

UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISION DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

DEPARTAMENTO DE FISICA

LICENCIATURA EN FISICA

Átomo de Helio Confinado en una Caja Esferoidal Penetrable

TESIS

Que para obtener el título de:

Licenciatura en Física



PRESENTA:

OLGA ORALIA ARIAS LARA

DIRECTOR DE TESIS:

DR. ADALBERTO CORELLA MADUEÑO

HERMOSILLO, SONORA

15 DE MARZO DE 2019

“Empieza haciendo lo necesario, después lo posible, y de repente te encontrarás haciendo lo imposible.”

San Francisco de Asís

“Queda prohibido no sonreír a los problemas, no luchar por lo que quieres, abandonarlo todo por miedo, no convertir en realidad tus sueños”.

Pablo Neruda

Agradecimientos

Son muchas las personas que han contribuido al proceso y conclusión de este trabajo. En primer lugar, quiero agradecer al Dr. Adalberto Corella Madueño, director de esta tesis y a mis maestros M.C. Antonio Jáuregui Díaz, Lic. en Matemáticas Angelina Uribe Araujo, Dr. Arnulfo Castellanos Moreno, Dr. Rodrigo Arturo Rosas Burgos y a muchos otros más profesores de la carrera de Licenciatura en Física por transmitir sus conocimientos hacia mi persona.

A mi familia que día a día estuvieron apoyándome y dándome palabras de aliento para no rendirme, a mis amigas y amigos que siempre han estado en los momentos cuando los he necesitado, pero sobre todo agradezco a mi esposo Adalberto que siempre ha tenido las palabras precisas cuando he sentido la necesidad de flaquear ante este proyecto, a mi hijo Alberto el cual es mi motor para seguir adelante en mi vida.

Índice general	
Introducción	5
1. Marco teórico	7
1.1 Sistemas cuánticos confinados	7
1.2 Método variacional	7
1.3 Aproximación de Born-Oppenheimer	10
1.4 Coordenadas esféricas prolatas	13
1.5 Unidades atómicas	19
2. Átomo de helio libre	20
2.1 Construcción del operador hamiltoniano	21
2.2 Selección de la función de onda de prueba	21
2.2.1 Constante de normalización	21
2.3 Energía	22
2.3.1 Energía cinética	22
2.3.2 Energía potencial atractiva	23
2.3.3 Energía potencial repulsiva entre electrones	23
2.3.4 Energía del estado base	25
3. Átomo de helio confinado en una caja esférica penetrable	27
3.1 Construcción del operador hamiltoniano	27
3.2 Selección de la función de onda de prueba	29
3.2.1 Constante de normalización	31
3.3 Energía	33
3.3.1 Energía cinética	33
3.3.2 Energía potencial atractiva	35
3.3.3 Energía potencial repulsiva entre electrones	37
3.3.4 Potencial de escalón	39
3.3.5 Energía del estado base	40
Conclusiones	45
Referencias	46

Introducción

El objetivo de esta tesis es mostrar la energía del estado base, para los casos del átomo de Helio libre y del átomo de Helio confinado en una región esferoidal prolata de pared blanda, modelada con un potencial de escalón de altura finita, usando como método de solución de la ecuación de Schrödinger, el método variacional y la aproximación de Born-Oppenheimer; se usa el sistema de coordenadas esferoidales prolatas, las cuales son compatibles con la geometría de la región de confinamiento. Se comparan los resultados de este trabajo con los encontrados en la literatura.

El estudio teórico del átomo de Helio (He), el elemento más simple después del Hidrógeno atómico (H), es de gran importancia. Por ello, el átomo de He ha sido estudiado detalladamente y aunque sólo pueden determinarse sus propiedades con métodos aproximados, se cuenta en la actualidad con soluciones de gran precisión [1,2]. La coincidencia entre los resultados teóricos y los experimentales confirman la validez de la descripción teórica [3]. En concreto para el átomo aislado se concluye que la interacción electromagnética es la única que desempeña un papel relevante en la estructura atómica [4].

El interés especial en el estudio de átomos y moléculas confinados en nanoestructuras se debe al comportamiento inusual de sus propiedades tanto físicas como químicas que presentan estos sistemas comparados con su contraparte libre. Las propiedades del átomo dependen en gran medida del tamaño y la forma del volumen de confinamiento [5]. Además, las técnicas de síntesis de nanoestructuras han avanzado de modo que el confinamiento ya no es solo teórico sino también realizable en la práctica.

Se ha investigado el átomo de Helio dentro de cajas esféricas para modelar el efecto de la presión en átomos de más de un electrón [6-8]. También se ha estudiado el átomo de Helio dentro de cajas con paredes paraboloidales [9], así como en un espacio semi-infinito limitado por una frontera paraboloidal [10]. En la Ref. [11] el método variacional directo se ha aplicado para estimar algunas propiedades físicas interesantes del átomo de Helio confinado dentro de cajas esferoidales impenetrables.

En este trabajo, el estudio del efecto del confinamiento cuántico se extiende al caso de regiones esferoidales prolatas con fronteras penetrables.

La tesis está organizada en tres capítulos: el primero corresponde al marco teórico donde se exponen las herramientas matemáticas que se utilizaron para el desarrollo de este trabajo; en el segundo capítulo se calcula la energía del estado base del átomo de He libre; en el tercer capítulo se obtiene la energía del estado base del átomo de He confinado en un esferoide prolato con paredes penetrables en función de su semieje mayor y para diferentes valores del potencial de confinamiento. Finalmente, se presentan las conclusiones del trabajo.

Capítulo 1

Marco teórico

En este capítulo se define lo que es un sistema cuántico confinado, se mencionan algunos sistemas similares que han sido estudiados, así como diferentes métodos de aproximación que se han usado para resolver el problema del átomo de He dentro de una caja esferooidal penetrable. Se presenta el método variacional directo con el que obtendremos una función de onda aproximada del sistema, con la cual calcularemos las propiedades del mismo. Se describe en qué consiste la aproximación de Born-Oppenheimer y se explican las coordenadas esferooidales prolatas; por último, se muestra cómo se obtienen las unidades atómicas usadas.

1.1. Sistemas cuánticos confinados

Los sistemas cuánticos confinados son aquéllos donde las partículas que forman parte del sistema están bajo la acción de un potencial externo que limita las dimensiones o el volumen donde pueden moverse las partículas, además las magnitudes de longitud del sistema son pequeñas. Aun con un confinamiento debido a un potencial externo sencillo las propiedades físicas del sistema pueden alterarse drásticamente. El ejemplo característico es el de la partícula en la caja, donde una partícula está restringida a moverse en un espacio pequeño delimitado por barreras de potencial infinitas. En este caso una de las propiedades que se altera drásticamente es la energía, la cual pasa de tomar valores continuos a valores discretos.

1.2. Método variacional

En la mecánica cuántica existen pocos sistemas que pueden ser resueltos de manera exacta, en los casos donde no es posible obtener una solución exacta se usan métodos de aproximación, algunos de ellos son: el método perturbativo, el método de Wentzel-Kramers-Brillouin (WKB), el de Hartree-Fock, el método variacional y el de Monte Carlo, entre otros.

En este trabajo se usó el método variacional directo, el cual se basa en el principio variacional, para obtener una función de onda aproximada del sistema.

El principio variacional en mecánica cuántica se establece con el siguiente **Teorema**:
Sea ψ una función normalizada cualquiera y \hat{H} el operador hamiltoniano del sistema, entonces

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \geq E_0, \quad (1.2.1)$$

donde E_0 es la energía del estado base del hamiltoniano. Es decir, el valor esperado del hamiltoniano es siempre mayor, o si acaso igual, a la energía del estado base "real", aunque no podemos saber qué tanta diferencia hay entre el valor esperado del hamiltoniano y E_0 .

Demostración:

La ecuación de eigenvalores del operador hamiltoniano del sistema es

$$\hat{H} \varphi_n = E_n \varphi_n \quad (1.2.2)$$

Las eigenfunciones de \hat{H} forman un conjunto completo, $\{\varphi_n; n = 1, 2, 3, \dots\}$, entonces podemos expresar a ψ como una combinación lineal de las mismas eigenfunciones:

$$\psi = \sum_n c_n \varphi_n; \quad (1.2.3)$$

además, como las eigenfunciones son ortonormales se cumple que

$$\langle \varphi_m | \varphi_n \rangle = \delta_{m,n} \quad (1.2.4)$$

y ψ es una función normalizada

$$\langle \psi | \psi \rangle = \sum_{m,n} c_m^* c_n \langle \varphi_m | \varphi_n \rangle = \sum_{m,n} c_m^* c_n \delta_{m,n} = \sum_n |c_n|^2 = 1. \quad (1.2.5)$$

Se calcula el valor esperado de \hat{H} :

$$\begin{aligned}\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle &= \sum_{m,n} c_m^* c_n \int \varphi_m^* \hat{H} \varphi_n dx = \sum_{m,n} c_m^* c_n \int \varphi_m^* E_n \varphi_n dx = \sum_{m,n} c_m^* c_n E_n \delta_{mn} \\ &= \sum_n |c_n|^2 E_n \geq E_0 \sum_n |c_n|^2\end{aligned}\quad (1.2.6)$$

donde se usó la ecuación de eigenvalores, Ec. (1.2.2), en la segunda igualdad y se tomó en cuenta que $E_n \geq E_0$ para toda n . Finalmente, usando el resultado de la Ec. (1.2.5) se concluye que

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \geq E_0 \quad (1.2.7)$$

Con lo cual queda demostrado el teorema [4, 12].

Para aplicar el método variacional se procede de la siguiente manera: se construye una función de prueba que depende de ciertos parámetros ($\alpha, \beta, \gamma, \dots$), llamados parámetros variacionales. Se normaliza la función y se calcula el valor esperado del hamiltoniano, el cual dependerá de los parámetros variacionales. Para encontrar los parámetros variacionales que corresponden al estado de mínima energía se calcula

$$\begin{aligned}\partial_\alpha \langle \hat{H} \rangle &= 0 \\ \partial_\beta \langle \hat{H} \rangle &= 0 \\ \partial_\gamma \langle \hat{H} \rangle &= 0 \\ &\vdots\end{aligned}\quad (1.2.8)$$

y se resuelve ese sistema de ecuaciones algebraicas para cada parámetro, después se sustituyen los parámetros óptimos recién calculados en la función de onda de prueba. Con eso tendremos nuestra función de onda aproximada del sistema correspondiente a la energía mínima del sistema.

El método no dice nada acerca de cómo escoger nuestra función de prueba para obtener mejores resultados, sino que tenemos que adecuar nuestra función de prueba con propiedades acordes a nuestro sistema, por ejemplo, la paridad de la función, la existencia de nodos, si debe decrecer en el infinito, mantener simetrías, etc. Mientras más propiedades se añadan a la función de prueba la aproximación será mejor, aún solo con uno o dos parámetros variacionales.

1.3. Aproximación de Born-Oppenheimer

En este trabajo se usó la aproximación de Born-Oppenheimer [13], la cual se basa en la gran diferencia de masa que existe entre los electrones y los protones, tal que el movimiento de los electrones resulta ser muy rápido comparado con el de los núcleos, los cuales se consideran fijos. Si el análisis de la situación física lo requiere, entonces la influencia del movimiento nuclear puede ser considerada posteriormente.

La aproximación de Born-Oppenheimer se obtiene de la siguiente manera. Sea la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo:

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (1.3.1)$$

donde $\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ es eigenfunción de \hat{H} con eigenvalor E de un sistema molecular de N núcleos con masas M_1, M_2, \dots, M_N descritos por las coordenadas $\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N$ y n electrones descritos por las coordenadas $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n$.

El hamiltoniano del sistema es:

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN}, \quad (1.3.2)$$

donde \hat{T}_N y \hat{T}_e representan los operadores de energía cinética nuclear y electrónica, respectivamente, y \hat{V}_{eN} , \hat{V}_{ee} y \hat{V}_{NN} representan los operadores de los potenciales de interacción electrón-núcleo, electrón-electrón y núcleo-núcleo, respectivamente, y son:

$$\hat{T}_N = - \sum_{I=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_{\mathbf{R}_I}^2 \quad (1.3.3)$$

$$\hat{T}_e = - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 \quad (1.3.4)$$

$$\hat{V}_{eN} = - \sum_I \sum_j \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_j|} \quad (1.3.5)$$

$$\hat{V}_{ee} = \sum_i \sum_{j>i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (1.3.6)$$

$$\hat{V}_{NN} = \sum_I \sum_{J>I} \frac{Z_I Z_J e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \quad (1.3.7)$$

En esta última ecuación, Z_I es la carga del I -ésimo núcleo. Sustituyendo la Ec. (1.3.2) en la Ec. (1.3.1) se obtiene

$$[\hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN}] \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}). \quad (1.3.8)$$

Concluimos que la Ec. (1.3.8) no puede ser resuelta de manera exacta porque no es separable debido a las interacciones repulsivas electrón-electrón y núcleo-núcleo, pero sabemos que hay una gran diferencia en las escalas de tiempo del movimiento, entre el movimiento nuclear y el movimiento electrónico^a, debido a que los protones son ~ 2000 veces más masivos. Por esto se propone una función de prueba de la forma

$$\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \chi(\mathbf{R}) \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}), \quad (1.3.9)$$

donde $\chi(\mathbf{R})$ es la función de onda nuclear dependiente de \mathbf{R} y $\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ es la función de onda electrónica que depende explícitamente de \mathbf{r} y paramétricamente de \mathbf{R} .

^aEs decir, los electrones se mueven mucho más rápido que los núcleos.

Otra consecuencia de la diferencia de masas es que las componentes de la función de onda nuclear están espacialmente más localizadas que las de la electrónica, por lo tanto

$$\nabla_{\mathbf{R}_I}^2 \chi(\mathbf{R}) \gg \nabla_{\mathbf{R}_I}^2 \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}). \quad (1.3.10)$$

Si calculamos el término asociado a la energía cinética de la Ec. (1.3.8)

$$\begin{aligned} \hat{T}_N \chi(\mathbf{R}) \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) &= - \sum_{I=1} \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_{\mathbf{R}_I}^2 \chi(\mathbf{R}) \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \\ &= - \sum_{I=1} \frac{\hbar^2}{2M_I} [\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \nabla_{\mathbf{R}_I}^2 \chi(\mathbf{R}) + \chi(\mathbf{R}) \nabla_{\mathbf{R}_I}^2 \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) + 2 \nabla_{\mathbf{R}_I} \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \\ &\quad \cdot \nabla_{\mathbf{R}_I} \chi(\mathbf{R})] \end{aligned} \quad (1.3.11)$$

y tomamos en cuenta la condición dada por la Ec. (1.3.10), entonces el segundo y el tercer término de la Ec. (1.3.11) pueden ser despreciados y nos queda:

$$\hat{T}_N \chi(\mathbf{R}) \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \approx - \sum_{I=1} \frac{\hbar^2}{2M_I} \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \nabla_{\mathbf{R}_I}^2 \chi(\mathbf{R}). \quad (1.3.12)$$

Sustituyendo la función de onda, Ec. (1.3.9), en la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, Ec. (1.3.8), y tomando en cuenta el resultado de la Ec. (1.3.12) podemos separar la ecuación de Schrödinger en la forma siguiente

$$\frac{[\hat{T}_e + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee}] \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})}{\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})} = E - \frac{[\hat{T}_N + \hat{V}_{NN}] \chi(\mathbf{R})}{\chi(\mathbf{R})}. \quad (1.3.13)$$

La única manera de que se cumpla la Ec. (1.3.13) es que el lado izquierdo sea igual a una función que sólo depende de \mathbf{R} (ya que el lado derecho sólo depende de \mathbf{R}) que llamaremos $\epsilon(\mathbf{R})$, es decir,

$$\frac{[\hat{T}_e + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee}]\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})}{\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})} = \epsilon(\mathbf{R}) \quad (1.3.14)$$

o bien,

$$[\hat{T}_e + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee}]\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \epsilon(\mathbf{R})\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}). \quad (1.3.14a)$$

Notamos que la Ec. (1.3.14a) es una ecuación de eigenvalores para el hamiltoniano electrónico, el cual tiene como solución un conjunto de eigenfunciones normalizadas $\phi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ y eigenvalores $\epsilon_n(\mathbf{R})$, que dependen paramétricamente de las posiciones nucleares \mathbf{R} . Para cada eigenvalor en la Ec. (1.3.14a) habrá una ecuación de eigenvalores para el hamiltoniano nuclear:

$$[\hat{T}_N + \hat{V}_{NN} + \epsilon_n(\mathbf{R})]\chi(\mathbf{R}) = E\chi(\mathbf{R}) \quad (1.3.15)$$

En este trabajo no se consideró el movimiento nuclear, es decir, solo se resolvió el movimiento electrónico con un núcleo fijo. La ecuación que se utilizó fue la Ec. (1.3.14a).

1.4. Coordenadas esferoidales prolatas

Este sistema de coordenadas es muy importante para la física debido a que con ellas se puede separar ecuaciones de sistemas de dos centros^b. En nuestro caso, se convierte en un problema que permite tomar en cuenta la anisotropía presente en sus propiedades, por lo cual veremos su desarrollo.

^bSistemas de varias partículas donde dos de ellas están fijas en el espacio.

Las coordenadas esferoidales prolatas son un sistema ortogonal de coordenadas en tres dimensiones, el cual se construye a partir de las coordenadas cilíndricas-elípticas en dos dimensiones; se genera un sistema de tres dimensiones al rotarlas alrededor de su eje mayor (donde se localizan los focos) e intercambiando el eje x por el eje z [14] (ver Figuras 1 y 2).

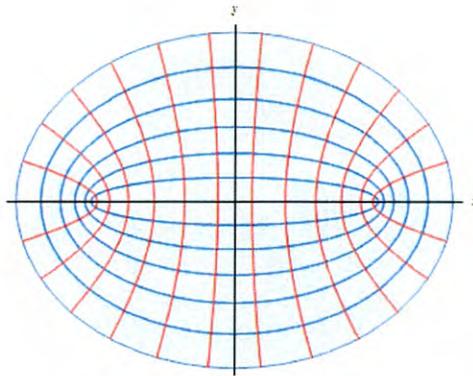


Figura 1. Coordenadas cilíndricas-elípticas.

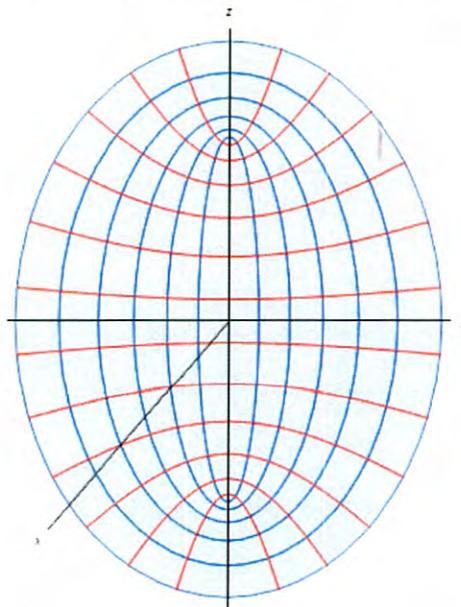


Figura 2. Coordenadas esferoidales prolatas.

Las ecuaciones de transformación son:

$$x = R \operatorname{senhu} \operatorname{senv} \cos\varphi \tag{1.4.1}$$

$$y = R \operatorname{senhu} \operatorname{senv} \operatorname{sen}\varphi \tag{1.4.2}$$

$$z = R \operatorname{coshu} \operatorname{cosv} \tag{1.4.3}$$

donde R es la distancia que hay del foco al origen. La separación entre los dos focos es $2R$.

Los límites de las coordenadas u , v , φ se definen de la siguiente manera:

$$u \in [0, \infty) \quad (1.4.4)$$

$$v \in [0, \pi] \quad (1.4.5)$$

$$\varphi \in [0, 2\pi] \quad (1.4.6)$$

Si se deja una coordenada constante y las otras dos se varían en todo el espacio, se obtienen las siguientes superficies:

Para u constante se obtienen esferoides prolatos:

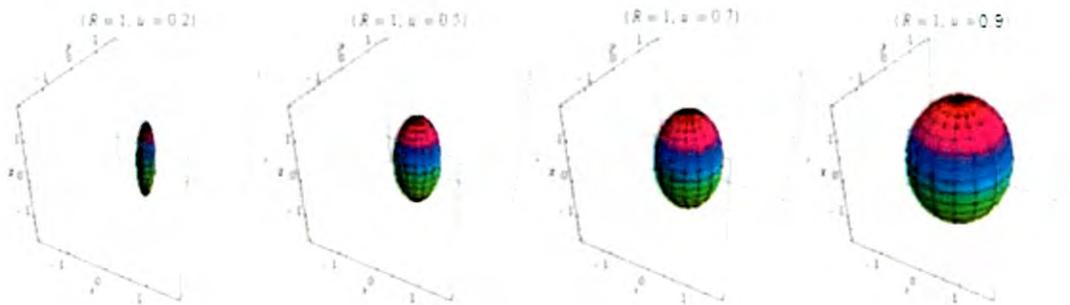


Figura 3. Esferoides prolatos.

Para v constante se obtienen hiperboloides:

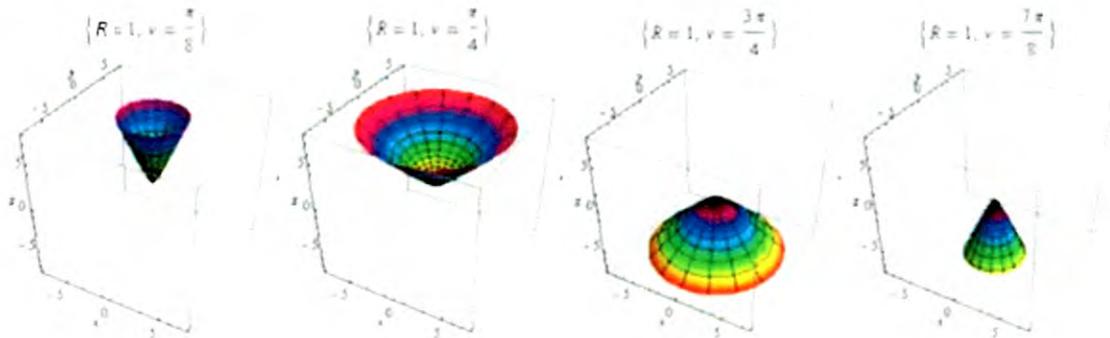


Figura 4. Hiperboloides.

Para φ constante se obtienen semiplanos con canto en el eje z :

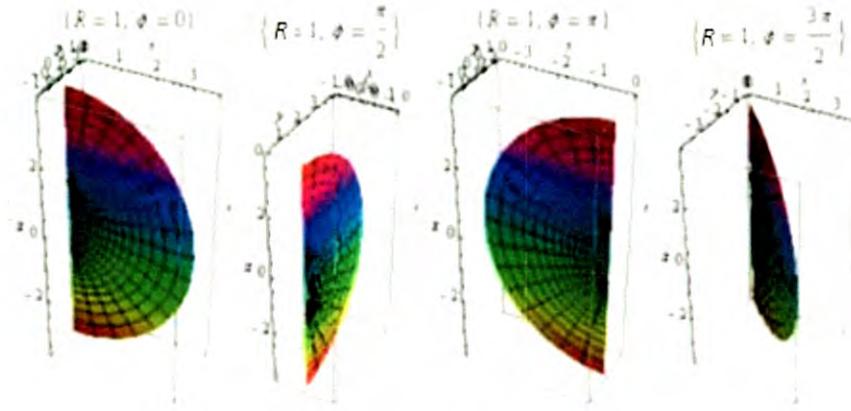


Figura 5. Semiplanos.

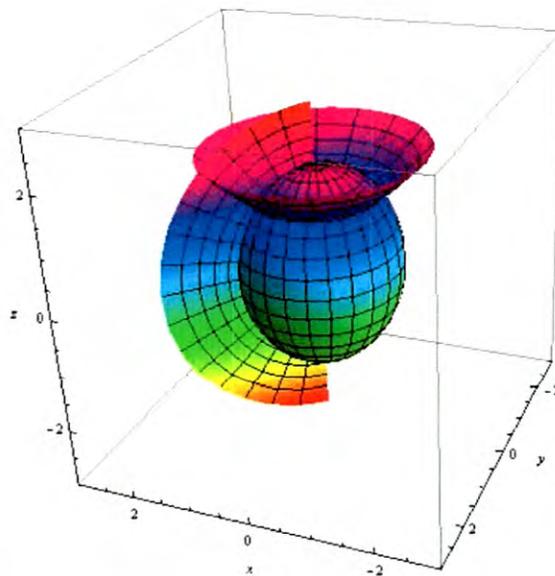


Figura 6. La coordenada del punto se encuentra en la intersección de las tres superficies.

Las distancias de un punto a cada uno de los centros, que llamaremos r_1 y r_2 , donde r_1 es la distancia del punto al punto focal izquierdo y r_2 al punto focal derecho (ver Figura 7), se obtienen de la siguiente manera:

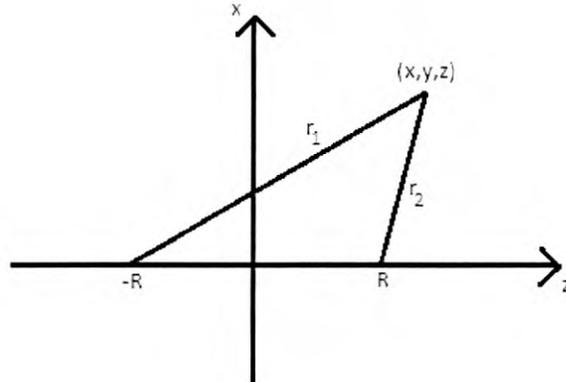


Figura 7. Coordenadas del punto $\mathbf{r} = (x, y, z)$.

$$r_1^2 = (z + R)^2 + x^2 + y^2 \quad (1.4.7)$$

$$r_2^2 = (z - R)^2 + x^2 + y^2 \quad (1.4.8)$$

Usando las ecuaciones de transformación nos queda

$$r_1 = R(\cosh u + \cos v) \quad (1.4.9)$$

$$r_2 = R(\cosh u - \cos v) \quad (1.4.10)$$

Sumando las Ecs. (1.4.9) y (1.4.10) resolvemos para $\cosh u$, y restando las mismas ecuaciones resolvemos para $\cos v$. Obtenemos

$$\frac{r_1 + r_2}{2R} = \cosh u \quad (1.4.11)$$

$$\frac{r_1 - r_2}{2R} = \cos v \quad (1.4.12)$$

Por lo tanto, u es una función de la suma de las distancias a los dos centros y v es una función de la diferencia de las distancias a los dos centros. Al mismo tiempo resulta práctico hacer los siguientes cambios de variables

$$\xi = \cosh u \quad (1.4.13)$$

$$\eta = \cos v \quad (1.4.14)$$

Con esto escribimos,

$$\frac{r_1 + r_2}{2R} = \xi \quad (1.4.13a)$$

$$\frac{r_1 - r_2}{2R} = \eta \quad (1.4.14a)$$

Los dominios de las nuevas coordenadas son:

$$\xi \in [1, \infty) \quad (1.4.15)$$

$$\eta \in [-1, 1] \quad (1.4.16)$$

$$\varphi \in [0, 2\pi] \quad (1.4.17)$$

Las distancias del punto a los dos focos quedan:

$$r_1 = R(\xi + \eta) \quad (1.4.18)$$

$$r_2 = R(\xi - \eta) \quad (1.4.19)$$

El operador laplaciano en estas coordenadas toma la forma:

$$\nabla^2 = \frac{1}{R^2(\xi^2 - \eta^2)} \left[\frac{\partial}{\partial \xi} (\xi^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \xi} + \frac{\partial}{\partial \eta} (1 - \eta^2) \frac{\partial}{\partial \eta} + \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(\frac{\xi^2 - \eta^2}{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \right) \frac{\partial}{\partial \varphi} \right] \quad (1.4.20)$$

y el diferencial de volumen es

$$dv = R^3(\xi^2 - \eta^2)d\xi d\eta d\varphi \quad (1.4.21)$$

Las ecuaciones de transformación (1.4.1), (1.4.2) y (1.4.3) quedan

$$x = R(\xi^2 - 1)^{\frac{1}{2}}(1 - \eta^2)^{\frac{1}{2}}\cos\varphi \quad (1.4.22)$$

$$y = R(\xi^2 - 1)^{\frac{1}{2}}(1 - \eta^2)^{\frac{1}{2}}\sen\varphi \quad (1.4.23)$$

$$z = R\xi\eta \quad (1.4.24)$$

1.5. Unidades atómicas

Las unidades atómicas son el sistema de unidades más conveniente para cálculos de física atómica y molecular; éstas se obtienen de manera natural al hacer algunos cambios de variable en la ecuación de Schrödinger.

Partiendo de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo en la aproximación de Born-Oppenheimer para el He ($Z = 2$), Ec. (1.3.14a), que consiste de un núcleo fijo en el origen y dos electrones en las posiciones \mathbf{r}_1 y \mathbf{r}_2 :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{1}{r_1} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{1}{r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right] \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (1.5.1)$$

o,

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{m_e Z e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2} \frac{1}{r_1} - \frac{m_e Z e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2} \frac{1}{r_2} + \frac{m_e e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2} \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right] \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{m_e}{\hbar^2} E \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (1.5.2)$$

Con el cambio de variable $\rho = r/a_0$, donde a_0 es el radio de Bohr ($a_0 \equiv 4\pi\epsilon_0 \hbar^2/m_e e^2$), la Ec. (1.5.2), queda:

$$\left[-\frac{1}{2a_0^2}\nabla_1'^2 - \frac{1}{2a_0^2}\nabla_2'^2 - \frac{Z}{a_0^2\rho_1} - \frac{Z}{a_0^2\rho_2} + \frac{1}{a_0^2|\rho_1 - \rho_2|} \right] \psi(\rho_1, \rho_2) = \frac{m_e}{\hbar^2} E \psi(\rho_1, \rho_2) \quad (1.5.3)$$

donde las primas indican derivadas con respecto a las nuevas variables. Multiplicando por a_0^2 y definiendo la cantidad $\varepsilon \equiv E/(\hbar^2/m_e a_0^2)$ se obtiene

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_1'^2 - \frac{1}{2}\nabla_2'^2 - \frac{Z}{\rho_1} - \frac{Z}{\rho_2} + \frac{1}{|\rho_1 - \rho_2|} \right] \psi(\rho_1, \rho_2) = \varepsilon \psi(\rho_1, \rho_2) \quad (1.5.4)$$

Así, la Ec. (1.5.4) tiene la misma estructura que la Ec. (1.5.1), pero ahora las unidades de medida han sido escaladas. Por ejemplo, las unidades de longitud ahora están expresadas en términos del radio de Bohr^c y las de energía en hartrees^d.

^c1 radio de Bohr = 5.291772×10^{-11} m

^d1 hartree = 4.359744×10^{-18} J = 27.21 eV

Capítulo 2

El átomo de Helio libre

El átomo de He es un sistema de tres cuerpos, está formado por dos electrones de carga $-e$ y un núcleo de carga $+2e$. Si \mathbf{r}_{ei} denota la posición del electrón i ($i = 1, 2$) de masa m_e , y \mathbf{R} es la posición del núcleo de masa M_N , la coordenada del centro de masa está dada por:

$$\mathbf{R}_{CM} = \frac{M_N \mathbf{R} + m_e \sum_{i=1}^2 \mathbf{r}_{ei}}{M_N + 2m_e}. \quad (2.1)$$

Introduciendo las coordenadas relativas $\mathbf{r}_i = \mathbf{r}_{ei} - \mathbf{R}$ y considerando que el potencial depende de las coordenadas relativas solamente, la ecuación de Schrödinger que se obtiene contiene al centro de masa en forma separable (como ocurre en el átomo de H) tal que su movimiento resulta irrelevante puesto que siempre se puede elegir un sistema de referencia en el cual el centro de masa esté en reposo.

Como se estableció en el Capítulo 1, la aproximación de Born-Oppenheimer permite pasar de la Ec. (1.3.8) a la Ec. (1.3.14a), la cual describe el movimiento de los electrones en el campo de un núcleo fijo. Esta última ecuación es equivalente a la Ec. (1.5.4) que ha sido escrita en unidades atómicas.

2.1 Construcción del operador hamiltoniano

Tomando en cuenta las consideraciones anteriores, el operador hamiltoniano (en unidades atómicas) de un átomo formado por dos electrones y un núcleo fijo, con número atómico Z arbitrario (que se llama helioide porque permite describir al átomo de Helio y a los iones isoelectrónicos (con dos electrones) como Li^+ , Be^{++} , etc.), y en el cual se han dejado de lado las correcciones relativistas, de espín-órbita, etc., es:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \quad (2.1.1)$$

Los eigenvalores y las eigenfunciones aproximadas de este hamiltoniano pueden determinarse mediante distintos métodos. En este trabajo se usa el método variacional porque además de proporcionar una cota superior para la energía del estado base, permite realizar una implementación más o menos sencilla con este hamiltoniano.

2.2. Selección de la función de onda de prueba

Para aplicar el método variacional en el cálculo de la energía del estado base del átomo de He se escoge como función de prueba el producto de dos funciones de onda tipo hidrogenoide (que se usan para describir al átomo de H y los iones isoelectrónicos He^+ , Li^{++} , etc.), debido a que el hamiltoniano del átomo helioide contiene dos hamiltonianos hidrogenoides (con carga nuclear Ze), uno para cada electrón, más la energía potencial asociada a la repulsión mutua de los dos electrones. La función de onda del estado base de un átomo hidrogenoide en coordenadas esféricas es

$$\phi_{100}(r, \theta, \varphi) = \sqrt{\frac{1}{\pi} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^3} e^{-(Z/a_0)r} \quad (2.2.1)$$

Si los dos electrones no interactuaran la solución del problema se obtendría como el producto de dos funciones como la de la Ec. (2.2.1), pero como están interactuando es necesario introducir un parámetro variacional que tome en cuenta el efecto de la presencia del otro electrón. Para ello, se propone como función de prueba la siguiente:

$$\psi(r_1, \theta_1, \varphi_1, r_2, \theta_2, \varphi_2) = \phi_1(r_1)\phi_2(r_2) = \sqrt{A}e^{-\alpha r_1}\sqrt{A}e^{-\alpha r_2}, \quad (2.2.2)$$

siendo \sqrt{A} la constante de normalización (la misma para cada función) y α un parámetro variacional por determinar.

2.2.1. Constante de Normalización

El valor esperado del hamiltoniano $\langle E(\alpha) \rangle = \int \psi^* \hat{H} \psi d^3r_1 d^3r_2$ se calcula con la condición de que la función de onda propuesta esté normalizada a la unidad, es decir, $\int |\psi|^2 d^3r_1 d^3r_2 = 1$; de esta forma la constante de normalización se obtiene de:

$$\begin{aligned} \int_V |\psi|^2 d^3r_1 d^3r_2 &= \int_V |\phi_1(r_1)|^2 r_1^2 dr_1 d\Omega_1 \int_V |\phi_2(r_2)|^2 r_2^2 dr_2 d\Omega_2 \\ &= \left[\int_V |\phi_1(r_1)|^2 r_1^2 dr_1 d\Omega_1 \right]^2 = [AI_N]^2 = 1 \end{aligned} \quad (2.2.1.1)$$

donde las integrales con respecto a las coordenadas del electrón 1 y 2 son de la misma forma por lo que su producto se puede escribir como el cuadrado de cualquiera de ellas. Aquí, $d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$ es el diferencial de ángulo sólido y la integral angular $\int_{\Omega} d\Omega = 4\pi$. Luego,

$$A = \frac{1}{I_N} = \frac{\alpha^3}{\pi}, \quad (2.2.1.2)$$

con

$$I_N = 4\pi \int_0^{\infty} e^{-2\alpha r} r^2 dr = \frac{\pi}{\alpha^3} \quad (2.2.1.3)$$

2.3 Energía

2.3.1 Energía Cinética

La integral correspondiente a la energía cinética es: se puede escribir como cualquiera de las dos funciones porque las coordenadas de los dos electrones son de la misma forma:

$$\begin{aligned}
\langle T \rangle &= \langle \psi \left| -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{2} \nabla_2^2 \right| \psi \rangle = \langle \phi_2 | \phi_2 \rangle \langle \phi_1 \left| -\frac{1}{2} \nabla_1^2 \right| \phi_1 \rangle + \langle \phi_1 | \phi_1 \rangle \langle \phi_2 \left| -\frac{1}{2} \nabla_2^2 \right| \phi_2 \rangle \\
&= 2 \langle \phi_1 \left| -\frac{1}{2} \nabla_1^2 \right| \phi_1 \rangle = 2 \left\langle \phi_1 \left| -\frac{1}{2} \left(\frac{d^2}{dr_1^2} + \frac{2}{r_1} \frac{d}{dr_1} \right) \right| \phi_1 \right\rangle \\
&= -\alpha^2 + 2\alpha \langle \phi_1 \left| \frac{1}{r_1} \right| \phi_1 \rangle = \alpha^2,
\end{aligned} \tag{2.3.1.1}$$

donde se usó la normalización de ϕ_1 y ϕ_2 en la segunda igualdad y el hecho de que las integrales de energía cinética de los electrones 1 y 2 son de la misma forma para escribirlas como el doble de cualquiera de ellas; además, se utilizó el resultado siguiente

$$\langle \phi_1 \left| \frac{1}{r_1} \right| \phi_1 \rangle = 4\pi A \int_0^\infty e^{-2\alpha r} r dr = \alpha \tag{2.3.1.2}$$

También, en este cálculo se aplicó el operador laplaciano en coordenadas esféricas:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \tag{2.3.1.3}$$

Aquí, solamente las derivadas con respecto a la coordenada radial no anulan a la función de onda del estado base del átomo porque esta función depende solamente de la coordenada radial.

2.3.2. Energía Potencial atractiva

La integral correspondiente a la energía potencial debida a la interacción del núcleo y los electrones es:

$$\langle V \rangle = \langle \psi \left| -\frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} \right| \psi \rangle = -2Z \langle \phi_1 \left| \frac{1}{r_1} \right| \phi_1 \rangle = -2Z\alpha. \tag{2.3.2.1}$$

2.3.3 Energía Potencial Repulsiva entre los electrones

La interacción electrónica se calcula como sigue:

$$\begin{aligned}
 \langle V_{12} \rangle &= \langle \Psi \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \Psi \rangle \\
 &= A^2 \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} e^{-2\alpha r_1} e^{-2\alpha r_2} \frac{1}{r_{12}} \\
 &\quad \times r_1^2 r_2^2 \sin\theta_1 \sin\theta_2 dr_1 dr_2 d\theta_1 d\theta_2 d\varphi_1 d\varphi_2, \tag{2.3.3.1}
 \end{aligned}$$

donde la cantidad $1/r_{12}$ se puede escribir, con ayuda del teorema de adición de los armónicos esféricos, de la forma siguiente

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{r_{12}} &\equiv \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \\
 &= \left\{ \begin{aligned} &\left(\frac{1}{r_1} \right) \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{4\pi}{(2l+1)} \left(\frac{r_2}{r_1} \right)^l [Y_l^m(\theta_1, \varphi_1)]^* Y_l^m(\theta_2, \varphi_2), & r_1 \geq r_2 \\ &\left(\frac{1}{r_2} \right) \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{4\pi}{(2l+1)} \left(\frac{r_1}{r_2} \right)^l [Y_l^m(\theta_2, \varphi_2)]^* Y_l^m(\theta_1, \varphi_1), & r_2 \geq r_1 \end{aligned} \right\} \tag{2.3.3.2}
 \end{aligned}$$

De esta manera, se tiene que

$$\begin{aligned}
 \langle \Psi \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \Psi \rangle &= A^2 \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{(4\pi)^2}{2l+1} \int_0^\infty \int_0^\infty e^{-2\alpha r_1} e^{-2\alpha r_2} \frac{r_<^l}{r_>^{l+1}} r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2 \\
 &\quad \times \int_0^\pi \int_0^{2\pi} [Y_l^m(\theta_1, \varphi_1)]^* Y_0^0(\theta_1, \varphi_1) \sin\theta_1 d\theta_1 d\varphi_1 \\
 &\quad \times \int_0^\pi \int_0^{2\pi} [Y_0^0(\theta_2, \varphi_2)]^* Y_l^m(\theta_2, \varphi_2) \sin\theta_2 d\theta_2 d\varphi_2 \tag{2.3.3.3}
 \end{aligned}$$

En las integrales angulares se ha introducido la función $Y_0^0(\theta_1, \varphi_1) = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$ para aprovechar la propiedad de ortogonalidad de los armónicos esféricos en el cálculo de dichas integrales

(también se multiplicó por 4π), y se ha etiquetado como $r_<$ al menor de r_1 y r_2 y a $r_>$ como el mayor de r_1 y r_2 . Luego,

$$\begin{aligned}\langle \psi | \frac{1}{r_{12}} | \psi \rangle &= A^2 \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{(4\pi)^2}{2l+1} \delta_{l0} \delta_{m0} \delta_{l0} \delta_{m0} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} e^{-2\alpha r_1} e^{-2\alpha r_2} \frac{r_<^l}{r_>^{l+1}} r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2 \\ &= A^2 (4\pi)^2 \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} e^{-2\alpha r_1} e^{-2\alpha r_2} \frac{1}{r_>} r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2.\end{aligned}\quad (2.3.3.4)$$

Integrando sobre r_1 en $0 \leq r_1 \leq r_2$ se tiene $r_> = r_2$, e integrando en $r_2 \leq r_1 \leq \infty$ se tiene $r_> = r_1$, entonces

$$\begin{aligned}\langle \psi | \frac{1}{r_{12}} | \psi \rangle &= (4\pi)^2 A^2 \int_0^{\infty} e^{-2\alpha r_2} r_2^2 \left[\int_0^{r_2} e^{-2\alpha r_1} \frac{r_1^2}{r_2} dr_1 + \int_{r_2}^{\infty} e^{-2\alpha r_1} \frac{r_1^2}{r_1} dr_1 \right] dr_2 \\ &= (4\pi)^2 A^2 \left[\int_0^{\infty} e^{-2\alpha r_2} r_2^2 \left(\int_0^{r_2} e^{-2\alpha r_1} r_1^2 dr_1 \right) dr_2 \right. \\ &\quad \left. + \int_0^{\infty} e^{-2\alpha r_2} r_2^2 \left(\int_{r_2}^{\infty} e^{-2\alpha r_1} r_1 dr_1 \right) dr_2 \right] = \frac{5}{8} \alpha\end{aligned}\quad (2.3.3.5)$$

2.3.4 Energía del estado base

El valor esperado del hamiltoniano que se usará para estimar la energía del estado base del átomo de He (y de los iones isoelectrónicos: Li^+ , Be^{++} , etc.) es:

$$\langle E \rangle = 2\langle T_1 \rangle + 2\langle V_1 \rangle + \langle V_{12} \rangle = \alpha^2 - 2Z\alpha + \frac{5}{8}\alpha = \alpha^2 - 2\alpha \left(Z - \frac{5}{16} \right) \quad (2.3.4.1)$$

El valor del parámetro variacional α que minimiza a la energía se obtiene a partir de la condición siguiente

$$\left. \frac{d\langle E \rangle}{d\alpha} \right|_{\alpha=\alpha_{\min}} = 0; \quad (2.3.4.2)$$

resulta

$$\alpha_{\min} = Z - \frac{5}{16}. \quad (2.3.4.3)$$

Sustituyendo este valor en la Ec. (2.3.4.1), la energía mínima es:

$$\langle E \rangle_{\min} = -\alpha_{\min}^2 = -\left(Z - \frac{5}{16}\right)^2 \quad (2.3.4.4)$$

Así, para el átomo de helio ($Z = 2$) se obtiene

$$\langle E \rangle_{\min} = -\left(\frac{27}{16}\right)^2 = -(1.6875)^2 = -2.84765625 \text{ hartree} \quad (2.3.4.5)$$

Este resultado difiere con un error de $\sim 1.89\%$ comparado con el valor más preciso que se tiene para la energía del estado base $E = -2.903$ hartree (prácticamente igual al valor experimental) [1].

El valor obtenido de la energía en el modelo del átomo helioide servirá como referencia para comparar con el comportamiento asintótico de la energía del átomo de dos electrones, confinado, cuando el volumen de la región de confinamiento crezca sin límite.

Por otra parte, el valor del parámetro variacional, $\alpha_{\min} = 1.6875 < 2$, representa el valor de la carga nuclear efectiva que interacciona con cada electrón, lo cual es una consecuencia del apantallamiento debido a la presencia del otro electrón.

Capítulo 3

Átomo de Helio confinado en una caja esferoideal penetrable

En este capítulo se aplica el cálculo variacional para obtener de forma aproximada la energía del estado base del átomo de Helio confinado en un esferoide prolato penetrable, como una función del semieje mayor y del potencial de confinamiento.

3.1 Construcción del operador hamiltoniano

El hamiltoniano es análogo al del átomo de Helio libre, solamente que ahora tenemos que considerar el potencial bajo el cual está confinado el átomo, tal que el hamiltoniano queda modificado de la siguiente manera

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} + V_c, \quad (3.1.1)$$

donde \mathbf{r}_1 y \mathbf{r}_2 son los vectores de posición de los electrones respecto al núcleo y V_c es el potencial de confinamiento.

Para confinar al átomo de Helio se propone un potencial de escalón de la forma siguiente

$$V_c = \begin{cases} 0, & \xi_1 < \xi_0, \quad \xi_2 < \xi_0 \\ V_0, & \xi_1 \geq \xi_0, \quad \xi_2 \geq \xi_0 \end{cases} \quad (3.1.2)$$

La Figura 8 muestra un esquema del átomo confinado en un esferoide prolato.

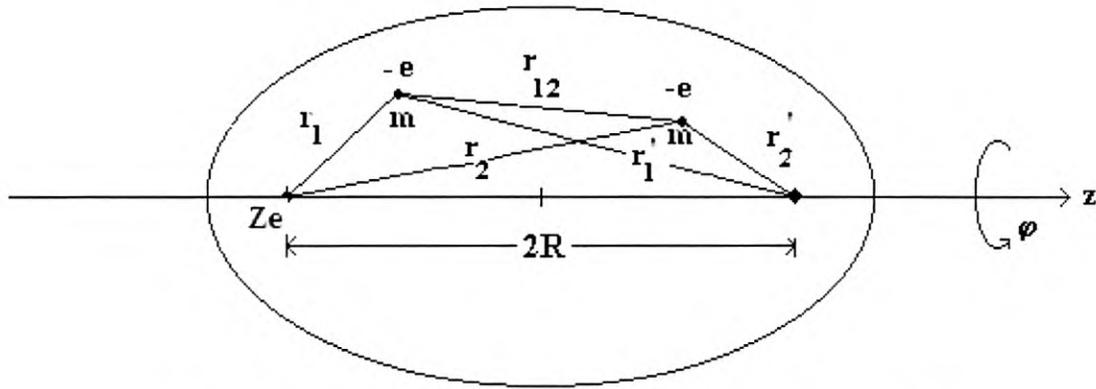


Figura 8. Diagrama esquemático del átomo de Helio confinado.

Las coordenadas esferoidales prolatas, como se estableció en la sección 1.4, están definidas por

$$\xi = \frac{r + r'}{2R}, \quad \eta = \frac{r - r'}{2R}, \quad \varphi = \varphi \quad (3.1.3)$$

donde r y r' son las distancias desde cualquier punto a los focos del esferoide. En estas coordenadas,

$$\{\xi = \text{constante}, -1 \leq \eta \leq 1, 0 \leq \varphi \leq 2\pi\}, \quad (3.1.4)$$

define una familia de elipsoides de revolución alrededor del eje z , mientras que

$$\{1 \leq \xi \leq \infty, \eta = \text{constante}, 0 \leq \varphi \leq 2\pi\}, \quad (3.1.5)$$

define una familia de hiperboloides de revolución alrededor del eje z . En ambos casos $2R$ es la distancia interfocal y φ el ángulo azimutal usual [14].

Si el núcleo del átomo de Helio está localizado en uno de los focos ($\mathbf{F} = -R\hat{k}$), entonces las distancias electrón-núcleo son, respectivamente,

$$r_1 = R(\xi_1 + \eta_1), \quad r_2 = R(\xi_2 + \eta_2) \quad (3.1.6)$$

3.2 Selección de la función de onda de prueba

Debido a que el potencial de confinamiento no cambia la forma de las interacciones que se dan en el sistema, la función de onda que se propone es de la siguiente forma

$$\psi_c = \begin{cases} \psi_i = \phi_i(1)\phi_i(2), & 1 < \xi_1, \xi_2 < \xi_0 \\ \psi_e = \phi_e(1)\phi_e(2), & \xi_0 < \xi_1, \xi_2 < \infty \end{cases} \quad (3.2.1a)$$

donde los números 1 y 2 en los argumentos de las funciones de onda se usan para distinguir a las coordenadas de los dos electrones; ψ_i y ψ_e , denotan a las funciones interna y externa, respectivamente, de las regiones limitadas por la superficie esferoidal. De esta manera,

$$\psi_c = \begin{cases} \psi_i = Ae^{-\alpha R(\xi_1+\eta_1)}e^{-\alpha R(\xi_2+\eta_2)}(\xi_0 - \alpha\xi_1)(\xi_0 - \alpha\xi_2), & 1 < \xi_1, \xi_2 < \xi_0 \\ \psi_e = Be^{-\beta R(\xi_1+\xi_2)}e^{-\alpha R(\eta_1+\eta_2)}, & \xi_0 < \xi_1, \xi_2 < \infty \end{cases} \quad (3.2.1b)$$

Esta función contiene dos funciones auxiliares de corte suavizadas en la función de prueba variacional, las cuales tienen un contorno similar al de la caja de confinamiento y permite que la función de onda de prueba satisfaga las condiciones en la frontera.

Las condiciones en la frontera que debe cumplir la función de prueba son:

$$\psi_i|_{\xi_1, \xi_2 = \xi_0} = \psi_e|_{\xi_1, \xi_2 = \xi_0} \quad \text{y} \quad \left. \frac{\partial \psi_i}{\partial \xi_j} \right|_{\xi_1, \xi_2 = \xi_0} = \left. \frac{\partial \psi_e}{\partial \xi_j} \right|_{\xi_1, \xi_2 = \xi_0} \quad ; j = 1, 2 \quad (3.2.2a)$$

las cuales se pueden escribir conjuntamente como una derivada logarítmica que permite realizar el cálculo de forma conveniente

$$\left. \frac{1}{\psi_i} \frac{\partial \psi_i}{\partial \xi_j} \right|_{\xi_1, \xi_2 = \xi_0} = \left. \frac{1}{\psi_e} \frac{\partial \psi_e}{\partial \xi_j} \right|_{\xi_1, \xi_2 = \xi_0} \quad ; j = 1, 2 \quad (3.2.2b)$$

Calculamos la primera derivada de ψ_i con respecto a ξ_j y nos queda

$$\frac{\partial \psi_i}{\partial \xi_j} = \left(-\alpha R - \frac{\alpha}{(\xi_0 - \alpha \xi_j)} \right) \psi_i \quad (3.2.3)$$

de aquí

$$\frac{1}{\psi_i} \frac{\partial \psi_i}{\partial \xi_j} = -\alpha R - \frac{\alpha}{(\xi_0 - \alpha \xi_j)} \quad (3.2.3a)$$

Evaluamos en los límites donde $\xi_j = \xi_0$

$$\left. \frac{1}{\psi_i} \frac{\partial \psi_i}{\partial \xi_j} \right|_{\xi_j = \xi_0} = -\alpha R - \frac{\alpha}{(\xi_0 - \alpha \xi_0)} = -\alpha R - \frac{\alpha}{(1 - \alpha)\xi_0} \quad (3.2.4)$$

Ahora calculamos la primera derivada de ψ_e con respecto a ξ_j y nos queda

$$\frac{\partial \psi_e}{\partial \xi_j} = -\beta R \psi_e \quad (3.2.5)$$

luego,

$$\left. \frac{1}{\psi_e} \frac{\partial \psi_e}{\partial \xi_j} \right|_{\xi_j = \xi_0} = -\beta R \quad (3.2.6)$$

Iguualamos las ecuaciones (3.2.4) y (3.2.6) para encontrar la relación entre los parámetros α y β .

$$-\beta R = -\alpha R - \frac{\alpha}{(1 - \alpha)\xi_0} \quad (3.2.7)$$

despejamos β

$$\beta = \alpha + \frac{\alpha}{(1 - \alpha)R\xi_0} \quad (3.2.8)$$

Este resultado implica que solamente se requiere de un parámetro variacional para optimizar la función de onda de prueba.

Las relaciones entre las constantes de normalización se obtienen aplicando la condición de continuidad de la función de prueba en $\xi_1, \xi_2 = \xi_0$, dada por la primera de las Ecs. (3.2.2a), quedando como

$$Ae^{-\alpha R(\xi_0 + \eta_1)} e^{-\alpha R(\xi_0 + \eta_2)} (\xi_0 - \alpha \xi_0)(\xi_0 - \alpha \xi_0) = B e^{-\beta R(\xi_0 + \xi_0)} e^{-\alpha R(\eta_1 + \eta_2)} \quad (3.2.9)$$

Las exponenciales que contienen a η_1, η_2 se cancelan en ambos lados de la ecuación anterior, quedando la siguiente expresión

$$Ae^{-2\alpha R\xi_0} (1 - \alpha)^2 \xi_0^2 = B e^{-2\beta R\xi_0} \quad (3.2.10)$$

Despejando la constante B nos queda

$$B = A e^{2(\beta - \alpha)R\xi_0} (1 - \alpha)^2 \xi_0^2 \quad (3.2.11)$$

Sustituyendo la expresión (3.2.8) en la ecuación (3.2.11) nos queda

$$B = A e^{2\left(\alpha + \frac{\alpha}{(1 - \alpha)R\xi_0} - \alpha\right)R\xi_0} (1 - \alpha)^2 \xi_0^2 \quad (3.2.11b)$$

Haciendo el álgebra necesaria encontramos que

$$B = A e^{\frac{2\alpha}{(1 - \alpha)}R\xi_0} (1 - \alpha)^2 \xi_0^2 \quad (3.2.12)$$

3.2.1 Constante de normalización

La constante de normalización se calcula con la condición de que la función de onda propuesta, Ec. (3.2.1), esté normalizada a la unidad, es decir

$$\langle \psi_i | \psi_i \rangle + \langle \psi_e | \psi_e \rangle = 1 \quad (3.2.1.1)$$

Sustituyendo

$$\int_{V_{int}} |\psi_i|^2 d\tau_1 d\tau_2 + \int_{V_{ext}} |\psi_e|^2 d\tau_1 d\tau_2 = 1 \quad (3.2.1.1a)$$

donde $d\tau$ denota el diferencial de volumen. Luego,

$$\int_{V_{int}} |\phi_i(1)|^2 |\phi_i(2)|^2 d\tau_1 d\tau_2 + \int_{V_{ext}} |\phi_e(1)|^2 |\phi_e(2)|^2 d\tau_1 d\tau_2 = 1 \quad (3.2.1.1b)$$

Sean

$$I_{N_i} = \frac{1}{A} \int_{V_{int}} |\phi_i(1)|^2 d\tau_1 = \frac{1}{A} \int_{V_{int}} |\phi_i(2)|^2 d\tau_2 \quad (3.2.1.2)$$

$$I_{N_e} = \frac{1}{B} \int_{V_{ext}} |\phi_e(1)|^2 d\tau_1 = \frac{1}{B} \int_{V_{ext}} |\phi_e(2)|^2 d\tau_2 \quad (3.2.1.3)$$

Considerando lo anterior tenemos

$$A^2 I_{N_i}^2 + B^2 I_{N_e}^2 = 1 \quad (3.2.1.3a)$$

Sustituyendo la constante B de la Ec. (3.2.12) en la Ec. (3.2.1.3a) queda

$$A = \frac{1}{\sqrt{I_{N_i}^2 + f^2 I_{N_e}^2}} \quad (3.2.1.4)$$

donde se ha definido $f = e^{\frac{2\alpha}{(1-\alpha)}}(1-\alpha)^2 \xi_0^2$, y las integrales I_{N_i} e I_{N_e} son de la forma

$$\begin{aligned} I_{N_i} &= \int_1^{\xi_0} \int_{-1}^1 \int_0^{2\pi} e^{-2\alpha R(\xi+\eta)} (\xi_0 - \alpha\xi)^2 R^3 (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta d\varphi \\ &= 2\pi R^3 \int_1^{\xi_0} \int_{-1}^1 e^{-2\alpha R(\xi+\eta)} (\xi_0 - \alpha\xi)^2 R^3 (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta \end{aligned} \quad (3.2.1.5)$$

$$\begin{aligned} I_{N_e} &= \int_{\xi_0}^{\infty} \int_{-1}^1 \int_0^{2\pi} e^{-2\beta R\xi} e^{-2\alpha R\eta} R^3 (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta d\varphi \\ &= 2\pi R^3 \int_{\xi_0}^{\infty} \int_{-1}^1 e^{-2R(\beta\xi+\alpha\eta)} (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta \end{aligned} \quad (3.2.1.6)$$

3.3 Energía

3.3.1 Energía cinética

La forma de la función propuesta nos permite escribir:

$$\nabla_1^2 \psi_i = \phi_i(2) \nabla_1^2 \phi_i(1) \quad (3.3.1.1)$$

$$\nabla_2^2 \psi_i = \phi_i(1) \nabla_2^2 \phi_i(2) \quad (3.3.1.2)$$

La energía cinética promedio dentro del esferoide es

$$\langle T_i \rangle = -\frac{1}{2} \int_{V_{int}} \psi_i^* \nabla_1^2 \psi_i d\tau_1 d\tau_2 - \frac{1}{2} \int_{V_{int}} \psi_i^* \nabla_2^2 \psi_i d\tau_1 d\tau_2 \quad (3.3.1.3)$$

o,

$$\begin{aligned} \langle T_i \rangle = & -\frac{1}{2} \int_{V_{int}} |\phi_i(2)|^2 d\tau_2 \int_{V_{int}} \phi_i^*(1) \nabla_1^2 \phi_i(1) d\tau_1 \\ & - \frac{1}{2} \int_{V_{int}} |\phi_i(1)|^2 d\tau_1 \int_{V_{int}} \phi_i^*(2) \nabla_2^2 \phi_i(2) d\tau_2 \end{aligned} \quad (3.3.1.3a)$$

Pero como se estableció en la Ec. (3.2.1.2), $I_{N_i} = \frac{1}{A} \int_{V_{int}} |\phi_i(1)|^2 d\tau_1 = \frac{1}{A} \int_{V_{int}} |\phi_i(2)|^2 d\tau_2$.

Sustituyendo en la Ec. (3.3.1.3a) tenemos

$$\langle T_i \rangle = -\frac{A^2}{2} I_{N_i} I_{T_i} - \frac{A^2}{2} I_{N_i} I_{T_i} = -A^2 I_{N_i} I_{T_i} \quad (3.3.1.4)$$

donde

$$I_{T_i} = \frac{1}{A} \int_{V_{int}} \phi_i^*(1) \nabla_1^2 \phi_i(1) d\tau_1 = \frac{1}{A} \int_{V_{int}} \phi_i^*(2) \nabla_2^2 \phi_i(2) d\tau_2 \quad (3.3.1.5)$$

o bien,

$$I_{T_i} = \int_1^{\xi_0} \int_{-1}^1 \int_0^{2\pi} e^{-\alpha R(\xi+\eta)} (\xi_0 - \alpha\xi) \{ \nabla^2 [e^{-\alpha R(\xi+\eta)} (\xi_0 - \alpha\xi)] \} R^3 (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta d\varphi \quad (3.3.1.6)$$

Resolviendo la integral con respecto al ángulo φ nos queda

$$I_{T_i} = 2\pi R^3 \int_1^{\xi_0} \int_{-1}^1 e^{-\alpha R(\xi+\eta)} (\xi_0 - \alpha\xi) \{ \nabla^2 [e^{-\alpha R(\xi+\eta)} (\xi_0 - \alpha\xi)] \} R^3 (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta \quad (3.3.1.7)$$

con

$$\nabla^2 \equiv \frac{1}{R^2(\xi^2 - \eta^2)} \left[\frac{\partial}{\partial \xi} (\xi^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \xi} + \frac{\partial}{\partial \eta} (1 - \eta^2) \frac{\partial}{\partial \eta} + \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(\frac{\xi^2 - \eta^2}{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \right) \frac{\partial}{\partial \varphi} \right] \quad (3.3.1.8)$$

De la misma manera calculamos la energía cinética afuera del esferoide

$$\langle T_e \rangle = -B^2 I_{N_e} I_{T_e} = -A^2 f^2 I_{N_e} I_{T_e} \quad (3.3.1.9)$$

donde

$$I_{T_e} = 2\pi R^3 \int_{\xi_0}^{\infty} \int_{-1}^1 e^{-R(\beta\xi + \alpha\eta)} \nabla^2 [e^{-R(\beta\xi + \alpha\eta)}] (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta \quad (3.3.1.10)$$

3.3.2 Energía potencial atractiva

La energía potencial atractiva interna la podemos calcular como sigue

$$\langle V_i \rangle = - \left\langle \psi_i \left| \frac{Z}{r_1} + \frac{Z}{r_2} \right| \psi_i \right\rangle \quad (3.3.2.1)$$

o,

$$\begin{aligned} \langle V_i \rangle &= -Z \left\langle \psi_i \left| \frac{1}{r_1} \right| \psi_i \right\rangle - Z \left\langle \psi_i \left| \frac{1}{r_2} \right| \psi_i \right\rangle \\ &= -Z \langle \phi_i(2) | \phi_i(2) \rangle \left\langle \phi_i(1) \left| \frac{1}{r_1} \right| \phi_i(1) \right\rangle - Z \langle \phi_i(1) | \phi_i(1) \rangle \left\langle \phi_i(2) \left| \frac{1}{r_2} \right| \phi_i(2) \right\rangle \\ &= -2ZA^2 I_{N_i} I_i \end{aligned} \quad (3.3.2.2)$$

donde

$$I_i = \frac{1}{A} \left\langle \phi_i(1) \left| \frac{1}{r_1} \right| \phi_i(1) \right\rangle = \frac{1}{A} \left\langle \phi_i(2) \left| \frac{1}{r_2} \right| \phi_i(2) \right\rangle \quad (3.3.2.3)$$

o bien,

$$I_i = \int_0^{\xi_0} \int_{-1}^1 \int_0^{2\pi} \frac{1}{R(\xi + \eta)} e^{-2\alpha R(\xi + \eta)} (\xi_0 - \alpha\xi)^2 R^3 (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta d\varphi \quad (3.3.2.4)$$

Resolviendo la integral con respecto al ángulo φ nos queda

$$I_i = 2\pi R^2 \int_{-1}^1 \int_{-1}^1 e^{-2\alpha R(\xi + \eta)} (\xi_0 - \alpha\xi)^2 (\xi - \eta) d\xi d\eta \quad (3.3.2.5)$$

La energía potencial atractiva externa es

$$\langle V_e \rangle = - \left\langle \psi_e \left| \frac{Z}{r_1} + \frac{Z}{r_2} \right| \psi_e \right\rangle \quad (3.3.2.6)$$

$$\begin{aligned} \langle V_e \rangle &= -Z \left\langle \psi_e \left| \frac{1}{r_1} \right| \psi_e \right\rangle - Z \left\langle \psi_e \left| \frac{1}{r_2} \right| \psi_e \right\rangle \\ &= -Z \langle \phi_e(2) | \phi_e(2) \rangle \left\langle \phi_e(1) \left| \frac{1}{r_1} \right| \phi_e(1) \right\rangle \\ &\quad - Z \langle \phi_e(1) | \phi_e(1) \rangle \left\langle \phi_e(2) \left| \frac{1}{r_2} \right| \phi_e(2) \right\rangle = -2ZB^2 I_{N_e} I_e \\ &= -2ZA^2 f^2 I_{N_e} I_e \end{aligned} \quad (3.3.2.7)$$

donde

$$I_e = \frac{1}{B} \left\langle \phi_e(1) \left| \frac{1}{r_1} \right| \phi_e(1) \right\rangle = \frac{1}{B} \left\langle \phi_e(2) \left| \frac{1}{r_2} \right| \phi_e(2) \right\rangle \quad (3.3.2.8)$$

o bien,

$$I_e = \int_{\xi_0}^{\infty} \int_{-1}^1 \int_0^{2\pi} \frac{1}{R(\xi + \eta)} e^{-2R(\beta\xi + \alpha\eta)} (\xi^2 - \eta^2) R^3 d\xi d\eta d\varphi \quad (3.3.2.9)$$

Resolviendo la integral con respecto al ángulo φ nos queda

$$I_e = 2\pi R^2 \int_{\xi_0}^{\infty} \int_{-1}^1 e^{-2R(\beta\xi + \alpha\eta)} (\xi - \eta) d\xi d\eta \quad (3.3.2.10)$$

3.3.3 Energía potencial repulsiva entre electrones

El potencial repulsivo electrón-electrón puede escribirse en estas coordenadas como un desarrollo en serie de productos de polinomios asociados de Legendre, $P_l^m(\eta_i)$

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1}{R} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sum_{m=0}^l \epsilon_m i^m \left[\frac{(l-m)!}{(l+m)!} \right]^2 \cos m(\varphi_1 - \varphi_2) P_l^m(\eta_1) P_l^m(\eta_2) f_l^m(\xi_1, \xi_2) \quad (3.3.3.1)$$

donde

$$f_l^m(\xi_1, \xi_2) = \begin{cases} P_l^m(\xi_2) Q_l^m(\xi_1) & \text{si } \xi_1 > \xi_2 \\ P_l^m(\xi_1) Q_l^m(\xi_2) & \text{si } \xi_2 > \xi_1 \end{cases} \quad (3.3.3.2)$$

ϵ_m es el factor de Neumann: $\epsilon_0 = 1, \epsilon_n = 2$ ($n = 1, 2, 3, \dots$) y $Q_l^m(\xi_i)$ son las funciones asociadas de Legendre de segundo tipo [15].

El promedio de la energía repulsiva interna se puede calcular como sigue

$$\langle V_{12}^i \rangle = \langle \Psi_i | \frac{1}{r_{12}} | \Psi_i \rangle = \langle \phi_i(1) \phi_i(2) | \frac{1}{r_{12}} | \phi_i(1) \phi_i(2) \rangle \quad (3.3.3.3)$$

$$\begin{aligned}
\langle V_{12}^i \rangle &= \int_{V_{int}} \frac{|\phi_i(1)|^2 |\phi_i(2)|^2}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \\
&= A^2 \int_1^{\xi_0} \int_{-1}^1 \int_0^{2\pi} \int_1^{\xi_0} \int_{-1}^1 \int_0^{2\pi} e^{-2\alpha R(\xi_1 + \eta_1)} (\xi_0 - \alpha \xi_1)^2 e^{-2\alpha R(\xi_2 + \eta_2)} \\
&\quad \times (\xi_0 - \alpha \xi_2)^2 \frac{1}{R} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sum_{m=0}^l \epsilon_m i^m \left[\frac{(l-m)!}{(l+m)!} \right]^2 \cos m(\varphi_1 - \varphi_2) \\
&\quad \times P_l^m(\eta_1) P_l^m(\eta_2) f_l^m(\xi_1, \xi_2) R^3 (\xi_1^2 - \eta_1^2) \\
&\quad \times R^3 (\xi_2^2 - \eta_2^2) d\xi_1 d\eta_1 d\varphi_1 d\xi_2 d\eta_2 d\varphi_2
\end{aligned} \tag{3.3.3.4}$$

La integración sobre el ángulo φ da el resultado siguiente

$$\int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \cos m(\varphi_1 - \varphi_2) d\varphi_1 d\varphi_2 = \begin{cases} (2\pi)^2 & m = 0 \\ 0 & m \neq 0 \end{cases} \tag{3.3.3.5}$$

Entonces

$$\begin{aligned}
\langle V_{12}^i \rangle &= (2\pi)^2 A^2 R^5 \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \int_1^{\xi_0} \int_{-1}^1 \int_1^{\xi_0} \int_{-1}^1 e^{-2\alpha R(\xi_1 + \eta_1)} e^{-2\alpha R(\xi_2 + \eta_2)} (\xi_0 - \alpha \xi_1)^2 \\
&\quad \times (\xi_0 - \alpha \xi_2)^2 P_l(\eta_1) P_l(\eta_2) f_l(\xi_1, \xi_2) (\xi_1^2 - \eta_1^2) \\
&\quad \times (\xi_2^2 - \eta_2^2) d\xi_1 d\eta_1 d\xi_2 d\eta_2
\end{aligned} \tag{3.3.3.6}$$

con

$$f_l(\xi_1, \xi_2) = \begin{cases} P_l(\xi_2) Q_l(\xi_1) & \xi_1 > \xi_2 \\ P_l(\xi_1) Q_l(\xi_2) & \xi_2 > \xi_1 \end{cases} \tag{3.3.3.7}$$

Tomando en cuenta las consideraciones anteriores, el promedio del potencial interno queda

$$\begin{aligned}
\langle V_{12}^i \rangle &= (2\pi)^2 A^2 R^5 \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \int_1^{\xi_0} \int_1^{\xi_0} e^{-2\alpha R(\xi_1 + \eta_1)} e^{-2\alpha R(\xi_2 + \eta_2)} (\xi_0 - \alpha \xi_1)^2 \\
&\quad \times (\xi_0 - \alpha \xi_2)^2 f_l(\xi_1, \xi_2) [M_0^2 \xi_1^2 \xi_2^2 - M_0 M_2 (\xi_1^2 + \xi_2^2) + M_2^2] d\xi_1 d\xi_2
\end{aligned} \tag{3.3.3.8}$$

donde

$$M_0 = \int_{-1}^1 e^{-2\alpha R \eta} P_l(\eta) d\eta = 2i^l j_l(i2\alpha R) \quad (3.3.3.9)$$

$$\begin{aligned} M_2 &= \int_{-1}^1 \eta^2 e^{-2\alpha R \eta} P_l(\eta) d\eta \\ &= 2 \left[\frac{(l+1)(l+2)}{(2l+1)(2l+3)} i^{l+2} j_{l+2}(i2\alpha R) + \frac{(2l^2+2l-1)}{(2l-1)(2l+3)} i^l j_l(i2\alpha R) \right. \\ &\quad \left. + \frac{l(l-1)}{(2l-1)(2l+1)} i^{l-2} j_{l-2}(i2\alpha R) \right] \end{aligned} \quad (3.3.3.10)$$

con $j_l(x)$ la función esférica de Bessel de orden l [11].

Pasamos a calcular la energía potencial repulsiva externa:

$$\langle V_{12}^e \rangle = \langle \psi_e | \frac{1}{r_{12}} | \psi_e \rangle = B^2 \langle \phi_e(1) \phi_e(2) | \frac{1}{r_{12}} | \phi_e(1) \phi_e(2) \rangle \quad (3.3.3.11)$$

$$\begin{aligned} \langle V_{12}^e \rangle &= \int_{V_{ext}} \frac{|\phi_e(1)|^2 |\phi_e(2)|^2}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \\ &= B^2 \int_{\xi_0}^{\infty} \int_{-1}^1 \int_0^{2\pi} \int_{\xi_0}^{\infty} \int_{-1}^1 \int_0^{2\pi} e^{-2\beta R(\xi_1+\xi_2)} e^{-2\alpha R(\eta_1+\eta_2)} \\ &\quad \times \frac{1}{R} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sum_{m=0}^{\infty} \epsilon_m i^m \left[\frac{(l-m)!}{(l+m)!} \right]^2 \cos m(\varphi_1 - \varphi_2) \\ &\quad \times P_l^m(\eta_1) P_l^m(\eta_2) f_l^m(\xi_1, \xi_2) R^3(\xi_1^2 - \eta_1^2) \\ &\quad \times R^3(\xi_2^2 - \eta_2^2) d\xi_1 d\eta_1 d\varphi_1 d\xi_2 d\eta_2 d\varphi_2 \end{aligned} \quad (3.3.3.12)$$

Integrando sobre el ángulo φ , con ayuda de la Ec. (3.3.3.5) obtenemos

$$\begin{aligned} \langle V_{12}^e \rangle = & (2\pi)^2 B^2 R^5 \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \int_{\xi_0}^{\infty} \int_{-1}^1 \int_{\xi_0}^{\infty} \int_{-1}^1 e^{-2\beta R(\xi_1+\xi_2)} e^{-2\alpha R(\eta_1+\eta_2)} P_l(\eta_1) P_l(\eta_2) \\ & \times f_l(\xi_1, \xi_2) (\xi_1^2 - \eta_1^2) (\xi_2^2 - \eta_2^2) d\xi_1 d\eta_1 d\xi_2 d\eta_2 \end{aligned} \quad (3.3.3.13)$$

El promedio del potencial externo queda

$$\begin{aligned} \langle V_{12}^e \rangle = & (2\pi)^2 B^2 R^5 \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \int_{\xi_0}^{\infty} \int_{\xi_0}^{\infty} e^{-2\beta R\xi_1} e^{-2\beta R\xi_2} f_l(\xi_1, \xi_2) [M_0^2 \xi_1^2 \xi_2^2 \\ & - M_0 M_2 (\xi_1^2 + \xi_2^2) + M_2^2] d\xi_1 d\xi_2 \end{aligned} \quad (3.3.3.14)$$

3.3.4 Potencial de escalón

El efecto promedio del potencial de confinamiento externo, V_c , se calcula como sigue:

$$\langle V_c \rangle = \langle \psi_e | V_0 | \psi_e \rangle = \langle \phi_e(1) \phi_e(2) | V_0 | \phi_e(1) \phi_e(2) \rangle \quad (3.3.4.1)$$

o,

$$\begin{aligned} \langle V_c \rangle = & \int_{V_{ext}} |\phi_e(1)|^2 |\phi_e(2)|^2 V_0 d\tau_1 d\tau_2 = V_0 \int_{V_{ext}} |\phi_e(1)|^2 d\tau_1 \int_{V_{ext}} |\phi_e(2)|^2 d\tau_2 \\ & = B^2 V_0 I_{N_e}^2 \end{aligned} \quad (3.3.4.2)$$

donde la constante B está dada por la Ec. (3.2.12) y la integral I_{N_e} por la Ec. (3.2.1.6).

3.3.5 Energía del estado base

El valor esperado del hamiltoniano usado para estimar la energía del estado base se obtuvo sumando todas las contribuciones debidas a las interacciones presentes en el átomo, incluyendo el potencial externo de confinamiento. Para realizar el cálculo de cada una de las integrales que contienen estas contribuciones se desarrolló un programa usando el software

Mathematica; se realizó el proceso de minimización del valor esperado del hamiltoniano con respecto al parámetro variacional α , manteniendo fijo el valor de la distancia del foco al origen, R (núcleo atómico fijo), para una colección de valores constantes ξ_0 de la coordenada esferoidal, que definen el tamaño de la caja, así como también para distintos valores del potencial de confinamiento V_0 . La energía total promedio del átomo es:

$$\langle E \rangle = \langle T_i \rangle + \langle T_e \rangle + \langle V_i \rangle + \langle V_e \rangle + \langle V_{12}^i \rangle + \langle V_{12}^e \rangle + \langle V_c \rangle \quad (3.3.4.3)$$

En la Figura 9, se muestra el comportamiento de la energía del estado base para el átomo de Helio confinado en una caja esferoidal penetrable como una función del semieje mayor del esferoide, $R\xi_0$, para algunos valores seleccionados del potencial de confinamiento. El núcleo del átomo está fijo en el foco localizado en $\mathbf{F} = -R\hat{k}$, la distancia del foco al origen es $R = 0.5$ bohr.

Las distintas curvas de energía crecen monótonamente desde su valor asintótico -2.84765625 hartrees, que corresponde a la energía del átomo libre (Ec. 2.3.4.5), alcanzando valores positivos, a medida que el semieje mayor decrece. En la Figura 9 sólo se ha graficado el intervalo $[0.5, 2.75]$ bohrs, con el propósito de describir lo que ocurre en la región denominada de confinamiento fuerte, en la cual las curvas empiezan a separarse. En esta región, para cada valor del potencial de confinamiento, V_0 , la energía del átomo adquiere valores positivos hasta llegar a un valor límite por debajo de dicho potencial.

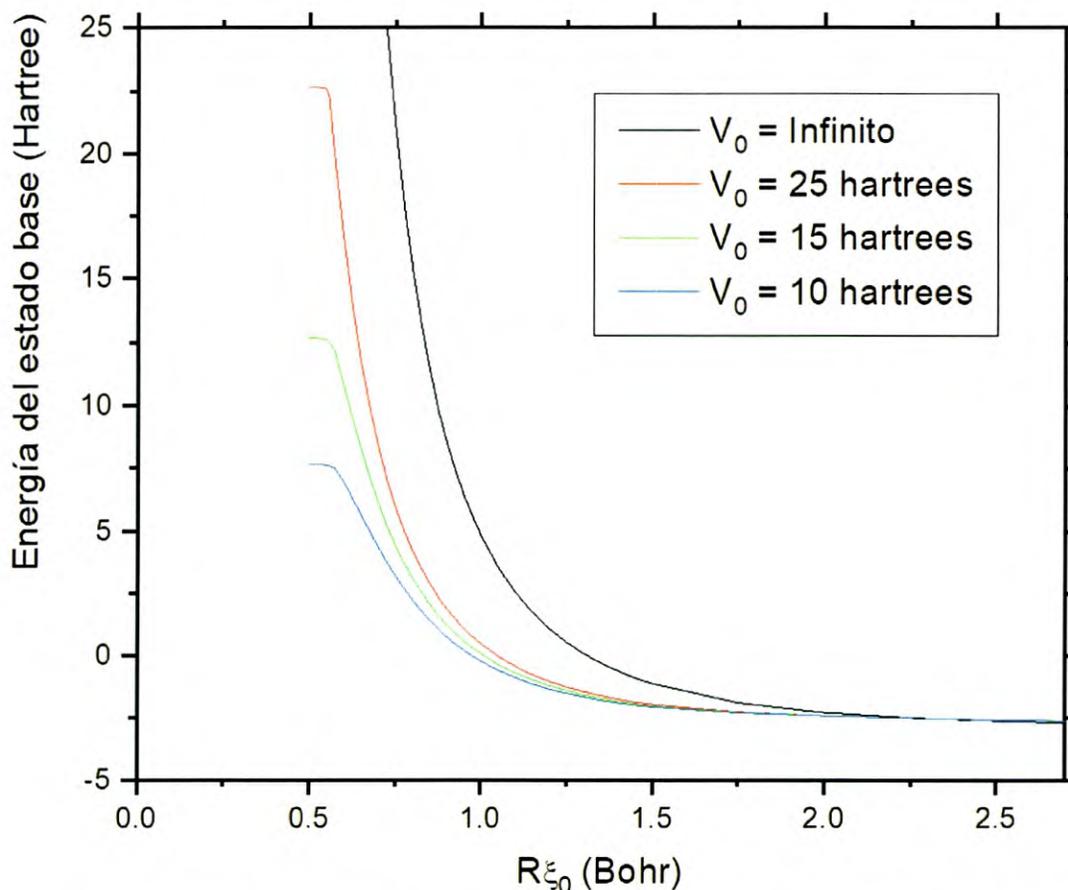


Figura 9. Gráfica de la energía del estado base del átomo de Helio confinado en una caja esferoideal penetrable como una función del semieje mayor del esferoide, $R\xi_0$, para algunos valores seleccionados del potencial de confinamiento V_0 , con $R = 0.5$ bohr.

En las Tablas I, II, III y IV se muestran los resultados de las contribuciones de las energías cinética y potencial a la energía total del estado base del átomo de Helio confinado en una caja esferoideal penetrable, para algunos valores seleccionados del potencial de confinamiento V_0 . El núcleo del átomo está fijo en el foco del esferoide localizado en $\mathbf{F} = -R\hat{k}$. La distancia del foco al origen es $R = 0.5$ bohrs.

La región de confinamiento espacial mostrada en las Tablas I-IV, considerada para el análisis, corresponde al intervalo en la coordenada esferoideal $1 \leq \xi_0 \leq 5$; en este intervalo, el semieje mayor del esferoide está limitado a los valores $0.5 \leq R\xi_0 \leq 2.5$ bohrs.

$V_0 = 10$ (Hartree) y $R = 0.5$ (Bohr)

ξ_0	$R\xi_0$	α	Energía Cinética	Potencial Atractivo	Potencial Repulsivo	Potencial de Confinamiento	Energía Total
1	0.5	0.364102204	1.782859855	-4.980101006	0.857423731	10	7.66018258
1.5	0.75	0.677344136	7.101224215	-8.825152677	1.850711537	3.129348148	3.256131222
2	1	0.694960221	5.473723259	-7.995040509	1.540680624	0.786663293	-0.193973333
2.5	1.25	0.706419852	3.953290185	-7.029200831	1.291364418	0.285046161	-1.499500066
3	1.5	0.720256744	3.052634549	-6.333378535	1.128061861	0.110692059	-2.041990066
3.5	1.75	0.743589902	2.542150762	-5.888401214	1.024878652	0.035728031	-2.28564377
4	2	0.792951206	2.339824648	-5.731744605	0.979031384	0.005307428	-2.407581145
4.5	2.25	0.873552776	2.381902989	-5.858842477	0.987136754	0.000136063	-2.489666671
5	2.5	0.943062635	2.425099183	-5.977533679	0.998042068	5.22991E-07	-2.554391905

Tabla I. Energías en el átomo de He confinado para algunos valores arbitrarios de ξ_0 .

$V_0 = 15$ (Hartree) y $R = 0.5$ (Bohr)

ξ_0	$R\xi_0$	α	Energía Cinética	Potencial Atractivo	Potencial Repulsivo	Potencial de Confinamiento	Energía Total
1	0.5	0.364102204	1.782859855	-4.980101006	0.857423731	15	12.66018258
1.5	0.75	0.712184419	9.043690466	-9.561790995	2.004223105	3.022800089	4.508922665
2	1	0.719951681	6.038473109	-8.261462485	1.585608508	0.756602114	0.119221246
2.5	1.25	0.727760954	4.21108134	-7.192693114	1.317413927	0.279202214	-1.384995634
3	1.5	0.738920612	3.200810196	-6.455811796	1.147397132	0.110499752	-1.997104716
3.5	1.75	0.758601835	2.632728473	-5.980290751	1.039539965	0.037169434	-2.270852879
4	2	0.800234222	2.378026843	-5.775877909	0.986252494	0.006386589	-2.405211983
4.5	2.25	0.874049817	2.384451374	-5.861901359	0.987651315	0.000199208	-2.489599462
5	2.5	0.943067032	2.42512125	-5.977560241	0.998046563	7.84117E-07	-2.554391643

Tabla II. Energías en el átomo de He confinado para algunos valores arbitrarios de ξ_0 .

$V_0 = 25$ (Hartree) y $R=0.5$ (Bohr)

ξ_0	$R\xi_0$	α	Energía Cinética	Potencial Atractivo	Potencial Repulsivo	Potencial de Confinamiento	Energía Total
1	0.5	0.364102204	1.782859855	-4.980101006	0.857423731	25	22.66018258
1.5	0.75	0.750106459	11.31374685	-10.22358594	2.1390298	2.75871156	5.987902275
2	1	0.74882663	6.686062949	-8.534598345	1.631851849	0.71088413	0.494200583
2.5	1.25	0.753050172	4.51778861	-7.378747406	1.347539442	0.268401867	-1.245017486
3	1.5	0.76128658	3.381361829	-6.602108766	1.170884234	0.108830605	-1.941032099
3.5	1.75	0.776876124	2.745525922	-6.093337603	1.057797651	0.038511593	-2.251502438
4	2	0.810165945	2.430904509	-5.836501218	0.996220489	0.00778286	-2.401593359
4.5	2.25	0.874986461	2.389259508	-5.867667911	0.988621593	0.000317115	-2.489469695
5	2.5	0.943074262	2.425157537	-5.977603917	0.998053953	1.30585E-06	-2.554391121

Tabla III. Energías en el átomo de He confinado para algunos valores arbitrarios de ξ_0 .

$V_0 = \text{infinito}$ (Hartree) y $R=0.5$ (Bohr)

ξ_0	$R\xi_0$	α	Energía Cinética	Potencial Atractivo	Potencial Repulsivo	Potencial de Confinamiento	Energía Total
1.001	0.5005	0.002290394	17992.50579	-12.0031616	8.81727057	∞	17989.31989
1.5	0.75	0.924205738	30.95724163	-12.70135092	2.772409606	∞	21.02830031
2	1	1.174593881	14.0447593	-11.34113943	2.135883209	∞	4.83950308
2.5	1.25	1.193391002	8.704737198	-9.924849416	1.777722008	∞	0.55760979
3	1.5	1.188282597	6.249140434	-8.903449469	1.550689248	∞	-1.103619786
3.5	1.75	1.193365834	4.927368396	-8.199034021	1.399976352	∞	-1.871689273
4	2	1.210759336	4.156564375	-7.718489918	1.297685805	∞	-2.264239739
4.5	2.25	1.236902864	3.687953006	-7.394298946	1.227713917	∞	-2.478632023
5	2.5	1.267740752	3.396913009	-7.178522819	1.179801315	∞	-2.601808495

Tabla IV. Energías en el átomo de He confinado para algunos valores arbitrarios de ξ_0 .

Los renglones de las Tablas I - IV, correspondientes a los distintos valores de la coordenada ξ_0 , suman las contribuciones de la energía cinética y de las energías potenciales asociadas a cada una de las interacciones presentes, incluyendo a V_0 , para dar como resultado la energía total, E_0 (última columna). La energía total aumenta, cuando ξ_0 disminuye desde 5 hasta 1. Para el caso donde el potencial de confinamiento es $V_0 = 10$ hartrees (Tabla I), la energía total va de -2.554391905 hartrees hasta 7.66018258 hartrees; para $V_0 = 15$ hartrees (Tabla II), va desde -2.554391643 hartrees hasta 12.66018258 hartrees; para $V_0 = 25$ hartrees (Tabla III), va desde -2.554391121 hartrees hasta 22.66018258 hartrees; y finalmente para $V_0 = \infty$ (Tabla IV), va desde -2.601808495 hartrees hasta 17989.31989 hartrees.

En las Tablas I – III, es pertinente hacer notar que, para el menor valor de la coordenada esferoidal, $\xi_0 = 1$, las contribuciones de la energía cinética y de las energías potenciales (asociadas a las interacciones atractiva y repulsiva), se vuelven independientes del potencial de confinamiento, esto es, la diferencia de la energía debida al potencial de confinamiento y la energía total, $\Delta E = V_0 - E_0 = 2.33981742$ hartrees, es una constante.

Conclusiones

En este trabajo se calculó la energía del estado base del átomo de Helio libre y también se realizó un estudio del comportamiento de la energía del estado base del átomo de Helio confinado con un potencial finito, utilizando el método variacional directo, considerando la aproximación de Born-Oppenheimer y proponiendo como función de onda de prueba el producto de dos funciones de tipo hidrogenoide. De manera que, para resolver de forma aproximada la ecuación de Schrödinger para el sistema confinado, se necesitó incluir una función de corte suavizada con el fin de proporcionar a la función de prueba y a su derivada la posibilidad de satisfacer las condiciones de continuidad en la frontera.

Se realizó el cálculo de la energía cinética de los dos electrones del átomo de Helio, la energía potencial atractiva entre cada uno de los electrones y el núcleo atómico, la energía potencial repulsiva entre los dos electrones y se obtuvo el valor de la energía del estado base del sistema para diferentes valores del potencial de confinamiento.

En las curvas de energía de la Figura 9, se puede notar que el dominio mostrado corresponde casi en su totalidad al denominado régimen de confinamiento espacial fuerte, en el cual conforme el semieje mayor ($R\xi_0$) disminuye de tamaño, la energía del átomo aumenta, y para los diferentes valores del potencial de confinamiento las curvas de energía se separan. Este comportamiento puede describirse en términos de la excentricidad de la región esferoidal de confinamiento, la cual está dada por la expresión $\epsilon = 1/\xi_0$ con ξ_0 definido en el intervalo $1 \leq \xi_0 < \infty$. Así, en el límite de valores de ξ_0 muy grandes, la excentricidad tiende a cero, lo cual corresponde a que el esferoide se torne una esfera; en cambio, en el límite en que $\xi_0 = 1$ la excentricidad vale 1, o sea, se forma una aguja.

En este límite, $\xi_0 = 1$, el volumen de la caja esferoidal ($v = 4\pi R^3 \xi_0 (\xi_0^2 - 1)/3$) es cero, entonces los dos electrones deben encontrarse con mayor probabilidad en la región del potencial escalón; el núcleo sigue fijo en el foco (la distancia interfocal aún es $2R$, dentro de la aguja de longitud $2R\xi_0 = 2R$). En el primer renglón de las Tablas I-III, puede notarse que la magnitud de la energía cinética y las magnitudes de las energías de interacción núcleo-

electrón y electrón-electrón disminuyen, lo cual puede interpretarse como un aumento de la distancia de separación entre los dos electrones y entre los electrones y el núcleo.

Referencias.

- [1] Aznabayev, D. T., Bekbaev, A. K., Ishmukhamedov, I. S., and Korobov, V. I., *Phys. Particles and Nuclei Lett.*, **12** (5), 689–694 (2015).
- [2] Montgomery Jr., H. E., Pupyshv, V. I., *Phys. Lett. A*, **377**, 2880–2883 (2013).
- [3] Vidal-Cuadras, A., Casas, M., Ortega, M., *Am. J. Phys.*, **47**, 787 (1979).
- [4] De la Peña, L., *Introducción a la Mecánica Cuántica*, 3ª ed., Fondo de Cultura Económica, México (2006), pág. 680.
- [5] Marín, J. L., Cruz, S. A., *J. Phys. B: At. Mol. Op. Phys.*, **25**, 4365-4371 (1992).
- [6] Ludeña, E. V., *J. Chem. Phys.*, **69**, 1770-1775 (1978).
- [7] Ludeña, E. V., Gregory, M., *J. Chem. Phys.*, **71**, 2235-2240 (1979).
- [8] Gorecki, J., Byers Brown, W., *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **21**, 403-410 (1988).
- [9] Ley-Koo, E., Flores-Flores, A., *Int. J. Quant. Chem.*, **66**, 123-130 (1998).
- [10] Ley-Koo, E., Volke-Sepúlveda, K. P., *Int. J. Quant. Chem.*, **65**, 269-275 (1997).
- [11] Corella-Madueño, A., Rosas, R. A., Marín, J. L., and Riera, R., *Int. J. Quant. Chem.*, **77**, 509–515 (2000).
- [12] Griffiths, D. J., *Introduction to Quantum Mechanics*, 2nd ed., Pearson/Prentice Hall, USA (2005), pág. 293.
- [13] Born, R., Oppenheimer, M., “Zur quantentheorie der molekeln”, *Ann. Physik*, **84**, 457-484 (1927).
- [14] Arfken, G., *Mathematical Methods for Physicists*, 2nd ed., Academic Press, USA (1970), pág. 103-107.
- [15] Morse, P. M., Feshbach, H., *Methods of Theoretical Physics*, Part II, McGraw-Hill, New York (1953), pág. 1291–1292.