used for the study of these systems include variational methods [9,11–14], and Density Functional Theory (DFT) [15–17].

To solve the time-independent Schrödinger's equation through DVM, we have:

$$E(\delta_k) = \frac{\langle \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N, \delta_k)^* | \hat{H} | \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N, \delta_k) \rangle}{\langle \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N, \delta_k)^* | \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N, \delta_k) \rangle} \geq E_0 \quad (1)$$

where:

$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N, \delta_k)$  and  $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N, \delta_k)^*$  are the wave function and its conjugate.

$\delta_k$  is the variational parameters set, with  $k = 1, 2, \dots$

$r_i$  the position vectors of the electrons in the system (distance between the electron  $i$  and the nucleus).

$\langle \Psi^*(r_1, r_2, \dots, r_N, \delta_k) | \hat{H} | \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N, \delta_k) \rangle$  is the Hamiltonian expectation value.

$\langle \Psi^*(r_1, r_2, \dots, r_N, \delta_k) | \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N, \delta_k) \rangle$  is the norm.

$N$  is the electrons number.

$E(\delta_k)$  is the variational energy.

$E_0$  is the lowest system energy.

$\hat{H}$  is the electronic Hamiltonian operator of  $N$  electrons in atomic units where it has been assumed that  $\hbar = m = e = 1$  and the mass of the

\* Corresponding author.

E-mail address: [sañu@uvs.mx](mailto:sañu@uvs.mx) (A.D. Sañu-Ginarte).

<https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102261>

Received 31 October 2018; Received in revised form 12 March 2019; Accepted 30 March 2019

Available online 04 April 2019

2211-3797/© 2019 Published by Elsevier B.V. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license

(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

## Referencias

- [1] Rodríguez-Bautista, M., Díaz-García, C., Navarrete-López, A. M., Vargas, R. & Garza, J. Roothaan's approach to solve the Hartree-Fock equations for atoms confined by soft walls: Basis set with correct asymptotic behavior. *J. Chem. Phys.* **143**, 034103 (2015).
- [2] Cruz, S. A., Díaz-García, C., Olivares-Pilón, H. & Cabrera-Trujillo, R. Many-electron atom confinement by a penetrable planar boundary. *Radiat. Eff. Defects Solids* **171**, 123–134 (2016).
- [3] Montgomery, H. E. & Sen, K. D. Dipole polarizabilities for a hydrogen atom confined in a penetrable sphere. *Phys. Lett. Sect. A Gen. At. Solid State Phys.* **376**, 1992–1996 (2012).
- [4] Aquino, N., Flores-Riveros, A. & Rivas-Silva, J. F. Shannon and Fisher entropies for a hydrogen atom under soft spherical confinement. *Phys. Lett. Sect. A Gen. At. Solid State Phys.* **377**, 2062–2068 (2013).
- [5] Aquino, N., Flores-Riveros, A. & Rivas-Silva, J. F. The compressed helium atom variationally treated via a correlated Hylleraas wave function. *Phys. Lett. Sect. A Gen. At. Solid State Phys.* **307**, 326–336 (2003).
- [6] Tolokonnikov, A. Boundary Conditions Effects on the Ground State of a Two-Electron Atom in a Vacuum Cavity. *Am. J. Mod. Phys.* **3**, 73–81 (2014).
- [7] Tatewaki, H. & Koga, T. Numerical Hartree-Fock energies of low-lying excited states of neutral atoms with  $19 \leq Z \leq 36$ . *Chem. Phys. Lett.* **228**, 562–567 (1994).
- [8] Chen, C. Energies, Fine Structures, and Hyperfine Structures of the States for the Beryllium Atom. *J. At. Mol. Opt. Phys.* **2012**, 1–6 (2012).
- [9] Ludeña, E. SCF Hartree-Fock calculations of ground state wavefunctions of compressed atoms. *J. Chem. Phys.* **69**, 1770 (1978).
- [10] Borgoo, a, Tozer, D. J., Geerlings, P. & De Proft, F. Influence of confinement on atomic and molecular reactivity indicators in DFT. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 1406–1410 (2008).
- [11] Garza, J., Hernández-Pérez, J. M., Ramírez, J. Z. & Vargas, R. Basis set effects on the

- Hartree-Fock description of confined many-electron atoms. *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **45**, 015002 (2012).
- [12] Gálvez, F. J., Buendía, E. & Sarsa, A. Confinement effects on the electronic structure of M-shell atoms: A study with explicitly correlated wave functions. *Int. J. Quantum Chem.* **117**, e25421 (2017).
- [13] Sañu-Ginarte A D et al. Confined beryllium atom electronic structure and physicochemical properties. *J. Phys. Commun.* **2**, 015001 (2018).
- [14] Bieroń, J. et al. Ab initio MCDHF calculations of electron-nucleus interactions. *Phys. Scr.* **90**, 054011 (2015).
- [15] Ludeña, E. V. Functional N-Representability in 2-Matrix, 1-Matrix, and Density Functional Theories. *J. Mod. Phys.* **04**, 391–400 (2013).
- [16] Garza, J., Vargas, R., Aquino, N. & Sen, K. D. DFT reactivity indices in confined many-electron atoms. *J. Chem. Sci.* **117**, 379–386 (2005).
- [17] Kryachko, E. S. & Ludeña, E. V. Density functional theory: Foundations reviewed. *Phys. Rep.* **544**, 123–239 (2014).
- [18] Michels, A., De Boer, J., Bijl, A. Remarks concerning molecular interaction and their influence on the polarisability. *Physica.* **4**, 981–994 (1937).
- [19] E. Schrödinger. Quantisierung als Eigenwertproblem. *Ann. Phys.* **384**, 489–527 (1926).
- [20] Aquino, N. The Hydrogen and Helium Atoms Confined in Spherical Boxes. *Advances in Quantum Chemistry.* **57**, 123–171 (2009).
- [21] Ludeña, E., Gregori, M. Configuration interaction calculations for two-electron atoms in a spherical box. *J. Chem. Phys.* **71**, 2235 (1979).
- [22] Gorecki, J. and Byers-Brown, W. Padded-box model for the effect of pressure on helium. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **21**, 403–410 (1988).
- [23] Ley-Koo, E. and Flores-Flores, A. Helium atom inside boxes with paraboloidal walls. *Int. J. Quantum Chem.* **66**, 123–130 (1988).

- [24] Corella-Madueña, A., Rosas, R. A., Marín, J. L., Riera, R. Two-electron atomic systems confined within spheroidal boxes. *Int. J. Quantum Chem.* **77**, 509–515 (2000).
- [25] Hernández-Rojas, J., Breton, J., Gomez-Llorente, J. M. Rotational spectra for off-center endohedral atoms at C60 fulleren. *J. Chem. Phys.* **104**, 1179 (1996).
- [26] Garza, J., Vargas, R., and Vela, A. Numerical self-consistent-field method to solve the Kohn–Sham equations in confined manyelectron atoms. *Phys. Rev. E* **58**, 3949 (1998).
- [27] Boeyens, J. Ionization radii of compressed atoms. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **90**, 3377–3381 (1994).
- [28] Chattaraj, P. K. and Sarkar, U. Effect of spherical confinement on chemical reactivity. *J. Phys. Chem. A.* **107**, 4877–4882 (2003).
- [29] Gorecki, J. and Byers-Brown, W. On the ground state of the hydrogen molecule–ion  $H_2^+$  enclosed in hard and soft spherical boxes. *J. Chem. Phys.* **89**, 2138 (1988).
- [30] Duarte-Alcaraz, F. A. Tesis de Maestría, Estudio de sistemas cuánticos confinados de tres electrones usando el método variacional directo y DFT. *DIFUS, Universidad de Sonora* (2013).
- [31] Corella-Madueño, A. Tesis Doctoral, Un Estudio de sistemas cuánticos confinados de uno y dos electrones mediante el método variacional. *DIFUS, Universidad de Sonora* (2000).
- [32] Zhu J-L and Chen X. Spectrum and binding of an off-center donor in a spherical quantum dot. *Phys. Rev. B.* **50**, 4497 (1994).
- [33] Marin, J. L. et al. Use of the direct variational method for the study of one- and two-electron atomic system confined by spherical penetrable boxes. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **25**, 4365–4371 (1992).
- [34] Marin, J. L. et al. Enclosed quantum systems: use of the direct variational method. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **24**, 2899–2933 (1991).
- [35] Hibbert, A. Oscillator strengths of transitions involving 2s3l3L states in the beryllium sequence. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **9**, 2805–2811 (1976).
- [36] Weiss, A. W. Calculations of the 2sns S1 and 2p3p P3, 1 levels of Be I. *Phys. Rev. A.* **6**, 1261–1266 (1972).

- [37] Laughlin, C., Constantinides, E. R. and Victor, G. A. Two-valence-electron model-potential studies of the Be I isoelectronic sequence. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **11**, 2243–2256 (1978).
- [38] Ray, S. N., Lee, T. and Das, T. P. Many-body theory of the magnetic hyperfine interaction in the excited state ( $1s22s2p\ P3$ ) of the beryllium atom. *Phys. Rev. A.* **7**, 1469–1479 (1973).
- [39] Ray, S. N., Lee, T. and Das, T. P. Study of the nuclear quadrupole interaction in the excited ( $2p3$ ) state of the beryllium atom by manybody perturbation theory. *Phys. Rev. A.* **8**, 1748–1752 (1973).
- [40] Beck, D. R. and Nicolaides, C. A. Fine and hyperfine structure of the two lowest bound states of Be- and their first two ionization thresholds. *Int. J. Quantum Chem.* **26**, 467–481 (1984).
- [41] Sundholm, D. and Olsen, J. Large MCHF calculations on the hyperfine structure of Be( $3PO$ ): the nuclear quadrupole moment of  $9Be$ . *Chem. Phys. Lett.* **177**, 91–97 (1991).
- [42] Jönsson, P. and Fischer, C. F. Large-scale multiconfiguration Hartree–Fock calculations of hyperfine-interaction constants for lowlying states in beryllium, boron, and carbon. *Phys. Rev. A.* **48**, 4113–4123 (1993).
- [43] Blachman, A. G. and Lurio, A. Hyperfine structure of the metastable ( $1s22s2p$ ) $P3$  states of Be $94$  and the nuclear electric quadrupole moment. *Phys. Rev.* **153**, 164–176 (1967).
- [44] Christoffersen, Ralph. E. Basic Principles and Techniques of Molecular Quantum Mechanics. *Springer Advanced Texts in Chemistry.* (1989).
- [45] Le Sech, C., Banerjee, A. A variational approach to the Dirichlet boundary condition: application to confined H-, He and Li. *J. Phys. B: At. Mol. Opt Phys.* **44**, 105003 (2011).
- [46] Banerjee, A., Kamal, C., Chowdhury, A. Calculation of ground- and excited-state energies of confined helium atom. *Phys. Lett. Sect. A. Gen. At. Solid. State. Phys.* **350**, 121–125 (2006).
- [47] Slater, J. C. The Theory of Complex Spectra. *Phys. Rev.* **34**, 1293–1322 (1929).
- [48] Slater, J. C. Molecular Energy Levels and Valence Bonds. *Phys. Rev.* **38**, 1109–1144

(1931).

- [49] Connerade, J.P., Dolmatov, V.K., Lakshmi, P.A. and Manson, S.T. Electron structure of endohedrally confined atoms: atomic hydrogen in an attractive shell. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **32**, L239 (1999).
- [50] Gorecki, J. and Byers-Brown, W. Padded-box model for the effect of pressure on helium. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **22**, 2659 (1989).
- [51] Sañu-Ginarte, A. D. Tesis de Maestría, Caracterización teórica de un sistema cuántico confinado de cuatro electrones mediante el Método Variacional Directo. *DIFUS, Universidad de Sonora* (2015).
- [52] Silverstone, H. J. and Edward W. Stuebing. *Phys. Rev.* **26**, 457–475 (1972).
- [53] Levine I N 2000. *Quantum Chemistry* (Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall) (<https://doi.org/10.1007/s13398-014-0173-7.2>)
- [54] Sako, T. & Diercksen, G. H. F. Confined quantum systems: Spectral properties of the atoms helium and lithium in a power series potential. *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **36**, 1433–1457 (2003).
- [55] Sarsa, A., Buendía, E. & Gálvez, F. J. Study of confined many electron atoms by means of the POEP method. *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **47**, 185002 (2014).
- [56] Sarsa, A. & Le Sech, C. Variational Monte Carlo method with dirichlet boundary conditions: Application to the study of confined systems by impenetrable surfaces with different symmetries. *J. Chem. Theory Comput.* **7**, 2786–2794 (2011).
- [57] Clementi, E., Corongiu, G. Note on the atomic correlation energy. *Int. J. Quantum Chem.* **62**, 571–591 (1997).
- [58] Katriel, J. & Pauncz, R. Theoretical Interpretation of Hund's Rule. *Adv. Quantum Chem.* **10**, 143–185 (1977).
- [59] Lindroth, E. Corrections to the beryllium ground-state energy. *Phys. Rev. A.* **45**, 1493–1496 (1992).

- [60] Dolmatov, V. K., Baltenkov, A. S., Connerade, J. P., and Manson, S. T. Structure and photoionization of confined atoms. *Radiat. Phys. Chem.* **70**, 417–433 (2004).
- [61] Goldman, S., Joslin, C. Spectroscopic properties of an isotropically compressed hydrogen atom. *J. Phys. Chem.* **96**, 6021–6027 (1992).
- [62] Sañu-Ginarte A. D. et al. New approach to obtain the analytical expression of the energy functional in free or confined atoms. *Results in Physics.* **13**, 102261 (2019).
- [63] Hartree D. R. et al. The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods. *Proc. Cambr. Phil. Soc.* **24**, 89–110 (1928).
- [64] V. Fock. Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. *Z. Phys.* **61**, 126–148 (1930).