



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

ATOMO DE HELIO CONFINADO EN CAJAS PARABOLOIDALES

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
F I S I C A
P R E S E N T A :
ANA FLORES FLORES



FACULTAD DE CIENCIAS UNAM

DIRECTOR DE TESIS: DR. EUGENIO LEY KOO

2004



FACULTAD DE CIENCIAS SECCION ESCOLAR



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO
AVENIDA 14
MÉXICO

ACT. MAURICIO AGUILAR GONZÁLEZ
Jefe de la División de Estudios Profesionales de la
Facultad de Ciencias
Presente

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo escrito:
"Atomo de Helio confinado en cajas paraboloidales"

realizado por Flores Flores Ana

con número de cuenta 8300004-3 , quien cubrió los créditos de la carrera de: Física.

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de Tesis
Propietario

Dr. Eugenio Ley Koo

Propietario

Dra. María de los Angeles Ortiz Flores

Propietario

Dr. Salvador Antonio Cruz Jiménez

Suplente

Dra. Karen Volke Sepúlveda

Suplente

M. en E. S. José Catarino Miguel Nuñez Cabrera

Consejo Departamental de Física

DRA. PATRICIA GOLDSTEIN MENACHE
Coordinadora de Licenciatura en Física
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

A Hugo con amor

A través de estas líneas quiero expresar mi agradecimiento a quienes han contribuido para que este trabajo llegue a buen fin.

A Sergio, por todo lo que somos y hemos compartido

A Hugo, por sus juegos y sonrisas

A mi Padre en su memoria

A mi Mamá, por su amor

A mis hermanos, por su apoyo y cariño

A mi familia

A mis amigos

A Alex, por sus preguntas

A Lourdes y Alberto, por hacerme sentir en casa

A mis maestros, por su ejemplo

A la UNAM a quien debo mi formación

Agradezco todo el apoyo y paciencia de mi director de tesis Dr. Eugenio Ley Koo

A mis sinodales quienes leyeron el trabajo e hicieron las correcciones pertinentes

A Dios

**Átomo de helio confinado
en cajas paraboloidales**

Índice

Capítulo 1. Introducción

1.1 Motivación y objetivo de la tesis	1
1.2 Antecedentes	2
1.3 Contenido del trabajo	8

Capítulo 2. Solución variacional para el estado base del átomo de helio dentro de cajas con paredes paraboloidales

2.1 Introducción	10
2.2 Formulación del modelo	11
2.3 Solución variacional para la energía del estado base del átomo de helio	15

Capítulo 3. Propiedades atómicas del helio comprimido

3.1 Presión	25
3.2 Momento cuadrupolar	27
3.3 Polarizabilidad	32

Capítulo 4. Resultados y conclusiones

4.1 Energía	36
4.2 Presión, momento cuadrupolar y polarizabilidad	42
4.3 Conclusiones	48

Bibliografía	50
Apéndice I. Desarrollo armónico del potencial de Coulomb en coordenadas paraboloidales	I
Apéndice II. Programas de Cómputo	IX

CAPÍTULO 1

Introducción

1.1 Motivación y objetivo de la tesis

Para estudiar el comportamiento de átomos en el interior de sólidos se han desarrollado desde hace ya varios años modelos que tratan de reproducir la situación de confinamiento a que se ve sometido el átomo por sus vecinos en el sólido, debido a que la simple presencia de éstos origina una redistribución en la carga electrónica del átomo huésped y un cambio en sus propiedades. Estos estudios han encontrado aplicaciones en diferentes ramas de la física, pues el efecto de confinamiento se manifiesta en varios sistemas a nivel molecular y atómico; por ejemplo, en la física del estado sólido para estudiar la constitución interna de un metal o para modelar el comportamiento de impurezas en una red cristalina. Asimismo el efecto que producen presiones muy altas sobre la materia en su fase condensada puede ser analizado mediante este tipo de representaciones.

El objetivo de este trabajo es el estudio del átomo de helio confinado en un espacio limitado por paredes paraboloidales, que representan la acción que los átomos vecinos ejercen sobre el átomo de interés.

El átomo de helio confinado dentro de cajas esféricas ha sido investigado para modelar los efectos de la presión en átomos con más de un electrón, sin embargo, las limitaciones encontradas en la geometría esférica para el átomo de hidrógeno sugieren que

la investigación debe dirigirse ahora hacia el estudio de átomos confinados en regiones con fronteras alternativas.

Este trabajo es el primero en el que se analiza un átomo de más de un electrón confinado dentro de una región no esférica¹. El problema se resuelve por el método variacional en el cual se emplean funciones de prueba cuya viabilidad ha sido probada para el caso de átomos hidrogenoides confinados dentro de fronteras paraboloidales.

1.2 Antecedentes

El primer trabajo sobre átomos confinados fue realizado por Michels, De Boer y Bijl² quienes tuvieron la idea de simular el efecto de presión en un átomo de hidrógeno por confinamiento y de reemplazar la interacción de las partículas vecinas por una barrera de potencial infinito. En este modelo, tradicional en la literatura, se coloca al átomo en el centro de una esfera de radio r_0 y paredes impenetrables, por lo que el electrón sólo puede moverse dentro de este espacio sujeto a la atracción coulombiana del núcleo. El potencial se representa mediante el potencial coulombiano para $r \leq r_0$ y por una barrera infinita a partir de r_0 :

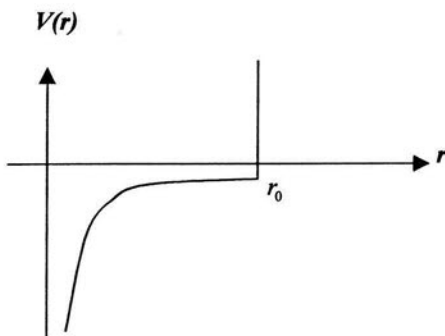


Fig. 1.1. Potencial de una caja esférica de paredes impenetrables

¹ E. Ley-Koo y A. Flores-Flores, "Helium Atom Inside Boxes with Paraboloidal Walls"

² A. Michels, J. de Boer y A. Bijl, "Remarks Concerning Molecular Interaction and their Influence on the Polarisability"

En el interior de la caja, la ecuación de Schrödinger es la misma que para el átomo libre, pero restringida ahora a la condición de que la función de onda se anule en la frontera de la caja. Esta ecuación no tiene solución analítica exacta, por lo que se debe emplear algún método aproximado para resolverla.

El método utilizado por Michels *et al.*, se basa en la suposición de que para radios suficientemente grandes de la caja, la desviación de la energía E de su valor en $r_0 = \infty$ (átomo libre) es pequeña, por lo que se puede obtener la solución utilizando la función de la energía para el átomo libre y agregando la condición de frontera. Dicha condición determina una dependencia de los eigenvalores de la energía como función del radio de confinamiento, lo cual hace que los niveles de energía sean desplazados a valores superiores y que, además, surja un desdoblamiento de la energía con el número cuántico l , de modo que los niveles más altos corresponden a los valores inferiores de l . Otra diferencia notable del átomo confinado respecto del libre es que para $E > 0$ se siguen teniendo estados ligados, sólo que ahora es la barrera de potencial la responsable de mantener ligado al electrón.

La aproximación de la función de la energía usada por Michels *et al.* resulta válida únicamente para valores de r_0 grandes ($r_0 = 8a_0$ para el estado $1s$)³ y para radios pequeños se obtienen resultados muy por encima de los valores reales.

Esta discrepancia entre los valores motivó a otros autores a estudiar el mismo problema con tratamientos alternativos que incluyen métodos perturbativos⁴ y variacionales⁵, asimismo, el estudio se ha enriquecido con el cálculo de algunas propiedades atómicas para sistemas confinados como son: la constante de blindaje magnético y nuclear, la polarizabilidad y la presión.

El átomo de hidrógeno confinado dentro de cajas esféricas con paredes impenetrables ha sido investigado exhaustivamente, sin embargo ha mostrado sus limitaciones cuando se intenta describir situaciones realistas como la del hidrógeno atómico atrapado en cuarzo α .

³ $a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e}$ es el radio de Bohr

⁴ E. P. Wigner, "Application of the Rayleigh-Schrödinger Perturbation Theory to the Hydrogen Atom"

⁵ E. V. Ludéña, "SCF Calculations for Hydrogen in a Spherical Box"

Por medio de experimentos de resonancia de espín electrónico con hidrógeno atómico atrapado en una red cristalina de cuarzo α , Perlson y Weil⁶ observaron un desdoblamiento hiperfino y encontraron que la componente isotrópica de la constante de estructura hiperfina del hidrógeno es mayor en este caso que para el átomo libre. Dichos autores sugieren que tal aumento podría deberse a un encogimiento del orbital $1s$ del hidrógeno, debido a la presencia de los átomos de oxígeno de la red próximos a él.

De acuerdo con Suryanarayana y Weil⁷ el valor de la componente isotrópica de la constante de estructura hiperfina del hidrógeno atrapado, correspondería a un confinamiento con paredes impenetrables de radio $r_0 \approx 5.3a_0$ (0.275 nm) que es un valor comparable, pero definitivamente mayor que la distancia entre los átomos de hidrógeno y oxígeno de solamente $3.78a_0$ (0.20 nm), esto puede ser entendido ya que la constante de estructura hiperfina mide la densidad de probabilidad de hallar al electrón en la posición del núcleo, por lo que es de esperarse que para un confinamiento con paredes impenetrables esta probabilidad aumente cada vez más.

Con base en los resultados anteriores, Ley-Koo y Rubinstein⁸ generalizaron el modelo propuesto por Michels *et al.* y consideraron una caja esférica con paredes penetrables. En esta representación el potencial consiste en el potencial coulombiano dentro de la caja y un potencial constante V_0 fuera de ella (Fig 1.2).

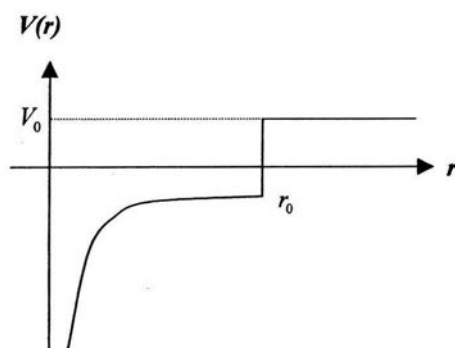


Fig. 1.2. Potencial de una caja esférica de paredes penetrables

⁶ B. D. Perlson y J.A. Weil, "Atomic Hydrogen in α - Quartz"

⁷ D. Suryanarayana y J. A. Weil, "On the Hyperfine Splitting of the Hydrogen Atom in a Spherical Box"

⁸ E. Ley-Koo y S. Rubinstein, "The Hydrogen Atom within Spherical Boxes with Penetrable Walls"

Esta aproximación parece ser más realista porque el potencial de interacción de un electrón con los átomos vecinos está lejos del infinito y la función de onda puede ser extendida sobre los átomos adyacentes; además, el modelo posee la ventaja de tener dos parámetros que pueden variarse libremente, el radio de la caja y la altura V_0 de la barrera de potencial, la cual puede ser fijada de acuerdo a los resultados experimentales y usada en la predicción de otras propiedades. Es claro además que $V_0 = \infty$ reproduce el modelo anterior y que por lo tanto, puede considerarse como un caso particular del modelo de paredes penetrables.

Una de las principales diferencias con el modelo de caja impenetrable es que la pared de potencial finito permite, para cada valor de V_0 , la existencia de un radio a partir del cual se rompe el efecto de confinamiento y el electrón escapa del átomo, por lo que se produce una ionización. Para el modelo de paredes impenetrables no era posible tal efecto, ya que el electrón siempre estaba sujeto a permanecer en una vecindad del núcleo cada vez más reducida a medida que se comprimía la caja.

Aunque el modelo de paredes penetrables reproduce el valor de la componente isotrópica de la constante de estructura hiperfina observada experimentalmente, no puede explicar el hecho de que existan componentes anisotrópicas no nulas, lo cual muestra que el modelo de caja esférica resulta insuficiente en el estudio de átomos confinados.

Tratando de superar estas limitaciones, Ley-Koo y Rubinstein⁹ propusieron un modelo en el cual el átomo de hidrógeno se halla confinado dentro de un volumen con paredes paraboloidales impenetrables; en este modelo ambas paredes corresponden a paraboloides de revolución con el centro de masas del átomo como foco. Al introducir coordenadas paraboloidales la ecuación de Schrödinger es separable, por lo que se obtienen en forma exacta los eigenvalores de la energía; sin embargo, al evaluar las componentes tanto isotrópicas como anisotrópicas del desdoblamiento hiperfino, se encuentra que la componente axial anisotrópica es negativa para cajas simétricas; en contraste, esta componente tiene un valor positivo para el sistema estudiado experimentalmente por Perlson y Weil.

Estos resultados y la separabilidad de la ecuación de Schrödinger tanto en coordenadas esféricas y paraboloidales como en esferoidales sugiere de inmediato la

⁹ E. Ley-Koo y S. Rubinstein, "The Hydrogen Atom Inside Boxes with Paraboloidal Surfaces"

elección de esta última geometría como un camino natural a seguir. Ley-Koo y Cruz¹⁰ propusieron un modelo de átomo confinado en cajas esferoidales prolatas, en el cual la separabilidad ocurre no solamente para el átomo de hidrógeno, sino también para iones moleculares diatómicos de un electrón. Al resolver exactamente la ecuación de Schrödinger, Ley-Koo y Cruz obtuvieron los eigenvalores y eigenfunciones de la energía de los estados base del átomo de H y de los iones moleculares H_2^+ y HeH^{++} para cajas de diferentes tamaños y excentricidades; sin embargo, al evaluar la componente anisotrópica de desdoblamiento hiperfino, se encontró que únicamente una caja exorbitantemente grande puede reproducir el valor observado para el hidrógeno atómico en cuarzo α , lo cual sugiere que un modelo de cajas esferoidales prolatas con paredes penetrables podría ser capaz de reproducir los valores encontrados en el desdoblamiento hiperfino.

Una limitación de los modelos que se han estudiado es su restricción a sistemas hidrogenoides. En la literatura, el número de trabajos en que se han estudiado átomos con varios electrones es muy pequeño y principalmente se ha considerado la geometría esférica de confinamiento.

El problema del estado base para el átomo de helio comprimido, cuando la compresión es simulada por encajonamiento del átomo en una caja esférica, fue tratado por vez primera por Ten Seldam y De Groot¹¹, quienes usaron una de las aproximaciones de Hylleras para el átomo de helio libre, agregando la restricción de que la función de onda se anulara en la frontera de la caja. Ten Seldam y De Groot encontraron que la energía puede ser obtenida como una función analítica de los parámetros variacionales y sus resultados muestran el aumento de la energía del estado base, el incremento de la energía cinética de los electrones y el incremento de la presión al disminuir el radio de confinamiento. Además, dichos autores calcularon la polarizabilidad del átomo de helio como una función del radio de la caja y la correspondiente presión¹².

Gimarc¹³, por su parte, llevó a cabo un estudio del efecto de la compresión en la energía de correlación¹⁴ para H^- , He y Be^{++} , utilizando las funciones de onda propuestas

¹⁰ E. Ley-Koo y S. A. Cruz, "The Hydrogen Atom and the H_2^+ and HeH^{++} Molecular Ions Inside Prolate Spheroidal Boxes"

¹¹ C. A. Ten Seldam y S. R. De Groot, "On the Ground State of a Model for Compressed Helium"

¹² C. A. Ten Seldam y S. R. De Groot, "On the Polarizability of a Model of the Compressed Helium Atom"

¹³ B. M. Gimarc, "Correlation Energy of the Two-Electron Atom in a Spherical Potential Box"

por Ten Seldam y De Groot y encontró que aunque la energía total del átomo varía significativamente con los cambios en el radio de la caja, la energía de correlación aumenta muy lentamente a medida que el radio de la esfera decrece y en seguida disminuye para cajas mucho menores al orden del radio atómico; este resultado le hizo pensar que para muy altas compresiones la energía de Hartree Fock se aproxima a la energía exacta no relativista, lo cual implica que, en el caso de materia muy densa, se podría utilizar el modelo de partícula independiente; esto es físicamente improbable puesto que se espera que los efectos de correlación lleguen a ser más importantes a medida que el volumen de encajonamiento decrece.

Al tratar de explicar los resultados obtenidos por Gimarc, Ludeña y Gregori¹⁵, retoman el problema con una mejor aproximación a las funciones de onda y encuentran que aunque hay un incremento en la energía de correlación cuando el radio de la esfera disminuye notablemente, este incremento es extremadamente pequeño con respecto al cambio en la energía total. Adicionalmente, Ludeña y Gregori discuten en su trabajo la relación que existe entre la contracción atómica por encajonamiento de un átomo en la esfera de paredes de potencial infinito y la contracción equivalente provocada por un incremento de carga nuclear.

En la misma línea, Gorecki y Brown¹⁶ propusieron un modelo de átomo de helio confinado en una caja esférica con paredes de potencial finito para describir el incremento de la energía cinética electrónica del helio a altas presiones, usando el método de Hartree Fock para encontrar la energía del estado base.

Posteriormente Joslin y Goldman¹⁷ emplearon las técnicas de Monte Carlo y computaron las energías del estado base de H^- , He y Li^+ confinados en el centro de una cavidad esférica impenetrable; con ello mejoró la exactitud de los resultados hasta entonces obtenidos.

¹⁴ El error por el cual la energía de Hartree Fock difiere de la energía exacta, es llamado *energía de correlación*.

¹⁵ E. V. Ludeña y M. Gregori, "Configuration Interaction Calculations for Two-Electron Atoms in a Spherical Box"

¹⁶ J. Gorecki y W. Byers Brown, "Padded-Box Model for the Effect of Pressure on Helium"

¹⁷ C. Joslin y S. Goldman, "Quantum Monte Carlo Studies of Two-Electron Atoms Constrained in Spherical Boxes"

Las investigaciones hechas en hidrógeno atrapado en cuarzo α han puesto en evidencia las limitaciones de los modelos de confinamiento dentro de cajas esféricas, por lo cual es importante el estudio de átomos con más de un electrón en geometrías distintas.

Recientemente S. Cruz *et al.*¹⁸ presentaron los cálculos variacionales para el estado base de la energía del átomo de hidrógeno confinado en una caja simétrica de paredes paraboloïdales; las comparaciones entre la energía variacional y la energía exacta aportan suficiente confiabilidad a las funciones de prueba utilizadas, las cuales sirven como base al estudio de la presente tesis.

1.3 Contenido del trabajo

Además del capítulo introductorio en el que se presentan algunos modelos de átomos confinados previos a este trabajo, la obra consta de tres capítulos más y dos apéndices, cuyos contenidos se exponen brevemente a continuación.

En el segundo capítulo se hace la formulación del modelo físico bajo estudio; en este modelo el átomo de helio se encuentra confinado en un espacio finito limitado por fronteras paraboloïdales impenetrables. Para este sistema se escribe la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo en coordenadas paraboloïdales y, como no tiene solución analítica exacta, se emplea el método variacional para calcular la energía del estado base del átomo de helio; la parte novedosa y crucial para tales cálculos consiste en la evaluación de las integrales para el valor esperado de la repulsión interelectrónica, lo cual requiere del desarrollo del potencial coulombiano en dichas coordenadas.

Una versión del desarrollo del potencial coulombiano en coordenadas paraboloïdales diferente de la usada en esta tesis fue hecha por Ley-Koo y Góngora¹⁹. En el Apéndice I se presenta la construcción del desarrollo correspondiente a las coordenadas paraboloïdales usadas en este trabajo.

¹⁸ S. A. Cruz, E. Ley-Koo y A. Taylor-Armitage, "Variational Calculations for the Hydrogen Atom Confined in Spaces with Paraboloidal and Spheroidal Boundaries"

¹⁹ E. Ley-Koo y A. Góngora T., "Desarrollos Armónicos del Potencial de Coulomb en Coordenadas Cilíndricas, Parabólicas y Esferoidales"

En el capítulo tres se estudian algunas propiedades del helio comprimido; entre ellas la presión, la polarizabilidad y el momento cuadrupolar. Para cada una de ellas se hace una introducción conceptual y los cálculos realizados para evaluarlas en función de los parámetros de confinamiento.

Finalmente en el cuarto y último capítulo se discuten los resultados obtenidos y las conclusiones a las que éstos conducen.

En el Apéndice II se incluyen los programas de cómputo desarrollados para la obtención de los resultados numéricos; en dichos programas se hacen esencialmente integraciones numéricas en las que se utilizan cuadraturas de Gauss-Legendre y Gauss-Laguerre. Todos los programas fueron hechos en Fortran y se corrieron en la computadora *MICROVAX* – 3900 del Instituto de Física de la UNAM.

CAPÍTULO 2

Solución variacional para el estado base del átomo de helio dentro de cajas con paredes paraboloidales

2.1 Introducción

En los modelos de átomos en el interior de sólidos suele considerarse al átomo como encerrado en un volumen finito definido por los átomos que se tienen alrededor; paralelamente se han desarrollado modelos que tratan de reproducir las propiedades de los átomos, ya no en el interior, sino en la superficie de los sólidos.

La diferencia básica entre estas representaciones es que en el segundo caso ya no se tienen vecinos en todas direcciones, por ello dicha situación se modela con un átomo en un espacio semi-infinito limitado por una frontera curva; esto abre la posibilidad de que el átomo se ionice al comprimir la frontera.

Recientemente Ley-Koo y Volke Sepúlveda¹ hicieron el análisis de un átomo de helio confinado en un espacio semi-infinito limitado por una superficie paraboloidal; este modelo, donde una de las fronteras se aleja hacia el infinito, es un caso particular del que

¹ E. Ley-Koo y K. P. Volke-Sepúlveda, "The Helium Atom in a Semi-Infinite Space Limited by a Paraboloidal Boundary"

aquí tratamos. Es importante señalar que, pese a las semejanzas, las propiedades de los átomos localizados en el interior y en la superficie de los sólidos son considerablemente distintas, razón por la cual el estudio de los átomos superficiales se ha desarrollado como una rama independiente de la física atómica.

2.2 Formulación del modelo

En este trabajo se considera al átomo de helio confinado dentro de un volumen determinado por un par de paredes paraboloidales confocales, coaxiales y que se intersectan perpendicularmente entre sí; el análisis se restringe al caso de paredes impenetrables.

En la Fig. 2.1 se ilustra el modelo bajo estudio: las superficies paraboloidales toman el papel de los átomos adyacentes que interactúan con el átomo de interés; en esta representación el núcleo del átomo de helio se supone fijo en el foco de los paraboloides de revolución y la región sombreada representa el interior del sólido; la probabilidad de encontrar alguno de los electrones en esta región es nula gracias a la impenetrabilidad de las paredes.

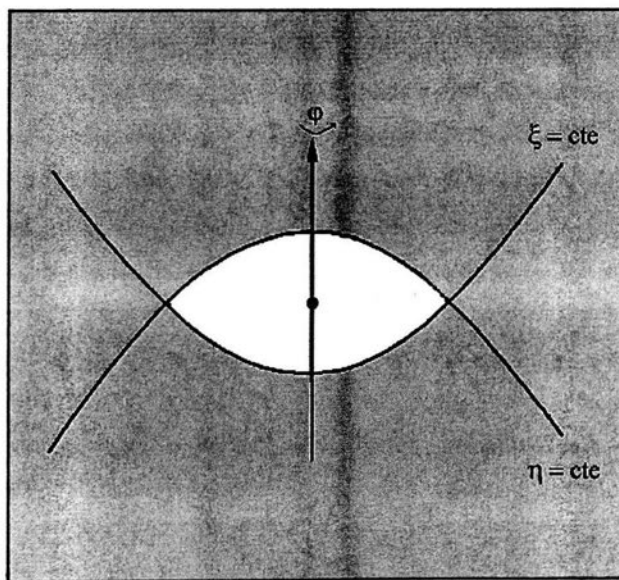


Fig. 2.1. Átomo de helio confinado en un volumen con fronteras paraboloidales

Este modelo es similar al que utilizaron Ley-Koo y Rubinstein para el átomo de hidrógeno², y la diferencia de tener dos electrones orbitales en lugar de uno se manifiesta únicamente en la energía de repulsión coulombiana entre ellos.

La ecuación de Schrödinger para un potencial central siempre se puede separar en coordenadas esféricas ya que los operadores asociados a las cantidades físicas que se conservan conmutan entre sí. En el problema bajo estudio, trabajar con este tipo de coordenadas no es muy conveniente porque las condiciones de frontera no se satisfacen fácilmente.

Para aprovechar la geometría del volumen de confinamiento es conveniente utilizar el sistema de coordenadas paraboloidales, el cual se define a continuación:

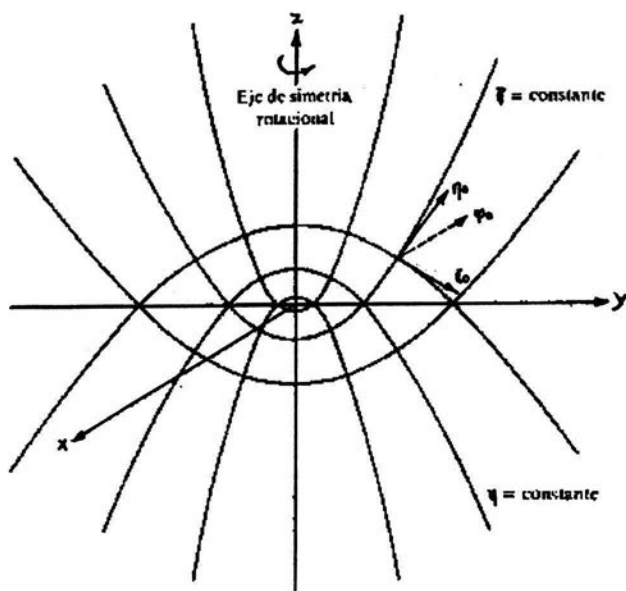


Fig. 2.2. Sistema de coordenadas paraboloidales

² E. Ley-Koo y S. Rubinstein, "The Hydrogen Atom Inside Boxes with Paraboloidal Surfaces"

Este sistema coordenado está caracterizado por el conjunto de variables (ξ, η, φ) definidas por las ecuaciones:

$$\begin{aligned}\xi &= r - z = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} - z \\ \eta &= r + z = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} + z \\ \varphi &= \tan^{-1}\left(\frac{y}{x}\right)\end{aligned}\tag{2.1}$$

cuyos dominios son:

$$0 \leq \xi < \infty; \quad 0 \leq \eta < \infty; \quad 0 \leq \varphi \leq 2\pi$$

y que forman las siguientes familias de superficies coordenadas:

- paraboloides que abren en dirección del eje z positivo para ξ constante
- paraboloides que abren en la dirección negativa del eje z para η constante
- semiplanos que parten del eje z para φ constante

Por lo que se tienen dos conjuntos de paraboloides confocales ortogonales cuyo eje focal se toma como el eje z .

Las ecuaciones de transformación inversa entre la base cartesiana (x, y, z) y la base paraboloidal (ξ, η, φ) están dadas por:

$$\begin{aligned}x &= \sqrt{\xi\eta} \cos \varphi \\ y &= \sqrt{\xi\eta} \operatorname{sen} \varphi \\ z &= \frac{1}{2}(\eta - \xi)\end{aligned}\tag{2.2}$$

A partir de estas ecuaciones pueden calcularse los factores de escala asociados a las coordenadas paraboloidales:

$$\begin{aligned}h_\xi &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\xi + \eta}{\xi}} \\ h_\eta &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\xi + \eta}{\eta}} \\ h_\varphi &= \sqrt{\xi\eta}\end{aligned}\tag{2.3}$$

Una vez determinados los factores de escala, el operador laplaciano se puede escribir de la forma general:

$$\nabla^2 = \frac{1}{h_\xi h_\eta h_\varphi} \left[\frac{\partial}{\partial \xi} \left(\frac{h_\eta h_\varphi}{h_\xi} \frac{\partial}{\partial \xi} \right) + \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\frac{h_\xi h_\varphi}{h_\eta} \frac{\partial}{\partial \eta} \right) + \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(\frac{h_\xi h_\eta}{h_\varphi} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \right],$$

$$\therefore \nabla^2 = \frac{4}{\xi + \eta} \left[\frac{\partial}{\partial \xi} \xi \frac{\partial}{\partial \xi} + \frac{\partial}{\partial \eta} \eta \frac{\partial}{\partial \eta} + \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(\frac{\xi + \eta}{4\xi\eta} \right) \frac{\partial}{\partial \varphi} \right]. \quad (2.4)$$

Dado que el átomo de helio tiene dos electrones, es imposible describir el movimiento de cada uno individualmente, pues además de considerar la interacción eléctrica de cada electrón con el núcleo, debe considerarse la interacción mutua entre ellos. Así, la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para los estados ligados del átomo de helio en coordenadas paraboloidales adquiere la forma:

$$\left\{ \frac{-\hbar^2}{2m_0} \sum_{i=1}^2 \left[\frac{4}{\xi_i + \eta_i} \left(\frac{\partial}{\partial \xi_i} \xi_i \frac{\partial}{\partial \xi_i} + \frac{\partial}{\partial \eta_i} \eta_i \frac{\partial}{\partial \eta_i} \right) + \frac{1}{\xi_i \eta_i} \frac{\partial^2}{\partial \varphi_i^2} \right] - \sum_{i=1}^2 \frac{2ze^2}{\xi_i + \eta_i} + \frac{e^2}{r_{12}} \right\} \Psi = E\Psi, \quad (2.5)$$

donde se reconoce que los términos de la primera suma corresponden a la energía cinética de cada uno de los electrones, el siguiente término corresponde a la energía potencial núcleo-electrón y finalmente el último sumando identifica el término de repulsión interelectrónica, donde r_{12} es la distancia de separación entre ambos electrones.

El espacio en el cual se quiere confinar al átomo de helio está definido por las posiciones $\xi = \xi_0$ y $\eta = \eta_0$ de las superficies paraboloidales, en donde el núcleo con carga $Z = 2$ se supone fijo en la posición del foco; por lo tanto, la solución de la ecuación (2.5) debe satisfacer las siguientes condiciones de frontera:

$$\begin{aligned}
\Psi(\xi_1 = \xi_0, \eta_1, \varphi_1; \xi_2, \eta_2, \varphi_2) &= 0; & \Psi(\xi_1, \eta_1, \varphi_1; \xi_2 = \xi_0, \eta_2, \varphi_2) &= 0; \\
\Psi(\xi_1, \eta_1 = \eta_0, \varphi_1; \xi_2, \eta_2, \varphi_2) &= 0; & \Psi(\xi_1, \eta_1, \varphi_1; \xi_2, \eta_2 = \eta_0, \varphi_2) &= 0;
\end{aligned}
\tag{2.6}$$

La ecuación de Schrödinger para el átomo de helio no puede resolverse analíticamente, por lo que es necesario recurrir a un método aproximado. En este trabajo se eligió el método variacional para aproximar la solución:

2.3 Solución variacional para la energía del estado base del átomo de helio

Las técnicas variacionales son ampliamente utilizadas en cálculo y tienen múltiples aplicaciones técnicas, en particular se ha generalizado este método para resolver de manera aproximada ecuaciones de eigenvalores y se le ha aplicado con éxito en la mecánica cuántica, tanto en la teoría de átomos y moléculas como en la teoría de dispersión.

En el método variacional se hace uso de una función arbitraria (llamada función de prueba) normalizada a la unidad, la cual sirve para calcular el valor esperado de un hamiltoniano. Este valor resulta ser mayor -o a lo sumo igual- a la energía del estado base del propio hamiltoniano; este resultado se puede aprovechar para obtener una cota superior de la energía, para ello basta hacer que la función de prueba dependa de un conjunto de parámetros y minimizar el valor esperado del hamiltoniano respecto a cada uno de ellos; este procedimiento dará el valor óptimo de dichos parámetros y la mejor estimación del eigenvalor buscado para una función de onda del tipo propuesto. La calidad del resultado dependerá de la calidad de la función de prueba, la cual debe tener propiedades adecuadas al problema dado.

En este caso se propone una solución variacional para la energía del estado base con una función de prueba que ha mostrado su confiabilidad en el caso de un átomo de hidrógeno sujeto a las mismas condiciones de confinamiento³. Dicha función de prueba esta dada por el producto de dos funciones asociadas a cada uno de los electrones:

³ S. A. Cruz, E. Ley-Koo, J. L. Marín y A. Taylor-Armitage, "Variational Calculations for the Hydrogen Atom Confined in Spaces with Paraboloidal and Spheroidal Boundaries"

$$\Psi(\xi_1, \eta_1, \varphi_1; \xi_2, \eta_2, \varphi_2) = \frac{N^2}{2\pi} \prod_{i=1}^2 e^{-\alpha \left(\frac{\xi_i + \eta_i}{2} \right)} (\xi_0 - \xi_i)(\eta_0 - \eta_i). \quad (2.7)$$

Cada factor es una función hidrogenoide que contiene un parámetro variacional α multiplicado por factores de corte que aseguran que se satisfacen las condiciones de frontera impuestas por las paredes paraboloidales.

Los cálculos se realizaron únicamente para el caso de cajas simétricas ($\xi_0 = \eta_0$) de diferentes tamaños.

De acuerdo con el método variacional, cada una de las funciones de onda individuales de la ecuación 2.7 debe estar normalizada a la unidad:

$$\langle \Psi_i | \Psi_i \rangle = 1,$$

por consiguiente:

$$1 = \frac{N^2}{2\pi} \int_0^{\xi_0} \int_0^{\xi_0} \int_0^{2\pi} e^{-\alpha(\xi+\eta)} (\xi_0 - \xi)^2 (\xi_0 - \eta)^2 \left[\frac{1}{4}(\xi + \eta) \right] d\xi d\eta d\varphi, \quad (2.8)$$

en donde el factor $\frac{1}{4}(\xi + \eta)$ representa al jacobiano que resulta del cambio de coordenadas.

En esta ecuación puede verse que la integral sobre el ángulo φ es inmediata, por lo que se obtiene:

$$1 = \frac{N^2}{4} \int_0^{\xi_0} \int_0^{\xi_0} e^{-\alpha(\xi+\eta)} (\xi_0 - \xi)^2 (\xi_0 - \eta)^2 (\xi + \eta) d\xi d\eta. \quad (2.9)$$

Para evaluar esta integral se hacen los cambios de variables $x = \alpha\xi$ y $y = \alpha\eta$, transformándose entonces en:

$$1 = \frac{N^2}{4\alpha^7} \int_0^{x_0} e^{-x} (x_0 - x)^2 dx \int_0^{x_0} e^{-y} (x_0 - y)^2 (x + y) dy, \quad (2.10)$$

estas integrales son funciones gamma incompletas de la forma:

$$\gamma(n, x_0) = \int_0^{x_0} e^{-x} x^{n-1} dx,$$

por lo que el resultado puede escribirse como:

$$1 = \frac{N^2}{2\alpha^7} \left[x_0^2 \gamma(2, x_0) - 2x_0 \gamma(3, x_0) + \gamma(4, x_0) \right] \\ \left[x_0^2 \gamma(1, x_0) - 2x_0 \gamma(2, x_0) + \gamma(3, x_0) \right]. \quad (2.11)$$

El cálculo variacional requiere la evaluación del valor esperado de la energía en la ecuación de Schrödinger para la función de onda escogida:

$$E(\alpha) = \langle \Psi(\alpha) | H | \Psi(\alpha) \rangle \quad (2.12)$$

y su minimización respecto al parámetro variacional:

$$\frac{\partial E(\alpha)}{\partial \alpha} = 0 \quad (2.13)$$

Así pues, el valor esperado del hamiltoniano en la ecuación 2.5 para la función de prueba 2.7 esta dado por:

$$E(\alpha, \xi_0) = \langle \Psi | \hat{K} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{ne} | \Psi \rangle + \left\langle \Psi \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| \Psi \right\rangle \quad (2.14)$$

donde la energía cinética es:

$$\langle \Psi | \hat{K} | \Psi \rangle = -\frac{\hbar^2 N^2}{4\pi m_e} \int_0^{\xi_0} \int_0^{\xi_0} \int_0^{2\pi} \left\{ \frac{1}{4} (\xi + \eta) e^{-a\left(\frac{\xi+\eta}{2}\right)} (\xi_0 - \xi)(\xi_0 - \eta) \right. \\ \left. \left[\frac{4}{\xi + \eta} \left(\frac{\partial}{\partial \xi} \xi \frac{\partial}{\partial \xi} + \frac{\partial}{\partial \eta} \eta \frac{\partial}{\partial \eta} \right) + \frac{1}{\xi \eta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] e^{-a\left(\frac{\xi+\eta}{2}\right)} (\xi_0 - \xi)(\xi_0 - \eta) \right\} d\xi d\eta d\varphi$$

Al hacer la integral sobre φ y reducir términos se encuentra que:

$$\langle \Psi | \hat{K} | \Psi \rangle = -\frac{\hbar^2 N^2}{2m_e} \int_0^{\xi_0} \int_0^{\xi_0} d\xi d\eta \left[e^{-a(\xi+\eta)} (\xi_0 - \xi)(\xi_0 - \eta) \right] \\ \left\{ (\xi_0 - \eta) \left[\frac{\alpha^2}{4} \xi (\xi_0 - \xi) + \alpha \xi - \frac{\alpha}{2} (\xi_0 - \xi) - 1 \right] + (\xi_0 - \xi) \left[\frac{\alpha^2}{4} \eta (\xi_0 - \eta) + \alpha \eta - \frac{\alpha}{2} (\xi_0 - \eta) - 1 \right] \right\}$$

Al hacer el cambio de variable $x = \alpha\xi$ y $y = \alpha\eta$, el valor esperado de la energía cinética se transforma en:

$$\langle \Psi | \hat{K} | \Psi \rangle = \frac{\hbar^2 N^2}{2m_e \alpha^5} \int_0^{\xi_0} \int_0^{\xi_0} dx dy \left[e^{-x} e^{-y} (x_0 - x)(x_0 - y) \right] \\ \left\{ (x_0 - y) \left[\left(1 + \frac{1}{2} x_0 \right) - \left(\frac{3}{2} + \frac{1}{4} x_0 \right) x + \frac{1}{4} x^2 \right] + (x_0 - x) \left[\left(1 + \frac{1}{2} x_0 \right) - \left(\frac{3}{2} + \frac{1}{4} x_0 \right) y + \frac{1}{4} y^2 \right] \right\}$$

si se usa nuevamente la definición de las funciones gamma incompletas, se obtiene que:

$$\langle \Psi | \hat{K} | \Psi \rangle = \frac{2\hbar^2 N^2}{m_e \alpha^5} \left[x_0^2 \gamma(1, x_0) - 2x_0 \gamma(2, x_0) + \gamma(3, x_0) \right] \\ \left[x_0 \left(1 + \frac{1}{2} x_0 \right) \gamma(1, x_0) - \left(1 + 2x_0 + \frac{1}{4} x_0^2 \right) \gamma(2, x_0) + \left(\frac{3}{2} + \frac{1}{2} x_0 \right) \gamma(3, x_0) - \frac{1}{4} \gamma(4, x_0) \right] \quad (2.15)$$

que corresponde a dos veces el valor de la energía cinética hidrogenoide.

La energía potencial de atracción entre el núcleo y los electrones esta dada por:

$$\langle \Psi | \hat{V}_{ne} | \Psi \rangle = \frac{N^2}{2\pi} \int_0^{\xi_0} \int_0^{\xi_0} \int_0^{2\pi} \left\{ \frac{1}{4} (\xi + \eta) e^{-\alpha \left(\frac{\xi + \eta}{2} \right)} (\xi_0 - \xi) (\xi_0 - \eta) \right. \\ \left. \left[-\frac{2Ze^2}{\xi + \eta} \right] e^{-\alpha \left(\frac{\xi + \eta}{2} \right)} (\xi_0 - \xi) (\xi_0 - \eta) d\xi d\eta d\phi \right\},$$

de aquí se sigue que:

$$\langle \Psi | \hat{V}_{ne} | \Psi \rangle = -Ze^2 N^2 \int_0^{\xi_0} \int_0^{\xi_0} e^{-\alpha(\xi+\eta)} (\xi_0 - \xi)^2 (\xi_0 - \eta)^2 d\xi d\eta ,$$

haciendo otra vez $x = \alpha\xi$ y $y = \alpha\eta$ se obtiene:

$$\langle \Psi | \hat{V}_{ne} | \Psi \rangle = -\frac{Ze^2 N^2}{\alpha^6} \int_0^{\xi_0} \int_0^{\xi_0} e^{-x} e^{-y} (x_0^2 - 2x_0x + x^2) (x_0^2 - 2x_0y + y^2) ,$$

que resultan ser funciones gamma incompletas, por lo que podemos reescribir el resultado como:

$$\langle \Psi | \hat{V}_{ne} | \Psi \rangle = -\frac{Ze^2 N^2}{\alpha^6} [x_0^2 \gamma(1, x_0) - 2x_0 \gamma(2, x_0) + \gamma(3, x_0)]^2 \quad (2.16)$$

que corresponde ahora a cuatro veces el valor de la energía potencial del hidrógeno, puesto que la carga del núcleo es dos veces mayor.

Finalmente, la evaluación del último término de la ecuación 2.14, que corresponde a la repulsión interelectrónica, requiere de la expansión armónica del inverso de la distancia interelectrónica en coordenadas paraboloidales dado en el Apéndice I como:

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_{m=-\infty}^{\infty} \int_0^{\infty} dk I_m(\sqrt{k\xi_-}) K_m(\sqrt{k\xi_+}) J_m(\sqrt{k\eta_1}) J_m(\sqrt{k\eta_2}) e^{im(\varphi_1 - \varphi_2)} \quad (2.17)$$

Esta expansión involucra funciones ordinarias y modificadas de Bessel, en donde $\xi_>$ indica que se debe escoger como argumento de K_m al mayor de ξ_1 y ξ_2 ; y en concordancia, $\xi_<$ es el menor entre ξ_1 y ξ_2 .

La integración sobre el ángulo azimutal puede ser hecha inmediatamente, ya que únicamente el término con $m=0$ sobrevive, lo cual refleja la simetría del sistema bajo rotaciones alrededor del eje z . Por ello la contribución debida al término de repulsión interelectrónica toma la forma:

$$\left\langle \Psi \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| \Psi \right\rangle = \frac{N^4 e^2}{16} \int_0^{\infty} dk \int_0^{\xi_0} d\xi_1 e^{-\alpha\xi_1} (\xi_0 - \xi_1)^2 \int_0^{\xi_0} d\xi_2 e^{-\alpha\xi_2} (\xi_0 - \xi_2)^2 I_0(\sqrt{k\xi_-}) K_0(\sqrt{k\xi_+}) \int_0^{\xi_0} d\eta_1 e^{-\alpha\eta_1} (\xi_0 - \eta_1)^2 (\xi_1 + \eta_1) J_0(\sqrt{k\eta_1}) \int_0^{\xi_0} d\eta_2 e^{-\alpha\eta_2} (\xi_0 - \eta_2)^2 (\xi_2 + \eta_2) J_0(\sqrt{k\eta_2}) \quad (2.18)$$

Ahora bien, se pueden separar las integrales que involucran las funciones de Bessel modificadas, de acuerdo a su dominio de integración, mediante las condiciones $\xi_1 > \xi_2$ ó $\xi_2 > \xi_1$ respectivamente. Por lo tanto:

$$\begin{aligned} \left\langle \Psi \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| \Psi \right\rangle &= \frac{N^4 e^2}{16} \int_0^{\infty} dk \int_0^{\xi_0} d\xi_1 e^{-\alpha\xi_1} (\xi_0 - \xi_1)^2 \left[K_0(\sqrt{k\xi_1}) \int_0^{\xi_1} d\xi_2 e^{-\alpha\xi_2} (\xi_0 - \xi_2)^2 I_0(\sqrt{k\xi_2}) \right. \\ &+ I_0(\sqrt{k\xi_1}) \int_{\xi_1}^{\xi_0} d\xi_2 e^{-\alpha\xi_2} (\xi_0 - \xi_2)^2 K_0(\sqrt{k\xi_2}) \left. \right] \int_0^{\xi_0} d\eta_1 e^{-\alpha\eta_1} (\xi_0 - \eta_1)^2 (\xi_1 + \eta_1) J_0(\sqrt{k\eta_1}) \\ &\int_0^{\xi_0} d\eta_2 e^{-\alpha\eta_2} (\xi_0 - \eta_2)^2 (\xi_2 + \eta_2) J_0(\sqrt{k\eta_2}) . \end{aligned} \quad (2.19)$$

De esta expresión se puede notar que las integrales sobre η_1 y η_2 son de dos tipos:

$$\text{I. } \int_0^{\xi_0} d\eta e^{-\alpha\eta} (\xi_0 - \eta)^2 J_0(\sqrt{k\eta})$$

$$\text{II. } \int_0^{\xi_0} d\eta \eta e^{-\alpha\eta} (\xi_0 - \eta)^2 J_0(\sqrt{k\eta})$$

al hacer los cambios de variable $y = \alpha\eta$ y $\kappa = \frac{k}{\alpha}$, las integrales se transforman en:

$$\text{I. } \frac{1}{\alpha^3} \int_0^{\xi_0} dy e^{-y} (x_0 - y)^2 J_0(\sqrt{\kappa y}) = \frac{1}{\alpha^3} F_0^0(\kappa, x_0)$$

$$\text{II. } \frac{1}{\alpha^4} \int_0^{\xi_0} dy y e^{-y} (x_0 - y)^2 J_0(\sqrt{\kappa y}) = \frac{1}{\alpha^4} F_0^1(\kappa, x_0)$$

en donde utilizamos la notación $F_0^n(\kappa, x_0)$ para denotar dichas integrales. En ésta notación el subíndice de F expresa el orden de las funciones de Bessel y el superíndice la potencia de la variable y .

Reescribimos entonces la expresión 2.19 en la forma:

$$\begin{aligned} \left\langle \Psi \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| \Psi \right\rangle &= \frac{N^4 e^2}{16\alpha^8} \int_0^\infty dk \int_0^{\xi_0} d\xi_1 \left[\xi_1 \alpha F_0^0(\kappa, x_0) + F_0^1(\kappa, x_0) \right] e^{-\alpha\xi_1} (\xi_0 - \xi_1)^2 \\ &\left\{ K_0(\sqrt{k\xi_1}) \int_0^{\xi_1} d\xi_2 \left[\xi_2 \alpha F_0^0(\kappa, x_0) + F_0^1(\kappa, x_0) \right] e^{-\alpha\xi_2} (\xi_0 - \xi_2)^2 I_0(\sqrt{k\xi_2}) \right. \\ &\left. + I_0(\sqrt{k\xi_1}) \int_{\xi_1}^{\xi_0} d\xi_2 \left[\xi_2 \alpha F_0^0(\kappa, x_0) + F_0^1(\kappa, x_0) \right] e^{-\alpha\xi_2} (\xi_0 - \xi_2)^2 K_0(\sqrt{k\xi_2}) \right\} \quad (2.20) \end{aligned}$$

Se observa ahora que las integrales sobre ξ_2 son de cuatro tipos:

- $$\int_0^{\xi_1} d\xi_2 e^{-\alpha\xi_2} (\xi_0 - \xi_2)^2 I_0(\sqrt{k\xi_2}) = \frac{1}{\alpha^3} \int_0^{x_1} dx e^{-x} (x_0 - x)^2 I_0(\sqrt{\kappa x})$$

$$= \frac{1}{\alpha^3} G_0^0(x_0, \kappa, x_1)$$
- $$\int_0^{\xi_1} d\xi_2 \xi_2 e^{-\alpha\xi_2} (\xi_0 - \xi_2)^2 I_0(\sqrt{k\xi_2}) = \frac{1}{\alpha^4} \int_0^{x_1} dx x e^{-x} (x_0 - x)^2 I_0(\sqrt{\kappa x})$$

$$= \frac{1}{\alpha^4} G_0^1(x_0, \kappa, x_1)$$
- $$\int_{\xi_1}^{\xi_0} d\xi_2 e^{-\alpha\xi_2} (\xi_0 - \xi_2)^2 K_0(\sqrt{k\xi_2}) = \frac{1}{\alpha^3} \int_{x_1}^{x_0} dx e^{-x} (x_0 - x)^2 K_0(\sqrt{\kappa x})$$

$$= \frac{1}{\alpha^3} \bar{G}_0^0(x_0, \kappa, x_1)$$
- $$\int_{\xi_1}^{\xi_0} d\xi_2 \xi_2 e^{-\alpha\xi_2} (\xi_0 - \xi_2)^2 K_0(\sqrt{k\xi_2}) = \frac{1}{\alpha^4} \int_{x_1}^{x_0} dx x e^{-x} (x_0 - x)^2 K_0(\sqrt{\kappa x})$$

$$= \frac{1}{\alpha^4} \bar{G}_0^1(x_0, \kappa, x_1)$$

En estas integrales, al igual que en el caso de las de η , se hace el cambio de variable $x = \alpha\xi$ y $\kappa = \frac{k}{\alpha}$; de la misma forma, en esta notación G_0^n el subíndice indica el orden de las funciones de Bessel y el superíndice indica la potencia de la variable x . La G sin barra se utiliza para denotar las integrales que involucran las funciones de Bessel I_0 y la barra sobre la G indica que en la integral aparece ahora la función de Bessel modificada K_0 .

La ecuación 2.19 se transforma en:

$$\begin{aligned} \left\langle \Psi \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| \Psi \right\rangle &= \frac{N^4 e^2}{16\alpha^{11}} \int_0^\infty dk \int_0^{\xi_0} d\xi_1 \left[\alpha \xi_1 F_0^0(\kappa, x_0) + F_0^1(\kappa, x_0) \right] e^{-\alpha \xi_1} (\xi_0 - \xi_1)^2 \\ &\quad \left\{ K_0(\sqrt{k\xi_1}) \left[F_0^0(\kappa, x_0) G_0^1(x_0, \kappa, x_1) + F_0^1(\kappa, x_0) G_0^0(x_0, \kappa, x_1) \right] + \right. \\ &\quad \left. I_0(\sqrt{k\xi_1}) \left[F_0^0(\kappa, x_0) \bar{G}_0^1(x_0, \kappa, x_1) + F_0^1(\kappa, x_0) \bar{G}_0^0(x_0, \kappa, x_1) \right] \right\} \quad (2.21) \end{aligned}$$

De esta ecuación se ve ahora que las integrales sobre ξ_1 son de ocho tipos: cada potencia de ξ_1 (0 y 1) es multiplicada por G_0^p y \bar{G}_0^p (con $p = 0,1$), por lo tanto:

- $$\begin{aligned} &\int_0^{\xi_0} d\xi_1 \xi_1^n e^{-\alpha \xi_1} (\xi_0 - \xi_1)^2 K_0(\sqrt{k\xi_1}) G_0^p(x_0, \kappa, x_1) \\ &= \frac{1}{\alpha^{n+1}} \int_0^{x_0} dx x^n e^{-x} (x_0 - x)^2 K_0(\sqrt{\kappa x}) G_0^p(x_0, \kappa, x_1) \\ &= \frac{1}{\alpha^{n+1}} H_0^{n,p}(\kappa, x_0) \end{aligned}$$
- $$\begin{aligned} &\int_0^{\xi_0} d\xi_1 \xi_1^n e^{-\alpha \xi_1} (\xi_0 - \xi_1)^2 I_0(\sqrt{k\xi_1}) \bar{G}_0^p(x_0, \kappa, x_1) \\ &= \frac{1}{\alpha^{n+1}} \int_0^{x_0} dx x^n e^{-x} (x_0 - x)^2 I_0(\sqrt{\kappa x}) \bar{G}_0^p(x_0, \kappa, x_1) \\ &= \frac{1}{\alpha^{n+1}} \bar{H}_0^{n,p}(\kappa, x_0) \end{aligned}$$

con $n = 0,1$ y $p = 0,1$

Nuevamente se recurre al cambio de variable $x = \alpha\xi$ y $\kappa = \frac{k}{\alpha}$. El subíndice en la notación $H_0^{n,p}$ indica, como en los casos anteriores, el orden de la función de Bessel y los superíndices n y p indican, respectivamente, la potencia de x y el superíndice de la función G . Asimismo, la barra sobre la H indica la función de Bessel que aparece en la integral.

Por lo tanto, el valor esperado de la repulsión interelectrónica puede escribirse de la forma:

$$\begin{aligned} \left\langle \Psi \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| \Psi \right\rangle &= \frac{N^4 e^2}{16\alpha^{13}} \int_0^\infty d\kappa \left\{ [F_0^0(\kappa, x_0)]^2 [H_0^{1,1}(\kappa, x_0) + \bar{H}_0^{1,1}(\kappa, x_0)] + \right. \\ &\quad [F_0^0(\kappa, x_0) F_0^1(\kappa, x_0)] [H_0^{1,0}(\kappa, x_0) + H_0^{0,1}(\kappa, x_0) + \bar{H}_0^{1,0}(\kappa, x_0) + \bar{H}_0^{0,1}(\kappa, x_0)] \\ &\quad \left. + [F_0^1(\kappa, x_0)]^2 [H_0^{0,0}(\kappa, x_0) + \bar{H}_0^{0,0}(\kappa, x_0)] \right\} \quad (2.22) \end{aligned}$$

Estas integrales no se pueden calcular de manera analítica, por lo que fue necesario evaluarlas numéricamente utilizando cuadraturas de Gauss-Legendre y Gauss-Laguerre, en un programa de cómputo que se incluye en el Apéndice II.

La energía total para el estado base del átomo de helio dentro de una caja con paredes paraboloïdales debe ser evaluada numéricamente. Los términos de energía cinética y energía potencial (núcleo electrón) se pueden calcular con tanta exactitud como se desee, a estos términos se les suma el término de repulsión interelectrónica, sujetos todos a la condición de normalización (ecuación 2.8); entonces, para valores fijos de ξ_0 se varía el valor del parámetro α buscando aquel que minimice la energía total.

Debido a la complejidad de la expresión 2.22, no fue posible realizar un programa que efectuara en forma inmediata la minimización de la energía, sino que se tuvo que recurrir a un método numérico, evaluando la energía para cajas de diferentes tamaños y buscando la α que diera el valor mínimo de la energía para una ξ_0 dada.

CAPÍTULO 3

Propiedades atómicas del helio comprimido

En este capítulo se hace uso de la función de onda propuesta en el capítulo anterior para estudiar algunas propiedades del helio comprimido como la polarizabilidad y el momento cuadrupolar. Además, conociendo la dependencia de la energía con el volumen de confinamiento, se puede calcular la presión requerida para confinar al átomo en cierto volumen V_0 .

El análisis se limita al estado base, presentándose en cada caso la variación de estas propiedades a medida que las paredes se acercan al núcleo. Los resultados numéricos y las conclusiones obtenidas se presentan en el siguiente capítulo.

3.1 Presión

La compresión del átomo puede relacionarse con una presión efectiva que mide la fuerza por unidad de área requerida para confinar al electrón dentro de una caja de volumen V_0 . Esta fuerza esta dada por el cambio de la energía total del sistema con respecto al parámetro de posición ξ_0 , ya que aquí la energía total juega el papel de energía potencial puesto que

depende de la posición de las paredes de confinamiento y por lo tanto del volumen de la caja: $E(\xi_0) = E(V_0)$.

Así pues, la fuerza esta dada por:

$$F = - \frac{1}{h_\xi} \frac{\partial E(\xi_0)}{\partial \xi_0} \Big|_{\xi=\xi_0}, \quad (3.1)$$

y por lo tanto la presión toma la forma:

$$P = \frac{\Delta F}{\Delta A} = - \frac{1}{\Delta A h_\xi} \frac{\partial E}{\partial \xi_0}.$$

Como $\Delta A = h_\eta d\eta h_\varphi d\varphi$ y $\Delta V = h_\xi d\xi h_\eta d\eta h_\varphi d\varphi$, se puede reescribir la expresión anterior como:

$$P = - \frac{\partial E}{\partial V},$$

de aquí se sigue que

$$P = - \frac{1}{\frac{\partial V}{\partial \xi_0}} \frac{\partial E}{\partial \xi_0}$$

y como el volumen de una caja paraboloidal con paredes simétricas esta dado por:

$$V = \int dV = \int_0^{\xi_0} \int_0^{\xi_0} \int_0^{2\pi} h_\xi h_\eta h_\varphi d\xi d\eta d\varphi = 2\pi \frac{1}{4} \int_0^{\xi_0} \int_0^{\xi_0} d\xi d\eta (\xi + \eta) = \frac{2\pi}{4} \int_0^{\xi_0} d\xi \left(\xi \xi_0 + \frac{1}{2} \xi_0^2 \right)$$

entonces:

$$V = \frac{\pi}{2} \left(\frac{1}{2} \xi_0^2 \xi_0 + \frac{1}{2} \xi_0^2 \xi_0 \right) = \frac{\pi}{2} \xi_0^3,$$

y por lo tanto

$$P = -\frac{2}{3\pi\xi_0^2} \frac{\partial E}{\partial \xi_0}. \quad (3.2)$$

Puesto que no se tiene una solución analítica para la energía como función del parámetro de posición ξ_0 , la presión debe ser evaluada de forma numérica, para lo cual usamos la definición de derivada para calcular el cambio de la energía con respecto a la coordenada ξ_0 que determina el tamaño de la caja:

$$\frac{\partial E(\xi_0)}{\partial \xi_0} = \lim_{\Delta \xi_0 \rightarrow 0} \frac{E\left(\xi_0 + \frac{\Delta \xi_0}{2}\right) - E\left(\xi_0 - \frac{\Delta \xi_0}{2}\right)}{\Delta \xi_0}. \quad (3.3)$$

3.2 Momento cuadrupolar

Un cuadrupolo eléctrico consta de dos dipolos eléctricos dispuestos de tal manera que sus efectos eléctricos en puntos distantes casi se anulan mutuamente. La figura muestra un ejemplo entre muchos de tal disposición.

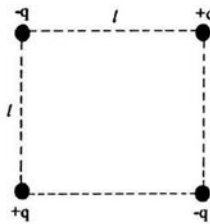


Fig. 3.1. Cuadrupolo eléctrico

Para el átomo de helio libre - o bien confinado en un volumen esférico- el centro de carga de los electrones coincide con la posición del núcleo, de modo que el momento dipolar es

nulo. Sin embargo, en algunos casos los dos centros de carga pueden tener distintas ubicaciones, consecuentemente la distribución de cargas del átomo es como la de un dipolo o un cuadrupolo eléctrico.

En la situación estudiada en este trabajo la distribución de la carga de los electrones no es simétrica en todas direcciones, puesto que el espacio confinante tampoco lo es, pero existe una simetría con respecto al núcleo que da como resultado la formación de un cuadrupolo, por lo que el átomo no posee momento dipolar eléctrico pero sí momento cuadrupolar.

El momento cuadrupolar tiene una forma análoga a la del momento mecánico de inercia: es un tensor simétrico de segundo rango y puede ser representado por un elipsoide que nos da una medida de la desviación de la carga electrónica de la distribución de simetría esférica.

Las componentes del tensor de momento cuadrupolar eléctrico están dadas por:

$$Q_{xx} = Q_{yy} = -e \left\langle \sum_{i=1}^2 (x_i^2 - z_i^2) \right\rangle$$

$$Q_{zz} = -e \left\langle \sum_{i=1}^2 (2z_i^2 - x_i^2 - y_i^2) \right\rangle \quad (3.4)$$

En este caso, como dos de los valores principales del tensor coinciden $Q_{xx} = Q_{yy}$ y $Q_{zz} = -2Q_{xx}$, el elipsoide tensorial se convierte en un elipsoide de revolución por lo que Q_{zz} es una buena indicación del grado en que la distribución electrónica en el átomo se aparta de la forma esférica.

Si Q_{zz} es negativo, la nube de carga en el átomo se debe parecer a un elipsoide alargado; si Q_{zz} es positivo, se debe parecer a un elipsoide achatado y si Q_{zz} es cero, significa que los electrones están distribuidos con simetría esférica.

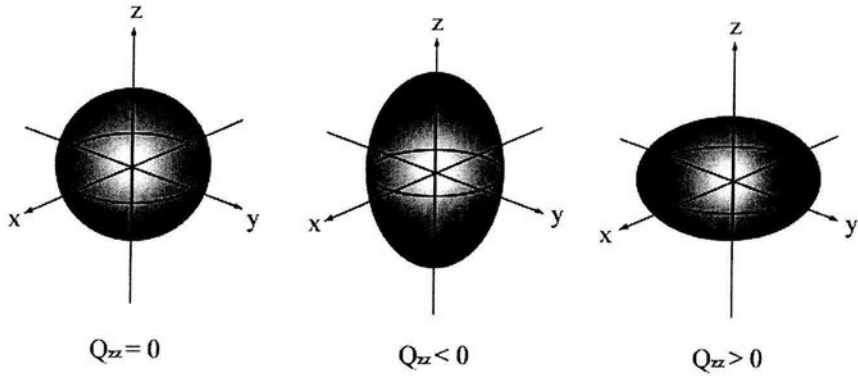


Fig. 3.2. Distribución de carga simétrica respecto al eje Z

Para calcular las componentes x y y del tensor de momento cuadrupolar, hacemos los cambios de variables a coordenadas paraboloidales:

$$\begin{aligned} x_i^2 &= \xi_i \eta_i \cos^2 \varphi, \\ y_i^2 &= \xi_i \eta_i \sin^2 \varphi, \\ \Rightarrow x_i^2 + y_i^2 &= \xi_i \eta_i, \end{aligned}$$

y como:

$$\langle x_i^2 \rangle = \langle y_i^2 \rangle, \quad (3.5)$$

entonces:

$$\begin{aligned} \left\langle \sum_{i=1}^2 x_i^2 \right\rangle &= \left\langle \Psi \left| \sum_{i=1}^2 \frac{\xi_i \eta_i}{2} \right| \Psi \right\rangle \\ &= \frac{N^2}{2\pi} \int_0^{\xi_0} \int_0^{\xi_0} \int_0^{2\pi} e^{-\alpha(\xi+\eta)} (\xi_0 - \xi)^2 (\xi_0 - \eta)^2 \left[\frac{1}{4} (\xi + \eta) \right] \xi \eta d\xi d\eta d\varphi \\ &= \frac{N^2}{4} \int_0^{\xi_0} e^{-\alpha\xi} (\xi_0 - \xi)^2 \xi d\xi \int_0^{\xi_0} e^{-\alpha\eta} (\xi_0 - \eta)^2 (\xi + \eta) \eta d\eta. \end{aligned}$$

Al hacer los cambios de variable $x = \alpha\xi$ y $y = \alpha\eta$, la expresión anterior se transforma en:

$$\left\langle \Psi \left| \sum_{i=1}^2 \frac{\xi_i \eta_i}{2} \right| \Psi \right\rangle = \frac{N^2}{4\alpha^9} \int_0^{x_0} e^{-x} (x_0 - x)^2 x dx \int_0^{x_0} e^{-y} (x_0 - y)^2 (x + y) y dy ,$$

que son integrales del tipo de funciones gamma incompletas, por lo que el resultado se escribe como:

$$\begin{aligned} \left\langle \Psi \left| \sum_{i=1}^2 \frac{\xi_i \eta_i}{2} \right| \Psi \right\rangle &= \frac{N^2}{2\alpha^9} \{ x_0^4 \gamma(2, x_0) \gamma(3, x_0) - 2x_0^3 [\gamma(2, x_0) \gamma(4, x_0) + \gamma(3, x_0) \gamma(3, x_0)] + \\ & x_0^2 [\gamma(2, x_0) \gamma(5, x_0) + 5\gamma(3, x_0) \gamma(4, x_0)] - 2x_0 [\gamma(3, x_0) \gamma(5, x_0) + \gamma^2(4, x_0)] + \\ & \gamma(4, x_0) \gamma(5, x_0) \} . \end{aligned} \quad (3.6)$$

En coordenadas paraboloidales $z = \frac{\eta - \xi}{2}$, por lo que:

$$\begin{aligned} \left\langle \sum_{i=1}^2 z_i^2 \right\rangle &= \left\langle \Psi \left| \sum_{i=1}^2 \left[\frac{\eta_i - \xi_i}{2} \right]^2 \right| \Psi \right\rangle \\ &= \frac{N^2}{2\pi} \int_0^{\xi_0} \int_0^{\xi_0} \int_0^{\xi_0} e^{-\alpha(\xi+\eta)} (\xi_0 - \xi)^2 (\xi_0 - \eta)^2 \left[\frac{1}{4} (\xi + \eta) \right] \left(\frac{\eta - \xi}{2} \right)^2 d\xi d\eta d\varphi \\ &= \frac{N^2}{8} \int_0^{\xi_0} e^{-\alpha\xi} (\xi_0 - \xi)^2 d\xi \int_0^{\xi_0} e^{-\alpha\eta} (\xi_0 - \eta)^2 (\xi + \eta) (\eta - \xi)^2 d\eta . \end{aligned}$$

Se hacen nuevamente los cambios de variable, $x = \alpha\xi$ y $y = \alpha\eta$:

$$\left\langle \Psi \left| \sum_{i=1}^2 \left[\frac{\eta_i - \xi_i}{2} \right]^2 \right| \Psi \right\rangle = \frac{N^2}{8\alpha^9} \int_0^{x_0} e^{-x} (x_0 - x)^2 dx \int_0^{x_0} e^{-y} (x_0 - y)^2 (x + y) (y - x)^2 dy ,$$

y el resultado se transforma en:

$$\begin{aligned}
\left\langle \Psi \left| \sum_{i=1}^2 \left[\frac{\eta_i - \xi_i}{2} \right]^2 \right| \Psi \right\rangle &= \frac{N^2}{4\alpha^9} \left\{ x_0^4 [\gamma(1, x_0)\gamma(4, x_0) - \gamma(2, x_0)\gamma(3, x_0)] \right. \\
&\quad - 2x_0^3 [\gamma(1, x_0)\gamma(5, x_0) - \gamma(3, x_0)\gamma(3, x_0)] \\
&\quad + x_0^2 [\gamma(1, x_0)\gamma(6, x_0) + 3\gamma(2, x_0)\gamma(5, x_0) - 4\gamma(3, x_0)\gamma(4, x_0)] \\
&\quad - 2x_0 [\gamma(2, x_0)\gamma(6, x_0) - \gamma(4, x_0)\gamma(4, x_0)] \\
&\quad \left. + [\gamma(3, x_0)\gamma(6, x_0) - \gamma(4, x_0)\gamma(5, x_0)] \right\} . \tag{3.7}
\end{aligned}$$

A partir de estos resultados se tiene entonces que los valores principales del tensor de momento cuadrupolar son:

$$\begin{aligned}
Q_{zz} &= -\frac{N^2 e}{2\alpha^9} \left\{ x_0^4 [\gamma(1, x_0)\gamma(4, x_0) - 3\gamma(2, x_0)\gamma(3, x_0)] \right. \\
&\quad - 2x_0^3 [\gamma(1, x_0)\gamma(5, x_0) - 3\gamma(3, x_0)\gamma(3, x_0) - 2\gamma(2, x_0)\gamma(4, x_0)] \\
&\quad + x_0^2 [\gamma(1, x_0)\gamma(6, x_0) + \gamma(2, x_0)\gamma(5, x_0) - 14\gamma(3, x_0)\gamma(4, x_0)] \\
&\quad - 2x_0 [\gamma(2, x_0)\gamma(6, x_0) - 3\gamma(4, x_0)\gamma(4, x_0) - 2\gamma(3, x_0)\gamma(5, x_0)] \\
&\quad \left. + [\gamma(3, x_0)\gamma(6, x_0) - 3\gamma(4, x_0)\gamma(5, x_0)] \right\} \tag{3.8}
\end{aligned}$$

y como se vio anteriormente: $Q_{xx} = Q_{yy} = -\frac{1}{2}Q_{zz}$

3.3 Polarizabilidad

Una cantidad de importancia para muchas consideraciones físicas y químicas (índices de refracción, momentos dipolares eléctricos, fuerzas de Van der Waals, etc.) es la polarizabilidad de átomos y moléculas.

La polarización de una colectividad de átomos o moléculas cuando se colocan en un campo eléctrico externo puede ocurrir mediante dos mecanismos diferentes:

- a) *el campo aplicado distorsiona la distribución de carga y provoca en cada átomo la aparición de un dipolo inducido (polarización por distorsión).*
- b) *el campo tiende a alinear los dipolos permanentes de los átomos que inicialmente estaban al azar (polarización por orientación).*

Aquí se discute únicamente el primero de estos mecanismos ya que, como se vio en la sección anterior, el átomo de helio confinado dentro de cajas paraboloideas no presenta un momento dipolar eléctrico permanente.

Todos los átomos o moléculas adquieren un cierto momento dipolar (momento inducido) bajo la acción de un campo externo. Su origen se encuentra en la deformación de la distribución electrónica provocada por dicho campo (el campo tiende a separar los electrones, cargados negativamente, del núcleo, cargado positivamente, moviéndolos en direcciones opuestas hasta que la acción del campo eléctrico es equilibrada por la atracción entre el núcleo y los electrones).

En primera aproximación, el momento inducido es proporcional a la intensidad del campo aplicado:

$$\vec{p} = \alpha \vec{E}. \quad (3.9)$$

A la constante de proporcionalidad α se le denomina polarizabilidad o deformabilidad del átomo y tiene dimensiones de volumen.

La polarizabilidad de un átomo o molécula es una medida de la capacidad de éste para responder a un campo eléctrico y adquirir un momento dipolar; se puede ver como la capacidad de distorsionarse.

Para átomos con simetría esférica, Kirkwood¹ da la siguiente fórmula para la polarizabilidad:

$$\alpha = \frac{4}{9na_0} \left(\sum r^{-2} \right)^2,$$

donde $n = 2$ es el número de electrones, $a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e}$ es el radio de Bohr y la suma se toma sobre todos los electrones.

Como se ve, la polarizabilidad del átomo dentro de cajas esféricas es una cantidad escalar puesto que es independiente de la dirección; en general, sin embargo, α depende de la dirección y se convierte en un tensor:

$$P_i = \sum_j \alpha_{ij} E_j.$$

Las componentes del tensor de polarizabilidad para cajas simétricas con superficies paraboloidales son¹:

$$\alpha_{xx} = \alpha_{yy} = \frac{4}{a_0} \left[\left\langle \sum_{i=1}^2 x_i^2 \right\rangle \right]^2,$$

$$\alpha_{zz} = \frac{4}{a_0} \left[\left\langle \sum_{i=1}^2 z_i^2 \right\rangle \right]^2, \quad (3.10)$$

éstas miden la capacidad del sistema para desarrollar un momento dipolar (es decir, para polarizarse) en las diferentes direcciones como efecto de la acción del campo externo.

Como podemos observar, estas expresiones involucran nuevamente el valor esperado del cuadrado de las componentes x y z , por lo que al usar las expresiones encontradas en la sección anterior se obtiene:

¹ J. G. Kirkwood, Phys. Z. 33, 57, (1932)

$$\begin{aligned}
\alpha_{xx} = \alpha_{yy} = & \frac{N^4}{a_0 \alpha^{18}} \left\{ x_0^4 \gamma(2, x_0) \gamma(3, x_0) - 2x_0^3 [\gamma(2, x_0) \gamma(4, x_0) + \gamma(3, x_0) \gamma(3, x_0)] \right. \\
& + x_0^2 [\gamma(2, x_0) \gamma(5, x_0) + 5\gamma(3, x_0) \gamma(4, x_0)] - 2x_0 [\gamma(3, x_0) \gamma(5, x_0) + \gamma^2(4, x_0)] \\
& \left. + [\gamma(4, x_0) \gamma(5, x_0)] \right\}^2, \quad (3.11)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\alpha_{zz} = & \frac{N^4}{a_0 \alpha^{18}} \left\{ x_0^4 [\gamma(1, x_0) \gamma(4, x_0) - \gamma(2, x_0) \gamma(3, x_0)] - 2x_0^3 [\gamma(1, x_0) \gamma(5, x_0) - \gamma^2(3, x_0)] \right. \\
& + x_0^2 [\gamma(1, x_0) \gamma(6, x_0) + 3\gamma(2, x_0) \gamma(5, x_0) - 4\gamma(3, x_0) \gamma(4, x_0)] \\
& \left. - 2x_0 [\gamma(2, x_0) \gamma(6, x_0) - \gamma^2(4, x_0)] + [\gamma(3, x_0) \gamma(6, x_0) - \gamma(4, x_0) \gamma(5, x_0)] \right\}^2. \quad (3.12)
\end{aligned}$$

La contribución adicional de energía al sistema formado por el átomo en el campo externo tendrá como efecto influir en la energía del átomo; por lo tanto la interacción entre el momento dipolar inducido y el campo modifica los niveles de energía del espectro atómico. En general el campo considerado será pequeño ya que los campos más fuertes eventualmente separarían al electrón del núcleo.

CAPÍTULO 4

Resultados y conclusiones

El objetivo de este último capítulo es mostrar un análisis de los resultados numéricos obtenidos para la energía del estado base, la presión, el momento cuadrupolar y la polarizabilidad del átomo de helio confinado dentro de cajas simétricas con paredes paraboloideas a medida que el tamaño de las cajas se reduce.

Los resultados se obtienen a partir de la función de onda propuesta en el capítulo II, y el cálculo particular de cada una de las propiedades del helio se hace numéricamente a través de un programa de cómputo escrito en Fortran que se incluye en el Apéndice II.

Todos los valores encontrados para las diversas propiedades del helio comprimido se muestran en forma de tablas y gráficas.

Al final del capítulo se presenta, a manera de conclusión, una comparación con los resultados obtenidos por otros autores y una crítica al modelo y a la función de onda empleada en este trabajo.

4.1 Energía

En esta sección se analizan los valores encontrados para la energía del estado base del átomo de helio como función de la posición de las paredes de confinamiento y del parámetro variacional α .

La Tabla I muestra los valores de las coordenadas paraboloidales que definen la posición de las fronteras (ξ_0), el parámetro variacional que minimiza la energía (α), la energía cinética (K), la energía potencial coulombiana núcleo-electrón (V_{ne}), la energía potencial coulombiana electrón-electrón (V_{ee}) y la energía total (E). Además, los valores del parámetro variacional (α_+) y la energía (E_+) para el ion hidrogenoide He^+ son también presentados para su comparación.

La unidad de la energía es el hartree $\left(\frac{e^2}{a_0}\right)$, o sea dos veces la energía del estado base del hidrógeno libre, y la unidad de longitud es el radio de Bohr (a_0).

Como consecuencia del efecto de confinamiento, podemos observar en los valores de la Tabla I: una disminución uniforme del parámetro variacional α y, por el contrario, un incremento monótono de las magnitudes de la energía cinética, la energía potencial núcleo-electrón y la energía potencial electrón-electrón, a medida que las cajas se vuelven más pequeñas.

ξ_0	α	K	V_{ne}	V_{ee}	E	α_+	E_+
∞	1.6875	2.847656	-6.75000	1.0546875	-2.847656	2.000	-2.00000
15.00	1.54	2.84039	-6.74100	1.055	-2.844	1.856	-1.99996
11.00	1.48	2.84054	-6.74108	1.05688	-2.84364	1.799	-1.99987
10.00	1.46	2.85292	-6.75545	1.05977	-2.84276	1.776	-1.99979
9.00	1.43	2.85294	-6.75492	1.06080	-2.84118	1.748	-1.99966
7.50	1.37	2.86496	-6.76696	1.06559	-2.83641	1.690	-1.99915
5.00	1.19	3.01405	-6.91319	1.10197	-2.79716	1.501	-1.99222
4.00	1.06	3.27173	-7.14169	1.15162	-2.71833	1.359	-1.97315
3.50	0.98	3.56747	-7.38983	1.20136	-2.62099	1.264	-1.94554
3.00	0.88	4.07800	-7.78054	1.27787	-2.42466	1.151	-1.88290
2.75	0.83	4.49698	-8.08814	1.33572	-2.25544	1.087	-1.82447
2.50	0.78	5.08351	-8.49852	1.41148	-2.00353	1.018	-1.73278
2.40	0.75	5.35565	-8.66903	1.44375	-1.86963	0.989	-1.68238
2.25	0.71	5.86405	-8.98660	1.50247	-2.62007	0.944	-1.58615
2.00	0.65	7.03948	-9.68931	1.62988	-1.01994	0.862	-1.34601
1.90	0.63	7.66710	-10.04892	1.69380	-0.68802	0.827	-1.20935
1.75	0.541	8.69214	-10.52070	1.78172	-0.04683	0.771	-0.93993
1.70	0.540	9.17225	-10.78473	1.82672	0.21423	0.751	-0.82806
1.60	0.52	10.22857	-11.31538	1.92382	0.83701	0.710	-0.56133
1.52	0.487	11.19320	-11.75145	2.00255	1.44431	0.675	-0.29688
1.50	0.482	11.46761	-11.87795	2.02500	1.61466	0.667	-0.22222
1.25	0.36	15.98108	-13.68956	2.34922	4.64074	0.539	1.12910

Tabla I. Posición de las paredes paraboloidales ξ_0 , parámetro variacional α , energía cinética K , energía coulombiana núcleo-electrón V_{ne} , energía coulombiana electrón-electrón V_{ee} y energía total E para el estado base del átomo de helio; parámetro variacional α_+ y energía E_+ , para el ion He^+ en las mismas cajas con paredes paraboloidales.

Con los datos mostrados se construyen las gráficas 4.1, 4.2 y 4.3, de las cuales resulta más fácil obtener conclusiones.

La figura 4.1 muestra la dependencia de la energía cinética, la energía potencial núcleo-electrón y la energía potencial electrón-electrón, en función de la coordenada ξ_0 . Como puede verse, las variaciones de la energía cinética y de la energía potencial núcleo electrón son apreciablemente mayores que las de la repulsión interelectrónica, porque a pesar de que el tamaño de la caja decrece, y de que los electrones son forzados a distribuirse en la vecindad del núcleo, éstos permanecen alejados uno del otro.

La figura 4.2 representa la gráfica de la energía total. En primer lugar se observa que cuando $\xi_0 \rightarrow \infty$ el valor de la energía total se aproxima a -2.847656 hartrees, que corresponde al valor de la energía para el átomo de helio libre descrito por la misma función de onda. A partir de este valor asintótico, la curva crece monótonamente llegando a 0 para $\xi_0 \approx 1.74$ y alcanzando valores positivos para cajas más pequeñas.

En el caso del ion hidrogenoide observamos que la energía crece más lentamente desde un valor asintótico de -2 hasta un valor positivo para la caja más pequeña (fig. 4.3).

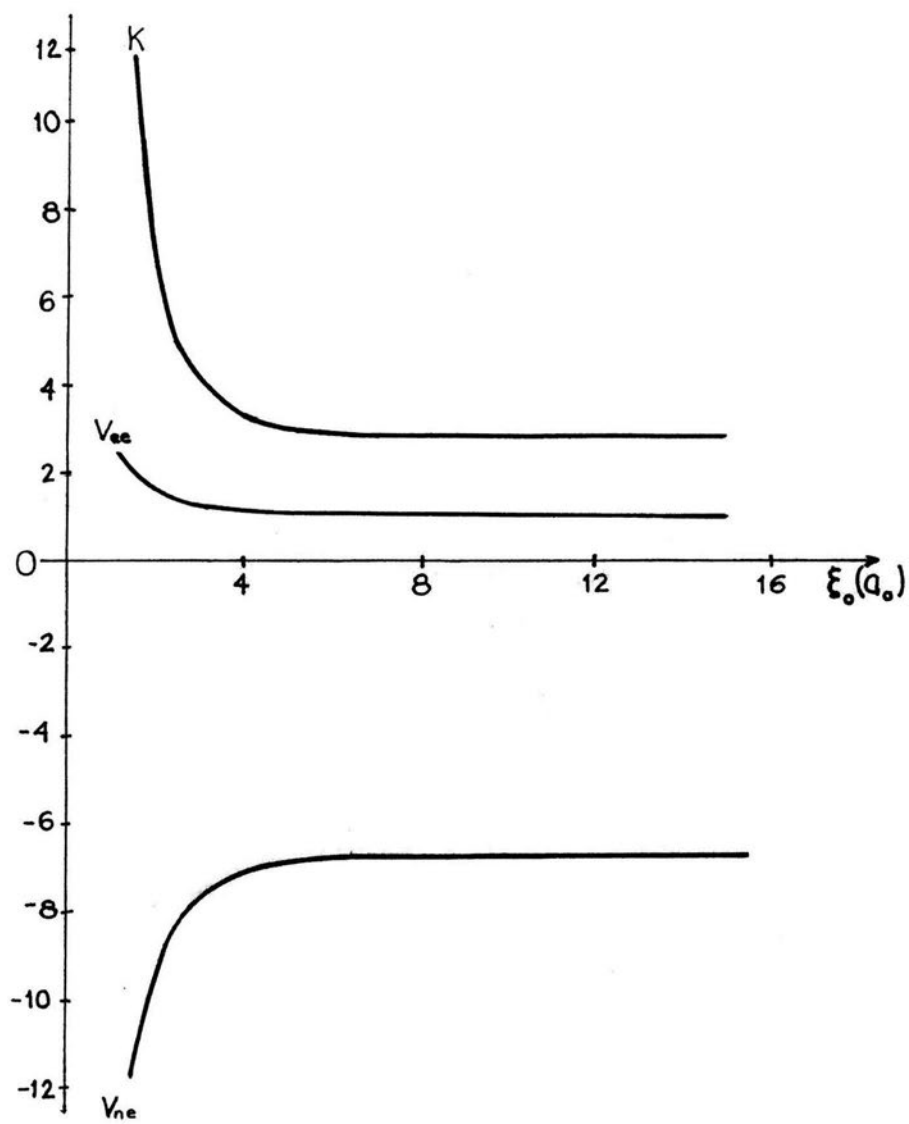


Fig. 4.1. Energía cinética (K), energía potencial núcleo-electrón (V_{ne}) y energía potencial electrón-electrón (V_{ee}) en función de ξ_0

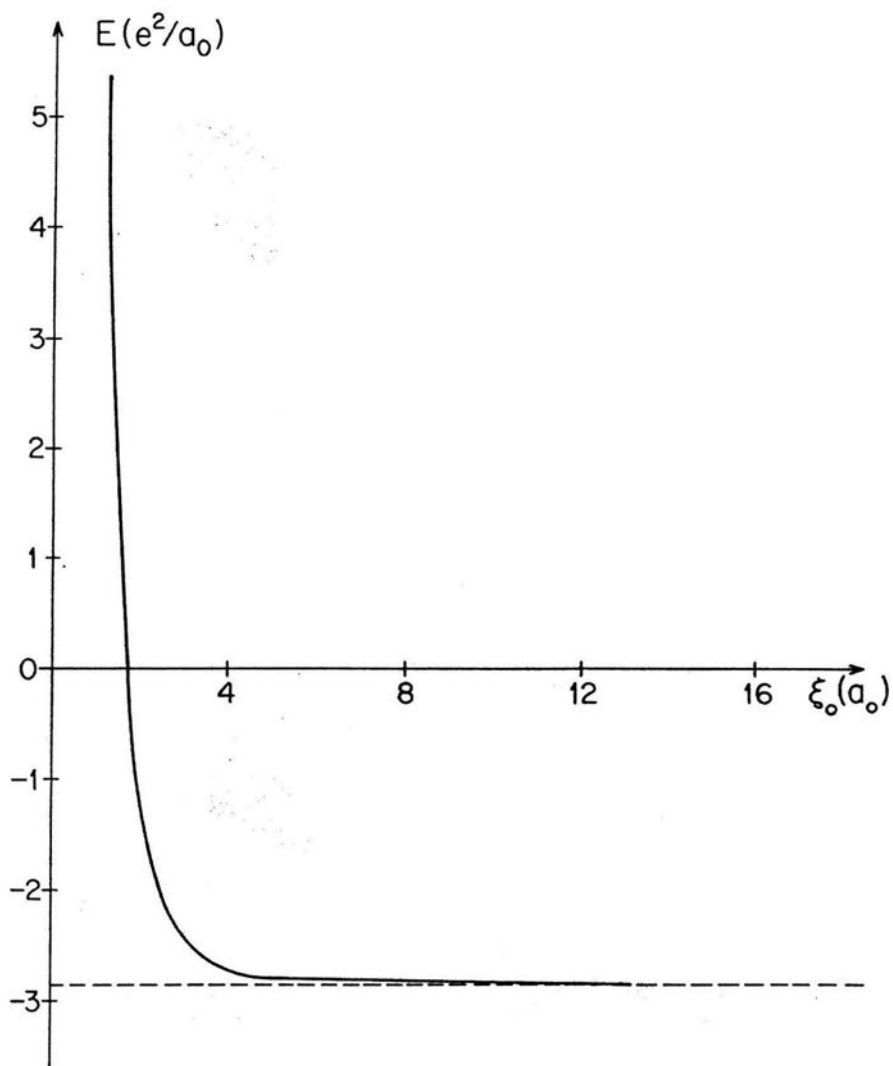


Fig. 4.2. Energía del átomo de helio como función del parámetro de confinamiento

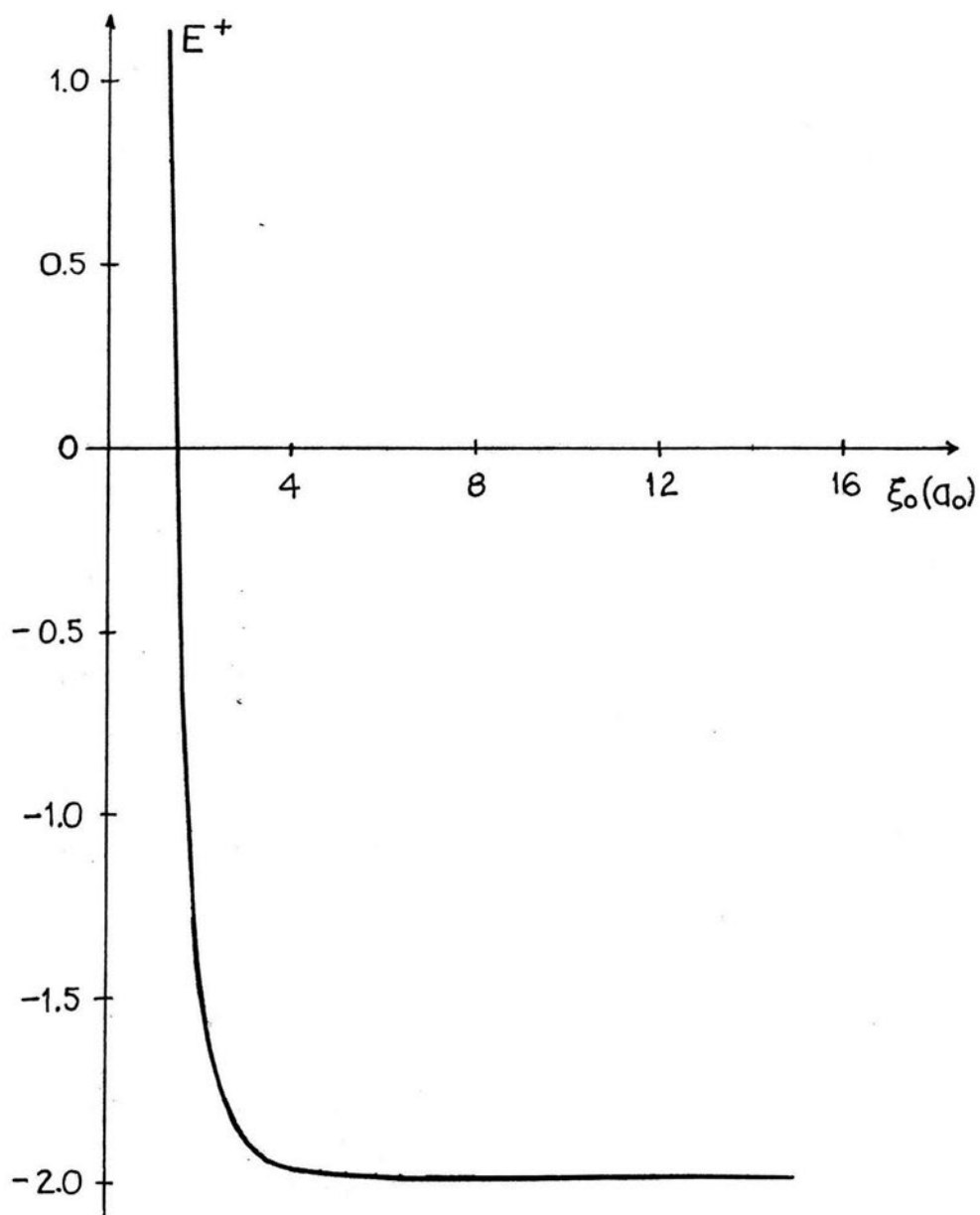


Fig. 4.3. Energía del ión hidrogenoide He^+ como función de la posición de las paredes de la caja

4.2 Presión, momento cuadrupolar y polarizabilidad

La Tabla II muestra los valores de la presión promedio P , la componente z del tensor de momento cuadrupolar eléctrico Q_{zz} y las componentes del tensor de polarizabilidad α_{xx} y α_{zz} ; como función de la posición de las fronteras paraboloidales ξ_0 . Dicha dependencia se muestra esquemáticamente en las figuras 4.4, 4.5 y 4.6.

La figura 4.4 muestra la presión asociada a la posición de la superficie de confinamiento; se nota inmediatamente que la curva crece rápidamente cuando las cajas reducen su tamaño, esto es consecuencia directa de la ecuación 3.2 para la presión:

$$P = -\frac{2}{3\pi\xi_0^2} \frac{\partial E}{\partial \xi_0}.$$

El factor $\frac{1}{\xi_0^2}$ (cuando $\xi_0 < 1$) hace que la presión aumente a medida que el tamaño de la caja disminuye; asimismo, la pendiente de la curva de la energía total (fig. 4.2), que corresponde al factor $\frac{\partial E}{\partial \xi_0}$ de la ecuación, también contribuye al aumento acelerado de la presión, puesto que para valores de $\xi_0 < 1$ la pendiente tiende al infinito.

La figura 4.5 muestra en forma gráfica la dependencia del momento cuadrupolar Q_{zz} con la coordenada ξ_0 . De la Tabla II se observa que el momento cuadrupolar comienza desde un valor cercano a cero para valores grandes de ξ_0 , lo cual se explica por la simetría esférica del átomo de helio libre.

De la ecuación 3.4:

$$Q_{zz} = -e \left\langle \sum_{i=1}^2 (2z_i^2 - x_i^2 - y_i^2) \right\rangle$$

se puede ver que para toda ξ_0 , $\langle z^2 \rangle < \langle x^2 \rangle = \langle y^2 \rangle$, lo que implica que Q_{zz} es positivo; esto nos dice que el confinamiento fuerza a los electrones a adquirir una distribución

preferentemente en la vecindad del plano ecuatorial, esto es, que la configuración adquiere una forma oblata. La oblatez de la distribución electrónica es máxima cuando $\xi_0 \approx 3$ y la distribución electrónica tiende a convertirse otra vez en isotrópica cuando el tamaño de las cajas se sigue reduciendo.

En la figura 4.6 se muestran ambas componentes de la polarizabilidad α_{xx} y α_{zz} . De la gráfica podemos ver que ambas componentes parten de un valor asintótico común:

$\frac{2\langle r^2 \rangle^2}{9a_0}$ que corresponde a la polarizabilidad escalar para el átomo de helio libre. Para

valores grandes de ξ_0 , ambas componentes decrecen monótonamente a medida que la caja reduce su tamaño, la componente transversal es mayor en comparación con la componente axial. Esto puede entenderse, ya que el momento dipolar eléctrico inducido en el átomo por un campo eléctrico de un valor determinado es menor cuando el campo está en la dirección del eje de simetría rotacional y mayor cuando es perpendicular al mismo.

$\xi_0(a_0)$	$P\left(\frac{e^2}{a_0^4}\right)$	$Q_{zz}(ea_0^2)$	$\alpha_{xx}(a_0^3)$	$\alpha_{zz}(a_0^3)$
∞	0.00000	0.0000	0.98654	0.98654
15.00	----	0.01756	0.98372	0.95923
11.00	----	0.03610	0.97562	0.92584
10.00	----	0.04481	0.96343	0.90223
9.00	----	0.05758	0.95809	0.88004
7.50	0.000017	0.08787	0.93764	0.82117
5.00	0.00035	0.19401	0.80955	0.58150
4.00	0.00182	0.25618	0.67356	0.40904
3.50	0.00466	0.27933	0.56687	0.30846
3.00	0.01304	0.29045	0.44189	0.21101
2.75	0.02291	0.28557	0.37004	0.16514
2.50	0.04177	0.27301	0.29681	0.12373
2.40	0.05358	0.26862	0.27122	0.10945
2.25	0.07925	0.25783	0.23136	0.08921
2.00	0.15973	0.23167	0.16727	0.06010
1.90	0.21572	0.21855	0.14337	0.05022
1.75	0.34533	0.20634	0.11685	0.03838
1.70	0.41946	0.19712	0.10556	0.03441
1.60	0.57316	0.18110	0.08645	0.02754
1.52	0.80677	0.16991	0.07372	0.02291
1.50	0.82252	0.16668	0.07052	0.02181
1.25	2.24800	0.12979	0.03898	0.01116

Tabla II. Posición de las paredes paraboloideas ξ_0 , presión P , momento cuadrupolar Q_{zz} y componentes del tensor de polarizabilidad α_{xx} y α_{yy} del átomo de helio dentro de cajas con paredes paraboloideas.

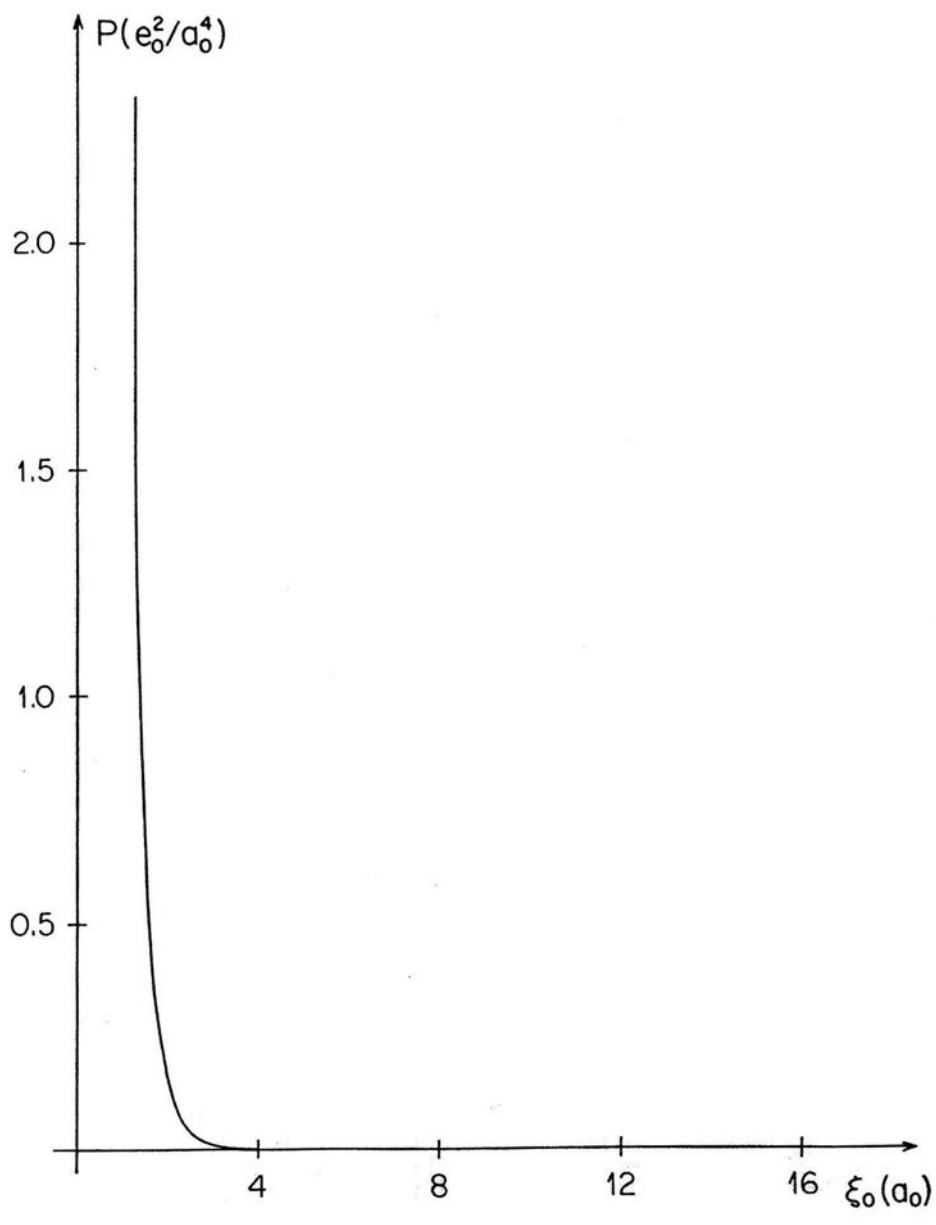


Fig. 4.4. Dependencia de la presión con el parámetro de confinamiento

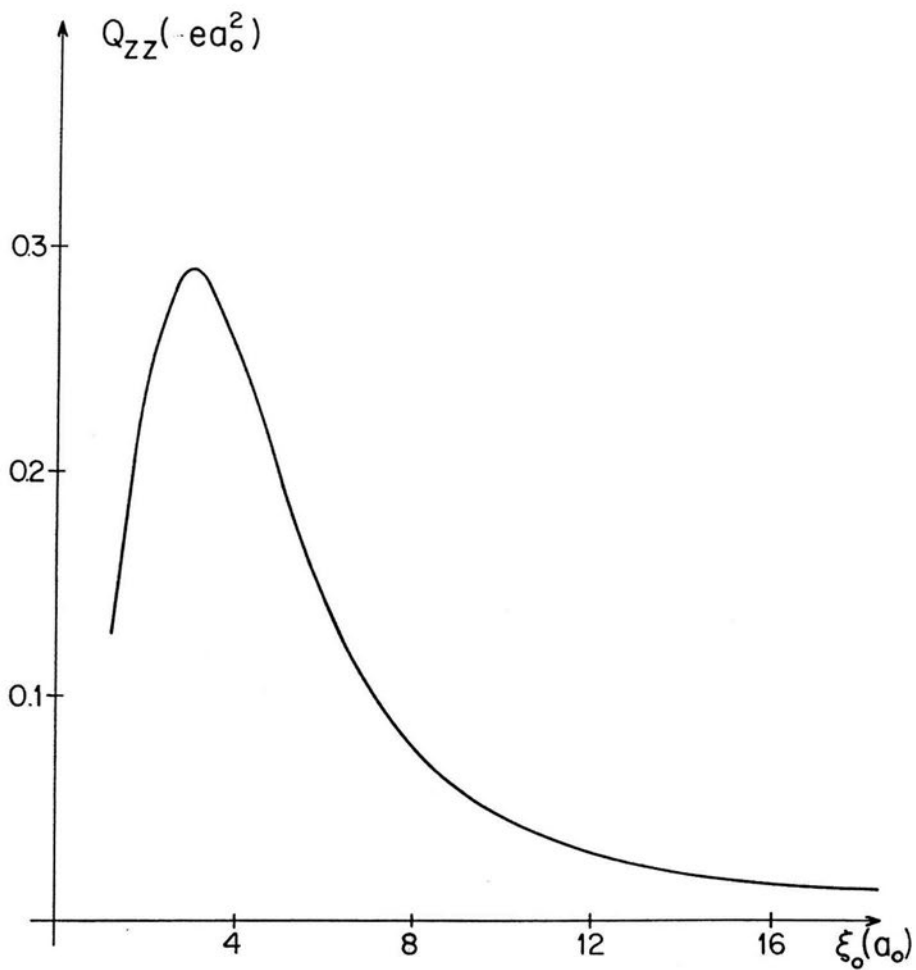


Fig. 4.5. Momento cuadrupolar en función de la posición de las paredes

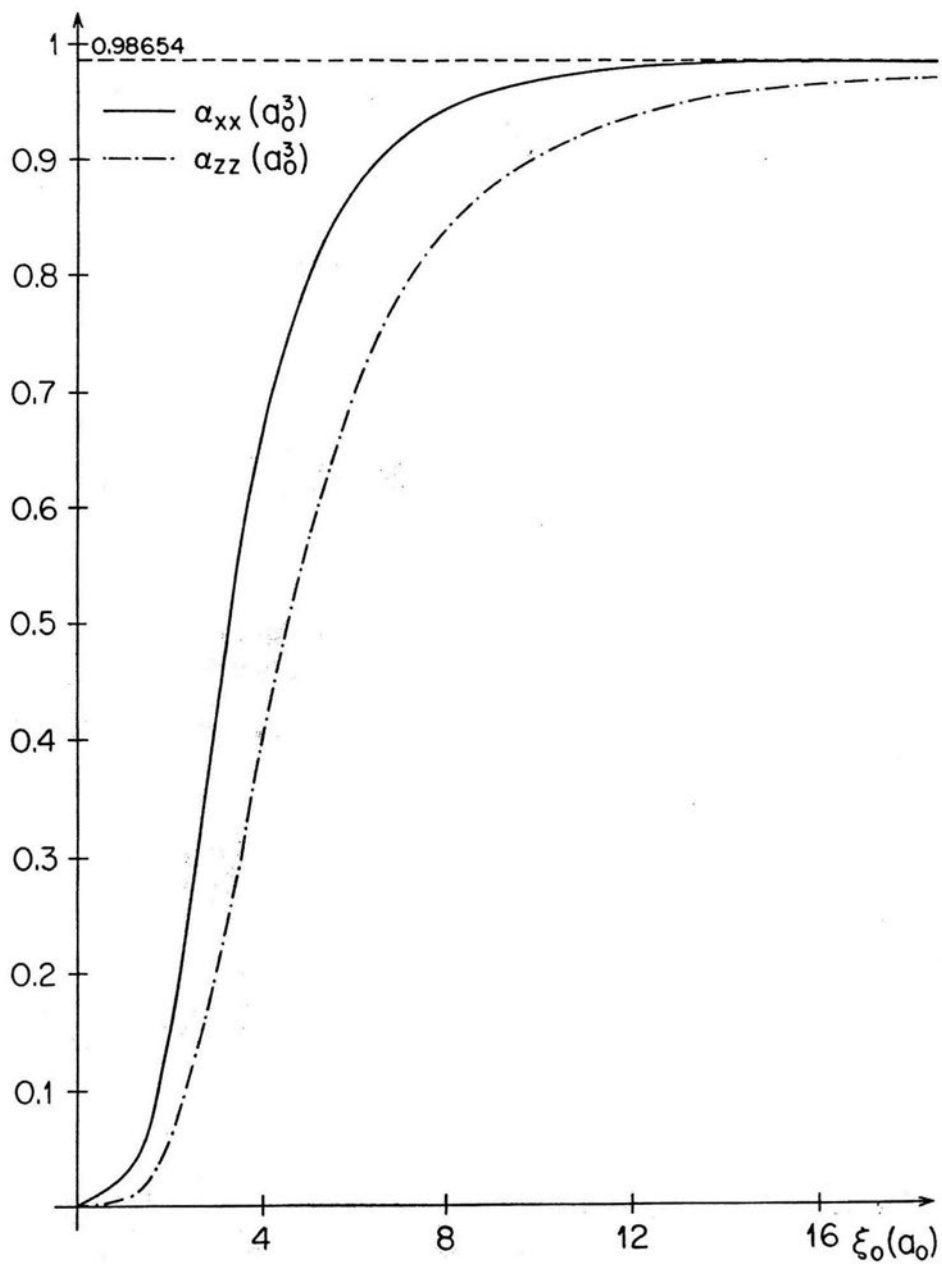


Fig. 4.6. Polarizabilidad del átomo de helio como función del parámetro de confinamiento

4.3 Conclusiones

En el presente trabajo se ha hecho un análisis del átomo de helio confinado; tal efecto se representa a través de un modelo que simula las interacciones responsables del confinamiento, colocando al átomo en el foco de dos superficies paraboloidales impenetrables.

La formulación matemática del modelo se hizo en el capítulo II, donde se propone una solución variacional para obtener la energía del estado base para cajas simétricas con una función de onda adaptada a la geometría del problema. Asimismo, en el capítulo III, se estudiaron algunas propiedades del helio comprimido tales como: presión, momento cuadrupolar y polarizabilidad; para ello se hizo uso de la función de prueba optimizada del capítulo II. Los resultados numéricos son ilustrados por medio de las tablas I y II y de las figuras 4.1 a 4.6.

Como mencionamos en el primer capítulo, el átomo de helio confinado ha sido estudiado por varios autores y con distintos métodos, sin embargo en la mayoría de los casos se ha considerado solamente la geometría esférica de confinamiento. La búsqueda de geometrías alternativas es un paso natural a seguir para superar las limitaciones impuestas por el modelo esférico. En este trabajo se planteó por primera vez, el uso de una geometría no esférica a través de la cual pueden incorporarse efectos anisotrópicos, los cuales se reflejan en la adquisición de un momento cuadrupolar y en la aparición de un tensor de polarizabilidad para el átomo confinado.

A pesar de que los resultados numéricos carecen de una alta precisión, nos permiten describir en forma simple y razonable los cambios físicos que ocurren al disminuir el volumen de confinamiento. Además, la metodología empleada en este trabajo podría ser extendida a otras situaciones físicas.

En esta tesis hemos restringido los cálculos a cajas simétricas, pero la extensión a cajas asimétricas basada en la misma función de prueba (ecuación 2.7) es inmediata.

Como un caso límite, si una de las paredes paraboloidales se va al infinito, el problema se transforma en el del átomo de helio en un espacio semi-infinito, el cual sirve

para modelar átomos superficiales y del que se ha hecho una investigación en forma paralela¹.

El mejoramiento de los resultados numéricos requiere del uso de una función de prueba más realista, la cual podría adaptarse geoméricamente de alguna de las siguientes funciones de onda que se conocen para el átomo de helio libre:

- e^{-2s} (Unsöld)
- $e^{-Z's}, Z' = \frac{27}{16} = 1.6875$ (Kellner)
- $e^{-Z's} \cos h(ct), Z' = 1.67, c = 0.48$ (Hartree y Gaunt)
- $e^{-Z's} (1 + c_2 t^2), Z' = 1.69, c_2 = 0.142$ (Eckart y Hylleraas)
- $e^{-Z's} e^{cu}, Z' = 1.86, c = 0.26$ (Hylleraas)
- $e^{-Z's} (1 + c_1 u), Z' = 1.849, c_1 = 0.364$ (Hylleraas)
- $e^{-Z's} (1 + c_1 u + c_2 t^2), Z' = 1.816, c_1 = 0.30, c_2 = 0.13$ (Hylleraas)
- $e^{-Z's} (1 + c_1 u + c_2 t^2 + c_3 s + c_4 s^2 + c_5 u^2), Z' = 1.818, c_1 = 0.353, c_2 = 0.128$
 $c_3 = -0.101, c_4 = 0.033, c_5 = -0.032$

en donde:

$$s = \frac{r_1 + r_2}{a_0} \quad t = \frac{r_1 - r_2}{a_0} \quad u = \frac{r_{12}}{a_0} \quad (\text{Hylleraas})$$

La función de prueba utilizada en este trabajo no incorpora los efectos de correlación entre los electrones; en la situación de confinamiento esférico, Ludeña y Gregori [13] establecieron que para *He*, *Li* y *Be²⁺* la energía de correlación se incrementa muy levemente cuando el radio de la caja se reduce, este porcentaje es de un cambio despreciable en comparación con el porcentaje de cambio de la energía total. Sin embargo, el que este comportamiento persista o no en otras geometrías de confinamiento es un problema por investigar aún.

¹ E. Ley-Koo y K. P. Volke-Sepúlveda, "The Helium Atom in a Semi-Infinite Space Limited by a Paraboloidal Boundary".

Bibliografía

1. ABRAMOWITZ, M. y I. A. Stegun, *Handbook of Mathematical Functions*, Dover, N. Y. (1965)
2. ARFKEN G., *Mathematical Methods for Physicists*, 2nd. Edition, Academic Press, New York. , (1970)
3. BUCKINGHAM, R.A., *Quantum Theory I. Elements*, D. R. Bates Ed., Academic Press, N. Y., (1961)
4. CORELLA-MADUEÑO, A., R.A. Rosas, J. L. Marín y R.Riera, “Two-Electron Atomic Systems Confined within Spheroidal Boxes”, *International Journal of Quantum Chemistry*, **77**, 509 (2000)
5. CRUZ, S. A., E. Ley-Koo, J. L. Marín y A. Taylor-Armitage, “Variational Calculations for the hydrogen atom confined in spaces with paraboloidal and spheroidal boundaries”, *International Journal of Quantum Chemistry*, **54**, 3, (1995)
6. GASIOROWICZ, S., *Quantum Mechanics*, John Wiley and Sons, N. Y., 1974
7. GIMARC, B. M., “Correlation Energy of the Two-Electron Atom in a Spherical Potential Box”, *Journal of Chemical Physics*, **47**, 5110 (1967)

8. GORECKI, J. y W. Byers Brown, "Padded-box model for the effect of pressure on helium", *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, **21**, 403 (1988)
9. JOSLIN, C. y S. Goldman, "Quantum Monte Carlo studies of two-electron atoms constrained in spherical boxes", *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, **25**, 1965 (1992)
10. KIRKWOOD, J. G., *Physics. Z.* **33**, 57, (1932)
11. LEY-KOO, E. y A. Flores-Flores, "Helium Atom Inside Boxes with Paraboloidal Walls", *International Journal of Quantum Chemistry*, **66**, 123, (1998)
12. LEY-KOO, E. y A. Góngora T., "Desarrollos armónicos del potencial de Coulomb en coordenadas cilíndricas, parabólicas y esferoidales", *Revista Mexicana de Física*, **39**, 785 (1993)
13. LEY-KOO, E. y K. P. Volke-Sepúlveda, "The Helium Atom in a Semi-Infinite Space Limited by a Paraboloidal Boundary", *International Journal of Quantum Chemistry*, **65**, 269, (1997)
14. LEY-KOO, E. y S. A. Cruz, "The hydrogen atom and the H_2^+ and HeH^{++} molecular ions inside prolate spheroidal boxes", *Journal of Chemical Physics*, **74**, 4603 (1981)
15. LEY-KOO, E. y S. Rubinstein, "The hydrogen atom within spherical boxes with penetrable walls", *Journal of Chemical Physics*, **71**, 351 (1979)
16. LEY-KOO, E. y S. Rubinstein, "The hydrogen atom inside boxes with paraboloidal surfaces", *Journal of Chemical Physics*, **73**, 887 (1980)

17. LUDEÑA, E. V., *Journal of Chemical Physics*, **69**,1770 (1978)
18. LUDEÑA, E. V., "SCF Calculations for Hydrogen in a Spherical Box", *Journal of Chemical Physics*, **66**, 468 (1977)
19. LUDEÑA, E. V. y M. Gregori, "Configuration interaction calculations for two-electron atoms in a spherical box", *Journal of Chemical Physics*, **71**, 2235 (1979)
20. MICHELS, A., J. de Boer y A. Bijl, "Remarks Concerning Molecular Interaction and their Influence on the Polarisability", *Physica*, **4**, 981 (1937)
21. PAULING, L. y E. B. Wilson, *Introduction to Quantum Mechanics*, Dover, N. Y., (1935)
22. PERLSON, B. D. y J. A. Weil, "Atomic Hydrogen in α - Quartz", *Journal of Magnetic Resonance*, **15**, 594 (1974)
23. SURYANARAYANA, D. y J. A. Weil, "On the Hyperfine Splitting of the Hydrogen Atom in a Spherical Box", *Journal of Chemical Physics*, **64**, 510 (1976)
24. TEN SELDAM, C. A. y S. R. De Groot, "On the ground state of a model for compressed helium", *Physica*, **18**, 891 (1952)
25. TEN SELDAM, C. A. y S. R. De Groot, "On the polarizability of a model of the compressed helium atom", *Physica*, **18**, 904 (1952)
26. WIGNER, E. P., "Application of the Rayleigh-Schrödinger Perturbation Theory to the Hydrogen Atom", *Physical Review*, **94**, 77 (1954)

APÉNDICE I

Desarrollo armónico del potencial de Coulomb en coordenadas paraboloidales

El estudio de átomos confinados con más de un electrón, requiere del cálculo de la repulsión coulombiana electrón-electrón, para lo cual es necesario conocer el desarrollo multipolar del potencial de Coulomb en la geometría de confinamiento.

Los desarrollos armónicos del potencial coulombiano corresponden a las soluciones de la ecuación de Poisson para una fuente puntual:

$$\nabla^2 \mathfrak{V}(\vec{r}, \vec{r}') = -4\pi\delta(\vec{r} - \vec{r}') , \quad (\text{a.1})$$

como superposiciones de las funciones armónicas que son soluciones de la ecuación de Laplace

$$\nabla^2 \Phi(\vec{r}) = 0 . \quad (\text{a.2})$$

Para puntos campo diferentes del punto fuente, $\vec{r} \neq \vec{r}'$, la primera ecuación coincide con la segunda, lo cual justifica la construcción de tales desarrollos armónicos. Adicionalmente, la solución de la ecuación a.1 requiere la integración explícita alrededor del punto fuente $\vec{r} = \vec{r}'$ para determinar el peso de cada una de las funciones armónicas que se superponen.

La construcción del desarrollo armónico del potencial coulombiano en coordenadas paraboloidales requiere de las ecuaciones de transformación entre la base cartesiana y la base paraboloidal:

$$x = \sqrt{\xi\eta} \cos \varphi \quad y = \sqrt{\xi\eta} \sin \varphi \quad z = \frac{1}{2}(\eta - \xi) \quad (\text{a.3})$$

Estas ecuaciones de transformación permiten calcular el vector de desplazamiento diferencial:

$$d\vec{r} = \left(\frac{\partial r}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial \xi} + \frac{\partial r}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial \xi} + \frac{\partial r}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial \xi} \right) d\xi + \left(\frac{\partial r}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial \eta} + \frac{\partial r}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial \eta} + \frac{\partial r}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial \eta} \right) d\eta + \left(\frac{\partial r}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial \varphi} + \frac{\partial r}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial \varphi} + \frac{\partial r}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial \varphi} \right) d\varphi$$

$$\begin{aligned} \therefore d\vec{r} = & \left(\hat{i} \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\eta}{\xi}} \cos \varphi + \hat{j} \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\eta}{\xi}} \operatorname{sen} \varphi - \frac{\hat{k}}{2} \right) d\xi + \left(\hat{i} \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\xi}{\eta}} \cos \varphi + \hat{j} \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\xi}{\eta}} \operatorname{sen} \varphi + \frac{\hat{k}}{2} \right) d\eta \\ & + \sqrt{\xi\eta} \left(-\hat{i} \operatorname{sen} \varphi + \hat{j} \cos \varphi \right) d\varphi \end{aligned} \quad (\text{a.4})$$

y como además:

$$d\vec{r} = h_\xi d\xi \hat{\xi} + h_\eta d\eta \hat{\eta} + h_\varphi d\varphi \hat{\varphi}$$

es posible identificar los factores de escala y los vectores unitarios asociados a las coordenadas paraboloidales:

$$h_\xi = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\eta + \xi}{\xi}} \quad h_\eta = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\xi + \eta}{\eta}} \quad h_\varphi = \sqrt{\xi\eta} \quad (\text{a.5})$$

$$\hat{\xi} = \frac{\sqrt{\eta} (\hat{i} \cos \varphi + \hat{j} \operatorname{sen} \varphi) - \hat{k} \sqrt{\xi}}{\sqrt{\xi + \eta}} \quad \hat{\eta} = \frac{\sqrt{\xi} (\hat{i} \cos \varphi + \hat{j} \operatorname{sen} \varphi) + \hat{k} \sqrt{\eta}}{\sqrt{\xi + \eta}}$$

$$\hat{\varphi} = -\hat{i} \operatorname{sen} \varphi + \hat{j} \cos \varphi \quad (\text{a.6})$$

Una vez conocidos los factores de escala, el operador laplaciano se puede escribir en la forma general:

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

en donde se reconoce que el término $h_\xi h_\eta h_\varphi$ es el jacobiano de la transformación de coordenadas:

$$\therefore \nabla^2 = \frac{4}{\xi + \eta} \left[\frac{\partial}{\partial \xi} \xi \frac{\partial}{\partial \xi} + \frac{\partial}{\partial \eta} \eta \frac{\partial}{\partial \eta} \right] + \frac{1}{\xi\eta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \quad (\text{a.7})$$

También la densidad de carga para la fuente puntual en la ecuación de Poisson (a.1) toma la forma general:

$$\delta(\vec{r}-\vec{r}') = \frac{1}{h_\xi h_\eta h_\varphi} \delta(\xi-\xi') \delta(\eta-\eta') \delta(\varphi-\varphi')$$

$$\therefore \delta(\xi, \eta, \varphi, \xi', \eta', \varphi') = \frac{4}{\xi+\eta} \delta(\xi-\xi') \delta(\eta-\eta') \delta(\varphi-\varphi') \quad (\text{a.8})$$

por lo que la ecuación de Poisson en coordenadas paraboloidales se escribe como:

$$\left[\frac{\partial}{\partial \xi} \xi \frac{\partial}{\partial \xi} + \frac{\partial}{\partial \eta} \eta \frac{\partial}{\partial \eta} + \frac{\partial}{\partial \varphi} \frac{\xi+\eta}{4\xi\eta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right] \Im(\xi, \eta, \varphi, \xi', \eta', \varphi') = -4\pi \delta(\xi-\xi') \delta(\eta-\eta') \delta(\varphi-\varphi') \quad (\text{a.9})$$

y la ecuación de Laplace:

$$\left[\frac{4}{\xi+\eta} \left(\frac{\partial}{\partial \xi} \xi \frac{\partial}{\partial \xi} + \frac{\partial}{\partial \eta} \eta \frac{\partial}{\partial \eta} \right) + \frac{1}{\xi\eta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \phi(\xi, \eta, \varphi) = 0 \quad (\text{a.10})$$

La ecuación de Laplace en estas coordenadas es separable y admite soluciones factorizables

$$\phi(\xi, \eta, \varphi) = \Xi(\xi) H(\eta) \Phi(\varphi) \quad (\text{a.11})$$

estos factores son soluciones de las ecuaciones diferenciales ordinarias que resultan de la separación de la ecuación a.10.

$$\frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} = -m^2 \Phi \quad (\text{a.12})$$

$$\left[\frac{d}{d\xi} \xi \frac{d}{d\xi} - \frac{m^2}{4\xi} - \frac{k}{4} \right] \Xi(\xi) = 0 \quad (\text{a.13})$$

$$\left[\frac{d}{d\eta} \eta \frac{d}{d\eta} - \frac{m^2}{4\eta} + \frac{k}{4} \right] H(\eta) = 0 \quad (\text{a.14})$$

En la ecuación a.12 se reconoce una ecuación de eigenvalores cuya solución normalizada es:

$$\Phi_m(\varphi) = \frac{e^{im\varphi}}{\sqrt{2\pi}} \quad (\text{a.15})$$

donde la constante de separación queda restringida a los valores $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ para asegurar que la función es univaluada; se reconoce que las eigenfunciones de la ecuación a.15 constituyen un conjunto completo:

$$\sum_{m=-\infty}^{\infty} \frac{e^{im(\varphi-\varphi')}}{2\pi} = \delta(\varphi - \varphi') \quad (\text{a.16})$$

de funciones ortonormales:

$$\int_0^{2\pi} \frac{e^{-im\varphi'}}{\sqrt{2\pi}} \frac{e^{-im\varphi}}{\sqrt{2\pi}} d\varphi = \delta_{mm}. \quad (\text{a.17})$$

que es simplemente una base de Fourier.

Los otros factores de la ecuación a.11 se obtienen al reescribir las ecuaciones a.13 y a.14 como:

$$\left[\frac{d}{dk\xi} (k\xi) \frac{d}{dk\xi} - \frac{m^2}{4k\xi} - \frac{1}{4} \right] \Xi = 0$$

$$\left[\frac{d}{dk\eta} (k\eta) \frac{d}{dk\eta} - \frac{m^2}{4k\eta} + \frac{1}{4} \right] \text{H} = 0$$

al hacer los cambios de variable $k\xi = \bar{\xi}^2$ y $k\eta = \bar{\eta}^2$, las ecuaciones anteriores se transforman en:

$$\left[\frac{1}{\bar{\xi}} \frac{d}{d\bar{\xi}} \bar{\xi} \frac{d}{d\bar{\xi}} - \frac{m^2}{4\bar{\xi}^2} - 1 \right] \Xi = 0 \quad (\text{a.18})$$

$$\left[\frac{1}{\bar{\eta}} \frac{d}{d\bar{\eta}} \bar{\eta} \frac{d}{d\bar{\eta}} - \frac{m^2}{\bar{\eta}^2} + 1 \right] H = 0 \quad (\text{a.19})$$

cuyas soluciones respectivas se identifican como funciones de Bessel; sus formas explícitas son las siguientes:

$$\Xi = CI_m(\bar{\xi}) + DK_m(\bar{\xi}) = CI_m(\sqrt{k\bar{\xi}}) + DK_m(\sqrt{k\bar{\xi}}) \quad (\text{a.20})$$

$$H = AJ_m(\bar{\eta}) + BN_m(\bar{\eta}) = AJ_m(\sqrt{k\bar{\eta}}) + BN_m(\sqrt{k\bar{\eta}}) \quad (\text{a.21})$$

donde J_m y N_m son las funciones de Bessel ordinarias y I_m y K_m las funciones de Bessel modificadas.

Mientras las funciones J_m son bien comportadas en todo su dominio de definición, las funciones N_m son divergentes cuando su argumento tiende a cero; por otra parte, las funciones I_m son regulares en el origen y divergentes al infinito, y las funciones K_m son divergentes en el origen y tienden a cero cuando su argumento tiende a infinito.

Las funciones oscilantes de la ecuación a.21 también constituyen un conjunto completo:

$$\int_0^{\infty} dk J_m(\sqrt{k\eta}) J_m(\sqrt{k\eta'}) = \delta(\eta - \eta') \quad (\text{a.22})$$

La solución de la ecuación de Poisson (a.1) se puede escribir como un desarrollo de funciones armónicas en coordenadas paraboloidales:

$$\mathfrak{I}(\xi, \eta, \varphi, \xi', \eta', \varphi') = \sum_{-\infty}^{\infty} \int_0^k dk g_k(\xi, \xi') J_m(\sqrt{k\eta}) J_m(\sqrt{k\eta'}) \frac{e^{im(\varphi - \varphi')}}{2\pi} \quad (\text{a.23})$$

El coeficiente g_k de este desarrollo se determina sustituyendo esta última ecuación en la ecuación a.1, usando el operador laplaciano (a.7) y las deltas de Dirac (a.8, a.16 y a.22) y la independencia lineal de las funciones base. Por lo tanto, la ecuación diferencial ordinaria que debe satisfacer este coeficiente es:

$$\left[\frac{d}{d\xi} \xi \frac{d}{d\xi} - \frac{m^2}{4\xi} - \frac{k}{4} \right] g_k(\xi, \xi') = -4\pi\delta(\xi - \xi') \quad (\text{a.24})$$

El miembro derecho de la ecuación es nulo en el punto campo diferente del punto fuente, de modo que la solución de g_k debe ser de la forma de la ecuación a.20. La simetría de la función de Green y de la densidad de la fuente bajo el intercambio de los puntos campo y fuente, así como el buen comportamiento del potencial coulombiano al origen y al infinito, restringen las soluciones a las formas:

$$g_k(\xi, \xi') = \begin{cases} A_m(k) I_m(\sqrt{k\xi}) K_m(\sqrt{k\xi'}) & 0 \leq \xi \leq \xi' \\ A_m(k) K_m(\sqrt{k\xi}) I_m(\sqrt{k\xi'}) & \xi' \leq \xi \leq \infty \end{cases} \quad (\text{a.25})$$

La continuidad de cada componente armónica del potencial cuando el punto campo pasa por el punto fuente también queda asegurada con la selección de los coeficientes. La determinación de los coeficientes A en estas ecuaciones sigue de la integración de la ecuación a.23 alrededor del punto fuente; así se obtiene:

$$A_m(k) \frac{1}{2} \left[\bar{\xi} \frac{d}{d\bar{\xi}} K_m(\bar{\xi}) I_m(\bar{\xi}') - \bar{\xi} \frac{d}{d\bar{\xi}} I_m(\bar{\xi}) K_m(\bar{\xi}') \right] \Big|_{\bar{\xi}=\bar{\xi}'} = -4\pi \quad (\text{a.26})$$

con:
$$\xi \frac{d}{d\xi} = \frac{\bar{\xi}^2}{k} \frac{d}{d\bar{\xi}} = \bar{\xi}^2 \frac{d}{d(k\bar{\xi})} = \bar{\xi}^2 \frac{1}{2\bar{\xi}} \frac{d}{d\bar{\xi}} = \frac{1}{2} \bar{\xi} \frac{d}{d\bar{\xi}}$$

Se reconoce que el término entre corchetes es el wronskiano de las funciones modificadas de Bessel, multiplicado por un factor de $\bar{\xi}'$; mientras que el valor del wronskiano es $-\frac{1}{\xi'}$.

Se tiene entonces:

$$-A_m(k) \frac{1}{2} \bar{\xi}' \frac{1}{\xi'} = -4\pi$$

$$\therefore A_m(k) = 2\pi$$

Por lo tanto, la forma explícita del potencial coulombiano en coordenadas paraboloidales y su desarrollo armónico que se obtiene de la combinación de las ecuaciones a.23, a.25 y a.26 es:

$$\mathfrak{V}(\xi, \eta, \varphi, \xi', \eta', \varphi') = \sum_{-\infty}^{\infty} \int_0^{\infty} dk I_m(\sqrt{k\xi'}) K_m(\sqrt{k\xi}) J_m(\sqrt{k\eta}) J_m(\sqrt{k\eta'}) e^{im(\varphi-\varphi')} \quad (\text{a.27})$$

que es precisamente el término de repulsión interelectrónica usado en esta tesis (ecuación 2.17).

APÉNDICE II

Programas de Cómputo

```

C*****
C** ESTE PROGRAMA CALCULA LA CONSTANTE DE NORMALIZACION, EL POTENCIAL ***
C***** Y LA ENERGIA CINETICA EN FORMA EXACTA *****
C*****

```

```

IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)

```

```

PSIO = 15d0
ALFA = 1.54d0
X0 = PSIO * ALFA

```

```

C////////////////////////////////////

```

```

PRUAHC= 14941011.47d0

```

```

c NNLE= 8 NNLA= 8
c A= 7.0000 X0=23.1000
c N1int= 1 N2int= 1
c ALFA= 1.540000
PRUAHC2= 0.18271275266E+06

```

```

C////////////////////////////////////

```

```

C ASIGNAMOS ARCHIVO DE SALIDA

```

```

C-----
OPEN (UNIT=2,FILE='JUNTAS.OUT',STATUS='NEW',ACCESS='SEQUENTIAL')

```

```

C SE HACEN LAS OPERACIONES PARA CALCULAR LA CONSTANTE DE NORMALIZACION

```

```

A = DEXP(-X0)
B = (-2D0*A*X0)-(6D0*A)+(X0**2)-(4D0*X0)+6D0
C = (-2D0*A)+(X0**2)-(2D0*X0)+2D0
RENOR = (2D0*(ALFA**7))/(B*C)

```

```

C SE HACEN LAS OPERACIONES PARA CALCULAR LA ENERGIA CINETICA

```

```

E = ((X0**2)/4D0)-((X0*A)/2D0)-(A/2D0)+(1D0/2D0)
F = (X0**2)-(2D0*X0)-(2D0*A)+2D0
ECINE = RENOR*(((E*F)*2D0)/(ALFA**5))

```

```

C SE HACEN LAS OPERACIONES PARA CALCULAR EL POTENCIAL

```

```

P = ((X0**2)-(2D0*X0)-(2D0*A)+2D0)**2
POTENCIAL = RENOR*(-P**2D0)/(ALFA**6)

```

```

PHIDRO = POTENCIAL+ECINE

```

```

PREPUL = 2D0*(RENOR**2)*(PRUAHC+PRUAHC2)

```

```

EVATHE = PHIDRO + PREPUL

```

```

5 WRITE(2,5)ALFA,PSIO,X0
FORMAT(3X,'ALFA =',F7.4,3X,'PSIO =',F7.4,3X,'X0 =',F7.4)

```

```

10 WRITE(2,10)POTENCIAL
FORMAT(3X,'EPOTENCIAL =',E15.7)

```

```
20      WRITE(2,20)ECINE
      FORMAT(3X,'ECINETICA =',E15.7)

100     WRITE(2,100)PHIDRO
      FORMAT(3X,'PHIDRO =',E15.7)

200     WRITE(2,200)PREPUL
      FORMAT(3X,'PREPUL =',E15.7)

300     WRITE(2,300)EVATHE
      FORMAT(3X,'EVATHE =',E15.7)

      END
```

```
C*****
C***** EL NOMBRE DE ESTE PROGRAMA ES PRUAHC.FOR *****
C*****
C***** TODOS LOS CALCULOS SE EFECTUAN EN DOBLE PRECISION *****
C*****
```

IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)

```
Parameter(NFLA=52,NCLA=45,NFLE=96,NCLE=22,IZB=600,
1      NQLA=60,NQLE=110,NMAT=15,IORD=NMAT+10,
1      NNIN=101)
```

```
DIMENSION WLA(NFLA,NCLA),XLA(NFLA,NCLA),NVE(NCLE),
1      WLE(NFLE,NCLE),XLE(NFLE,NCLE)
```

```
DIMENSION U(NFLE),Y(NFLE),ARG1(NFLE),B1(NFLE),
1      B2(NFLE),Z(NFLE),ARG2(NFLE),C1(NFLE),
1      C2(NFLE),T1(NFLE),T2(NFLE),T3(NFLE),
1      T4(NFLE),T5(NFLE),E(NFLE),D(NFLE),
1      Q4(NNIN),Q5(NNIN),RK(NNIN),RY(NNIN)
```

```
DATA NVE/12,16,20,24,28,32,40,40,48,48,64,64,64,64,80,80,80,80,
1      96,96,96,96/
```

```
DATA PI/3.141592653589793238462643/
```

DOUBLE PRECISION MMBSIO,MMBSKO,MMBSJO

IOPT = 1

C Asignamos archivos de entrada y salida.

C

```
Open (UNIT=1,FILE='MOD1.DAT',STATUS='OLD',ACCESS='SEQUENTIAL')
```

```
Open (UNIT=2,FILE='PRUAHC.OUT',STATUS='NEW',ACCESS='SEQUENTIAL')
```

```
C*****
C*** En esta etapa del programa leemos los ceros y los factores de peso para ***
C*** la integracion Gauss-Laguerre, asi como los ceros y los factores de peso **
C*** para la integracion Gauss-Legendre. *****
C*****
```

```
Read(1,9950)(XLA( IND, 1),IND=1,8)
9950 Format(X,'XLA( IND, 1) =',F25.12)
Read(1,9900)(XLA( IND, 2),IND=1,9)
9900 Format(X,'XLA( IND, 2) =',F25.12)
Read(1,9850)(XLA( IND, 3),IND=1,10)
9850 Format(X,'XLA( IND, 3) =',F25.12)
Read(1,9800)(XLA( IND, 5),IND=1,12)
9800 Format(X,'XLA( IND, 5) =',F25.12)
Read(1,9750)(XLA( IND, 8),IND=1,15)
9750 Format(X,'XLA( IND, 8) =',F25.12)
Read(1,9700)(XLA( IND, 15),IND=1,22)
9700 Format(X,'XLA( IND,15) =',F25.12)
Read(1,9650)(XLA( IND, 23),IND=1,30)
9650 Format(X,'XLA( IND,23) =',F40.12)
Read(1,9600)(XLA( IND, 33),IND=1,40)
9600 Format(X,'XLA( IND,33) =',E40.16)
Read(1,9550)(XLA( IND, 45),IND=1,52)
9550 Format(X,'XLA( IND,45) =',E40.16)
Read(1,9500)(WLA( IND, 1),IND=1,8)
```


9500 Format(X,'WLA(IND, 1) = ',E40.11)
 Read(1,9450) (WLA(IND, 2),IND=1,9)
 9450 Format(X,'WLA(IND, 2) = ',E40.11)
 Read(1,9400) (WLA(IND, 3),IND=1,10)
 9400 Format(X,'WLA(IND, 3) = ',E40.11)
 Read(1,9350) (WLA(IND, 5),IND=1,12)
 9350 Format(X,'WLA(IND, 5) = ',E40.11)
 Read(1,9300) (WLA(IND, 8),IND=1,15)
 9300 Format(X,'WLA(IND, 8) = ',E40.11)
 Read(1,9250) (WLA(IND, 15),IND=1,22)
 9250 Format(X,'WLA(IND,15) = ',E40.11)
 Read(1,9200) (WLA(IND, 23),IND=1,30)
 9200 Format(X,'WLA(IND,23) = ',E40.11)
 Read(1,9150) (WLA(IND, 33),IND=1,40)
 9150 Format(X,'WLA(IND,33) = ',E40.16)
 Read(1,9100) (WLA(IND, 45),IND=1,52)
 9100 Format(X,'WLA(IND,45) = ',E40.16)
 Read(1,9050) (XLE(IND, 1),IND=1,6)
 9050 Format(X,'XLE(IND, 1) = ',F25.16)
 Read(1,9000) (XLE(IND, 2),IND=1,8)
 9000 Format(X,'XLE(IND, 2) = ',F25.16)
 Read(1,8950) (XLE(IND, 3),IND=1,10)
 8950 Format(X,'XLE(IND, 3) = ',F25.16)
 Read(1,8900) (XLE(IND, 4),IND=1,12)
 8900 Format(X,'XLE(IND, 4) = ',F25.16)
 Read(1,8850) (XLE(IND, 5),IND=1,14)
 8850 Format(X,'XLE(IND, 5) = ',F25.16)
 Read(1,8800) (XLE(IND, 6),IND=1,16)
 8800 Format(X,'XLE(IND, 6) = ',F25.16)
 Read(1,8750) (XLE(IND, 8),IND=1,20)
 8750 Format(X,'XLE(IND, 8) = ',F25.16)
 Read(1,8700) (XLE(IND, 10),IND=1,24)
 8700 Format(X,'XLE(IND,10) = ',F25.16)
 Read(1,8650) (XLE(IND, 14),IND=1,32)
 8650 Format(X,'XLE(IND,14) = ',F25.16)
 Read(1,8600) (XLE(IND, 18),IND=1,40)
 8600 Format(X,'XLE(IND,18) = ',F25.16)
 Read(1,8550) (XLE(IND, 22),IND=1,48)
 8550 Format(X,'XLE(IND,22) = ',F25.16)
 Read(1,8500) (WLE(JND, 1),JND=1,6)
 8500 Format(X,'WLE(JND, 1) = ',F25.16)
 Read(1,8450) (WLE(JND, 2),JND=1,8)
 8450 Format(X,'WLE(JND, 2) = ',F25.16)
 Read(1,8400) (WLE(JND, 3),JND=1,10)
 8400 Format(X,'WLE(JND, 3) = ',F25.16)
 Read(1,8350) (WLE(JND, 4),JND=1,12)
 8350 Format(X,'WLE(JND, 4) = ',F25.16)
 Read(1,8300) (WLE(JND, 5),JND=1,14)
 8300 Format(X,'WLE(JND, 5) = ',F25.16)
 Read(1,8250) (WLE(JND, 6),JND=1,16)
 8250 Format(X,'WLE(JND, 6) = ',F25.16)
 Read(1,8200) (WLE(JND, 8),JND=1,20)
 8200 Format(X,'WLE(JND, 8) = ',F25.16)
 Read(1,8150) (WLE(JND, 10),JND=1,24)
 8150 Format(X,'WLE(JND,10) = ',F25.16)
 Read(1,8100) (WLE(JND, 14),JND=1,32)
 8100 Format(X,'WLE(JND,14) = ',F25.16)
 Read(1,8050) (WLE(JND, 18),JND=1,40)
 8050 Format(X,'WLE(JND,18) = ',F25.16)
 Read(1,8000) (WLE(JND, 22),JND=1,48)
 8000 Format(X,'WLE(JND,22) = ',F25.16)

```

DO 7800 I = 1,22
  KFN = NVE(I)/2
  DO 7900 J = 1,KFN
    XLE(KFN+J,I) = -XLE(J,I)
7900   WLE(KFN+J,I) = WLE(J,I)
  DO 7850 J=1,2*KFN
7850   XLE(J,I) = -XLE(J,I)
7800 Continue

```

C* DE AQUI EN ADELANTE EL PROGRAMA SE CONCRETA A EVALUAR UNA INTEGRAL ESPECIFICA

```

PSIO = 15d0
ALFA = 1.54d0
NNLE = 8
NNLA = 8
XO = PSIO*ALFA
Nkint = 1
N1int = 1
NND = 2*NNLE
A = 1.5d0

nnm = 96
jlem = 22
JLE = (NNLE - 4)/2
JLA = NNLA - 7

```

C.....
C.. ESTE DO LO USAMOS PARA "PARTIR" EN INTERVALOS LA INTEGRAL
C.....

```

RK(1) = 1.2d0
DO 7500 I = 1,Nkint
  I1 = I + 1
  RK(I1) = RK(1)+((A-RK(1))*I)/(Nkint)

DO 7400 II = 1,nnm
  U(II) = XLE(II,jlem)*((RK(I1)-RK(I))/2D0)
1      +(RK(I1)+RK(I))/2D0

  RY(1) = ODO
DO 7350 J = 1,N1int
  J1 = J + 1
  RY(J1) = (XO*J)/N1int

DO 7300 JJ = 1,96
  Y(JJ) = XLE(JJ,22)*((RY(J1)-RY(J))/2D0)
1      +(RY(J1)+RY(J))/2D0

DO 7100 KK = 1,NND
  Z(KK) = (XO/2D0) * (XLE(KK,JLE)+1D0)

DO 7000 LL = 1,NND

DO 6900 MM = 1,NND
  D(MM) = (XO/2D0)*(XLE(MM,JLE)+1D0)
  T1(MM) = WLE(MM,JLE)*DEXP(-D(MM))*
1      ((XO-D(MM))*2)*((Y(JJ)*Z(KK))/XO)
1      +D(MM))*MIMBSJO(DSQRT(U(II)*D(MM)),IER)

```

```

6900          CONTINUE

          RESULT1 = 0D0
          DO 6800 M = 1,NND
            RESULT1 = RESULT1 + T1(M)
6800    CONTINUE

          E(LL) = (X0/2D0)*(XLE(LL,JLE)+1D0)
          T2(LL) = WLE(LL,JLE)*DEXP(-E(LL))*((X0-E(LL))*2)
                *(Y(JJ)+E(LL))*RESULT1
                *MMBSJO(DSQRT(U(II)*E(LL)),IER)
1
1
7000    CONTINUE

          RESULT2 = 0D0
          DO 6700 L = 1,NND
            RESULT2 = RESULT2+T2(L)
6700    CONTINUE

          ARG2(KK) = DSQRT((U(II)*Z(KK)*Y(JJ))/X0)

C*****

          IF (ARG2(KK).LT.85D0) THEN
            BESSIO = MMBSIO(IOPT,ARG2(KK),IER)
          ELSE IF (ARG2(KK).GE.85D0) THEN
            DO 4000 M = 1,NND
              B1(M) = (PI/2D0)*(XLE(M,JLE) + 1D0)
              B2(M) = WLE(M,JLE)*DEXP(ARG2(KK)*DCOS(B1(M)))
4000    CONTINUE

            SUMIO = 0D0
            DO 3900 MI = 1,NND
              SUMIO = SUMIO + B2(MI)
3900    CONTINUE

            BESSIO = (1D0/2D0)*SUMIO

          END IF

C*****

          T3(KK) = WLE(KK,JLE)*DEXP((-Z(KK)*Y(JJ))/X0)
                *(X0-(Y(JJ)*Z(KK))/X0)**2)*BESSIO
1
1
7100    CONTINUE

          RESULT3 = 0D0
          DO 6600 N=1,NND
            RESULT3 = RESULT3 + T3(N)
6600    CONTINUE

          ARG1(JJ) = DSQRT(U(II)*Y(JJ))
C=====

```

```

IF (ARG1(JJ).LT.85D0) THEN
  BESSKO = MMBSKO(IOPT,ARG1(JJ),IER)
ELSE IF (ARG1(JJ).GE.85D0) THEN
  DO 3600 N = 1,NNLA
    C1(N) = (ARG1(JJ)**2)/(4D0*XLA(N,JLA))
    C2(N) = (DEXP(-C1(N)))*(WLA(N,JLA)/XLA(N,JLA))
3600   CONTINUE

  SUMKO = ODO
  DO 3500 NK = 1,NNLA
    SUMKO = SUMKO + C2(NK)
3500   CONTINUE

  BESSKO = (1D0/2D0) * SUMKO

END IF

```

C=====

```

1      T4(JJ) = WLE(JJ,22)*Y(JJ)*BESSKO*DEXP(-Y(JJ))
      *RESUL3*((X0-Y(JJ))**2)
7300   CONTINUE

      SUM4 = ODO
      DO 6400 KJ = 1,96
        SUM4 = SUM4 + T4(KJ)
6400   CONTINUE

      Q4(J) = ((RY(J1)-RY(J))/2D0)*SUM4
7350   CONTINUE

      RESULT4 = ODO
      DO 6300 ML = 1,N1int
        RESULT4 = RESULT4 + Q4(ML)
6300   CONTINUE

      T5(II) = WLE(II,j1em)*RESULT4
7400   CONTINUE

      SUM5=ODO
      DO 6200 NI = 1,nnm
        SUM5 = SUM5 + T5(NI)
6200   CONTINUE

      Q5(I) = ((RK(I1)-RK(I))/2D0)*SUM5

```

```
7500  CONTINUE

      RESUL5 = ODO

      DO 6100 LN = 1,Nkint
        RESUL5 = RESUL5 + Q5(LN)
6100  CONTINUE

      TOTAL1 = ((X0**2)/(128DO*(ALFA**13)))*RESUL5

      WRITE(2,5800)NNLE,NNLA,X0
5800  FORMAT(3X,'NNLE=',I3,3X,'NNLA=',I3,3X,'X0=',F7.4)

      WRITE(2,5700)Nkint,N1int,N2int
5700  FORMAT(3X,'Nkint=',I3,3X,'N1int=',I3,3X,'N2int=',I3)

      WRITE(2,5500)ALFA,A,RK(1)
5500  FORMAT(3X,'ALFA=',F8.6,3X,'ALS=',F18.4,3X,'ALI=',F8.4)

      WRITE(2,5000)TOTAL1
5000  FORMAT(3X,'PRUAHC=',E25.16)

      END
```

C***** EL NOMBRE DE ESTE PROGRAMA ES AYAH2.FOR *****
C***** TODOS LOS CALCULOS SE EFECTUAN EN DOBLE PRECISION *****
C*****

IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)

Parameter(NFLA=52,NCLA=45,NFLE=96,NCLE=22,IZB=600,
1 NQLA=60,NQLE=110,NMAT=15,IORD=NMAT+10,
1 NNIN=101)

DIMENSION WLA(NFLA,NCLA),XLA(NFLA,NCLA),NVE(NCLE),
1 WLE(NFLE,NCLE),XLE(NFLE,NCLE)

DIMENSION U(NFLA),Y(NFLE),ARG1(NFLE),B1(NFLE),
1 B2(NFLE),Z(NFLE),ARG2(NFLE),C1(NFLE),
1 C2(NFLE),T1(NFLE),T2(NFLE),T3(NFLE),
1 T4(NFLE),T5(NFLA),E(NFLE),Q3(NNIN),
1 Q4(NNIN),D(NFLE),RY(NNIN),RZ(NNIN)

DATA NVE/12,16,20,24,28,32,40,40,48,48,64,64,64,64,80,80,80,80,
1 96,96,96,96/

DATA PI/3.141592653589793238462643/

DOUBLE PRECISION MMBSIO,MMBSKO,MMBSJO

IOPT = 1

C Asignamos archivos de entrada y salida.
C

Open (UNIT=1,FILE='MOD1.DAT',STATUS='OLD',ACCESS='SEQUENTIAL')
Open (UNIT=2,FILE='PRUAHC2.OUT',STATUS='NEW',ACCESS='SEQUENTIAL')

C*****
C*** En esta etapa del programa leemos los ceros y los factores de peso para **
C*** la integracion Gauss-Laguerre, asi como los ceros y los factores de peso *
C*** para la integracion Gauss-Legendre. *****
C*****

Read(1,9950) (XLA(IND, 1),IND=1,8)
9950 Format(X,'XLA(IND, 1) =',F25.12)
Read(1,9900) (XLA(IND, 2),IND=1,9)
9900 Format(X,'XLA(IND, 2) =',F25.12)
Read(1,9850) (XLA(IND, 3),IND=1,10)
9850 Format(X,'XLA(IND, 3) =',F25.12)
Read(1,9800) (XLA(IND, 5),IND=1,12)
9800 Format(X,'XLA(IND, 5) =',F25.12)
Read(1,9750) (XLA(IND, 8),IND=1,15)
9750 Format(X,'XLA(IND, 8) =',F25.12)
Read(1,9700) (XLA(IND, 15),IND=1,22)
9700 Format(X,'XLA(IND,15) =',F25.12)
Read(1,9650) (XLA(IND, 23),IND=1,30)
9650 Format(X,'XLA(IND,23) =',F40.12)
Read(1,9600) (XLA(IND, 33),IND=1,40)
9600 Format(X,'XLA(IND,33) =',E40.16)
Read(1,9550) (XLA(IND, 45),IND=1,52)
9550 Format(X,'XLA(IND,45) =',E40.16)
Read(1,9500) (WLA(IND, 1),IND=1,8)
9500 Format(X,'WLA(IND, 1) =',E40.11)
Read(1,9450) (WLA(IND, 2),IND=1,9)

9450 Format(X, 'WLA(IND, 2) =', E40.11)
 Read(1, 9400) (WLA(IND, 3), IND=1, 10)

9400 Format(X, 'WLA(IND, 3) =', E40.11)
 Read(1, 9350) (WLA(IND, 5), IND=1, 12)

9350 Format(X, 'WLA(IND, 5) =', E40.11)
 Read(1, 9300) (WLA(IND, 8), IND=1, 15)

9300 Format(X, 'WLA(IND, 8) =', E40.11)
 Read(1, 9250) (WLA(IND, 15), IND=1, 22)

9250 Format(X, 'WLA(IND, 15) =', E40.11)
 Read(1, 9200) (WLA(IND, 23), IND=1, 30)

9200 Format(X, 'WLA(IND, 23) =', E40.11)
 Read(1, 9150) (WLA(IND, 33), IND=1, 40)

9150 Format(X, 'WLA(IND, 33) =', E40.16)
 Read(1, 9100) (WLA(IND, 45), IND=1, 52)

9100 Format(X, 'WLA(IND, 45) =', E40.16)
 Read(1, 9050) (XLE(IND, 1), IND=1, 6)

9050 Format(X, 'XLE(IND, 1) =', F25.16)
 Read(1, 9000) (XLE(IND, 2), IND=1, 8)

9000 Format(X, 'XLE(IND, 2) =', F25.16)
 Read(1, 8950) (XLE(IND, 3), IND=1, 10)

8950 Format(X, 'XLE(IND, 3) =', F25.16)
 Read(1, 8900) (XLE(IND, 4), IND=1, 12)

8900 Format(X, 'XLE(IND, 4) =', F25.16)
 Read(1, 8850) (XLE(IND, 5), IND=1, 14)

8850 Format(X, 'XLE(IND, 5) =', F25.16)
 Read(1, 8800) (XLE(IND, 6), IND=1, 16)

8800 Format(X, 'XLE(IND, 6) =', F25.16)
 Read(1, 8750) (XLE(IND, 8), IND=1, 20)

8750 Format(X, 'XLE(IND, 8) =', F25.16)
 Read(1, 8700) (XLE(IND, 10), IND=1, 24)

8700 Format(X, 'XLE(IND, 10) =', F25.16)
 Read(1, 8650) (XLE(IND, 14), IND=1, 32)

8650 Format(X, 'XLE(IND, 14) =', F25.16)
 Read(1, 8600) (XLE(IND, 18), IND=1, 40)

8600 Format(X, 'XLE(IND, 18) =', F25.16)
 Read(1, 8550) (XLE(IND, 22), IND=1, 48)

8550 Format(X, 'XLE(IND, 22) =', F25.16)
 Read(1, 8500) (WLE(JND, 1), JND=1, 6)

8500 Format(X, 'WLE(JND, 1) =', F25.16)
 Read(1, 8450) (WLE(JND, 2), JND=1, 8)

8450 Format(X, 'WLE(JND, 2) =', F25.16)
 Read(1, 8400) (WLE(JND, 3), JND=1, 10)

8400 Format(X, 'WLE(JND, 3) =', F25.16)
 Read(1, 8350) (WLE(JND, 4), JND=1, 12)

8350 Format(X, 'WLE(JND, 4) =', F25.16)
 Read(1, 8300) (WLE(JND, 5), JND=1, 14)

8300 Format(X, 'WLE(JND, 5) =', F25.16)
 Read(1, 8250) (WLE(JND, 6), JND=1, 16)

8250 Format(X, 'WLE(JND, 6) =', F25.16)
 Read(1, 8200) (WLE(JND, 8), JND=1, 20)

8200 Format(X, 'WLE(JND, 8) =', F25.16)
 Read(1, 8150) (WLE(JND, 10), JND=1, 24)

8150 Format(X, 'WLE(JND, 10) =', F25.16)
 Read(1, 8100) (WLE(JND, 14), JND=1, 32)

8100 Format(X, 'WLE(JND, 14) =', F25.16)
 Read(1, 8050) (WLE(JND, 18), JND=1, 40)

8050 Format(X, 'WLE(JND, 18) =', F25.16)
 Read(1, 8000) (WLE(JND, 22), JND=1, 48)

8000 Format(X, 'WLE(JND, 22) =', F25.16)

```

DO 7800 I = 1,22
  KFN = NVE(I)/2
  DO 7900 J = 1,KFN
    XLE(KFN+J,I) = -XLE(J,I)
7900    WLE(KFN+J,I) = WLE(J,I)
  DO 7850 J=1,2*KFN
7850    XLE(J,I) = -XLE(J,I)
7800  Continue

```

```

C*****
C* DE AQUI EN ADELANTE EL PROGRAMA SE CONCRETA A EVALUAR UNA INTEGRAL ESPECIFI
C*****

```

```

PSIO = 10d0
ALFA = 1.5d0
NNLE = 8
NNLA = 8
XO = PSIO*ALFA
A = 5d0
N1int = 1
N2int = 1

NND = 2*NNLE
jlam = 33
nnm = 40
JLE = (NNLE - 4)/2
JLA = NNLA - 7

```

```

C=====

```

```

DO 7400 II = 1,nnm
  U(II) = XLA(II,jlam) + A

  RY(1) = 0D0
  DO 7350 J = 1,N1int
    J1 = J + 1
    RY(J1) = (XO*J)/N1int

  DO 7300 JJ = 1,96
1    Y(JJ) = XLE(JJ,22)*((RY(J1)-RY(J))/2D0)
      + (RY(J1)+RY(J))/2D0

  RZ(1) = 0D0
  DO 7200 K = 1,N2int
    K1 = K + 1
    RZ(K1) = (XO*K)/(N2int)

  DO 7100 KK = 1,NND
1    Z(KK) = XLE(KK,JLE)*((RZ(K1)-RZ(K))/2D0)
      + (RZ(K1)+RZ(K))/2D0

  DO 7000 LL = 1, NND

  DO 6900 MM = 1,NND
    D(MM) = (XO/2D0)*(XLE(MM,JLE)+1D0)
    T1(MM) = WLE(MM,JLE)*DEXP(-D(MM))*
1      ((XO-D(MM))*2)*((Y(JJ)*Z(KK))/XO)
1      +D(MM))*MMBSJO(DSQRT(U(II)*D(MM)),IER)

```



```

6900          CONTINUE

          RESUL1 = 0D0
          DO 6800 M = 1,NND
            RESUL1 = RESUL1 + T1(M)
6800          CONTINUE

              E(LL) = (X0/2D0)*(XLE(LL,JLE)+1D0)
              T2(LL) = WLE(LL,JLE)*DEXP(-E(LL))*((X0-E(LL))**2)
                *(Y(JJ)+E(LL))*RESUL1
                *MMBSJO(DSQRT(U(II)*E(LL)),IER)
1
1
7000          CONTINUE

          RESUL2 = 0D0
          DO 6700 L = 1,NND
            RESUL2 = RESUL2+T2(L)
6700          CONTINUE

          ARG2(KK) = DSQRT((U(II)*Z(KK)*Y(JJ))/X0)

C*****
          IF (ARG2(KK).LT.85D0) THEN
            BESSIO = MMBSIO(IOPT,ARG2(KK),IER)
          ELSE IF (ARG2(KK).GE.85D0) THEN
            DO 4000 M = 1,NND
              B1(M) = (PI/2D0)*(XLE(M,JLE) + 1D0)
              B2(M) = WLE(M,JLE)*DEXP(ARG2(KK)*DCOS(B1(M)))
4000          CONTINUE

            SUMIO = 0D0
            DO 3900 MI = 1,NND
              SUMIO = SUMIO + B2(MI)
3900          CONTINUE

            BESSIO = (1D0/2D0)*SUMIO

          END IF

C*****
              T3(KK) = WLE(KK,JLE)*DEXP((-Z(KK)*Y(JJ))/X0)
                *((X0-(Y(JJ)*Z(KK))/X0)**2)*BESSIO
1
1
7100          CONTINUE

          SUM3 = 0D0
          DO 6600 N=1,NND
            SUM3 = SUM3 + T3(N)
6600          CONTINUE

          Q3(K) = ((RZ(K1)-RZ(K))/2D0)*SUM3

7200          CONTINUE

          RESUL3 = 0D0
          DO 6500 NN = 1,N2int
            RESUL3 = RESUL3 + Q3(NN)
6500          CONTINUE

          ARG1(JJ) = DSQRT(U(II)*Y(JJ))

```

```

=====
      IF (ARG1(JJ).LT.85D0) THEN
        BESSKO = MMESKO(IDPT,ARG1(JJ),IER)
      ELSE IF (ARG1(JJ).GE.85D0) THEN
        DO 3600 N = 1,NNLA
          C1(N) = (ARG1(JJ)**2)/(4D0*XLA(N,JLA))
          C2(N) = (DEXP(-C1(N)))*(WLA(N,JLA)/XLA(N,JLA))
3600      CONTINUE

        SUMKO = 0D0
        DO 3500 NK = 1,NNLA
          SUMKO = SUMKO + C2(NK)
3500      CONTINUE

        BESSKO = (1D0/2D0) * SUMKO

      END IF

```

```

=====
      T4(JJ) = WLE(JJ,22)*Y(JJ)*BESSKO*DEXP(-Y(JJ))
1          *RESUL3*((X0-Y(JJ))**2)

7300      CONTINUE

        SUM4 = 0D0
        DO 6400 KJ = 1,96
          SUM4 = SUM4 + T4(KJ)
6400      CONTINUE

        Q4(J) = ((RY(J1)-RY(J))/2D0)*SUM4

7350      CONTINUE

        RESUL4 = 0D0
        DO 6300 ML = 1,N1int
          RESUL4 = RESUL4 + Q4(ML)
6300      CONTINUE

        T5(II) = WLA(II,jlam)*DEXP(XLA(II,jlam))*RESUL4

7400      CONTINUE

        RESUL5=0D0
        DO 6200 NI = 1,nnm
          RESUL5 = RESUL5 + T5(NI)
6200      CONTINUE

        TOTAL1 = (X0/(64D0*(ALFA**13)))*RESUL5

5800      WRITE(2,5800)NNLE,NNLA,X0
          FORMAT(3X,'NNLE=',I3,3X,'NNLA=',I3,3X,'X0=',F7.4)

5700      WRITE(2,5700)N1int,N2int
          FORMAT(3X,'N1int=',I3,3X,'N2int=',I3)

5500      WRITE(2,5500)ALFA,A
          FORMAT(3X,'ALFA=',F8.6,3X,'A=',F7.4)

5000      WRITE(2,5000)TOTAL1
          FORMAT(3X,'PRUAHC2=',E25.16)

```

END

```
*****
***** ESTE PROGRAMA CALCULA LA PRESION DEL ATOMO DE HELIO *****
***** CONFINADO EN UN ESPACIO LIMITADO POR FRONTERAS PARABOLOIDALES *****
***** CON PSIO = 0.7 *****
*****
```

IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)

DATA PI/3.141592653589793238462643/

C ASIGNAMOS ARCHIVO DE SALIDA

C-----
OPEN(UNIT=2,FILE='PRES.OUT',STATUS='NEW',ACCESS='SEQUENTIAL')

C////////////////////////////////////

ALFA = 0.98D0

PSIO = 3.5d0

PSIO1 = 3.505D0

EVATHE1 = -0.5244671E+01

PSIO2 = 3.495d0

EVATHE2 = -0.5239282E+01

C////////////////////////////////////

XO = PSIO * ALFA

PSIDI = PSIO1 - PSIO2

EDIF = (EVATHE1 - EVATHE2)/PSIDI

V = -(2D0)/(3*PI*(PSIO**2))

PRES = V * EDIF

50 WRITE(2,50)ALFA,PSIO,XO
FORMAT(3X,'ALFA = ',F7.4,3X,'PSIO = ',F7.4,3X,'XO = ',F7.4)

100 WRITE(2,100)PRES
FORMAT(3X,'PRESION = ',E25.17)

END

```
C*****
C*** ESTE PROGRAMA CALCULA EL MOMENTO CUADROPOLAR Y LA *****
C***** POLARIZABILIDAD EN FORMA EXACTA *****
C*****
```

IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)

```
PSIO = 11d0
ALFA = 1.48d0
X0 = PSIO * ALFA
```

C////////////////////////////////////

C ASIGNAMOS ARCHIVO DE SALIDA

C-----
OPEN (UNIT=2,FILE='PQ.OUT',STATUS='NEW',ACCESS='SEQUENTIAL')

```
G1 = 1D0 - DEXP(-X0)
G2 = -X0*DEXP(-X0) + G1
G3 = -(X0**2)*DEXP(-X0) + 2D0*G2
G4 = -(X0**3)*DEXP(-X0) + 3D0*G3
G5 = -(X0**4)*DEXP(-X0) + 4D0*G4
G6 = -(X0**5)*DEXP(-X0) + 5D0*G5
```

C SE HACEN LAS OPERACIONES PARA CALCULAR LA CONSTANTE DE NORMALIZACION

```
A = (X0**2)*G2 - 2D0*X0*G3 + G4
B = (X0**2)*G1 - 2D0*X0*G2 + G3
RENOR = (2D0*(ALFA**7))/(A*B)
```

C SE HACEN LAS OPERACIONES PARA CALCULAR LA POLARIZABILIDAD

```
C = (X0**4)*G2*G3
D = 2D0*(X0**3)*(G2*G4 + G3*G3)
E = (X0**2)*(G2*G5 + 5*G3*G4)
F = 2D0*X0*(G3*G5 + G4*G4)
H = G4*G5
XI = (RENOR/(2d0*ALFA**9))*(C-D+E-F+H)
ALFXX = 2*(XI**2)
```

C SE HACEN LAS OPERACIONES PARA CALCULAR LA POLARIZABILIDAD

```
P = (X0**4)*(G1*G4 - G2*G3)
Q = 2D0*(X0**3)*(G1*G5 - G3*G3)
R = (X0**2)*(G1*G6 + 3D0*G2*G5 - 4D0*G3*G4)
S = 2D0*X0*(G2*G6 - G4*G4)
T = G3*G6 - G4*G5
ZI = (RENOR/(4d0*ALFA**9))*(P-Q+R-S+T)
ALFZZ = 2*(ZI**2)
```

C SE HACEN LAS OPERACIONES PARA CALCULAR EL MOMENTO CUADRUPOLAR

QXX = -(XI - ZI)
QZZ = -(2D0*ZI - 2D0*XI)

5 WRITE(2,5)ALFA,PSIO,X0
FORMAT(3X,'ALFA =',F7.4,3X,'PSIO =',F7.4,3X,'X0 =',F7.4)

10 WRITE(2,10)RENOR
FORMAT(3X,'RENOR =',E15.7)

20 WRITE(2,20)ALFXX
FORMAT(3X,'POLARIZABILIDADxx =',E15.7)

30 WRITE(2,30)ALFZZ
FORMAT(3X,'POLARIZABILIDADzz =',E15.7)

40 WRITE(2,40)QXX
FORMAT(3X,'M.CUADRUPOLARxx =',E15.7)

50 WRITE(2,50)QZZ
FORMAT(3X,'M.CUADRUPOLARzz =',E15.7)

END